

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

Autores

Matthew Giardina, PhD e New
Lee Sun
Agilent Technologies, Inc.

Resumo

A otimização da relação massa do sorvente/volume da amostra é uma consideração importante no desenvolvimento de um método de extração em fase sólida. Para analitos fortemente retidos, a relação massa do sorvente/volume da amostra pode ser relativamente baixa em comparação com analitos fracamente retidos, que requerem massas de leito maiores. Usar mais massa de sorvente do que o necessário tem algumas desvantagens, incluindo aumento de custo, maior volume de eluição e o potencial aumento na coextração de interferências da matriz. Neste artigo, a extração de substâncias per e polifluoroalquílicas (PFAS) da água potável é investigada. O método usa 150 mg de polímero SampliQ WAX para um volume da amostra de 250 mL ao invés da massa de sorvente típica de 500 mg especificada no método EPA 533. Os resultados demonstram que todas as métricas de controle de qualidade listadas no método EPA 533 podem ser obtidas com uma massa de sorvente menor.

Introdução

Uma consideração importante, mas às vezes ignorada, durante a otimização de um método SPE é a razão entre a massa do sorvente e o volume da amostra.

Claramente, deve haver massa de sorvente suficiente para reter os analitos de interesse sem problemas durante as etapas de carga e lavagem da amostra. No entanto, a definição da massa de sorvente suficiente depende da força da interação sorvente-analito. Para analitos de interação fraca, a relação massa do sorvente/amostra pode ser relativamente grande para que atinja um volume de carga suficiente para atender aos limites de detecção necessários. Para analitos de interação forte, a relação massa do sorvente/volume da amostra pode ser relativamente pequena, ou o volume de carga pode ser aumentado para obter um fator de concentração maior. Outra consideração importante é o volume do solvente de eluição. O volume de eluição é proporcional à massa do sorvente e pode afetar a concentração final do extrato. Portanto, o objetivo da otimização da massa do sorvente deve ser maximizar a razão entre o volume da amostra e a massa do sorvente, uma vez que a concentração final depende dos volumes de carga e de solvente de eluição¹.

A troca aniônica polimérica fraca é o sorvente de preferência para a extração de PFAS. A grande capacidade de troca iônica e retenção em modo misto são importantes para a análise PFAS. Muitos dos compostos PFAS de interesse são ácidos carboxílicos e sulfônicos, que estão predominantemente na forma aniônica em uma ampla faixa de pH². Esses ácidos são retidos através das interações iônicas sorvente-analito,

enquanto a retenção de PFAS neutros é alcançada devido ao substrato polimérico hidrofóbico. A capacidade desses sorventes é grande, variando de 0,8 a 1,3 mEq/g para trocadores iônicos com áreas de superfície de até 800 m²/g^{3,4}.

O método EPA 533 dos Estados Unidos foi desenvolvido para a extração de 25 compostos PFAS em água potável. O método especifica o uso de uma SPE WAX polimérica⁵. Normalmente, uma massa de sorvente de 500 mg é usada para a extração de uma amostra de 250 mL de água potável, embora uma massa de sorvente de 200 mg possa ser usada para volumes de amostra de 100 mL. Esta relação garante uma capacidade mais que adequada para reter os analitos de interesse. No entanto, matrizes e interferentes de matriz podem ser coextraídos⁶. Dentre as interferências, a presença de sais dissolvidos pode ser a mais problemática por interferir competitivamente com os locais de sorventes iônicos disponíveis⁷. Isso foi observado para matrizes que apresentam uma força iônica considerável, como a água do mar⁸. Porém, em comparação, a concentração de íons na água potável é consideravelmente menor. Por exemplo, a condutância específica da água do mar é cerca de 80 a 1000 vezes maior do que a da água da torneira e, portanto, menos provável de apresentar interferência de sais dissolvidos⁹. Portanto, a extração de compostos PFAS da água potável pode não exigir uma relação massa do sorvente/amostra de 500 mg a 250 mL.

A redução da razão massa de sorvente/amostra para as amostras de água potável trazem muitos benefícios práticos. Uma razão mais baixa reduzirá o desperdício e o custo por análise, além de exigir menos tempo de purga se o volume do solvente de eluição for reduzido. No quesito desempenho, a diminuição da massa do sorvente reduz o potencial de coextração dos interferentes da matriz. Nesta nota de aplicação, o uso de 150 mg de cartuchos de polímero SampliQ WAX é investigado para a extração de compostos PFAS de 250 mL de água potável. Este método segue os protocolos de controle de qualidade listados no método EPA 533.

Parte experimental

Os procedimentos de extração e análise seguiram estritamente o método EPA 533⁵.

Preparo da solução de adição

Analitos de PFAS nativos, padrões de desempenho de isótopos (IPS) e análogos de diluição de isótopos (IDA) foram adquiridos como misturas da Wellington Labs (Tabela 1). Esses padrões foram diluídos para produzir as soluções estoque de concentração intermediária em metanol/água a 80/20. Os analitos de PFAS nativos foram diluídos a 25 ng/mL a partir de 500 ng/mL. O IPS foi diluído para uma concentração final de 120 ng/mL para M3PFBA e M2PFOA, e 344 ng/mL para MPFOS. O IDS foi diluído a partir de 500 mg/mL para 120 ng/mL para todos os compostos, exceto os fluorotelômeros (ou seja, 4:2, 6:2 e 8:2 FTS) que tiveram concentrações finais de 480 ng/mL. As soluções intermediárias foram preparadas e armazenadas em vials de polipropileno de 2 mL para amostrador automático (Tabela 2)⁵.

Tabela 1. Lista de compostos.

