

Determinação de substâncias per e polifluoroalquílicas em água potável usando Agilent Bond Elut SPE PFAS WAX e LC/MS/MS

Autor

Matthew Giardina, PhD
Agilent Technologies, Inc.

Resumo

Esta nota de aplicação apresenta a avaliação do cartucho de extração em fase sólida (SPE) Agilent Bond Elut PFAS WAX para a determinação de substâncias per e polifluoroalquílicas (PFAS) em água potável. Referente aos 25 compostos-alvo no método 533 da Agência de Proteção Ambiental (EPA), a recuperação média foi de 98,1% com um desvio padrão relativo médio de 4,6%. Além dos compostos-alvo do método 533 da EPA, foram analisados 26 compostos de diferentes classes. Para estes compostos, a recuperação média foi de 99,0% com um desvio padrão relativo médio (RSD) de 7,1%.

Introdução

Vários fatores-chave precisam ser considerados ao desenvolver o uso de um cartucho SPE de troca aniônica fraca (WAX) para análise de PFAS. Acima de tudo, a resina precisa funcionar como um sorvente de modo misto, combinando a retenção de troca iônica do ligante WAX e a retenção hidrofóbica do substrato do polímero. A troca iônica é o mecanismo de retenção dominante dos ácidos sulfônicos ($<C_s$) e ácidos carboxílicos ($<C_c$) hidrofílicos de cadeia curta.^{1,2} Conforme o comprimento da cadeia de alquila aumenta, a contribuição da interação hidrofóbica na retenção aumenta. Para PFAS neutros sem grupos funcionais ácidos (como sulfonamidas, etanóis sulfonamidos e álcoois fluorotelômeros), a retenção depende apenas de interações hidrofóbicas.

Outro aspecto a ser considerado no desenvolvimento de um cartucho SPE é a propensão à contaminação. O uso generalizado de compostos perfluorados na indústria pode causar a presença de resíduos de PFAS no sorvente, no tubo SPE ou nas fritas de retenção. Além dos PFAS, outros contaminantes podem causar interferências que resultam em alterações no processo de ionização eletrospray, levando ao aumento ou à supressão do sinal em comparação aos padrões usados para calibração da resposta.³ O grande problema de contaminação aumenta por causa dos baixos limites de partes por trilhão (ppt) exigidos para a maioria dos métodos. Em grande parte, os contaminantes em nível de traços podem ser eliminados incluindo uma etapa de lavagem no procedimento de extração em fase sólida (SPE) antes do carregamento, mas isso pode não ser suficiente se houver uma alta concentração de contaminantes.

À medida que a pesquisa de PFAS continua evoluindo, a lista de compostos-alvo também aumentou.⁴ Por exemplo, o método 537 da EPA, publicado em 2009, foi desenvolvido

para a determinação de 14 compostos em água potável.⁵ Em 2021, no método draft 1633 da EPA para amostras aquosas, sólidas e de tecidos, o número de analitos-alvo aumentou para 40.⁶ Portanto, é necessário considerar o desempenho de extração para compostos e classes de compostos-alvo adicionais.

Uma consideração final é a conformidade do método. A maioria dos métodos validados desenvolvidos por organizações e agências regulatórias específicas o uso de WAX polimérico, particularmente para água potável, na qual os limites exigidos para os compostos-alvo estão abaixo de ppt. Alguns métodos podem ser mais prescritivos que outros, como o método 533 da EPA dos EUA.⁷ Este método especifica o uso de um WAX polimérico de modo misto, com um ligante diamino ($pK_a > 8$) com tamanho aproximado de partícula de 33 μm . O método requer uma razão entre massas de leito e volume da amostra de 2:1, com 500 mg de sorvente e 250 mL de volume da amostra usado durante a validação. O uso de 200 mg de sorvente é aceitável para volumes da amostra de 100 mL.

O cartucho SPE Agilent Bond Elut PFAS WAX foi desenvolvido para atender a todos esses requisitos, específicos para análise de PFAS. O sorvente base consiste em um copolímero de poliestireno divinilbenzeno, funcionalizado com um ligante diamino. As propriedades físicas listadas na Tabela 1 o torna totalmente compatível com o método 533 da EPA. Os cartuchos montados e o sorvente são fabricados de acordo com um rigoroso controle de qualidade e com garantia para minimizar a possibilidade de contaminação ou interferências. Nesta nota de aplicação, o cartucho Bond Elut PFAS WAX de 500 mg e 6 mL foi usado para a extração de PFAS da água potável, seguindo o protocolo do método 533 da EPA. Além dos 25 compostos-alvo listados no método, foram avaliados outros 26 compostos de diversas classes de PFAS.

Tabela 1. As propriedades do Agilent Bond Elut SPE PFAS WAX.

Propriedade	Descrição
Partícula base	Poliestireno divinilbenzeno
Grupo funcional	Diamino
pKa	>8
Diâmetro de partícula	45 μm
Massas de leito disponíveis	500, 200 e 150 mg

Parte experimental

Produtos químicos e reagentes

Os padrões de PFAS nativos, os análogos de diluição de isótopos (IDA) e os padrões de desempenho de isótopos (IPS) foram adquiridos como padrões individuais da Wellington Laboratories, Inc. (Guelph, ON, Canadá). Utilizaram-se o metanol grau HPLC (MeOH) da Honeywell (Muskegon, MI, EUA) e o acetato de amônio e o hidróxido de amônio grau reagente da Sigma-Aldrich (St Louis, MO, EUA). A água reagente foi preparada usando um sistema de purificação Milli-Q Integral 3 da Millipore Sigma (Burlington, MA, EUA).

Preparo da solução de adição

Referente aos 25 analitos listados no método 533 da EPA, duas soluções com adição foram preparadas em MeOH: uma solução com adição de alta concentração a 250 ng/mL e uma solução de adição de baixa concentração a 25 ng/mL. Uma mistura com adição de IDA foi preparada em MeOH a uma concentração de 250 ng/mL. O Anexo A lista todos os compostos-alvo do método 533 da EPA e seu IDA associado.

Uma solução com adição dos 26 compostos PFAS adicionais não listados no método 533 da EPA foi preparada em MeOH (Anexo B). A concentração de todos os compostos nessa mistura com compostos adicionais foi de 250 ng/mL, exceto 6:2/8:2 diPAP, 8:2 diPAP e 8:8 PFPI com concentração de 500 ng/mL; PFHxDA, PFDOA, PFHxPA, PFOPA, PFDPA e Cl-PFHxPA com concentração de 1.000 ng/mL; e 6:2 FTCA e 8:2 FTCA com concentração de 2.500 ng/mL.

Para cada composto-alvo adicional, foi atribuído um IDA, listado no Anexo B. Uma solução com adição de IDA adicionais foi preparada em MeOH. A concentração de todos os compostos foi de 250 ng/mL, exceto $^{13}\text{C}_2$ -6:2 FTCA e $^{13}\text{C}_2$ -8:2 FTCA com concentração de 2.000 ng/mL.

Uma solução de IPA foi preparada em MeOH contendo $^{13}\text{C}_3$ -PFBA, $^{13}\text{C}_2$ -PFOA, e $^{13}\text{C}_4$ -PFOS em concentrações de 500, 500 e 1.500 ng/mL, respectivamente.

