

TD-GC/MS/MS-Analyse von flüchtigen und halbflüchtigen PFAS unter Verwendung von Agilent UltiMetal Thermodesorptionsröhrchen

Erweiterung der Methodik in ASTM D8591-24

Autoren

Samuel P. Haddad,
Alan M. Medina-Gonzalez,
Allen K. Vickers, und
Eric L. Park
Agilent Technologies, Inc.

Zusammenfassung

Flüchtige und halbflüchtige neutrale per- und polyfluorierte Alkylverbindungen werden zunehmend als wichtige Klasse von Verunreinigungen in der Luft angesehen und stellen insbesondere in Innenräumen einen bedeutenden Expositionsweg für den Menschen dar. Die exakte Messung dieser Verbindungen erfordert Probenahme- und Analyseverfahren, welche die Flüchtigkeit, Persistenz und Anfälligkeit der Verbindungen gegenüber Hintergrundkontaminationen im Labor berücksichtigen. In dieser Studie wurde die Testmethode in ASTM D8591-24 unter Verwendung von Agilent UltiMetal PFAS-Thermodesorptionsröhrchen untersucht, die auf einem Markes TD100-xr Thermodesorptionssystem, einem Agilent 8890 Gaschromatographie-System und einem Agilent 7000E Triple-Quadrupol-MS analysiert wurden. Neben den vier in ASTM D8591-24 spezifizierten Fluortelomeralkoholen wurde die Methode auf fluorierte Acrylate, Perfluoralkylsulfonamide und -sulfonamidethanole ausgeweitet. Die chromatographische Trennung erfolgte mithilfe einer Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert (UI) Säule. Durch verbindungs-spezifische Multiple-Reaction-Monitoring-Übergänge konnten teilweise koeluerierende Analyten selektiv quantifiziert werden. Die Reproduzierbarkeit von Tag zu Tag und innerhalb eines Tages ergab bei Fluortelomeralkoholen mit einer Probenmenge von 5 ng pro Agilent UltiMetal PFAS-Thermodesorptionsröhrchen relative Standardabweichungen von unter 6 %. Die Fünf-Punkte-Kalibrierungskurve erfüllte die ASTM-Leistungskriterien für alle Zielanalyten. Die Präzision der Zielanalyten bei einer Probenmenge von 250 pg pro Röhrchen lag zwischen 3 % und 11 %. Die instrumentellen Nachweisgrenzen der Zielanalyten lagen zwischen 13 und 39 pg, was deren Eignung für die Spurenanalyse belegt. Diese Ergebnisse zeigen, dass das Agilent UltiMetal PFAS-Thermodesorptionsröhrchen in Verbindung mit der TD-GC/MS/MS einen robusten und erweiterbaren Ansatz zur Quantifizierung von flüchtigen und halbflüchtigen PFAS in der Luft bietet.

Einführung

In Innenräumen eingesetzte Materialien und Konsumgüter können eine Vielzahl flüchtiger und halbflüchtiger Substanzen wie per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS) abgeben. Neutrale PFAS sind eine Untergruppe der PFAS, die sich durch ihren vergleichsweise hohen Dampfdruck sowie die Eigenschaft auszeichnen, überwiegend in der Gasphase vorzukommen.¹⁻³ Dazu gehören Fluortelomeralkohole (FTOH), Perfluoralkylsulfonamide (FOSA), -sulfonamidethanole (FOSE) und fluorierte Acrylate (ACR).^{1,3,4} Diese neutralen PFAS dissoziieren für gewöhnlich nicht in wässrigen Umweltmedien und weisen daher eine höhere Flüchtigkeit sowie eine längere Verweilzeit in der Atmosphäre von teilweise bis zu ca. 80 Tagen auf.¹

Der zunehmende wissenschaftliche und regulatorische Fokus auf flüchtige PFAS ist darauf zurückzuführen, dass immer mehr Belege auf die bedeutende und bislang unterschätzte Rolle der Raumluft als Expositionsweg für den Menschen hindeuten.^{1,3,4-6} Da Menschen mehr als 90 % ihrer Zeit in Innenräumen verbringen, wird die Inhalation inzwischen als wichtiger Expositionsweg für PFAS-Vorläufer angesehen.^{4,7} Studien zeigen, dass sich in Innenräumen, in denen für gewöhnlich nur ein begrenzter Luftaustausch stattfindet, flüchtige PFAS in Konzentrationen ansammeln können, die denen im Freien entsprechen oder diese sogar übersteigen.^{1,8} Kontrollierte Studien zur Raumluft zeigen, dass FTOHs die vorherrschenden PFAS in Wohn-, Schul- und Geschäftsgebäuden darstellen, was ihren großflächigen Einsatz in Konsumgütern widerspiegelt.^{1,3,4}

Es gibt zahlreiche, häufig diffuse Quellen für flüchtige PFAS in Innenräumen, da sie zum Teil in Alltagsgegenständen enthalten sind. So werden FTOHs, FOSAs und FOSEs in Textilien, Teppichen, Polstermöbeln, Papier und Verpackungen, Kosmetika, Beschichtungen von Kochgeschirr, Farben und Oberflächenbehandlungen eingesetzt.^{1,9-11} Diese Gegenstände geben PFAS langsam im Laufe der Zeit durch Verflüchtigung, Abrieb und chemische Reaktionen in Innenräumen ab. Studien zur Raumluft zeigen, dass neutrale PFAS in der Regel 60 % bis 78 % der gesamten PFAS in Innenräumen ausmachen, wobei 6:2-, 8:2- und 10:2-FTOHs am häufigsten vorkommen.^{1,3,4,12}

Die Messtechnik hat sich zwar weiterentwickelt, jedoch stiegen auch die Bedenken hinsichtlich der Exposition gegenüber flüchtigen PFAS. In ASTM D8560-24 wurde ein umfassendes Framework für die Probenahme und Analyse von PFAS in Innenräumen festgelegt. D8560-24 betont die stark schwankenden Dampfdruckwerte von PFAS und die Notwendigkeit, Probenahmematerialien wie Polyurethanschaum, Aktivkohle oder Polyethylenfolien an die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Zielsubstanzen anzupassen. Dies verdeutlicht, dass kein einzelnes Probenahmeverfahren alle PFAS-Klassen abdecken kann, weshalb gasphasenspezifische Probenvorbereitungsmethoden für die Charakterisierung flüchtiger PFAS unerlässlich sind.³ Darüber hinaus bietet ASTM D8591-24 eine validierte GC/MS/MS-Methode samt Thermodesorption zur Quantifizierung von FTOHs in der Luft von Prüfkammern, die sich durch eine hohe Empfindlichkeit, massenselektive Übergänge und klar definierte Kalibrierungsverfahren auszeichnet.⁵ Zusammen spiegeln diese Standards die verbesserten Analysemöglichkeiten sowie den Bedarf an konsistenten, PFAS-spezifischen Luftüberwachungsprotokollen wider.

In einer früheren Studie wurde der in ASTM D8591-24 beschriebene Arbeitsablauf festgelegt und validiert. Hierfür wurde ein Markes TD100-xr Thermodesorptionssystem an ein Agilent 8890 Gaschromatographie-System und ein Agilent 7000E Triple-Quadrupole-MS angeschlossen.¹³ Auf dieser Grundlage bewertet die vorliegende Application Note die Leistungsfähigkeit der neu eingeführten Agilent UltiMetal Thermodesortionsröhrchen (TD-Röhrchen) und erweitert den Umfang der Zielanalyten im Rahmen des Frameworks D8591-24. Neben den vier ursprünglich in D8591-24 spezifizierten FTOH-Verbindungen wurde die Methode auf fluorierte Acrylate sowie FOSA- und FOSE-Verbindungen ausgeweitet. Diese Analyten wurden auf der Grundlage der in ASTM D8560-24 angegebenen Konzentrationen sowie der Erkenntnisse aus der aktuellen Literatur ausgewählt.^{1,3,4,14} Außerdem belegt diese Arbeit die niedrigen Nachweisgrenzen der erweiterten Analytliste, was die Eignung von TD-GC/MS/MS sowohl für Spurenanalysen als auch für routinemäßige Überwachungsanwendungen hervorhebt.