Nome	Abreviação
Analitos PFAS nativos	
Ácido 11-cloroeicosafluoro-3-oxaundecano-1-sulfônico	11Cl-PF30UdS
Ácido 9-clorohexadecafluoro-3-oxanonano-1-sulfônico	9Cl-PF30NS
Ácido 4,8-dioxa-3H-perfluorononanoico	ADONA
Ácido de óxido hexafluoropropileno dímero	HFPO-DA
Ácido nonafluoro-3,6-dioxaheptanoico	NFDHA
Ácido perfluorobutanoico	PFBA
Ácido perfluorobutanossulfônico	PFBS
Ácido 1H,1H,2H,2H-perfluorodecanossulfônico	8:2 FTS
Ácido perfluorodecanoico	PFDA
Ácido perfluorododecanoico	PFDoA
Ácido perfluoro(2-etoxietano)sulfônico	PFEESA
Ácido perfluoroheptanossulfônico	PFHpS
Ácido perfluoroheptanoico	PFHpA
Ácido 1H,1H,2H,2H-perfluorohexanossulfônico	4:2 FTS
Ácido perfluorohexanossulfônico	PFHxS
Ácido perfluorohexanoico	PFHxA
Ácido perfluoro-3-metoxipropanoico	PFMPA
Ácido perfluoro-4-metoxibutanoico	PFMBA
Ácido perfluorononanoico	PFNA
Ácido 1H,1H,2H,2H-perfluorooctanossulfônico	6:2 FTS
Ácido perfluorooctanossulfônico	PFOS
Ácido perfluorooctanoico	PFOA
Ácido perfluoropentanoico	PFPeA
Ácido perfluoropentanossulfônico	PFPeS
Ácido perfluoroundecanoico	PFUnA

Nome	Abreviação
Padrões de desempenho de isótopos	
Ácido perfluoro- <i>n</i> -[2,3,4- ¹³ C ₃] butanoico	M3PFBA
Ácido perfluoro-[1,2- ¹³ C ₂] octanoico	M2PFOA
Perfluoro-1-[1,2,3,4- ¹³ C ₄] octanossulfonato de sódio	MPFOS
Padrões de diluição isotópica	
Ácido perfluoro- <i>n</i> -[1,2,3,4- ¹³ C ₄] butanoico	MPFBA
Ácido perfluoro- <i>n</i> -[1,2,3,4,5- ¹³ C ₅] pentanoico	M5PFPeA
Perfluoro-1-[2,3,4- ¹³ C ₃] butanossulfonato de sódio	M3PFBS
1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-[1,2- ¹³ C ₂] hexanossulfonato de sódio	M2-4:2 FTS
Ácido perfluoro- <i>n</i> -[1,2,3,4,6- ¹³ C ₅] hexanoico	M5PFHxA
Ácido 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxi- ¹³ C ₃) propanoico	M3HFPO-DA
Ácido perfluoro- <i>n</i> -[1,2,3,4- ¹³ C ₄] heptanoico	M4PFHpA
Perfluoro-1-[1,2,3- ¹³ C ₃] hexanossulfonato de sódio	M3PFHxS
1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-[1,2- ¹³ C ₂] octanossulfonato de sódio	M2-6:2 FTS
Ácido perfluoro- <i>n</i> -[¹³ C ₈] octanoico	M8PFOA
Ácido perfluoro- <i>n</i> -[¹³ C ₉] nonanoico	M9PFNA
Perfluoro-[¹³ C ₈] octanossulfonato de sódio	M8PFOS
1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-[1,2- ¹³ C ₂] decanossulfonato de sódio	M2-8:2 FTS
Ácido perfluoro- <i>n</i> -[1,2,3,4,5,6- ¹³ C ₆] decanoico	M6PFDA
Ácido perfluoro- <i>n</i> -[1,2,3,4,5,6,7- ¹³ C ₇] undecanoico	M7PFUnA
Ácido perfluoro- <i>n</i> -[1,2- ¹³ C ₂] dodecanoico	M2PFDoA

Tabela 2. Consumíveis e suprimentos.

Descrição	Part number Agilent
Vial rosqueável de polipropileno para amostrador automático, 2 mL, e tampas	5191-8151 e 5191-8150
Kit de conversão de HPLC livre de PFC Agilent InfinityLab	5004-0006
Banco de dados de MRM para PFAS Agilent MassHunter	G1736AA
Manifold Agilent Vac Elut SPS 24 com rack de coleta para tubos de teste de 10 × 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
Cartucho Agilent SampliQ Wax, tubo de 6 mL, 150 mg, 30 µm, 30/pacote	5982-3667
Tubos de centrifuga e tampas, 15 mL, 50/pacote	5610-2039

Preparo do padrão de calibração

Os padrões de calibração foram preparados em concentrações de 150, 250, 500, 1250, 2500 e 5000 ng/L usando a mistura de PFAS nativa e a solução estoque de concentração intermediária. O IDA foi adicionado a cada nível em uma concentração constante de 4.800 ng/L para os fluorotelômeros e 500 ng/L para o resto dos compostos identificados. Os IPS foram adicionados em concentrações nominais constantes de 1.200 ng/L para M3PFBA e M2PFOA, e 3.600 ng/L para MPFOS. Todos os padrões foram preparados em um diluente de metanol/água a 80/20 em vials de polipropileno de 2 mL para amostrador automático e foram analisados imediatamente após o preparo.

Branco de reagente de laboratório

Os brancos de reagente de laboratório (LRB) foram preparados por meio da adição do IDA a 250 mL de água reagente (Milli-Q Integral 3) a uma concentração de 19,2 ng/L para os fluorotelômeros e 4,80 ng/L para o restante dos compostos identificados.

Branco fortificado de laboratório

Branco fortificado de laboratório (LFB) de nível baixo, médio e alto foram preparados nas concentrações de 1, 5 e 20 ng/L em 250 mL de água reagente para os compostos PFAS nativos. O IDA foi adicionado a cada nível em uma concentração constante de 19,2 ng/L para os fluorotelômeros e 4,80 ng/L para o resto dos compostos identificados. O LFB baixo foi usado para confirmação do nível mínimo reportado (MRL).

Amostras de água potável

Seis amostras de água municipal foram coletadas da mesma torneira (Wilmington, DE). Foram adicionados 0,25 mg de acetato de amônio em cada amostra de 250 mL de água para captar o cloro livre. Para criar as amostras de matrizes de amostras fortificadas em laboratório (LFSM), foram adicionados compostos PFAS nativos a uma concentração de 2 ng/L em três das amostras de água potável. O IDA foi adicionado em todas as seis amostras a uma concentração de 19,2 ng/L para os fluorotelômeros e 4,80 ng/L para o restante dos compostos identificados.

Solventes de extração

Para limpeza e eluição do cartucho, foi usada uma solução de hidróxido de amônio a 2% em metanol (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.

Método de extração

O sorvente SampliQ WAX foi usado para todas as extrações em um formato de volume de cartucho de 6 mL e massas de leito de 150 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 centrífuga de 15 mL. Para a coleta dos extratos, foram utilizados tubos de centrífuga de polipropileno de 15 mL. Consulte a Tabela 2 para obter uma lista de consumíveis.