Preparo do padrão de calibração

Os padrões de calibração foram preparados em 1 mL de uma mistura 80:20 (v/v) de metanol e água. Sete níveis de padrão foram usados para calibração, variando de 0,25 a 25 ng/mL para todos os compostos-alvo da EPA 533 e compostos adicionais listados nos Anexos A e B, exceto para PFHxPA, PFOPA, PFDPA e Cl-PFHxPA, com concentrações variando de 1 ng/mL a 100 ng/mL e para 6:2 FTCA, 8:2 FTCA, com concentrações variando de 2,5 a 250 ng/mL. A concentração dos IDAs nos padrões foi de 5 ng/mL para todos os análogos nos Anexos A e B, exceto para $^{13}\text{C}_2$ -6:2 FTCA e $^{13}\text{C}_2$ -8:2 FTCA, com concentrações de 40 ng/mL. Uma alíquota de 10 μL da solução de IPS foi adicionada para cada 1 mL de calibrante para resultar em concentrações de 5, 5 e 15 ng/mL para $^{13}\text{C}_3$ -PFBA, $^{13}\text{C}_2$ -PFOA e $^{13}\text{C}_4$ -PFOS, respectivamente.

Branco de reagente de laboratório

Os brancos de reagentes de laboratório (LRB) foram preparados adicionando 20 μL das misturas com adição de IDA a 250 mL de água reagente, resultando em uma concentração de 20 ng/L para todos os compostos, exceto $^{13}\text{C}_2$ -6:2 FTCA e $^{13}\text{C}_2$ -8:2 FTCA, com concentração de 160 ng/L.

Branco fortificados de laboratório

Branco fortificados de laboratório (LFB) de baixa concentração foram preparados adicionando 20 μL da solução de

compostos-alvo de baixa concentração a 250 mL de água reagente, resultando em concentrações de 2 ng/L para os compostos-alvos do método 533 da EPA. O LFB baixo foi usado para confirmação do nível mínimo reportado (MRL).

Os LFBs de alta concentração foram preparados adicionando 20 μL da solução de compostos-alvo de alta concentração e 20 μL da solução com adição de compostos-alvo adicionais a 250 mL de água reagente. Isso rendeu concentrações de 20 ng/L para todos os compostos, exceto 6:2/8:2 diPAP, 8:2 diPAP e 8:8 PFPi com concentração de 40 ng/L; PFHxDA, PFDPA, PFHxPA, PFOPA, PFDPA e Cl-PFHxPA com concentração de 80 ng/L; e 6:2 FTCA e 8:2 FTCA com concentração de 200 ng/L. Os IDAs foram adicionados aos LFBs usando o mesmo procedimento de preparo dos LRBs.

Branco dos cartuchos

As amostras do branco do cartucho foram preparadas lavando os cartuchos com 10 mL de uma solução de amônia a 2% em MeOH. O conteúdo da lavagem foi coletado e concentrado para 100 μL sob nitrogênio seco à temperatura ambiente. A porção concentrada foi diluída com 400 μL de solução 80:20 de MeOH e água. Os extratos foram avaliados qualitativamente usando um LC/Q-TOF Agilent 6546.

Amostra de água potável

As amostras de água potável municipal (Wilmington, DE, EUA) foram coletadas em frascos volumétricos de polipropileno de 250 mL. Uma matriz de amostras fortificadas em laboratório (LFSM) foi preparada adicionando uma amostra de 250 mL de água potável com 40 μL da solução de compostos-alvo de baixa concentração, resultando em uma concentração de 4 ng/L para os compostos-alvo do método 533 da EPA. Adicionou-se acetato de amônio (0,25 g) às amostras de água potável a fim de reter o cloro.

Solventes de extração

Referente à eluição do cartucho, foi usada uma solução de hidróxido de amônio a 2% em MeOH (v/v). A solução foi preparada e usada no mesmo dia da extração. Uma solução tampão de fosfato 0,1 M com pH 7,0 foi usada para o condicionamento do cartucho. Ela foi preparada adicionando 500 mL de fosfato de sódio dibásico 0,1 M com 275 mL de fosfato de sódio monobásico 0,1 M. O pH foi verificado como sendo aproximadamente 7,0.

Equipamento e materiais

A análise da amostra foi realizada usando um sistema LC Agilent 1290 Infinity II que consiste em uma bomba de alta velocidade Agilent 1290 Infinity II (G7120A), um multisampler Agilent 1290 Infinity II (G7167B) e um termostato de múltiplas colunas Agilent 1290 Infinity II (G7167B). O sistema de LC foi modificado para a análise de PFAS usando o kit de conversão de HPLC livre de PFC Agilent InfinityLab (part number 5004-0006). O sistema de LC foi acoplado a um LC/MS Agilent 6470B triplo quadrupolo equipado com uma fonte de ionização eletrospray Agilent Jet Stream. O software Agilent MassHunter Workstation foi usado para aquisição e análise de dados. O banco de dados Agilent de MRM para PFAS para LC/MS triplo quadrupolo (G1736AA) foi usado para otimizar as configurações de MRM.

Os consumíveis e suprimentos usados para a extração e análise de PFAS estão listados na Tabela 2. Com exceção dos cartuchos Bond Elut PFAS WAX Bond Elut, confirmou-se que tais consumíveis estavam livres de interferências e contaminação de PFAS, em estudos anteriores.^{3,8}

Método de extração

O Bond Elut PFAS WAX foi usado para todas as extrações em um formato de cartucho de 6 mL e massas de leito de 500 mg. Para reduzir o número de transferências necessárias para alcançar

o volume da amostra de 250 mL, cada cartucho SPE foi equipado com um reservatório de 60 mL usando um adaptador de cartucho. As extrações foram realizadas sob vácuo usando o manifold Agilent Vac Elut SPS 24 com um adaptador de manifold para descarte e rack de coleta para acomodar tubos de centrifuga de 15 mL. Para a coleta dos extratos, foram utilizados tubos de centrifuga de polipropileno de 15 mL.

O método de extração seguiu estritamente o procedimento especificado no método 533 da EPA.⁷ A sequência de extração está listada na Figura 1.

Método instrumental

As condições otimizadas do LC estão listadas na Tabela 3 e as condições otimizadas do MS estão listadas na Tabela 4. As transições MRM usadas para a quantificação e os tempos de retenção estão listados na Tabela dos Anexos A e B.

Tabela 3. Condições do HPLC.

Parâmetro	Valor		
Fase móvel	A) 5 mM de acetato de amônio em água B) Metanol		
Volume de injeção	2 µL		
Temperatura da coluna	55 °C		
Vazão	0,400 mL/min		
Gradiente	Tempo (min)	%A	%B
	0	85	15
	1,00	85	15
	1,50	45	55
	5,50	30	70
	7,00	20	80
	12,00	0	100
	14,40	0	100
14,50	85	15	

Tabela 4. Condições do MS.

Parâmetro	Valor
MS/MS	Sistema LC/MS Agilent 6470B triplo quadrupolo
Polaridade	Negativa
Gás de secagem	230 °C, 4 L/min
Gás de focalização	250 °C, 12 L/min
Gás do nebulizador	15 psi
Voltagem do capilar	2.500 V
Voltagem do nozzle	0 V

Tabela 2. Consumíveis e suprimentos indicados para PFAS.