Experimentelles

Chemikalien und Reagenzien

Die Zielanalyten sind in Tabelle 1 aufgeführt. 4:2-FTOH, 6:2-FTOH, 8:2-FTOH und 10:2-FTOH wurden von AccuStandard (New Haven, Connecticut) als Mischung in einer Konzentration von je 500 µg/ml bezogen. Bei MFOET handelt es sich um eine isotope markierte Version von 8:2-FTOH [M+4], die in ASTM D8591-24 als Wiederfindungsprüfstandard (Recovery Check Standard, RCS) spezifiziert ist. Bei MFDET handelt es sich um eine isotope markierte Version von 10:2-FTOH [M+4], die in ASTM D8591-24 als interner Standard (ISTD) spezifiziert ist. MFOET, MFDET, 8:2-ACR, 10:2-ACR, MeFOSA, EtFOSA, MeFOSE und EtFOSE wurden von Wellington Laboratories Inc. (Guelph, Ontario) als Einzelstandards in einer Konzentration von 50 µg/ml bezogen. Methanol wurde von Agilent Technologies bezogen (Bestellnummer 5191-5111). Zur Erstellung der Kalibrierungskurven wurden zwei Lösungen hergestellt. Der ISTD (MFDET) wurde einer Stammlösung von 5 µg/ml hinzugefügt und anschließend auf 1 µg/ml bzw. 1000 pg/µl verdünnt. Alle Zielanalyten und der RCS (MFOET) wurden einer Stammlösung von 5 µg/ml hinzugefügt und anschließend verdünnt, um einzelne Lösungen mit 2500, 1500, 1000, 500, 250, 100, 50, 25 und 10 pg/µl herzustellen.

Tabelle 1. Verbindungsname, Abkürzung und CAS-Nummer für alle Zielanalyten

Verbindung	Abkürzung	CAS
1H,1H,2H,2H-Perfluor-1-hexanol	4:2-FTOH	2043-47-2
1H,1H,2H,2H-Perfluor-1-octanol	6:2-FTOH	647-42-7
1H,1H,2H,2H-Perfluor-1-decanol	8:2-FTOH	678-39-7
1H,1H,2H,2H-Perfluor-1-dodecanol	10:2-FTOH	865-86-1
2-Perfluorooctyl(1,1-2H ₂ ,1,2-13C ₂)ethanol	MFOET	872398-73-7
2-Perfluorodecyl(1,1-2H ₂ ,1,2-13C ₂)ethanol	MFDET	872398-74-8
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecylacrylat	8:2-ACR	27905-45-9
1H,1H,2H,2H-Perfluordodecylacrylat	10:2-ACR	17741-60-5
N-Methylperfluor-1-octansulfonamid	MeFOSA	31506-32-8
N-Ethylperfluor-1-octansulfonamid	EtFOSA	4151-50-2
2-(N-Methylperfluor-1-octansulfonamido)ethanol	MeFOSE	24448-09-7
2-(N-Ethylperfluor-1-octansulfonamido)ethanol	EtFOSE	1691-99-2

Geräte

Die Analyse erfolgte auf einem Markes TD100-xr Thermo-desorptionssystem mit einem Agilent 8890 GC-System und einem 7000E GC/TQ. Die Methodenparameter für die Geräte sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Agilent Ultimate Plus deaktivierte Fused-Silica-Kapillare (0,25 mm; Bestellnummer CP802510) wurde im Markes TD100-xr als Übertragungsleitung verwendet, um den Agilent Inert Flow Path zu ergänzen. Für diese Methode wurde die Einlass-Septumspülung deaktiviert.

Darüber hinaus wird die 6-mm-Extraktionslinse (Bestellnummer G3870-20448) für die TD-Analyse empfohlen. Die Trennung erfolgte auf einer Agilent J&W DB-WAX UI-Säule (30 m × 0,25 mm, 0,25 µm, Bestellnummer 122-7032UI).

Tabelle 2. TD-, GC- und MS-Bedingungen für die PFAS-Analyse

Markes TD100-xr	
Flussweg	200 °C
Sorbensröhrchen	Agilent UltiMetal PFAS-TD-Röhrchen (Bestellnr. 5190-1137)
Trockenspülung	1,0 Min. bei 50 ml/Min.
Thermodesorption	300 °C für 10 Min. bei 50 ml/Min.
Fokussierende Falle	UNITY-xr PFAS Focusing Trap (Bestellnr. MKI-U-T24PFAS-2S)
Fallenspülung	1,0 Min. bei 50 ml/Min.
Niedrigste Falltemperatur	25 °C
Fallendesorption	300 °C für 4 Min.
Heizgeschwindigkeit	MAX
Auslass-Splitfluss	6 ml/Min. (6:1)
Agilent 8890 GC	
Trärgas	Helium
Einlass	Split/Splitless für TD
Modus	Direktinjektion
Einlasstemperatur	280 °C
Septumspülungsfluss	Aus
Ofen	Anfangswert: 35 °C (2 Min. halten) Anstieg 1: 15 °C/Min. bis 215 °C Anstieg 2: 60 °C/Min. bis 250 °C (0,167 Min. halten)
Säule	Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert, 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm
Steuerungsmodus	Konstanter Fluss, 1,2 ml/min
Agilent 7000E GC/TQ	
Quelle	Agilent InertPlus Ionenquelle mit Extraktor
Linsendurchmesser	6 mm
Temperatur der Übertragungsleitung	260 °C
Quellentemperatur	280 °C
Quadrupoltemperatur	150 °C
Modus	Dynamisches MRM
Solvent Delay	5 min
Gain	1
Kollisionsgas	Stickstoff, 1,5 ml/min
Quenchgas	Helium, 2,5 ml/Min.
Automatisch subtrahierte Basislinie	Ja
Erweiterte SIM/MRM-Schwellenwerte	Ja
Tune	atunes.eiex.jtune

Die Multiple-Reaction-Monitoring-Übergänge (MRM-Übergänge) wurden mit der Agilent MassHunter Optimizer Software in MassHunter 10.2 erfasst. Die MRM-Quantifizier- und -Qualifizierungen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Für jeden Zielanalyten wurden mindestens zwei Qualifizierungen verwendet. Als Quantifizierung wurde für jeden Zielanalyten das am häufigsten vorkommende Ion ausgewählt, sofern in Tabelle 1 in ASTM D8591-24 keine anderen Übergänge angegeben waren.⁵

Quellen und Minderung der PFAS-Kontamination

PFAS verursachen in Laborumgebungen tiefgreifende und oft schwer kontrollierbare Störungen, da sie in gebräuchlichen Labormaterialien, Verbrauchsmaterialien und sogar Geräten allgegenwärtig sind.^{5,13} Die Zielanalyten stammen aus unterschiedlichen Quellen, darunter Gerätekomponenten, Sorbentien, Schläuche, Glasteile, Lösemittel, Pipettenspitzen, Laborkittel und persönliche Schutzausrüstung. Dadurch wird die Isolierung der tatsächlichen Probensignale, insbesondere bei Methoden wie in ASTM D8591-24, zu einer erheblichen analytischen Herausforderung. In Studien und Leitlinien wird betont, dass Prüfwerkzeuge und Testgeräte durch Nachweis in strengen Blindwertanalysen keine messbare Menge an Zielanalyten beitragen dürfen. Dies wird erreicht, indem die Materialien mit Methanol gespült und diese Spülflüssigkeiten unter denselben Thermodesorptionsbedingungen wie die Proben analysiert werden. Alternativ können Prozessblindproben in jeden Batch aufgenommen werden.^{5,15-17} PFAS-Spuren im Hintergrund können zu einer systematischen Abweichung der Quantifizierung oder falsch positiven Ergebnissen führen. Labore nutzen häufig strenge Standardarbeitsanweisungen (Standard Operating Procedures, SOPs) und spezielle oder isolierte Verbrauchsmaterialien mit spezifischen

Reinigungsprotokollen, um das Kontaminationsrisiko zu senken. Trotz dieser Kontrollen stellen PFAS-Störungen aufgrund ihrer Persistenz, Flüchtigkeit und Neigung, während eines Routineablaufs aus polymeren und fluorierten Materialien auszulaugen, weiterhin eine bedeutsame Quelle für analytische Unsicherheiten dar.