O método de extração seguiu aqueles listados no método EPA 533 com a inclusão de uma lavagem de metanol básico como uma primeira etapa. 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. O gradiente usado para análise segue o gradiente descrito no método EPA 533. As transições MRM usadas para a quantificação e os tempos de retenção estão listados na Tabela A1 no Apêndice A. As tensões de energia do fragmentador e de colisão foram obtidas do banco de dados de MRM para PFAS Agilent MassHunter (Tabela 2). A Figura 2 mostra um cromatograma típico obtido com 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. Uma regressão linear de mínimos quadrados ponderados pela concentração inversa (ou seja, 1/x) foi aplicada a todos os analitos. De acordo com o método, os critérios de aceitação para a calibração são determinados pela previsibilidade do modelo de regressão. Para o padrão de concentração mais baixa, a concentração calculada deve estar entre 50 e 150% da concentração real. Para todos os outros padrões, a concentração calculada deve estar entre 70 e 130% da concentração real. A Tabela A2 no Apêndice A lista a precisão para cada PFAS em todos os níveis de calibração, além do coeficiente de determinação. Todos os compostos passaram nos critérios de calibração.

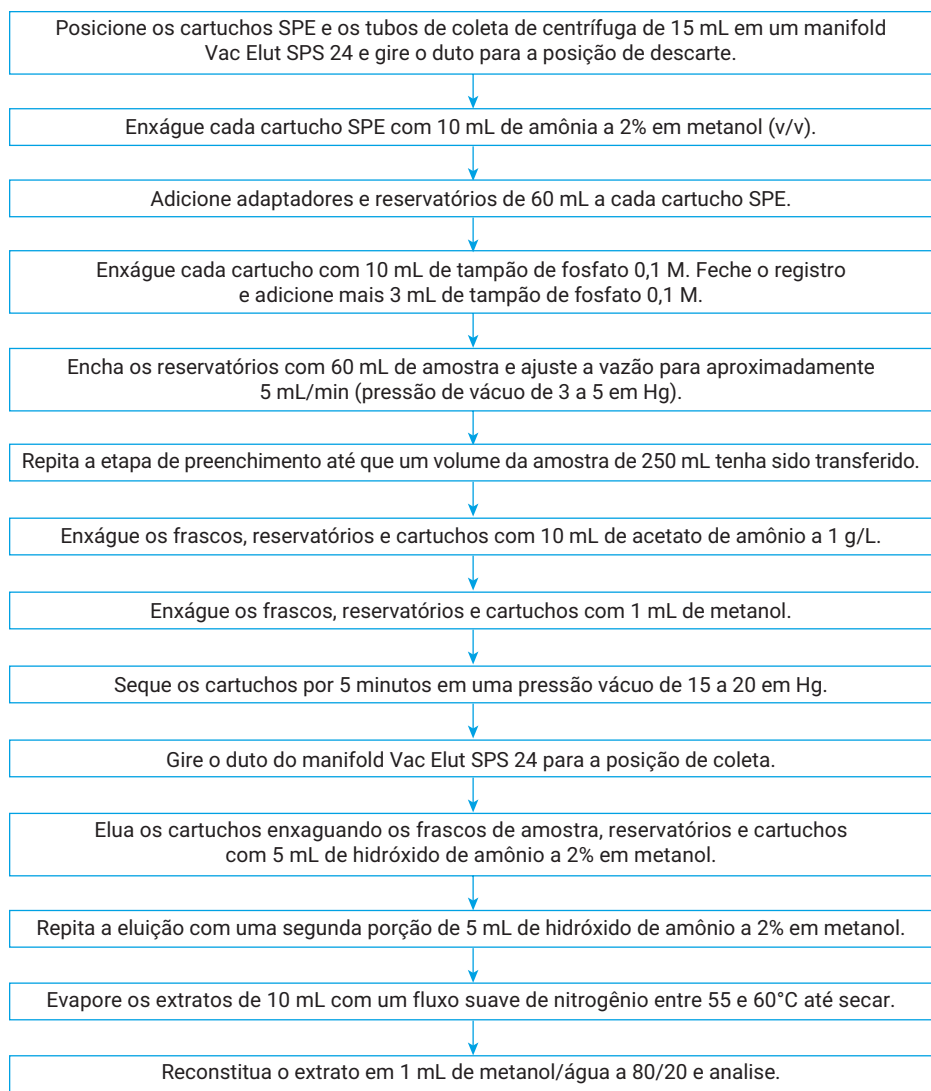


Figura 1. Procedimento de extração.

Tabela 3. Condições do LC.

Parâmetro	Valor			
LC	LC 1290 Infinity II Agilent			
Coluna analítica	Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18, 2,1 x 50 mm, 1,8 µm (part number 959757-902)			
Coluna de atraso	Coluna de atraso de PFC Agilent InfinityLab, 4,6 x 30 mm (part number 5062-8100)			
Temperatura da coluna	30°C			
Volume de injeção	5 µL			
Fase móvel	A) 20 mM de acetato de amônio em água B) metanol			
Gradiente	Tempo (min)	%A	%B	Fluxo (mL/min)
	0	95	5	0,25
	0,50	95	5	0,25
	3,00	60	40	0,25
	16,00	20	80	0,25
	18,00	20	80	0,25
	20,00	5	95	0,25
	22,00	5	95	0,25
	25,00	95	5	0,25
	35,00	95	5	0,25

Resultados e discussão

O método EPA 533 fornece um conjunto rigoroso de requisitos de controle de qualidade para a demonstração inicial de capacidade (IDC) e para o controle de qualidade contínuo. Portanto, este método foi selecionado para avaliar o desempenho dos cartuchos SampliQ WAX de 150 mg na extração de PFAS de amostras de água de 250 mL.

Resolução dos isômeros ramificados

O primeiro requisito da IDC é estabelecer os tempos de retenção dos isômeros ramificados no padrão de PFAS de grau técnico e garantir que eles eluam dentro da mesma janela MRM que os isômeros lineares. No padrão PFAS usado, ambos o PFHxS e PFOS estavam presentes como uma mistura de isômeros lineares e ramificados. A Figura 3 mostra os cromatogramas para o PFHxS e PFOS, e a resolução do isômero nas mesmas janelas de transição.

Tabela 4. Condições do MS.