Consumíveis e suprimentos Agilent	Part Number
Bond Elut PFAS WAX, 500 mg, 6 mL, 30/pacote	5610-2152
Vial rosqueável de polipropileno para amostrador automático, 2 mL, e tampas	5191-8151 e 5191-8150
Tubos de centrifuga e tampas, 15 mL	5610-2039
Coluna de atraso de PFC InfinityLab, 4,6 x 30 mm	5062-8100
Coluna ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18, 2,1 x 100 mm, 1,8 µm	959758-902
Manifold Vac Elut SPS 24 com rack de coleta para tubos 10 x 75 mm	12234003
Conjunto de rack de coleta e funil para tubos cônicos de 12 ou 15 mL, para manifold Vac Elut SPS 24	12234027
Cartucho SPE vazio, 60 mL, 100/pacote (reservatório de grande volume)	12131012
Tampa adaptadora para cartuchos Agilent Bond Elut de 1, 3 e 6 mL, 15/pacote	12131001

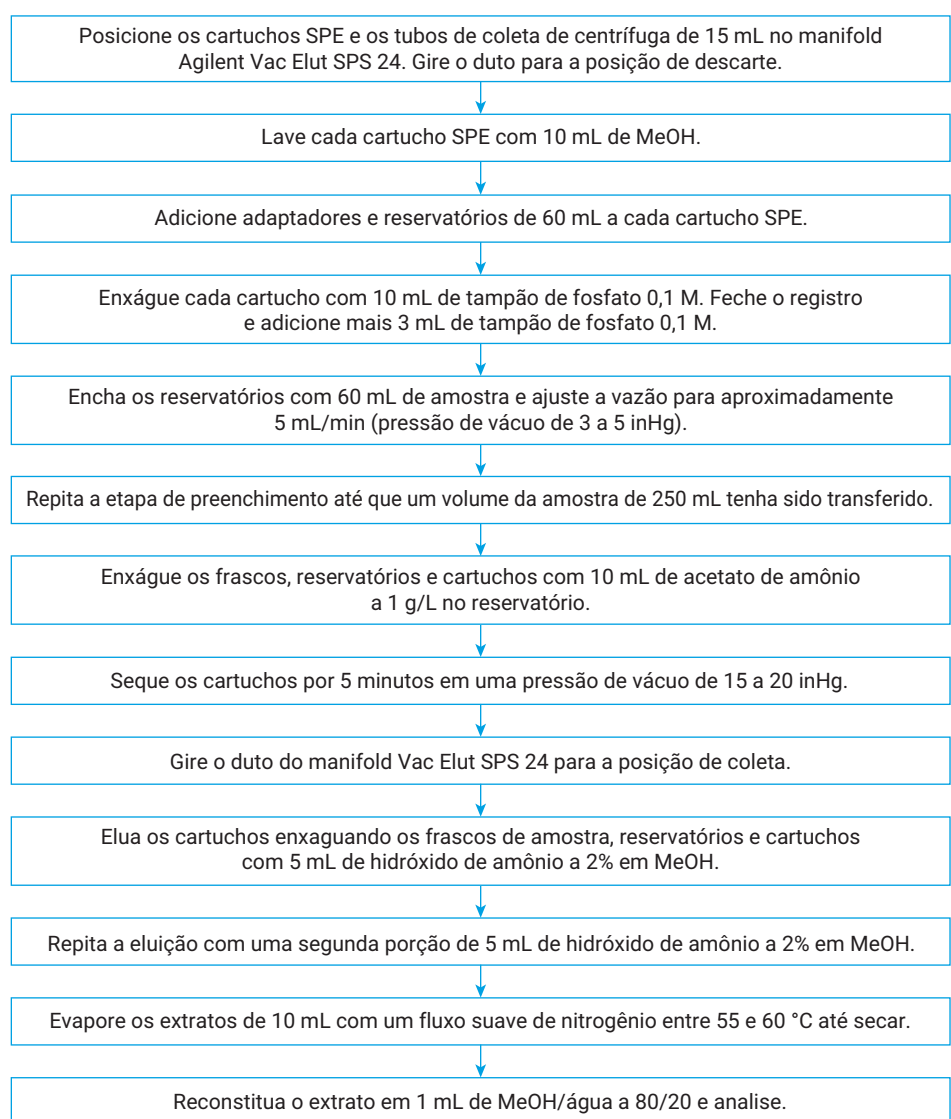


Figura 1. Procedimento de extração.

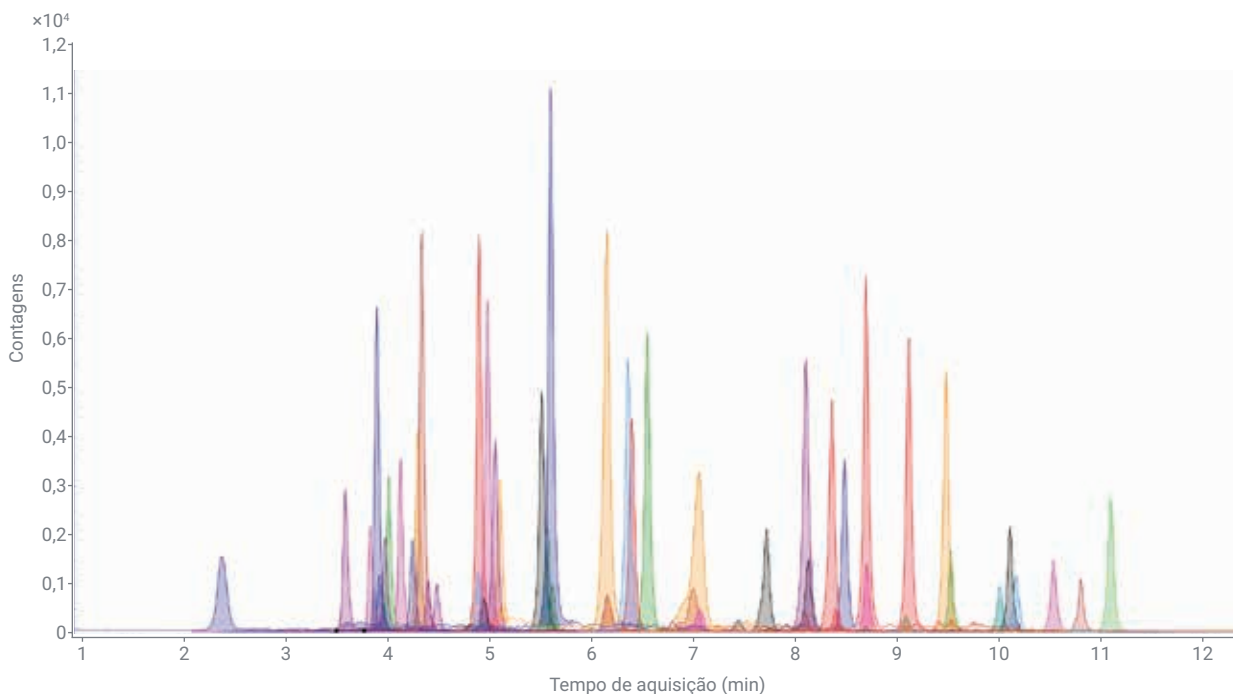


Figura 2. Cromatograma do ion quantificador alvo para um padrão a 5 ng/mL para a maioria dos compostos (tempos de retenção listados nos Anexos A e B).

As voltagens da energia de colisão e fragmentador ideais foram obtidas do banco de dados de MRM para PFAS. A Figura 2 mostra um cromatograma típico obtido usando as condições do método.