In dieser Application Note wurde Methanol für die Reinigung, die Probenverdünnung, das Spülen der Spritzen und die Reinigung der Probenflaschen verwendet, um Hintergrundkontaminationen zu verringern. Eine Analyse der Methanol-Spülproben bestätigte, dass die Spritzen und Probenflaschen zu keiner messbaren Kontamination führten. Um mögliche Störungen weiter zu minimieren, wurden zur Aufbewahrung der Kalibrierungsproben Agilent 2-ml-Polypropylen-Probenflaschen (Bestellnummer 5191-8121), 250-µl-Polypropylen-Einsätze (Bestellnummer 5190-4073) und Polypropylen-Schraubverschlüsse (Bestellnummer 5191-8151) verwendet, die alle für PFAS-Analysen optimiert sind. In früheren Studien wurde gezeigt, dass sowohl die Markes als auch die Agilent Systeme für FTOH-Messungen geeignet sind und keine nachweisbaren Hintergrundkonzentrationen der FTOH-Zielanalyten aufweisen.¹³ In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen wurden in der vorliegenden Studie vor jeder Probenanalyse Geräteblindproben untersucht, die durch die Analyse eines Blindprobenröhrchens ohne Sorbensmaterial hergestellt wurden. Mithilfe dieser Blindproben konnte bestätigt werden, dass weder die Markes noch die Agilent Geräte messbare Mengen der Zielanalyten beitrugen. Ferner passiviert die UltiMetal Beschichtung der Thermodesorptionsröhrchen aktive Stellen, die andernfalls mit den Zielanalyten interagieren oder diese zurückhalten könnten. Auf diese Weise werden mögliche Unsicherheitsquellen reduziert.

Tabelle 3. MRM-Übergänge der Zielanalyten

Zielanalyt	Retentionszeit (min)	Übergang des Quantifizierens	Kollisionsenergie	Übergang von Qualifizierung 1	Kollisionsenergie	Übergang von Qualifizierung 2	Kollisionsenergie	Übergang von Qualifizierung 3	Kollisionsenergie	Übergang von Qualifizierung 4	Kollisionsenergie
4:2-FTOH	6,581	95,0 → 69,0	15	196,0 → 127,0	5	244,0 → 127,0	10	131,0 → 69,0	25	127,0 → 77,0	15
6:2-FTOH	7,208	95,0 → 69,0	15	127,0 → 77,0	15	131,0 → 69,0	25	344,0 → 127,0	10		
8:2-ACR	7,542	99,0 → 57,0	10	119,0 → 69,0	10	131,0 → 69,0	25	518,0 → 99,0	15	169,0 → 69,0	10
MFOET (RCS)	7,909	129,0 → 79,0	15	96,0 → 69,0	15	181,0 → 131,0	10	415,0 → 96,0	15	448,0 → 129,0	5
8:2-FTOH	7,925	95,0 → 69,0	15	131,0 → 69,0	25	127,0 → 77,0	15	181,0 → 131,0	10	444,0 → 127,0	10
10:2-ACR	8,43	99,0 → 57,0	10	131,0 → 69,0	25	119,0 → 69,0	10	169,0 → 119,0	10	181,0 → 131,0	10
MFDET (ISTD)	8,699	129,0 → 79,0	15	181,0 → 131,0	10	96,0 → 69,0	15	515,0 → 96,0	20	548,0 → 129,0	5
10:2-FTOH	8,713	127,0 → 77,0	15	95,0 → 69,0	15	131,0 → 69,0	25	544,0 → 127,0	10		
EtFOSA	11,763	108,0 → 80,0	5	131,0 → 69,0	25	448,0 → 69,0	35				
MeFOSA	12,151	94,0 → 30,0	15	131,0 → 69,0	25	181,0 → 69,0	10	448,0 → 69,0	25		
MeFOSE	13,202	526,0 → 69,0	45	169,0 → 69,0	10	131,0 → 69,0	25	462,0 → 93,0	25		
EtFOSE	13,259	540,0 → 69,0	45	169,0 → 69,0	10	131,0 → 69,0	25	448,0 → 69,0	45	149,0 → 93,0	15

Vorbereitung der Kalibrierungs- und Testproben

Alle Kalibrierungspunkte und -proben wurden hergestellt, indem die Testlösungen und die ISTD-Lösung mithilfe eines Markes CSLR Solution Loading Rig (Bestellnummer MKICCSLR) in ein Agilent UltiMetal PFAS-TD-Röhrchen (Bestellnummer 5190-1137) geladen wurden. Die TD-Röhrchen wurden auf einem Markes TC-20 Multi-Röhrchen-Konditionierer und einer Trockenspül-Einheit (Bestellnummer G8133A), die mit einem großen Universalfilter (RMSN-2) ausgestattet waren, gemäß den Konditionierungsanweisungen für das Röhrchen vorkonditioniert. Alle CSLR Solution Loading Rigs waren vor der Beladungsvorrichtung ebenfalls mit einem Inline-Universalfilter (RMSN-2) ausgestattet, um die Verwendung von hochreinem Stickstoff sicherzustellen. Die Probenröhrchen wurden analysiert, bevor die jeweilige Lösung auf das TD-GC/MS/MS-System geladen wurde, um deren Reinheit sicherzustellen. Nach der Analyse der Kalibrierungspunkte oder -proben wurden die Röhrchen erneut auf dem TC-20 konditioniert, um deren Reinheit sicherzustellen.

Beim Beladen eines Kalibrierungspunkts oder einer -probe wurde das Röhrchen mit einem Stickstofffluss von 100 ml/min in den CSLR gestellt. Anschließend wurde eine manuelle gasdichte Spritze zur Beladung mit 1 µl Testlösung verwendet, gefolgt von 1 µl ISTD-Lösung. Für die Testlösung und die ISTD-Lösung wurden unterschiedliche Spritzen verwendet. Die Spritzen wurden mithilfe des zuvor analysierten Methanols gereinigt. Dabei wurden keine Zielanalyten zwischen den jeweiligen Verwendungen nachgewiesen. Nach Abschluss der Injektionen wurden die Röhrchen 3 Minuten lang auf dem CSLR gespült, um den Großteil des Methanols zu entfernen. Um geringe Mengen des verbleibenden Methanols im Röhrchen zu berücksichtigen, wurde ein Solvent Delay auf dem Massenspektrometer verwendet. Nach Abschluss des dreiminütigen Spülvorgangs wurden die Röhrchen mit DiffLok Press-Fit-Kappen (Bestellnummer MKI-MTD-1169) verschlossen und zur sofortigen Verwendung in den Probenteller gestellt. Nach der Beladung mit dem Probensatz wurden die Septen der einzelnen CSLR ausgetauscht. Die Teile, mit denen das Septum gehalten wird, wurden mit Methanol gereinigt, in dem laut Analyse keine Zielanalyten nachgewiesen wurden.

Es ist zu beachten, dass Markes International für die PFAS-Analyse eine Spülzeit von 60 Minuten empfiehlt.

In der vorliegenden Studie wurden keine Probleme bei der Verwendung einer Spülzeit von 3 Minuten festgestellt. Alle Ergebnisse wurden unter Einsatz einer Spülzeit von 3 Minuten erzielt. Es wird jedoch empfohlen, dass alle Analytiker die Spülzeit entsprechend den Anforderungen der jeweiligen Methode bewerten. Dies gilt insbesondere, wenn die aktuelle Methode auf perfluorierte Carbonsäuren ausgeweitet wird. Da diese teilweise mit Methanol eluieren, muss die volle Spülzeit von 60 Minuten eingehalten werden.^{18,19} Zudem kann eine übermäßige Ansammlung von Methanol auf der Kühlfalle des TD100-xr diese beschädigen.