Parâmetro	Valor
MS	Sistema LC/MS Agilent 6470 triplo quadrupolo com fonte ESI Agilent Jet Stream
Parâmetros da fonte	
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

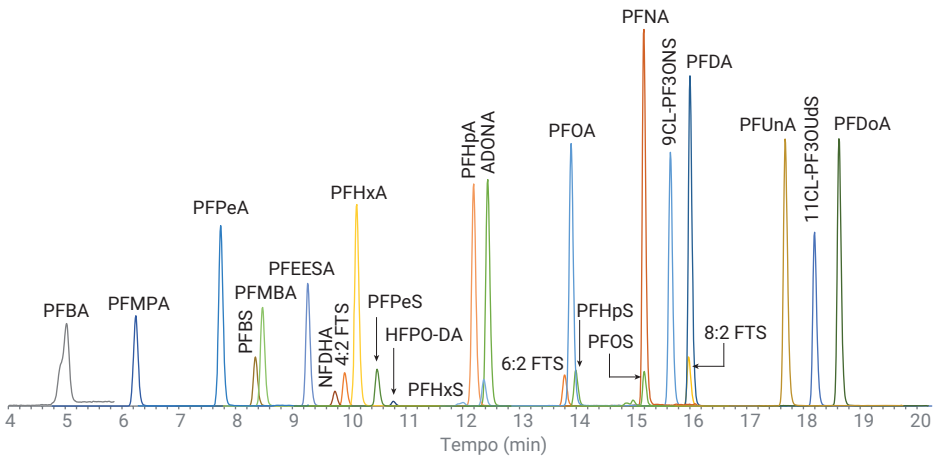


Figura 2. Cromatograma do PFAS nativo no padrão de calibração de nível médio de 1.250 ng/L.

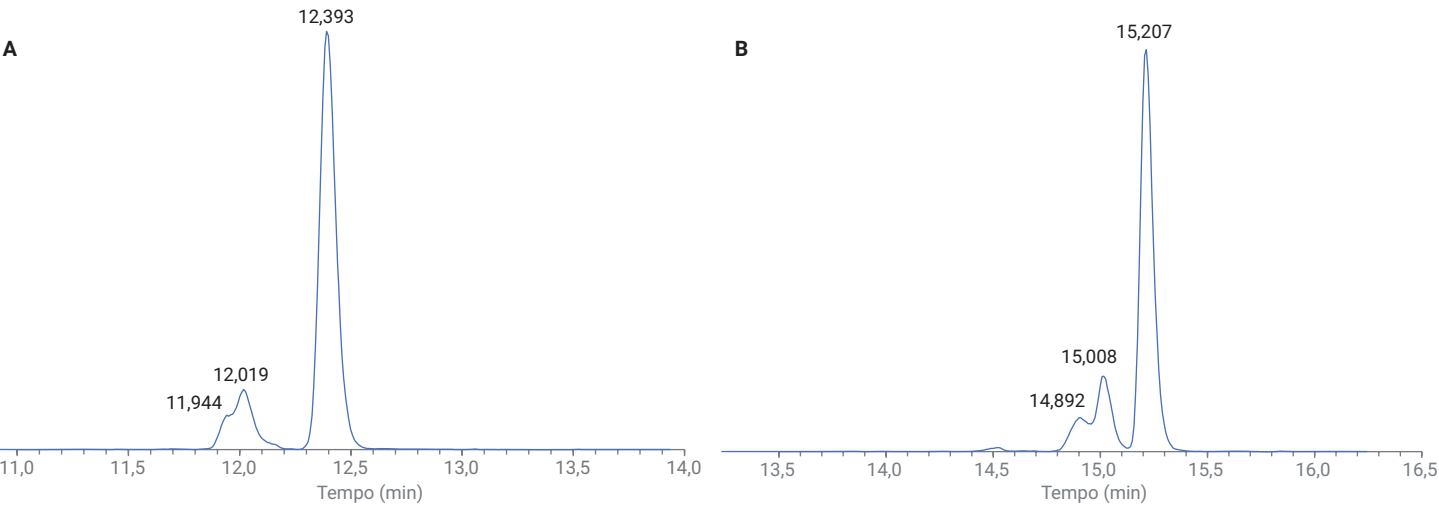


Figura 3. Resolução de isômeros ramificados e lineares capturados na mesma janela MRM para (A) PFHxS e (B) PFOS.

Demonstração do baixo background do sistema

Para o próximo requisito da IDC, o background do sistema deve ser estabelecido como menos de um terço do MRL. Neste estudo, o MRL foi definido como uma concentração nominal de 1 ng/L em 250 mL de água, o que estabelece um limiar de background de 0,3 ng/L. A Figura 4 mostra a concentração média dos compostos PFAS nativos no LRB medida imediatamente após a injeção do padrão de concentração mais alta da calibração (5000 ng/L) para três replicatas. Todos os compostos medidos no branco apresentaram concentrações bem abaixo do limiar de 0,3 ng/L, exceto pelo 6:2 FTS. A origem da contaminação de 6:2 FTS foi rastreada até o metanol usado no estudo.

Demonstração da exatidão e precisão

Os próximos dois requisitos da IDC demonstram a precisão e a exatidão da extração. Para esses requisitos, sete replicatas dos LFBs em concentração de nível médio (5 ng/L) foram extraídas e analisadas. De acordo com os requisitos, o desvio padrão relativo (RSD) deve ser $\leq 20\%$ e a precisão deve estar entre 70 e 130%. A Figura 5 mostra a determinação da exatidão. O RSD percentual para cada composto foi significativamente menor do que o limiar de 20%. O RSD médio de todos os compostos foi de 2,5%. A Figura 6 mostra a determinação da precisão. Para todos os compostos, a recuperação estava dentro da janela de precisão de 70 a 130% para todos os compostos com uma recuperação média de 99%. Deve-se notar que quatro medições consecutivas de 6:2 FTS foram usadas na determinação da precisão e da exatidão.