Calibração do instrumento

Para a calibração, a concentração de todos os PFAS presentes como sais foi corrigida para a concentração do ácido em solução. A técnica de calibração por diluição de isótopo foi usada, e a resposta do PFAS nativo foi referenciada às respostas do IDA (Anexo A e B). As curvas de resposta foram ajustadas usando o modelo de regressão linear de mínimos quadrados ponderados de $1/x$ e incluiu a origem (0,0).

Resultados e análise

Calibração

Para avaliar a qualidade da calibração do método, a concentração calculada de cada alvo em cada nível de calibração foi calculada com base na curva de resposta (Figura 3). Referente aos níveis 2 a 7, a precisão variou de 73,1 a 129,3% com uma média de 99,9%. Para o nível 1, a precisão variou de 60,8 a 121,2% com uma média de 95,2%. Um padrão de controle de qualidade⁷ foi preparado usando a solução de compostos-alvo independente das soluções de calibração

em uma concentração de 2,5 ng/mL para a maioria dos compostos. A precisão do padrão de controle de qualidade variou de 78,6 a 135,4% com uma média de 110,4%. Esses resultados estão plotados na Figura 4 e demonstram boa precisão de calibração para a faixa de concentração implementada neste estudo.

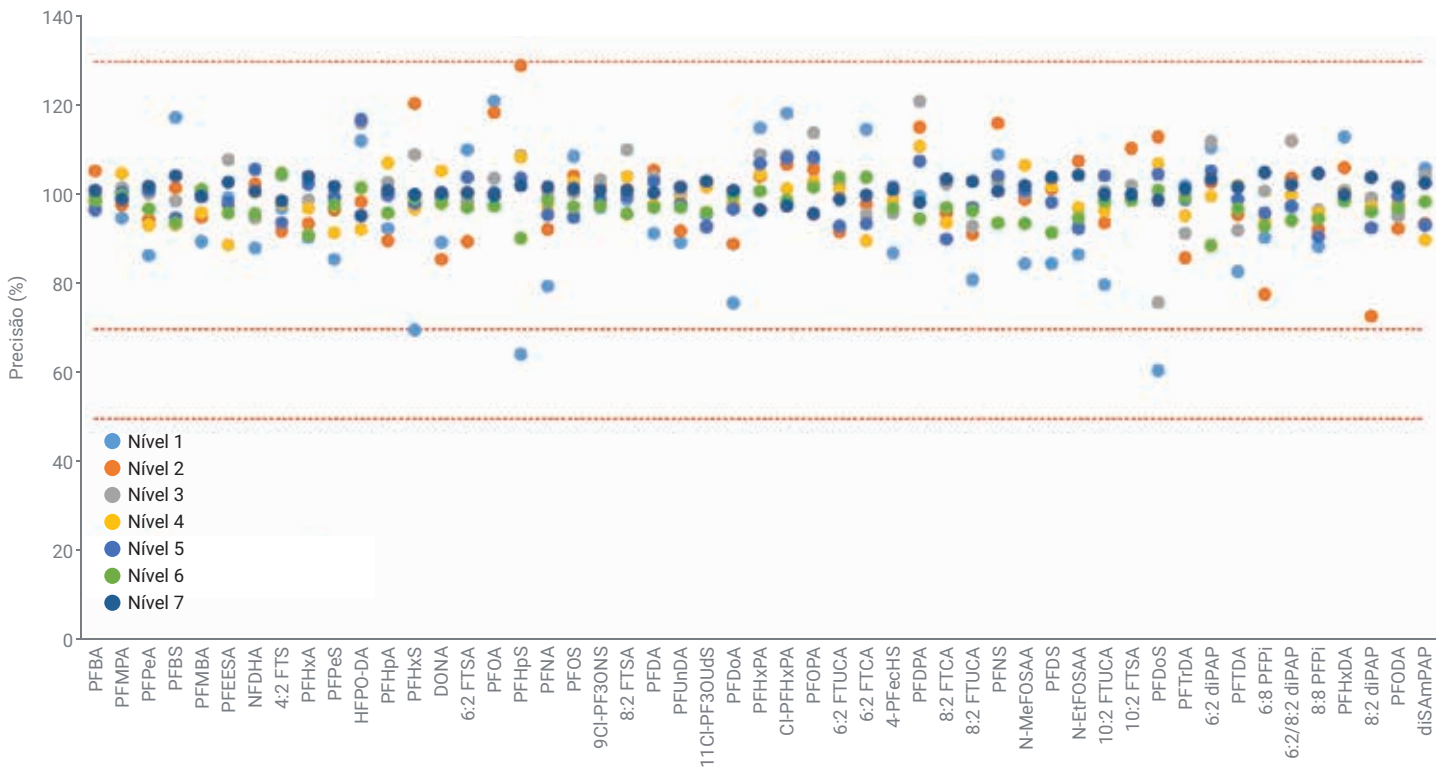


Figura 3. Precisão de concentração calculada para os níveis de calibração de 1 a 7.

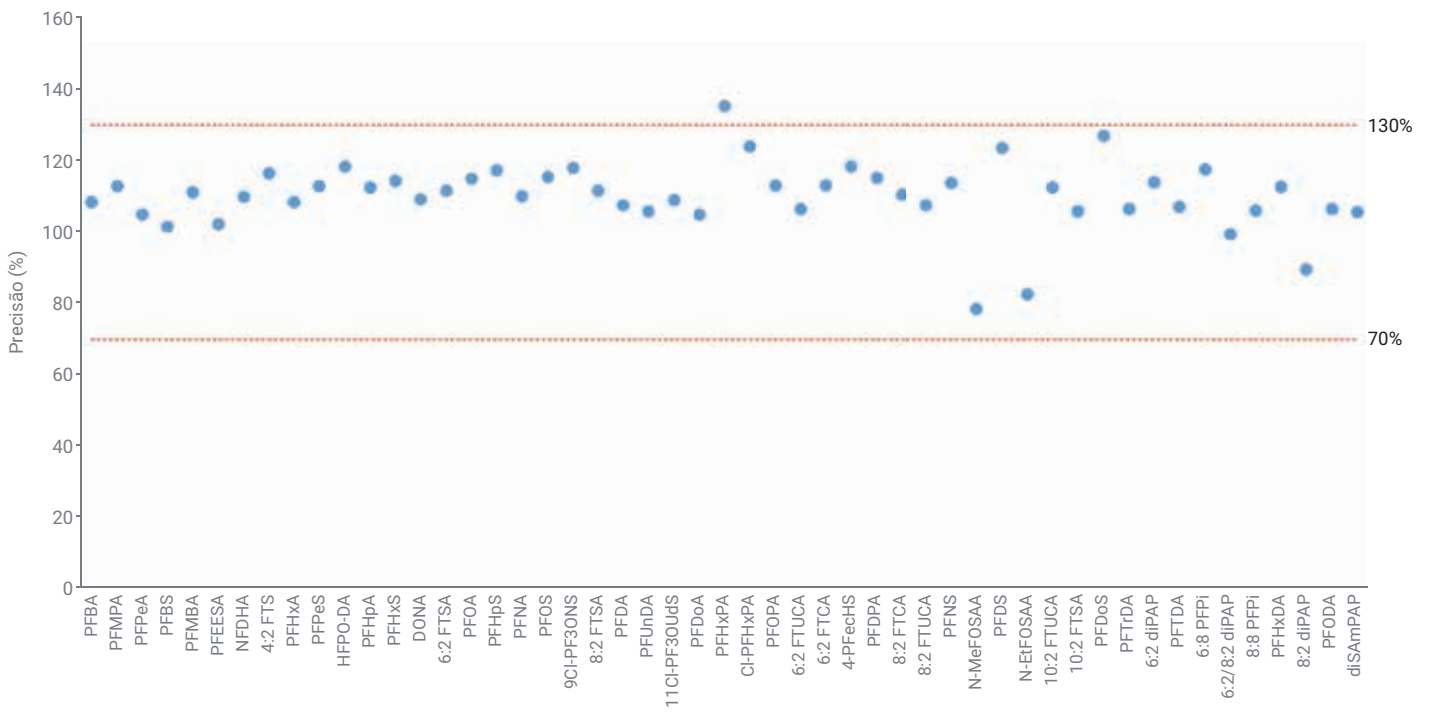


Figura 4. Precisão de concentração calculada para o padrão de controle de qualidade em 2,5 ng/mL para a maioria dos compostos.