Ergebnisse und Diskussion

Chromatographie

Es wurden Säulen mit unterschiedlichen Phasentypen untersucht, um eine Konfiguration zu ermitteln, die eine angemessene Trennung der Zielanalyten ermöglicht. ASTM D8591-24 spezifiziert die Verwendung einer mit Nitroterephthalsäure modifizierten Polyethylenglykol (PEG)-Säule oder einer gleichwertigen Phase.⁵ Agilent J&W DBFFAP (Bestellnummer 122-3232) stellt das gleichwertige Produkt von Agilent für diese spezifische Säulenchemie dar. Die Leistungsfähigkeit dieser Säule wurde mit der Agilent J&W DBWAX Ultra Inert (UI) Säule (Bestellnummer 122-7032UI) verglichen. DB-WAX UI nutzt eine neuartige Technologie, die dieser PEG-Säule eine verbesserte Inertheit über einen breiteren Bereich von Analytfunktionalitäten verleiht und die Phase bei Hochtemperaturanalysen stabilisiert, wodurch die Lebensdauer der Säule verlängert wird. Auch wenn die chromatographische Trennung insgesamt ähnlich war, führte die DB-WAX UI Säule zu verbesserten Peakformen und geringerem Tailing.

Die Basislinientrennung aller Zielanalyten wurde auf der DB-WAX UI Säule beobachtet. Eine Ausnahme bildeten MFOET und MFDET, welche jeweils mit 8:2-FTOH und 10:2-FTOH koeluierten, sowie MeFOSE und EtFOSE, die ebenfalls koeluierten (Abbildung 1). Die Verwendung eindeutiger MRM-Übergänge ermöglichte jedoch die spezifische Identifizierung der koeluiierenden Zielanalyten (Abbildung 2). Es konnte gezeigt werden, dass das Tailing in dieser Analyse direkt durch die Temperatur der MS-Quelle beeinflusst wurde. Das Verfahren wurde anfänglich mit einer Quellentemperatur von 250 °C durchgeführt, wodurch sich ein hohes Tailing der FOSA- und FOSE-Zielanalyten ergab. Eine Erhöhung der Quellentemperatur auf 280 °C führte zu einer deutlichen Verbesserung der Peakformen.

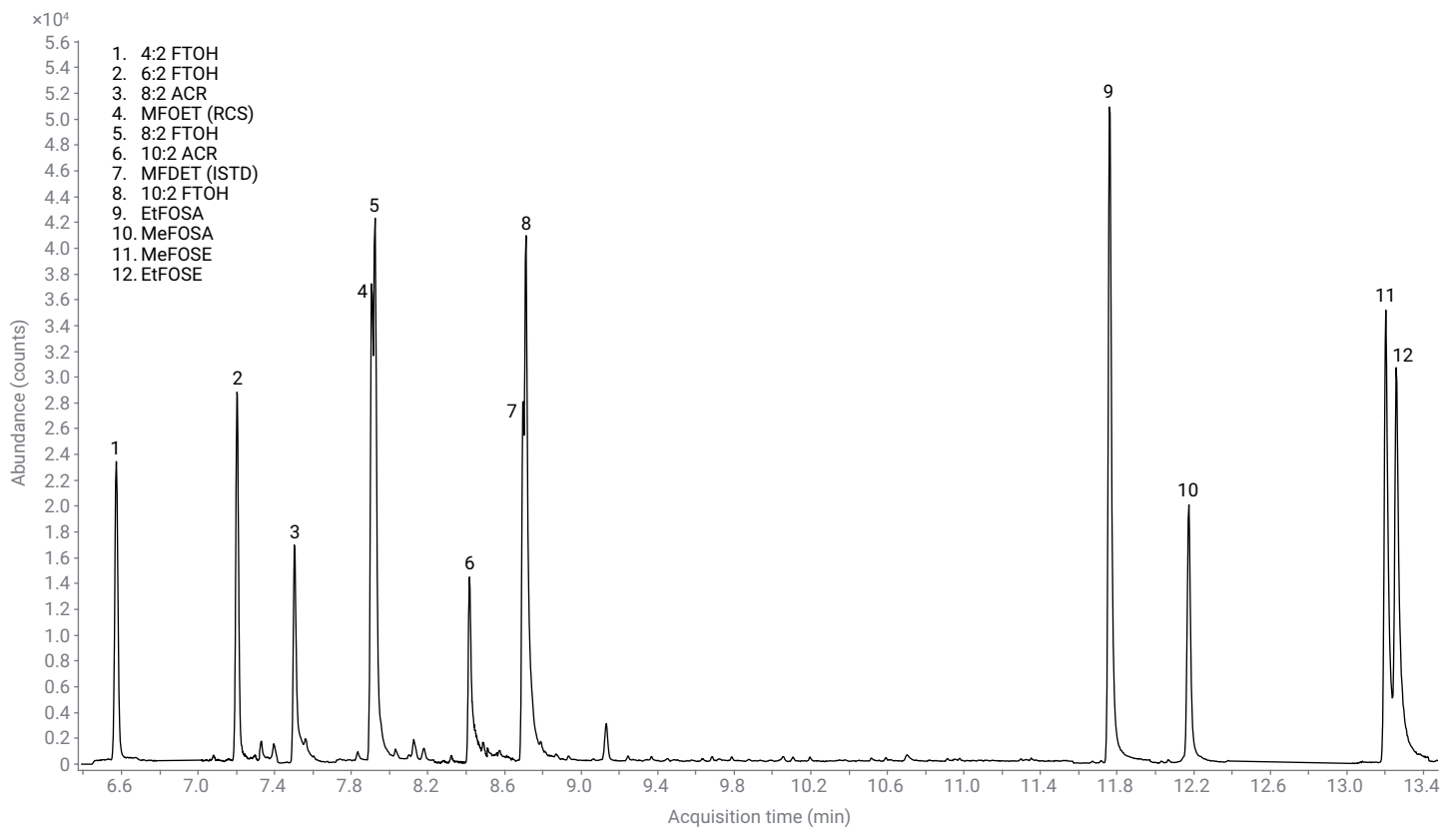


Abbildung 1. Totalionen-Chromatogramm bei 1000 pg pro Röhrchen für die Zielanalyten