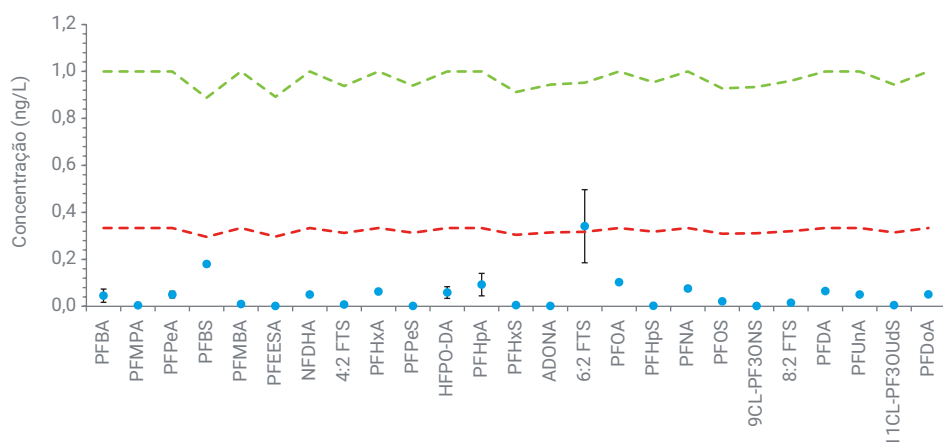


Figura 4. Demonstração do baixo background do sistema. A linha tracejada verde é o nível de MRL de aproximadamente 1 ng/L, e a linha tracejada vermelha é o limiar do branco em aproximadamente 0,3 ng/L. As barras de erro representam um desvio padrão para três medições.

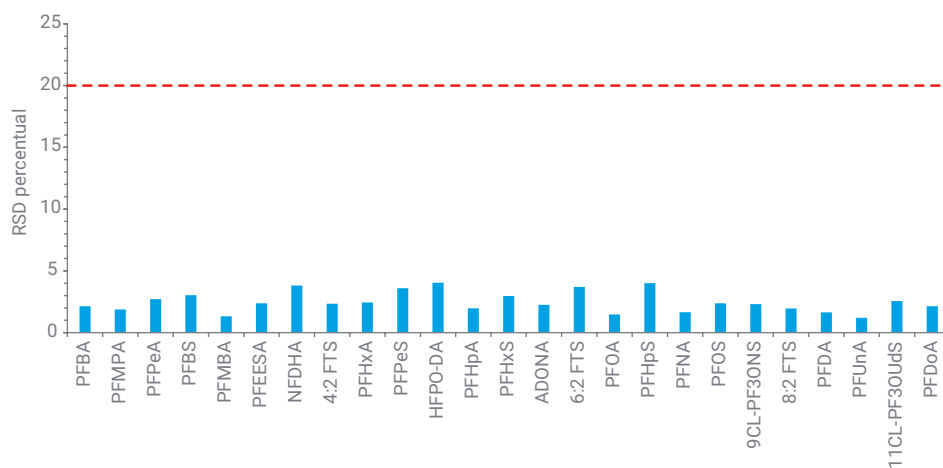


Figura 5. Demonstração da exatidão do método para 5 ng/L de PFAS em água. A linha tracejada vermelha representa o critério de aceitação do método com RSD de 20%.

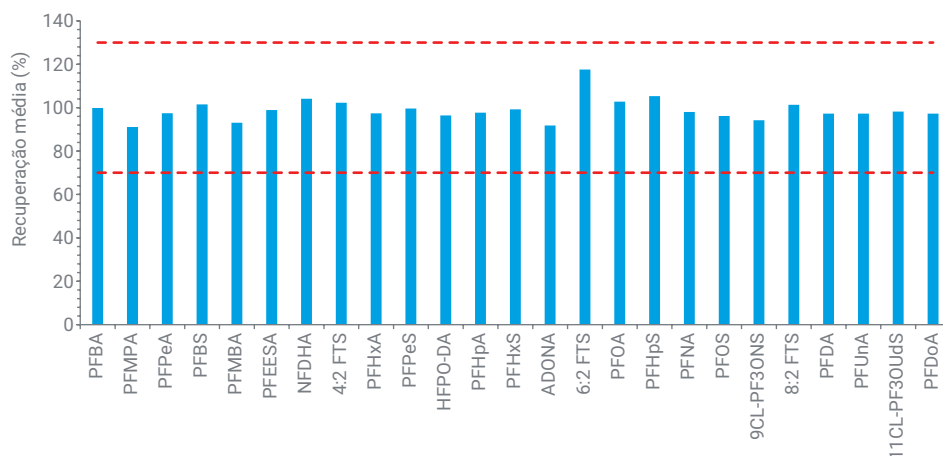


Figura 6. Demonstração da precisão do método para 5 ng/L de PFAS em água. As linhas tracejadas vermelhas representam os critérios de aceitação do método para os limites de precisão superior e inferior.

Confirmação do MRL

O próximo requisito da IDC é a verificação estatística do MRL.

O procedimento garante que o MRL seja a concentração real mais baixa, e as medições futuras deverão estar entre 50 e 150% de recuperação com 99% de confiança⁵. 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. A Figura 7 mostra o PIR superior e inferior calculado para sete replicatas de extratos preparados no MRL (1 ng/L). Todos os compostos PFAS passam os critérios de confirmação do MRL de 1 ng/L, exceto o 6:2 FTS devido à pequena quantidade de contaminação do metanol usado na extração.