Branco dos cartuchos

A limpeza do cartucho Bond Elut PFAS WAX foi comparada qualitativamente com dois outros WAXs poliméricos comerciais com o mesmo formato de cartucho (500 mg, 6 mL) usando o LC/Q-TOF com ionização por eletrospray no modo positivo e negativo. Os resultados no modo de íon negativo foram semelhantes em todos os cartuchos testados; porém, é possível observar diferenças evidentes no modo de íon positivo. A Figura 5 mostra uma comparação do cromatograma de íons totais do Bond Elut PFAS WAX e de duas outras fases comerciais no modo de íon positivo. A cafeína foi usada como padrão interno a 80 µg/mL e pode ser observada eluindo em 1,8 minutos. No cromatograma superior (Figura 5A), a linha de base elevada durante toda a separação foi o resultado de uma ampla faixa de íons de m/z 100 a 800 e não foi possível ser prontamente associada a um contaminante específico. No cromatograma central (Figura 5B), a série de polímeros observados entre 4,5 e 7 minutos foi identificada como polietilenoglicol (PEG). O cromatograma inferior é o eluato coletado do Bond Elut PFAS WAX (Figura 5C). Além dos picos de eluição precoce, o Bond Elut PFAS WAX produziu uma linha de base muito mais baixa, indicando um nível de contaminação significativamente menor comparado aos outros dois cartuchos.

Levantou-se a hipótese de que a presença de contaminantes identificados no modo de íon positivo poderia afetar a resposta do sinal no modo de íon negativo devido à interferência da matriz. Esta hipótese foi apoiada pelo aumento do sinal de ionização observado para 4:2 FTSA ao coeluir com PEG em um extrato com adição. A Figura 6 mostra os cromatogramas de íons extraídos (EICs) de água reagentes com adição em 500 ng/L coletados no modo de íons positivo e negativo no LC/Q-TOF. O cromatograma superior (6A) foi

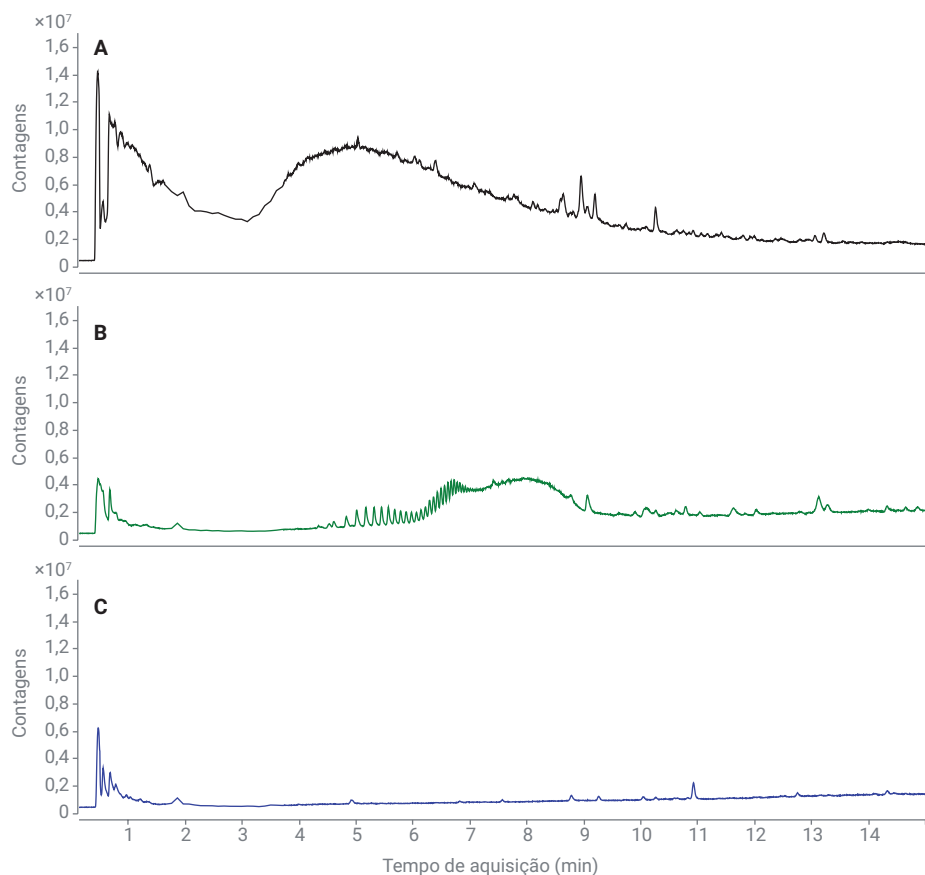


Figura 5. Comparação do branco do cartucho entre dois WAXs poliméricos comerciais (A, B) e o cartucho SPE Agilent Bond Elut PFAS WAX (C).

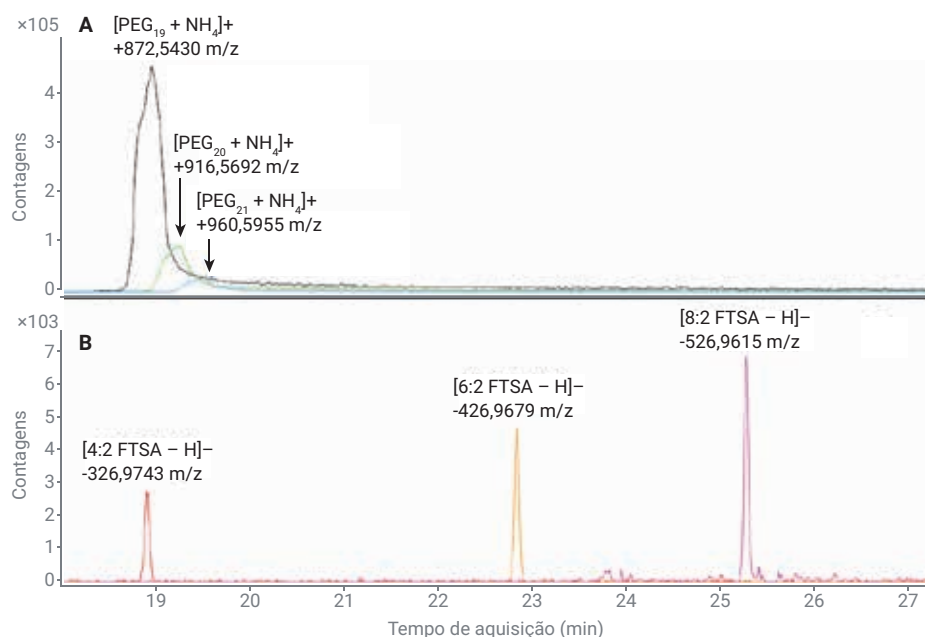


Figura 6. Coeluição de 4:2 de FTSA e PEG em um extrato de água com adição 500 ng/L analisado no (A) modo de ionização positivo e (B) negativo com LC/Q-TOF.

coletado em modo de íon positivo mostrando a eluição da série de PEG e o cromatograma inferior (6B) foi coletado em modo de íon negativo mostrando a eluição da série de fluorotelômeros. Conforme observado na Figura 6, houve coeluição do 4:2 FTSA e PEG₁₉ (C₃₈H₇₈O₂₀); no entanto, os outros fluorotelômeros 6:2 FTSA e 8:2 FTSA eluem fora da série PEG. A Tabela 5 lista as recuperações e concentrações calculadas para os fluorotelômeros nos extratos. A concentração calculada de 4:2 FTSA foi maior que o esperado em um fator de 1,5. Como o PEG não estava presente nos padrões de calibração, o aumento da resposta para o 4:2 FTSA foi atribuído à coeluição com o PEG.