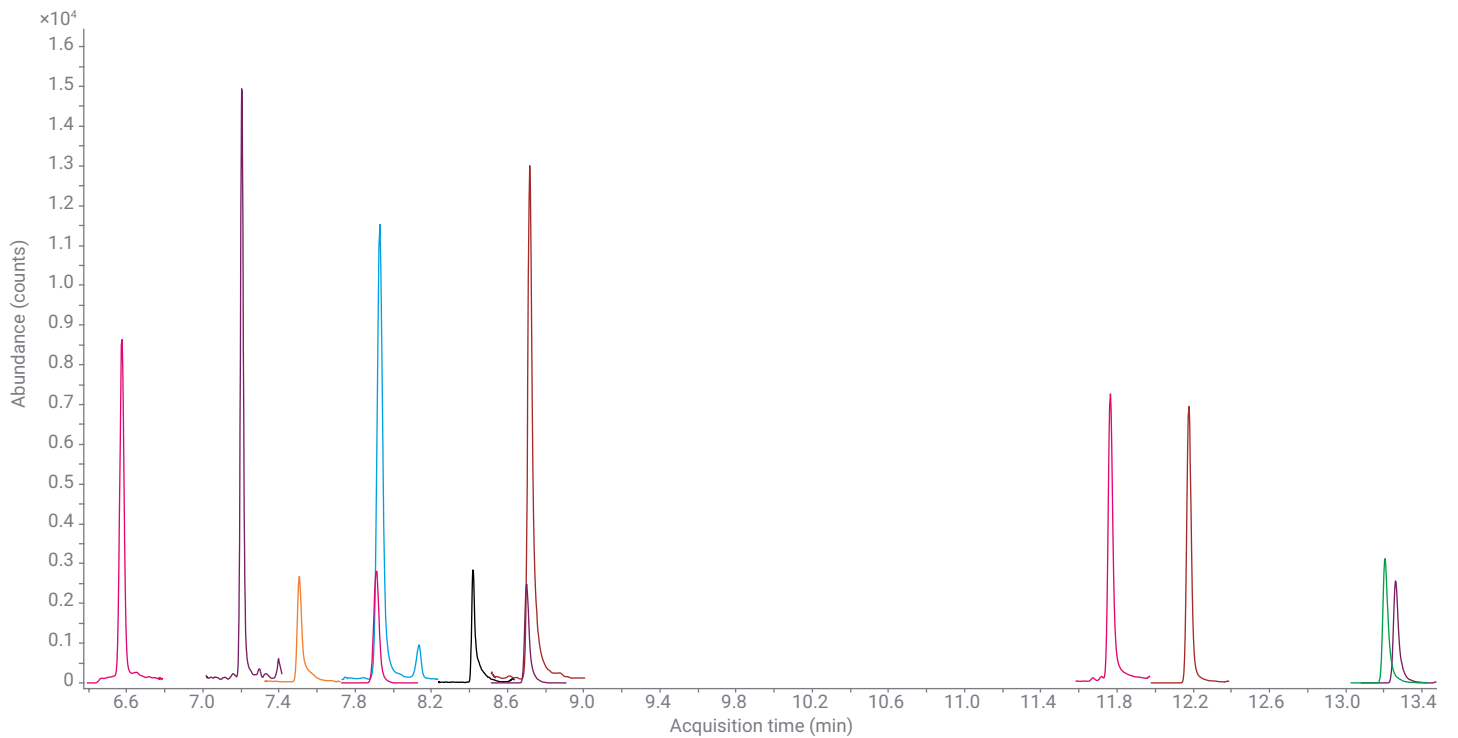


Abbildung 2. MRM-Übergänge des Quantifizierions bei 1000 pg pro Röhrchen für die Zielanalyten

Reproduzierbarkeit von Tag zu Tag und innerhalb eines Tages

Unter Verwendung der UltiMetal PFAS-TD-Röhrchen wurde eine vorläufige Bewertung der Reproduzierbarkeit von Tag zu Tag und innerhalb eines Tages durchgeführt. Dabei lag der Schwerpunkt auf den in ASTM D8591-24 aufgeführten FTOHs. Sieben Röhrchen wurden an vier unterschiedlichen Tagen mit jeweils 1 µl einer 5 ng/µl Standardlösung angereichert. Die Wiederholungsanalysen wurden anhand des Ansprechverhaltens der rohen Peakfläche anstelle der Normalisierung auf einen internen Standard ausgewertet, um die Reproduzierbarkeit sowohl der Zielanalyten als auch des internen Standards selbst direkt zu charakterisieren. An den Tagen 1 bis 3 wurden die Röhrchen angereichert und direkt im Anschluss analysiert. An Tag 4 wurden die Röhrchen angereichert, mit DiffLok Press-Fit-Kappen verschlossen und vor der Analyse 72 Stunden lang auf der Laborbank inkubiert. Bei allen FTOHs wurde eine hervorragende Reproduzierbarkeit von Tag zu Tag und innerhalb eines Tages beobachtet, wobei alle relativen Standardabweichungen (%RSD) < 6 % betrugen (Tabelle 4).

Tabelle 4. %RSD von Tag zu Tag und innerhalb eines Tages (n = 7) der in D8591 aufgeführten Zielanalyten bei 5 ng pro Röhrchen

Zielanalyt	%RSD innerhalb eines Tages				%RSD von Tag zu Tag
	Tag 1	Tag 2	Tag 3	Tag 4	
4:2-FTOH	2,25	3,58	4,84	3,09	3,74
6:2-FTOH	3,36	4,11	4,78	1,94	3,95
MFOET (RCS)	4,33	4,13	4,90	2,08	4,28
8:2-FTOH	4,29	4,05	5,14	2,02	4,32
MFDET (ISTD)	3,57	3,96	5,66	2,23	4,58
10:2-FTOH	3,25	3,61	5,71	2,68	4,62

Erweiterung von ASTM D8591

In früheren Arbeiten wurde die Leistungsfähigkeit von Fluortelomeralkoholen (FTOHs) unter Verwendung von ASTM D8591-24 nachgewiesen.¹³ Gemäß ASTM D8591-24 ist eine Erweiterung der Liste der Zielanalyten über die vier in der Methode spezifizierten FTOHs zulässig, sofern alle in dem Standard beschriebenen Leistungskriterien erfüllt sind. Das Ziel dieser Application Note bestand darin, zu zeigen, dass sechs weitere Analyten (8:2-ACR, 10:2-ACR, MeFOSA, EtFOSA, MeFOSE und EtFOSE) diese Kriterien ebenfalls erfüllen. Gemäß ASTM D8591-24 können die Kalibrierungsbereiche außerdem an die für das Studienziel relevanten Konzentrationen angepasst werden. In dieser Arbeit lag der Fokus auf der Entwicklung einer empfindlichen Nachweismethode für niedrige PFAS-Konzentrationen.

Zur Bewertung der Leistungsfähigkeit der Methode wurde eine Fünf-Punkte-Kalibrierungskurve über einen Konzentrationsbereich von 0,1 bis 2,5 ng pro Röhrchen erstellt (Abbildung 3). In Tabelle 5 werden die relative Standardabweichung in % für den durchschnittlichen Response-Faktor (DURCHSCHN. RF %RSD), die %RSD der Replikatproben bei 250 pg pro Röhrchen (Präzision), die mithilfe von Gleichung 1 berechneten instrumentellen Nachweisgrenzen (IDL) und die entsprechenden Konzentrationen der Replikat-IDL-Proben für alle PFAS-Zielanalyten zusammengefasst. Die Werte für DURCHSCHN. RF %RSD liegen zwischen 3,3 % und 8,8 %, während die Präzisionswerte für die Zielanalyten zwischen 3 % und 11 % liegen. Die berechneten IDL-Werte liegen zwischen 13 und 39 pg pro Röhrchen. Insgesamt erfüllt die Methode die in ASTM D8591-24 spezifizierten Leistungskriterien, wonach DURCHSCHN. RF %RSD und Präzision (%RSD) unter 25 % liegen müssen.⁵

Gleichung 1. Formel für IDL-Berechnungen

$$IDL = s \times t(n - 1, 1 - \alpha = 99) = s \times 2,998$$

Wobei gilt:

$t(n - 1, 1 - \alpha)$ = t-Wert für das 99-%-Konfidenzniveau bei Freiheitsgrad von $n - 1$

n = Anzahl der Versuche (acht)

s = Standardabweichung der acht Versuche

Tabelle 5. DURCHSCHN. RF %RSD, %RSD (n = 8) bei 250 pg pro Röhrchen, IDLs (n = 8) und Konzentration der Replikat-IDL-Proben für die PFAS-Zielanalyten

Zielanalyt	Arithmetischer Mittelwert RF %RSD	%RSD (250 pg)	IDL (pg)	IDL-Konzentration (pg)
4:2-FTOH	3,3	8,0	19	100
6:2-FTOH	5,3	5,0	21	100
8:2-ACR	4,9	6,1	16	100
MFOET (RCS)	7,4	3,0	24	100
8:2-FTOH	6,1	4,3	21	100
10:2-ACR	3,7	6,0	14	100
10:2-FTOH	3,3	5,0	22	100
EtFOSA	3,8	6,0	13	100
MeFOSA	4,9	6,8	15	100
MeFOSE	8,8	11,0	39	250
EtFOSE	8,2	9,0	32	250