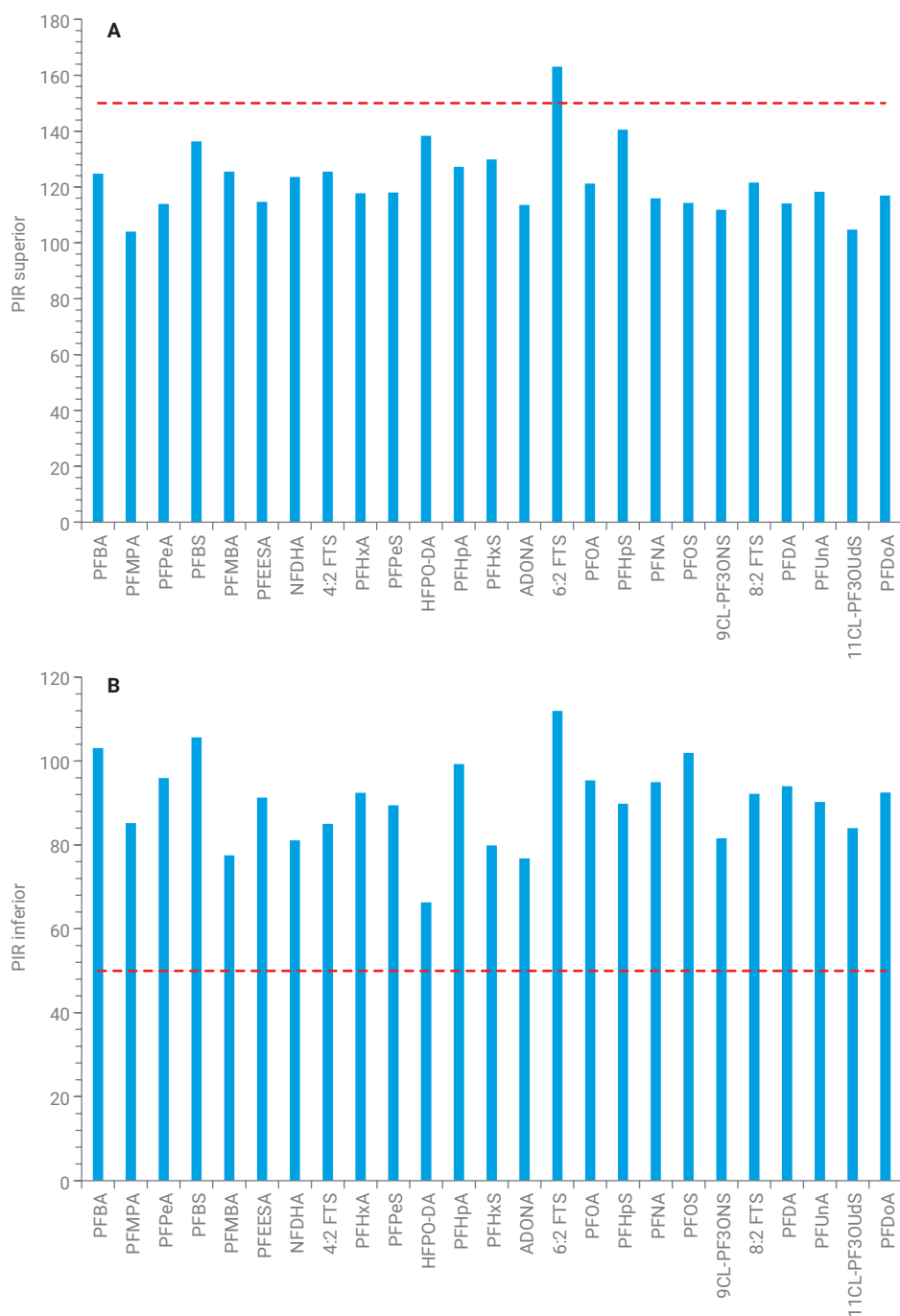


Figura 7. PIR A) superior e B) inferior calculado na concentração fortificada de 1 ng/L. As linhas tracejadas representam os limites do PIR.

Verificação da calibração

O requisito final da IDC é a verificação da calibração usando um padrão de controle de qualidade (QCS). Para o método EPA 533, a mesma fonte pode ser usada para o QCS e para os padrões de calibração primários. Os resultados da verificação da calibração na concentração de nível médio (5 ng/L) são mostrados na Figura 8. As recuperações estiveram dentro da faixa exigida de 70 a 130% para todos os compostos. Em média, a recuperação para todos os compostos foi de 96,7%.

Água potável

As amostras de água potável foram preparadas seguindo o procedimento EPA 533 em triplicata. Os resultados são mostrados na Tabela 5. Oito compostos (PFBA, PFPeA, PFBS, PFHxA, PFHpA, PFHxS, PFOA e PFNA) estavam acima do MRL. O RSD médio foi de 1,3% para os compostos acima do MRL, indicando boa exatidão para medições em replicata na matriz.

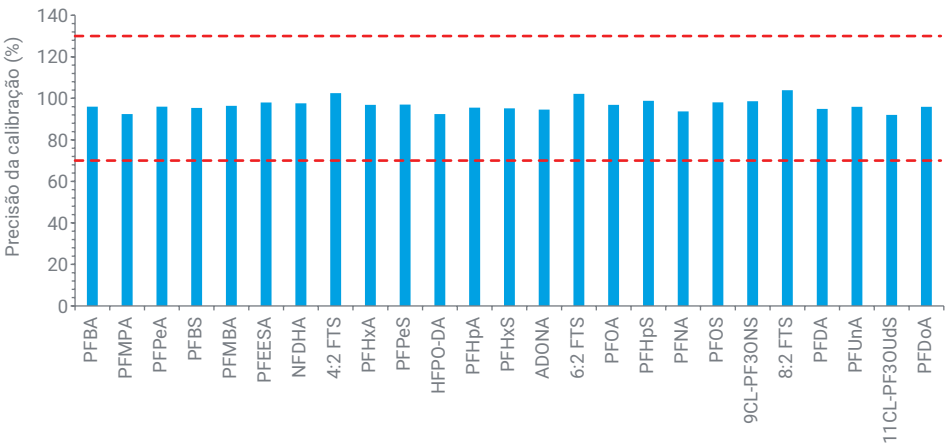


Figura 8. Verificação da calibração com um padrão de nível médio a 5 ng/L de PFAS em água. As linhas tracejadas vermelhas representam os critérios de aceitação do método para os limites dos limiares de recuperação superior e inferior.

Tabela 5. Medições de água potável em triplicata.

Composto	Concentração média (ng/L)	Desvio padrão (ng/L)	MRL (ng/L)	% de RSD
PFBA	6,50	0,14	1,00	2,19
PFMPA	<MRL	–	1,00	
PFPeA	6,37	0,07	1,00	1,13
PFBS	3,05	0,02	0,89	0,75
PFMBA	<MRL	–	1,00	
PFEESA	<MRL	–	0,89	
NFDHA	<MRL	–	1,00	
4:2 FTS	<MRL	–	0,94	
PFHxA	6,37	0,16	1,00	2,50
PFPeS	<MRL	–	0,94	
HFPO-DA	<MRL	–	1,00	
PFHpA	4,11	0,06	1,00	1,42
PFHxS	2,08	0,04	0,91	1,70
ADONA	<MRL	–	0,94	
6:2 FTS	<MRL	–	0,95	
PFOA	4,92	0,02	1,00	0,50
PFHpS	<MRL	–	0,95	
PFNA	1,99	0,00	1,00	0,18
PFOS	<MRL	–	0,93	
9CL-PF3ONS	<MRL	–	0,93	
8:2 FTS	<MRL	–	0,96	
PFDA	<MRL	–	1,00	
PFUnA	<MRL	–	1,00	
11CL-PF3OUdS	<MRL	–	0,94	
PFDaA	<MRL	–	1,00	

As LFSMs foram preparadas em três amostras de água potável a uma concentração de 2 ng/L. As concentrações medidas nas LFSMs foram subtraídas da amostra de água potável e as recuperações foram calculadas (Figura 9). 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 92,7%, indicando uma boa recuperação dos alvos de PFAS na matriz.