Demonstração do baixo background do sistema

O método 533 da EPA exige a demonstração de baixo background do sistema antes de estabelecer os MRLs. A demonstração do baixo background do sistema é feita medindo a concentração dos compostos-alvo em uma amostra LRB após a análise do padrão de calibração de nível mais alto. De acordo com o método, a concentração dos compostos-alvo medida no background do LRB deve ser inferior a um terço das concentrações do MRL. Nesse caso, o padrão de calibração de nível mais alto foi de 25 ng/mL com um MRL desejado de 2 ng/mL, portanto, os níveis de background não devem ser superiores a 0,67 ng/L. A Figura 7 mostra os resultados das medições do background para os compostos-alvo do método 533 da EPA. Os círculos azuis representam as concentrações do background, a linha verde tracejada representa o MRL desejado e a linha tracejada vermelha é um terço do limite do desejado. Todas as concentrações no LRB estavam significativamente abaixo do limiar de um terço do MRL.

Confirmação do MRL

O método 533 da EPA requer confirmação estatística do MRL.

O procedimento garante que o MRL seja a concentração mais baixa, e as medições futuras deverão estar entre 50 e 150% de recuperação com 99,5% de confiança.⁵ Isso requer o cálculo dos limites superior e inferior para o intervalo de resultados previstos (PIR).

O PIR superior deve ser igual ou menor que 150% e o PIR inferior deve ser maior ou igual a 50%.¹⁰ Na Figura 8 são mostradas as precisões médias (círculos azuis) com o PIR superior e inferior representado por barras de erro. Os cálculos do PIR foram baseados em oito

Tabela 5. Recuperações de fluorotelômeros em extrato de água com adição de contaminante PEG.

Composto	Concentração calculada (ng/L)	Concentração real (ng/L)	Recuperação (%)
4:2 FTSA	760	500	152
6:2 FTSA	496	500	99
8:2 FTSA	464	500	93

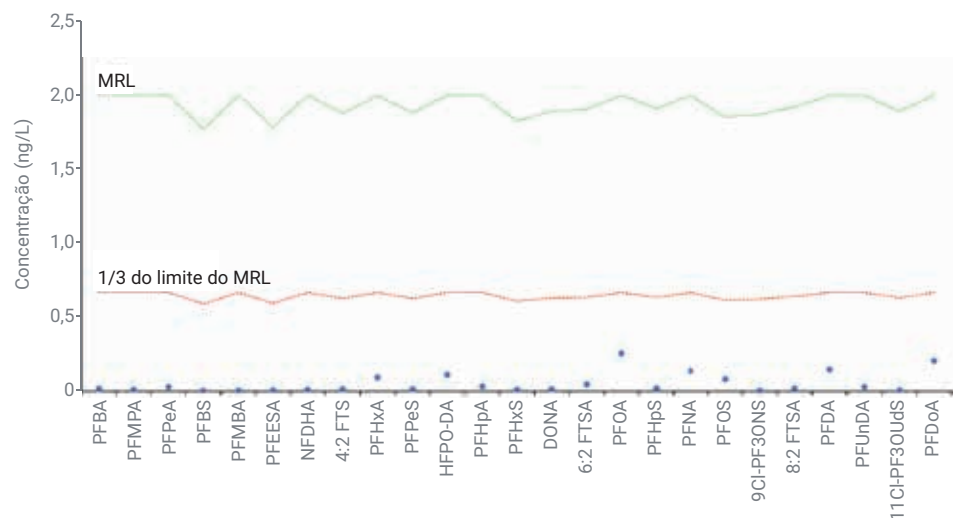


Figura 7. Demonstração do baixo background do sistema. A linha tracejada verde é o nível de MRL de aproximadamente 2 ng/L, e a linha tracejada vermelha é o limiar do branco em aproximadamente 0,67 ng/L.

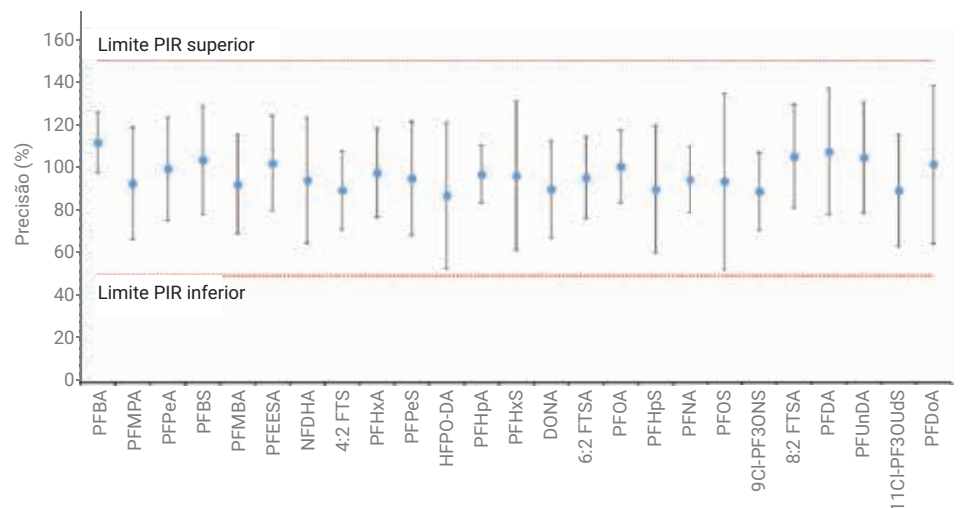


Figura 8. Confirmação do MRL. Precisão média (círculos azuis) e intervalos PIR (barras de erro) calculados no MRL de 2 ng/L. As linhas tracejadas representam os limites do PIR.

medições em replicata (d.f. = 7, t = 3,499) preparadas em um MRL de 2 ng/L. Todos os compostos PFAS passaram nos critérios de confirmação do MRL a 2 ng/L.

Demonstração da exatidão e precisão

Para a medição da exatidão e precisão, sete replicatas dos LFBs em concentração de nível médio de 20 ng/L foram extraídas e analisadas. De acordo com o método 533 da EPA, o RSD deve ser $\leq 20\%$ e a precisão deve estar dentro de 70 a 130% para cada alvo. A Figura 9 mostra os resultados das medições. As recuperações médias ficaram dentro dos limites de 70 a 130% e os RSDs ficaram abaixo do limiar de 20%. Para todos os compostos, a recuperação média foi de 98,1% com RSD médio de 4,6%.