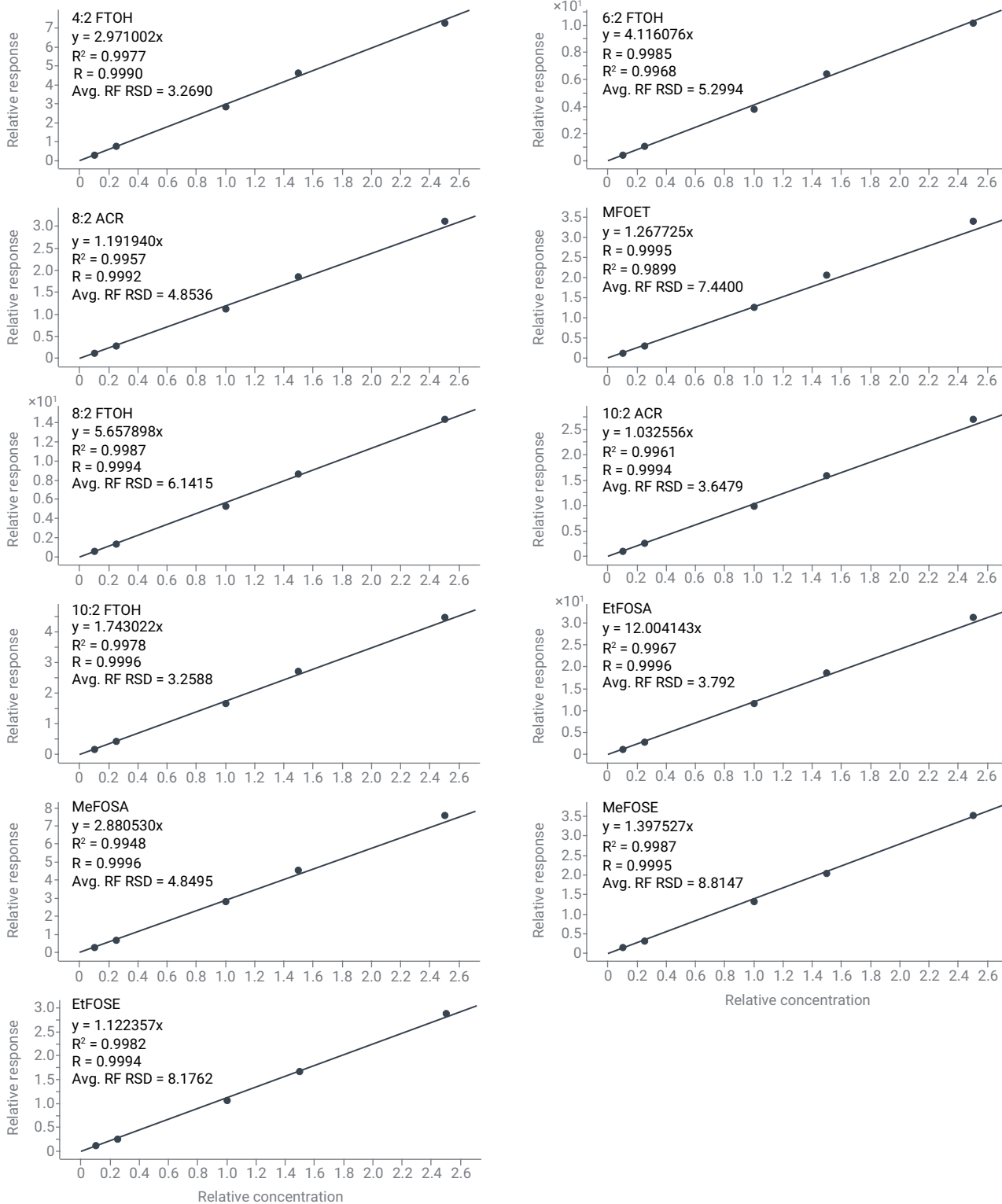


Abbildung 3. Kalibrierungskurven im Bereich von 0,1 bis 2,5 ng pro Röhrchen für alle PFAS-Zielanalyten

Spurenanalyse der Zielanalyten

Als geschätzte Nachweisgrenzen (LODs) für FTOHs wurden zuvor Werte von 14 bis 35 pg angegeben. Die in der vorliegenden Studie berechneten IDLs zeigen, dass die Zielanalyten bereits ab einer Konzentration von 13 pg nachgewiesen werden können.¹³ Aus diesem Grund war eine Untersuchung der beobachteten Nachweisgrenzen von Interesse. Es wurden drei Replikate bei Konzentrationen von 10, 25 und 50 pg pro Röhrchen analysiert. Die Kalibrierungskurven wurden auf 10 pg erweitert, um die RSDs des durchschnittlichen Response-Faktors für die Kalibrierungskurve zu untersuchen. In Tabelle 6 ist zu sehen, dass der Wert für DURCHSCHN. RF %RSD zwischen 7 % und 19,8 % liegt und dass alle R²-Werte > 0,999 betragen. In Abbildung 4 bzw. 5 werden die integrierten Peaks bei 10 pg und 25 pg pro Röhrchen gezeigt.

Tabelle 6. DURCHSCHN. RF %RSD und Bestimmtheitsmaß (R²) der Kalibrierungskurven im Bereich von 0,01 bis 2,5 ng pro Röhrchen für die PFAS-Zielanalyten

Zielanalyt	Durchschnitt RF %RSD	R ²
4:2-FTOH	12,5	0,9992
6:2-FTOH	12,7	0,9992
8:2-ACR	19,8	0,9994
MFOET (RCS)	9,8	0,9998
8:2-FTOH	11,8	0,9998
10:2-ACR	19,8	0,9999
10:2-FTOH	9,1	0,9998
EtFOSA	7,1	0,9999
MeFOSA	7,0	0,9999
MeFOSE	15,2	0,9998
EtFOSE	14,6	0,9996

Mithilfe der in dieser Studie vorgestellten Gerätekonfiguration und Methode können die Zielanalyten bis auf 10 pg nachgewiesen und kalibriert werden. Es sind jedoch weitere Untersuchungen erforderlich, um zu bestimmen, ob diese niedrigen Grenzwerte die Kriterien in D8591-24 erfüllen. Ein umfassender Nachweis der Robustheit und Reproduzierbarkeit bei derart niedrigen Konzentrationen war nicht das Ziel dieser Studie. Auch die Reproduzierbarkeit bei Konzentrationen unter 100 ng wäre von Interesse, da bereits gezeigt wurde, dass mit sinkender Konzentration der Wert für %RSD der Zielanalyten zunimmt.⁵

Inertheit des Flusswegs und Oberflächendeaktivierung

Die chemische Inertheit des analytischen Flusswegs spielt eine wichtige Rolle bei der genauen Quantifizierung von flüchtigen und halbflüchtigen PFAS. Bei den in dieser Studie verwendeten Agilent UltiMetal PFAS-Thermo-desorptionsröhrchen kommt die Agilent UltiMetal Plus Deaktivierungsschemie zum Einsatz. Dabei handelt es sich um einen proprietären Prozess der chemischen Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition, CVD), der auf Edelstahl-Oberflächen angewandt wird. Durch die Behandlung wird eine inerte Schicht mit hoher Reinheit gebildet, die aktive Stellen wie Metalloxidstellen passiviert, welche häufig auf unbehandelten Edelstahl-Oberflächen zu finden sind. Diese Stellen sind dafür bekannt, dass sie Zersetzung katalysieren und polare sowie reaktive Analyten absorbieren, darunter Alkohole, Säuren und Sulfonamide. Dies führt zu Peak tailing, einer geringeren Wiederfindung und höherem Hintergrund.