Recuperações absolutas de análogo de diluição isotópica

Um medidor importante do desempenho do sorvente em relação às interferências de extração são as recuperações absolutas do IDA. O IDA é adicionado às amostras em uma concentração constante antes da extração e são referenciados aos analitos PFAS nativos para compensar os efeitos da matriz (ou seja, quantificação da diluição de isótopos). Qualquer perda de IDA pode indicar perdas durante a extração. As recuperações absolutas do IDA foram plotadas na Figura 10. Esses dados incluem as sete extrações em replicata das adições de nível baixo e médio a 1 e 5 ng/L (respectivamente), as três amostras de água potável sem adição, as três com adição (2 ng/L) e uma adição de alto nível a 20 ng/L. As recuperações foram calculadas com base nas respostas médias do IDA para todos os seis padrões usados na calibração inicial. A recuperação média para os compostos foi de 96,1%, indicando que não houve interferências significativas com a recuperação do sorvente. Deve-se notar, entretanto, que os fluorotelômeros não foram mostrados. As recuperações absolutas desses compostos excederam o limiar de 200% devido ao aumento da ionização, não sendo relacionado a recuperação do sorvente⁵.



Figura 9. Recuperações médias das adições de LFSM a 2 ng/L para três replicatas da amostra. As barras de erro representam um desvio padrão. As linhas tracejadas vermelhas representam os critérios de aceitação da recuperação (50 a 150%).

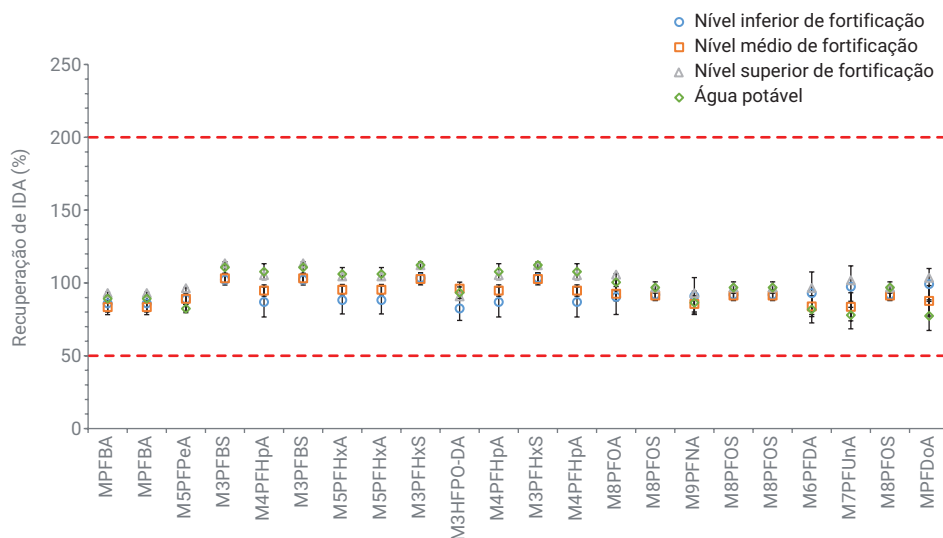


Figura 10. Recuperações absolutas dos IDAs com adições de nível baixo, adições de nível médio, adições de nível alto e amostras de água potável.

Respostas dos padrões de desempenho de isótopos

Para uma verificação final da consistência da resposta do instrumento ao longo do tempo, o método requer que as contagens da área do pico para o IPS estejam entre 50 e 150% das áreas de pico durante a calibração. A Figura 11 mostra a recuperação do IPS para todas as amostras injetadas no estudo, com uma recalibração após a 24ª injeção. As recuperações ficaram dentro da janela de 50 e 150% para todos os compostos IPS.

Conclusão

Os resultados deste estudo demonstram que todas as métricas de desempenho de qualidade especificadas no método EPA 533 podem ser alcançadas com o sorvente SampliQ WAX de 150 mg. Não foi observada interferência ou redução na recuperação relativa ou absoluta dos compostos-alvo de PFAS ou análogos ao usar uma razão menor de massa do sorvente/volume da amostra de 150 mg a 250 mL. Isso indica uma capacidade do sorvente suficiente das massas de leito de 150 mg para as amostras testadas.

Referências

1. Wells, M. J. M. Handling Large Volume Samples: Applications of SPE to Environmental Matrices. *Solid-Phase Extraction: Principles, Techniques, and Applications* **2000**, 97–119.
2. Nguyen, T. M. H. et al. Influences of Chemical Properties, Soil Properties, and Solution pH on Soil-Water Partitioning Coefficients of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs). *Environ. Sci. Technol.* **2020**, 54(24), 15883–15892.
3. Raynie, D. E.; Watson, D. W. Understanding and Improving Solid-Phase Extraction. *LCGC North America* **2014**, 32(12), 908–915.
4. Schemeth, D.; Nielsen, N. J.; Christensen, J. H. SPE-LC-MS Investigation for the Isolation and Fractionation of Acidic Oil Degradation Products. *Anal. Chim. Acta.* **2018**, 1038, 182–190.
5. 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. *United States Environmental Protection Agency* **2019**.
6. Majors, R. E. Sample Preparation Fundamentals for Chromatography. *Agilent Technologies*, número de publicação 5991-3326EN, **2013**.
7. Fontanals, N.; Borrul, F.; Marcé, R. M. Overview of Mixed-Mode Ion-Exchange Materials in the Extraction of Organic Compounds. *Anal. Chim. Acta.* **2020**, 1117, 89–107.
8. Villaverde-de-Sáa, E. et al. Solid-Phase Extraction of Perfluoroalkylated Compounds from Sea Water. *J. Sep. Sci.* **2015**, 38, 1942–1950.