Água potável

As amostras de água potável e de água potável com adição (LFSM) foram preparadas seguindo o procedimento do método 533 da EPA e analisadas. Dos 25 compostos-alvo do método 533 da EPA, seis (PFBA, PFPeA, PFBS, PFHxA, PFHpA e PFOA) ultrapassaram o MRL na amostra de água potável. Para testar a recuperação dos compostos-alvo na matriz de água potável, uma amostra de água potável com adição foi preparada a uma concentração de 4 ng/L. A concentração dos seis compostos-alvo encontrados na amostra de água potável foi subtraída do LFSM e a recuperação foi calculada. Os resultados das amostras de água potável e de água potável com adição estão listados na Tabela 6. De acordo com o método, as recuperações devem estar entre 70 e 130% com o dobro da concentração do MRL. A recuperação média na matriz no MRL foi de 104,2%, indicando uma boa recuperação dos compostos-alvo de PFAS na matriz de água potável.

Lista de compostos-alvo adicionais

Além dos compostos-alvo do método 533 da EPA, foram analisados outros 26 compostos de diferentes classes. Incluindo ácidos fosfônicos; ácidos carboxílicos fluorotelômeros saturados e insaturados; ácidos sulfonamidoacéticos, ácidos carboxílicos e sulfônicos de cadeia longa; e diésteres de fosfato. Os resultados

de sete extrações de nível médio em replicata são mostrados na Figura 10. Os compostos-alvo adicionais tiveram recuperações de 70 a 130% e RSDs $< 20\%$. Esses resultados indicam um bom desempenho do sorvente para os compostos-alvo e para as classes de PFAS além dos alvos no método 533 da EPA.

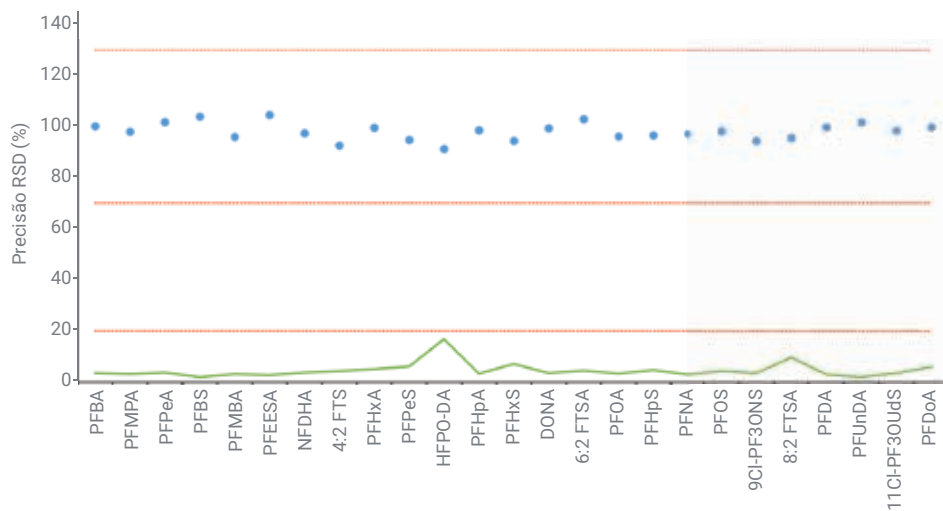


Figura 9. Medições de recuperação e exatidão para os compostos-alvo do método 533 da EPA em 20 ng/L. As recuperações médias são representadas pelos círculos azuis e os RSDs associados são representados pela linha verde. As linhas tracejadas representam os limites de medição.

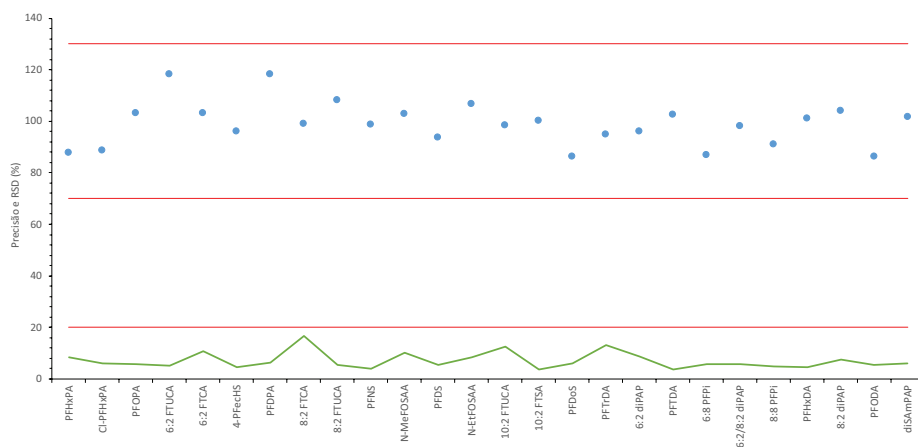


Figura 10. Recuperação média (círculos azuis) e RSD (linha verde) para sete replicatas de nível médio com adição a 20 ng/L.

Conclusão

Os resultados deste estudo demonstram que o cartucho SPE Agilent Bond Elut PFAS WAX oferece excelente desempenho para a extração de PFAS em água potável. Os cartuchos demonstraram background significativamente menor comparado a outros cartuchos comerciais. Um MRL de 2 ng/L verificado estatisticamente foi facilmente alcançado com precisão média de 98,1% e RSD médio de 4,6% para os 25 PFAS do método 533 da EPA. Para os 26 compostos adicionais compreendendo diversas classes de compostos, a recuperação média foi de 99,0% com RSD de 7,1%.

Referências

1. Bradman, A. *et al.* Assessment of Methods to Collect and Analyze Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Air, Dust and Soil. *Report for the California Air Resources Board: Berkeley, CA*, Fevereiro de **2021**.
2. Li, F. *et al.* Short-Chain Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Aquatic Systems: Occurrence, Impacts and Treatment. *Chem. Eng. J.* **2020**, 122506.
3. Giardina, M. Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Soil Extracts: A Workflow Approach to Sample Preparation Method Development, *Nota de aplicação da Agilent Technologies*, número de publicação 5994-2999EN, **2021**.
4. Multi-Industry Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) Study – 2021 Preliminary Report; EPA-821-R-21-004. *EPA Office of Water*: Washington, DC, Setembro de **2021**.

Tabela 6. Amostras de água potável.

Composto	Concentração encontrada na água potável (ng/L)	Concentração na amostra de água potável com adição (ng/L)	Recuperação da adição com subtração do background (%)
PFBA	5,8	4,3*	107
PFMPA	< MRL	3,7	93
PFPeA	3,6	4,4*	111
PFBS	1,9	3,3*	94
PFMBA	< MRL	4,0	99
PFEESA	< MRL	3,7	104
NFDHA	< MRL	3,9	99
4:2 FTS	< MRL	3,9	105
PFHxA	3,4	4,5*	112
PFPeS	< MRL	3,6	95
HFPO-DA	< MRL	4,8	121
PFHpA	2,3	4,0*	99
PFHxS	< MRL	4,1	112
ADONA	< MRL	3,9	103
6:2 FTS	< MRL	4,1	108
PFOA	3,8	4,3*	107
PFHpS	< MRL	4,2	110
PFNA	< MRL	3,9	97
PFOS	< MRL	4,4	118
9CL-PF3ONS	< MRL	4,0	107
8:2 FTS	< MRL	4,0	105
PFDA	< MRL	4,1	101
PFUnA	< MRL	3,9	98
11CL-PF3OUdS	< MRL	3,5	91
PFDoA	< MRL	4,4	111

* Concentração na água potável subtraída da concentração adicionada.