Die UltiMetal Plus Beschichtung begrenzt diese Effekte durch Minimierung der Interaktionen zwischen Verbindung und Oberfläche, wodurch die Peakform verbessert, die Linearität der Response erhöht und niedrigere Nachweisgrenzen ermöglicht werden. Diese Vorteile sind insbesondere bei der PFAS-Analyse auf Spurenebene wichtig, da die analytische Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit hier von essenzieller Bedeutung sind. Die mit UltiMetal Plus behandelten Röhrchen zeigten eine hervorragende Leistungsfähigkeit bei allen Zielanalyten, wobei keine messbare Hintergrundkontamination in den Geräteblindproben zu beobachten war. Darüber hinaus weist die Beschichtung eine thermische Stabilität bei Temperaturen bis zu 400 °C und hydrophobe Oberflächeneigenschaften auf, was zu einer konsistenten Analytwiederfindung und einer geringeren Verschleppung beiträgt. Diese Merkmale untermauern die Eignung der mit UltiMetal Plus behandelten TD-Röhrchen für die Routineüberwachung von flüchtigen PFAS in der Luft.²⁰

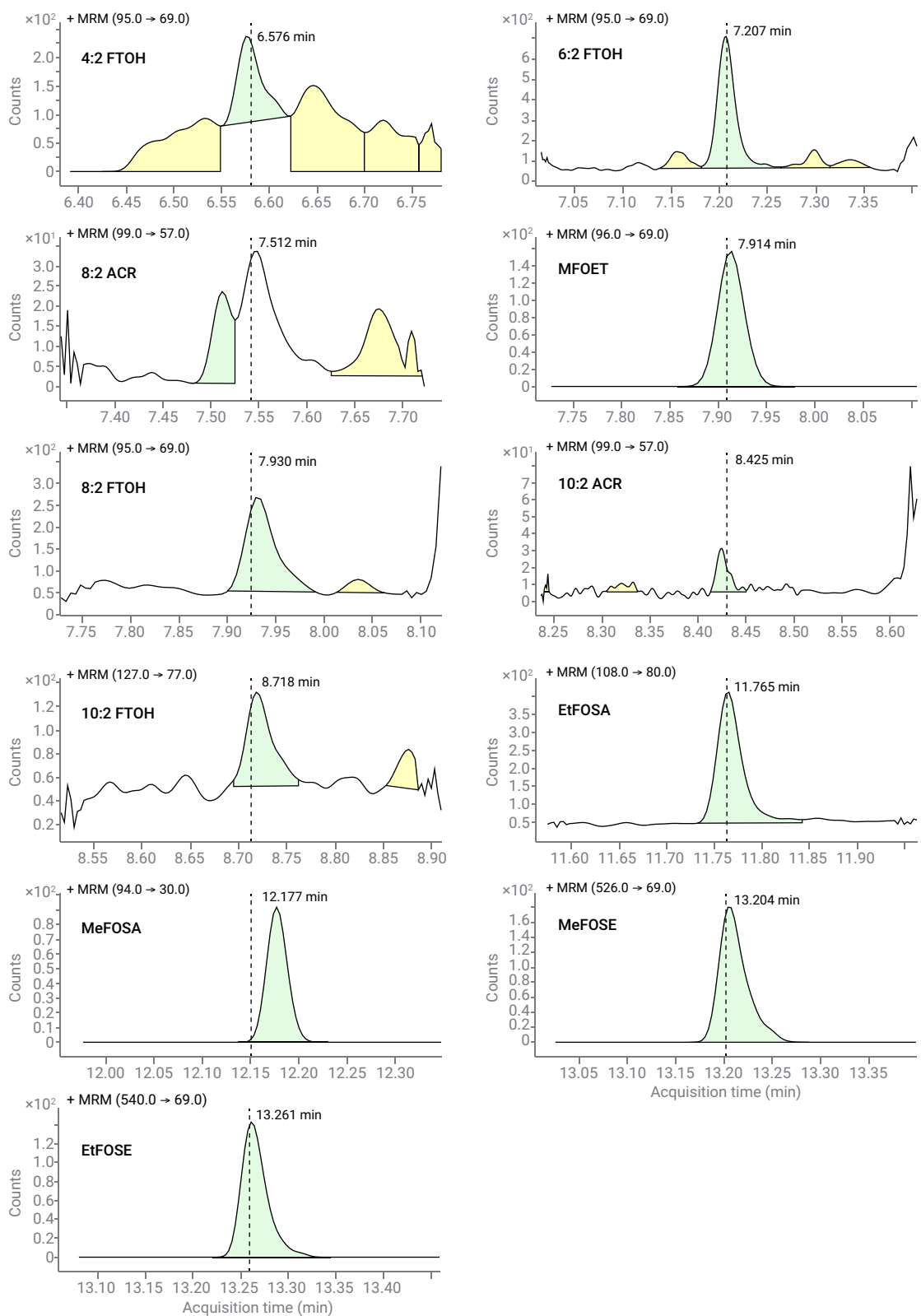


Abbildung 4. Quantifizierte Peaks bei 10 pg pro Röhrchen für die PFAS-Zielanalyten

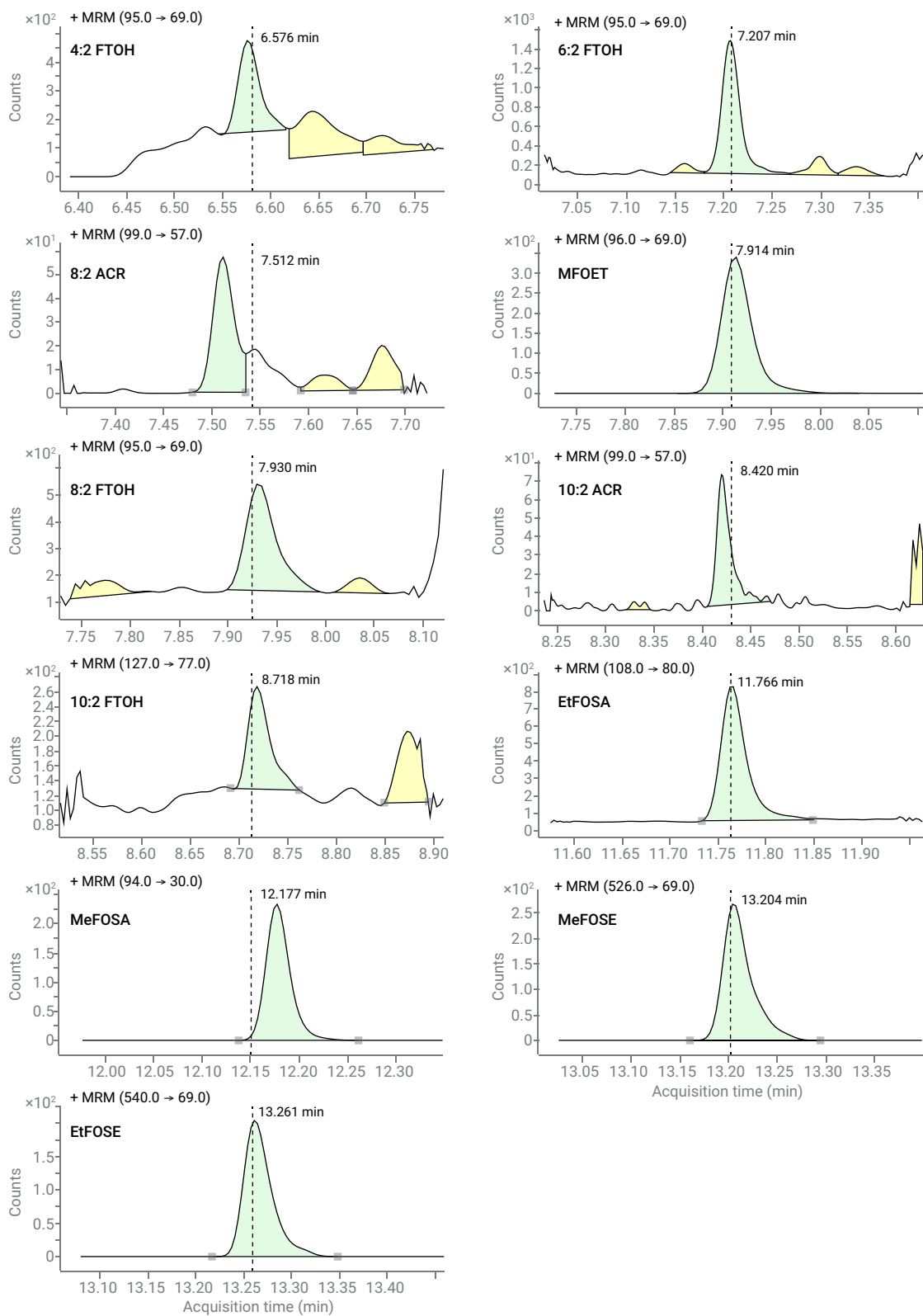


Abbildung 5. Quantifizierte Peaks bei 25 pg pro Röhrchen für die PFAS-Zielanalyten

Fazit

In dieser Studie wurde eine zuverlässige und empfindliche Methode zur Bestimmung von flüchtigen und halbflüchtigen PFAS in der Luft ab einer Konzentration von 100 pg unter Verwendung der Agilent UltiMetal PFAS-Thermodesorptionsröhrchen und der Leistungskriterien in ASTM D8591-24 vorgestellt. Neben den vier in ASTM D8591-24 spezifizierten Fluortelomeralkoholen wurde die Methode erfolgreich auf fluorierte Acrylate, Sulfonamide und Sulfonamidethanole ausgeweitet. Die Fünf-Punkte-Kalibrierungskurven im Bereich von 100 bis 2500 pg erfüllten die Leistungsanforderungen gemäß ASTM. Dabei lag die relative Standardabweichung (%RSD) des durchschnittlichen Response-Faktors zwischen 3,3 % und 8,8 % und die Präzision bei 250 pg pro Röhrchen zwischen 3 % und 11 %. Darüber hinaus führte die Verwendung der UltiMetal PFAS-TD-Röhrchen in Kombination mit einer strengen Kontaminationskontrolle zu einer hervorragenden Reproduzierbarkeit von Tag zu Tag und innerhalb eines Tages. Dabei lagen alle Werte für %RSD < 6 %, was einer wesentlichen Herausforderung bei der Analyse von PFAS in der Luft begegnet.