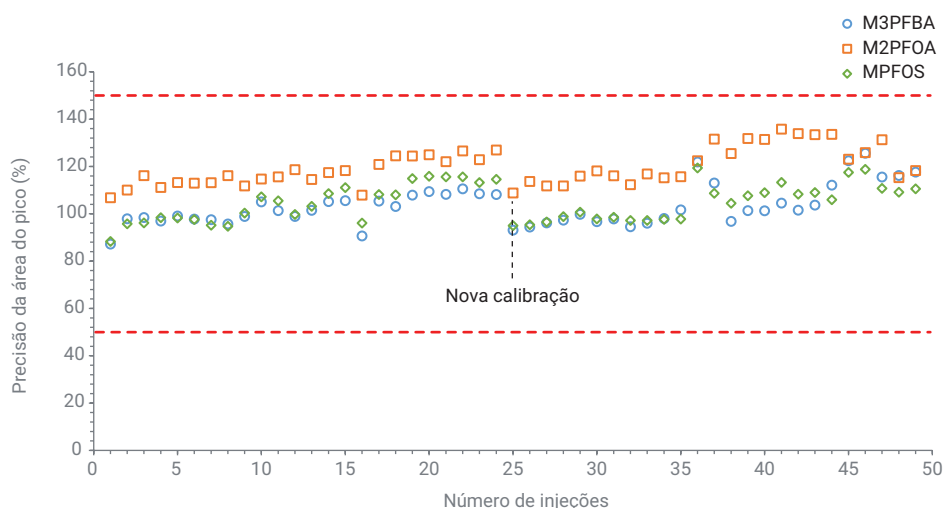


Figura 11. Porcentagem de recuperações dos compostos IPS: M3PFBA, M2PFOA e MPFOS.

9. Conductivity, Salinity & Total Dissolved Solids. *Fondriest Environmental Learning Center* **2014**.
10. Munch, D.; Branson, P. Statistical Protocol for the Determination of the Single-Laboratory Lowest Concentration Minimum Reporting Level (LVMRL) and Validation of Laboratory Performance at or Below the Minimum Reporting Level (MRL). *United States Environmental Protection Agency*, Documento EPA #815-R-05-006, **2004**.

Apêndice A

Tabela A1. Transições quantitativas de MRM do composto e tempos de retenção.

Composto	Tempo de retenção (min)	Transições de MRM (íon quant)
Compostos PFAS nativos		
PFBA	5,018	213,0 → 169,0
PFMPA	6,235	229,0 → 85,0
PFPeA	7,729	263,0 → 219,0
PFBS	8,35	299,0 → 80,0
PFMBA	8,468	279,0 → 85,0
PFEESA	9,262	315,0 → 135,0
NFDHA	9,738	295,0 → 201,0
4:2 FTS	9,916	327,0 → 307,0
PFHxA	10,119	313,0 → 269,0
PFPeS	10,479	349,0 → 80,0
HFPO-DA	10,769	285,0 → 169,0
PFHpA	12,177	363,0 → 319,0
PFHxS	12,358	399,0 → 80,0
ADONA	12,425	377,0 → 251,0
6:2 FTS	13,767	427,0 → 407,0
PFOA	13,884	413,0 → 369,0
PFHpS	13,965	449,0 → 80,0
PFNA	15,167	463,0 → 419,0
PFOS	15,174	499,0 → 80,0
9CL-PF3ONS	15,625	531,0 → 351,0
8:2 FTS	15,95	527,0 → 507,0
PFDA	15,968	513,0 → 469,0
PFUnA	17,636	563,0 → 519,0
11CL-PF3OUdS	18,155	631,0 → 451,0
PFDoA	18,591	613,0 → 569,0

Composto	Tempo de retenção (min)	Transições de MRM (íon quant)
IDA		
MPFBA	5,014	217,0 → 172,0
M3PFBS	5,016	216,0 → 172,0
M5PFPeA	7,728	268,0 → 223,0
M2-4:2 FTS	9,915	329,0 → 309,0
M5PFHxA	10,117	318,0 → 273,0
M3HFPO-DA	10,768	287,0 → 169,0
M4PFHpA	12,177	367,0 → 322,0
M3PFHxS	12,357	402,0 → 80,0
M2-6:2 FTS	13,774	429,0 → 409,0
M8PFOA	13,883	421,0 → 376,0
M9PFNA	15,166	472,0 → 427,0
M8PFOS	15,173	507,0 → 80,0
M2-8:2 FTS	15,95	529,0 → 509,0
M6PFDA	15,968	519,0 → 474,0
M7PFUnA	17,635	570,0 → 525,0
MPFD _o A	18,59	615,0 → 570,0
IPS		
M3PFBA	8,348	302,0 → 80,0
M2PFOA	13,884	415,0 → 370,0
MPFOS	15,173	503,0 → 80,0

Tabela A2. Precisão da calibração dos alvos usando regressão linear de mínimos quadrados com ponderação de 1/x.

Composto	Precisão percentual					
	Concentração da fortificação (ng/L)					
	0,6	1	2	5	10	20
PFBA	109,4	110,6	107,1	101,5	105	95,6
PFMPA	105,1	103,5	106,1	102	104,9	96,1
PFPeA	108	105	105,7	101,6	104,4	96,4
PFBS	104	103	104,2	105,8	104,9	95,4
PFMBA	109,4	106	106,6	104	105,4	95,1
PFEESA	99,9	101,7	105,1	105,5	101,7	97,1
NFDHA	97,5	105,5	104,8	104,4	105,5	95,5
4:2 FTS	105,2	105,7	116,3	109,1	105	93,2
PFHxA	106	103,5	106,5	103,6	104,7	95,8
PFPeS	105,6	103,4	105,4	104,1	103,8	96,2
HFPO-DA	93,2	100,8	109,7	105,3	97,4	99,2
PFHpA	102,3	107,3	104,7	102,2	105,6	95,7
PFHxS	121,7	103,2	108,9	105,2	104,4	94,8
ADONA	105,4	104,4	104,4	102,1	105,3	96
6:2 FTS	125,2	107,3	112,1	107,9	106,9	92,2
PFOA	106,3	105,6	106,2	101,7	104,7	96,1
PFHpS	110,3	109,7	109,1	100,2	105,8	95,3
PFNA	101,3	106,8	105,5	101,5	105,5	95,9
PFOS	110,7	105,7	106,4	102,1	105	95,7
9CL-PF3ONS	100,3	103,5	102,7	99,5	106,7	96,3
8:2 FTS	105,2	114	108,6	110,8	106,9	92,1
PFDA	109,1	105,1	105	104,8	103,9	95,9
PFUnA	103,7	106,8	106	101,7	104,5	96,3
11CL-PF3OUdS	101,1	103,2	100,8	99,2	104,7	97,6
PFDoA	104,9	102,7	105,4	102,1	105,4	96

www.agilent.com/chem

DE44326.3337152778

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2021
 Impresso nos EUA, 29 de junho de 2021
 5994-3616PTBR