5. Method 537: Determination of Selected Perfluorinated Alkyl Acids in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS). *USEPA Office of Water* **2009**.
6. Draft Method 1633: Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous, Solids, Biosolids, and Tissue Samples by LC-MS/MS. *USEPA Office of Water* **2021**.
7. Method 533: Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water by Isotope Dilution Anion Exchange Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. *USEPA Office of Water* **2019**.
8. Giardina, M. Análise de substâncias per e polifluoroalquílicas em água potável usando um cartucho de extração em fase sólida de 150 mg com troca aniônica fraca SampliQ, *Nota de aplicação da Agilent Technologies*, número de publicação 5994-3616PTBR, **2021**.

Anexo A

Compostos-alvo da EPA 533, tempos de retenção, IDAs e transições MRM

Composto-alvo	CAS	Tempo de retenção (min)	Transição MRM do íon quant. alvo	IDA	Transição MRM do IDA
PFBA	375-22-4	2,43	213 → 169	¹³ C ₄ -PFBA	217 → 172
PFMPA	377-73-1	3,57	229 → 85	¹³ C ₄ -PFBA	217 → 172
PFPeA	2706-90-3	3,89	263 → 219	¹³ C ₅ -PFPeA	268 → 223
PFBS	375-73-5	3,97	299 → 80	¹³ C ₅ -PFBS	302 → 80
PFMBA	863090-89-5	4,01	279 → 85	¹³ C ₅ -PFPeA	268 → 223
PFEESA	113507-82-7	4,12	315 → 135	¹³ C ₅ -PFBS	302 → 80
NFDHA	151772-58-6	4,25	201 → 85	¹³ C ₅ -PFHxA	318 → 273
4:2 FTSA	757124-72-4	4,29	327 → 307	¹³ C ₂ -4:2 FTSA	329 → 309
PFHxA	307-24-4	4,33	313 → 269	¹³ C ₅ -PFHxA	318 → 273
PFPeS	2706-91-4	4,39	349 → 80	¹³ C ₅ -PFHxS	402 → 80
HFPO-DA	13252-13-6	4,48	285 → 169	¹³ C ₅ -HFPO-DA	287 → 169
PFHpA	375-85-9	4,90	363 → 319	¹³ C ₄ -PFHpA	367 → 322
PFHxS	355-46-4	4,95	399 → 80	¹³ C ₅ -PFHxS	402 → 80
DONA	919005-14-4	4,98	377 → 251	¹³ C ₄ -PFHpA	367 → 322
6:2 FTSA	27619-97-2	5,57	427 → 407	¹³ C ₂ -6:2 FTSA	429 → 409
PFOA	335-67-1	5,60	413 → 369	¹³ C ₈ -PFOA	421 → 376
PFHpS	375-92-8	5,63	449 → 80	¹³ C ₈ -PFOS	507 → 80
PFNA	375-95-1	6,15	463 → 419	¹³ C ₉ -PFNA	472 → 427
PFOS	1763-23-1	6,17	499 → 80	¹³ C ₈ -PFOS	507 → 80
9Cl-PF3ONS	756426-58-1	6,55	531 → 351	¹³ C ₈ -PFOS	507 → 80
8:2 FTSA	39108-34-4	7,02	527 → 507	¹³ C ₂ -8:2 FTSA	529 → 509
PFDA	335-76-2	7,07	513 → 469	¹³ C ₆ -PFDA	519 → 474
PFUnDA	2058-94-8	8,11	563 → 519	¹³ C ₇ -PFUnDA	570 → 525
11Cl-PF3OUdS	763051-92-9	8,48	631 → 451	¹³ C ₈ -PFOS	507 → 80
PFDoDA	307-55-1	8,70	613 → 569	¹³ C ₂ -PFDoDA	615 → 570

Anexo B

Compostos-alvo adicionais, tempos de retenção, IDAs e transições MRM

Compostos-alvo	CAS	Tempo de retenção (min)	Transição MRM do íon quant. alvo	IDA	Transição MRM do IDA
PFHxPA	40143-76-8	3,87	399 → 79	Cl-PFOPA	515 → 79
Cl-PFHxPA	NA	3,90	415 → 79	Cl-PFOPA	515 → 79
PFOPA	40143-78-0	4,87	499 → 79	Cl-PFOPA	515 → 79
6:2 FTUCA	70887-88-6	5,06	357 → 293	¹³ C ₂ -6:2 FTUCA	359 → 294
6:2 FTCA	53826-12-3	5,11	377 → 293	¹³ C ₂ -6:2 FTCA	379 → 294
4-PFecHS	646-83-3	5,52	461 → 381	¹³ C ₈ -PFOS	507 → 80
PFDPa	52299-26-0	6,10	599 → 79	Cl-PFOPA	515 → 79
8:2 FTCA	27854-31-5	6,40	477 → 393	¹³ C ₂ -8:2 FTCA	479 → 394
8:2 FTUCA	70887-84-2	6,36	457 → 393	¹³ C ₂ -8:2 FTUCA	459 → 394
PFNS	68259-12-1	7,09	549 → 80	¹³ C ₈ -PFOS	507 → 80
N-MeFOSAA	2355-31-9	7,73	570 → 419	² H ₅ -N-MeFOSAA	573 → 419
PFDS	335-77-3	8,10	599 → 80	¹³ C ₈ -PFOS	507 → 80
N-EtFOSAA	2991-50-6	8,13	584 → 419	² H ₅ -N-EtFOSAA	589 → 419
10:2 FTUCA	70887-94-4	8,36	557 → 493	¹³ C ₂ -10:2 FTUCA	559 → 494
10:2 FTSA	120226-60-0	8,60	627 → 607	¹³ C ₂ -8:2 FTSA	529 → 509
PFDoS	79780-39-5	9,09	699 → 80	¹³ C ₈ -PFOS	507 → 80
PFTDA	72629-94-8	9,12	663 → 619	¹³ C ₂ -PFDODA	615 → 570
6:2 diPAP	57677-95-9	9,39	789 → 97	(¹³ C ₂) ₂ -6:2 diPAP	793 → 97
PFTDA	376-06-7	9,49	713 → 669	¹³ C ₂ -PFTDA	715 → 670
6:8 PFPi	610800-34-5	9,54	801 → 401	(¹³ C ₂) ₂ -6:2 diPAP	993 → 97
6:2/8:2 diPAP	943913-15-3	10,02	889 → 443	(¹³ C ₂) ₂ -6:2 diPAP	793 → 97
8:8 PFPi	40143-79-1	10,11	901 → 501	(¹³ C ₂) ₂ -6:2 diPAP	793 → 445
PFHxDA	67905-19-5	10,18	813 → 269	¹³ C ₂ -PFHxDA	815 → 770
8:2 diPAP	678-41-1	10,55	989 → 543	(¹³ C ₂) ₂ -8:2 diPAP	993 → 97
PFODA	16517-11-6	10,81	913 → 369	¹³ C ₂ -PFHxDA	815 → 770
diSAmPAP	2965-52-8	11,10	1.203 → 526	(¹³ C ₂) ₂ -8:2 diPAP	993 → 97

www.agilent.com

DE17629972

Essas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
 Impresso nos EUA, 31 de maio de 2022
 5994-4960PTBR