Die instrumentellen Nachweisgrenzen von 13 bis 39 pg pro Röhrchen und die beobachteten Nachweise bei Konzentrationen von 10, 25 und 50 pg betonen die Eignung dieser TD-GC/MS/MS-Konfiguration für die PFAS-Spurenanalyse. Die einzelnen Labore müssen die Leistungsfähigkeit auf Spurenebene für ihre spezifischen Systeme und Anwendungen jedoch unabhängig überprüfen. Insgesamt bestätigen diese Ergebnisse jedoch, dass die TD-GC/MS/MS einen robusten und anpassbaren Ansatz für die Routineüberwachung und für Forschungsanwendungen im Zusammenhang mit flüchtigen PFAS in Innenräumen und kontrollierten Luftumgebungen darstellt. Außerdem bietet diese Methode ein grundlegendes Framework, das sich auf ein breiteres Spektrum an PFAS ausweiten lässt.

Referenzen

1. Vieira, H. G.; Canela, M. C.; Urban, R. C.; Cabrero, B. S. Current Knowledge about Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in the Atmosphere: Fate, Analytical Methods and Research Priorities. *Chemosphere* **2025**, *389*, 144703. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2025.144703>.
2. Kim, M.; Li, L. Y.; Grace, J. R.; Yue, C. Selecting Reliable Physicochemical Properties of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) Based on Molecular Descriptors. *Environ. Pollut.* **2015**, *196*, 462–472. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.11.008>.
3. ASTM International. ASTM D8560-24: *Standard Guide for Determination of Airborne PFAS in the Indoor Air Environment*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2024. <https://www.astm.org/d8560-24.html>.
4. Morales-McDevitt, M. E.; Becanova, J.; Blum, A.; Bruton, T. A.; Vojta, S.; Woodward, M.; Lohmann, R. The Air That We Breathe: Neutral and Volatile PFAS in Indoor Air. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2021**, *8*, 844–850. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.1c00481>.
5. ASTM International. ASTM D8591-24: *Standard Test Method for Determination of Fluorotelomer Alcohols in Test Chamber Air by Thermal Desorption–Gas Chromatography–Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry (TDGCMS/MS)*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2025. <https://www.astm.org/d8591-24.html>.
6. Sunderland, E. M.; Hu, X. C.; Dassuncao, C.; Tokranov, A. K.; Wagner, C. C.; Allen, J. G. A Review of the Pathways of Human Exposure to Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) and Present Understanding of Health Effects. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* **2019**, *29*(2), 131–147. <https://doi.org/10.1038/s41370-018-0094-1>.
7. Shoeib, M.; Harner, T.; Wilford, B. H.; Jones, K. C.; Zhu, J. Perfluorinated Sulfonamides in Indoor and Outdoor Air and Indoor Dust: Occurrence, Partitioning, and Human Exposure. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*(17), 6599–6606. <https://doi.org/10.1021/es048340y>.
8. Zhao, Z.; Tang, J.; Mi, L.; Tian, C.; Zhong, G.; Zhang, G.; Wang, S.; Li, Q.; Ebinghaus, R.; Xie, Z.; Sun, H. Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Lower Atmosphere and Surface Waters of the Chinese Bohai Sea, Yellow Sea, and Yangtze River Estuary. *Sci. Total Environ.* **2017**, *599–600*, 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.147>.

9. Nunes, C. R. de O.; Sánchez, B.; Gatts, C. E. N.; de Almeida, C. M. S.; Canela, M. C. Evaluation of Volatile Organic Compounds Coupled to Seasonality Effects in Indoor Air from a Commercial Office in Madrid (Spain) Applying Chemometric Techniques. *Sci. Total Environ.* **2019**, 650, 868–877. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.095>.
10. Haines, S. R.; Adams, R. I.; Boor, B. E.; Bruton, T. A.; Downey, J.; Ferro, A. R.; Gall, E.; Green, B. J.; Hegarty, B.; Horner, E.; *et al.* Ten Questions Concerning the Implications of Carpet on Indoor Chemistry and Microbiology. *Build. Environ.* **2020**, 170, 106589. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.106589>.
11. European Environment Agency. *PFAS in Textiles in Europe's Circular Economy*. European Environment Agency: Copenhagen, Denmark, 2024. <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/publications/pfas-in-textiles-in-europes-circular-economy>.
12. Lin, H.; Taniyasu, S.; Yamazaki, E.; Wu, R.; Lam, P. K. S.; Eun, H.; Yamashita, N. Fluorine Mass Balance Analysis and Per and Polyfluoroalkyl Substances in the Atmosphere. *J. Hazard. Mater.* **2022**, 435, 129025. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129025>.
13. Markes International. PFAS in Air: Validating ASTM D8591 for the Measurement of Airborne Fluorotelomer Alcohols; Application Note 179; Markes International Ltd.: Llantrisant, U.K., **2026**. <https://markes.com/content-hub/application-notes/application-note-179>.
14. Barber, J. L.; Berger, U.; Chaemfa, C.; Huber, S.; Jahnke, A.; Temme, C.; Jones, K. C. Analysis of Per and Polyfluorinated Alkyl Substances in Air Samples from Northwest Europe. *J. Environ. Monit.* **2007**, 9(6), 530–541. <https://doi.org/10.1039/b701417a>.
15. Lath, S.; Knight, E. R.; Navarro, D. A.; Kookana, R. S.; McLaughlin, M. J. Sorption of PFOA onto Different Laboratory Materials: Filter Membranes and Centrifuge Tubes. *Chemosphere* **2019**, 222, 671–678.
16. U.S. Environmental Protection Agency. Other Test Method 45 (OTM45): Measurement of Selected Per and Polyfluorinated Alkyl Substances from Stationary Sources; Rev. 1; U.S. Environmental Protection Agency, 2025. <https://www.epa.gov/system/files/documents/2025-01/other-test-method-45-rev1-final-1-14-25.pdf>.
17. U.S. Environmental Protection Agency. *Other Test Method 50 (OTM50): Sampling and Analysis of Volatile Fluorinated Compounds from Stationary Sources Using Passivated Stainless Steel Canisters*; Rev. 1; U.S. Environmental Protection Agency, 2025. <https://www.epa.gov/system/files/documents/2025-01/otm-50-release-1-r1.pdf>.
18. Markes International. Measuring PFAS Pollution in Ambient Air Using TD–GC–MS/MS; Application Note 166; Markes International Ltd., **2022**. <https://markes.com/content-hub/application-notes/application-note-166>.
19. Markes International. Analysis of Trace Per and Polyfluorinated Organic Vapours in Air Using CryogenFree Thermal Desorption and Gas Chromatography–Mass Spectrometry; Application Note 158; Markes International Ltd., **2022**. <https://markes.com/content-hub/application-notes/application-note-158>.
20. UltiMetal Plus – Advanced Chemistry for Stainless Steel Surface Deactivation. *Agilent Technologies technical overview*, publication number **5991-3357EN**, **2014**.