

Análisis de PFAS volátiles y semivolátiles mediante TD-GC/MS/MS utilizando tubos de desorción térmica UltiMetal de Agilent

Ampliación de la metodología ASTM D8591-24

Autores

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

Resumen

Los compuestos perfluoroalquilados y polifluoroalquilados neutros, tanto volátiles como semivolátiles, se catalogan cada vez más como una clase importante de contaminantes atmosféricos y representan una vía relevante de exposición humana, especialmente en interiores. El análisis preciso de estos compuestos requiere enfoques de muestreo y análisis que tengan en cuenta la volatilidad, persistencia y susceptibilidad de dichos compuestos a la contaminación de fondo del laboratorio. En este estudio, se evaluó el método D8591-24 de la ASTM utilizando tubos de desorción térmica UltiMetal para PFAS de Agilent, analizados en un desorbedor térmico Markes TD100-xr, un sistema de cromatografía de gases Agilent 8890 y un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo Agilent 7000E. Además de los cuatro alcoholes fluoroteloméricos especificados en el método D8591-24 de la ASTM, el método se amplió para incluir acrilatos fluorados, sulfonamidas perfluoroalquiladas y etanoles sulfonamídicos. La separación cromatográfica se llevó a cabo en la columna Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert (UI). Las transiciones de monitorización de reacciones múltiples específicas de cada compuesto posibilitaron la cuantificación selectiva de analitos que coeluyen parcialmente. La repetibilidad entre días y en el mismo día de los alcoholes fluoroteloméricos a una cantidad de 5 ng por tubo reveló que las desviaciones estándar relativas se mantienen por debajo del 6 % al utilizar el tubo de desorción térmica UltiMetal para PFAS de Agilent. Las rectas de calibración de cinco puntos cumplían los criterios de calidad de la ASTM para todos los analitos de interés. La precisión en el análisis de los analitos de interés a una cantidad de 250 pg por tubo osciló entre el 3 % y el 11 %. Los límites de detección del instrumento en el análisis de los analitos de interés oscilaron entre 13 y 39 pg, lo que demostró la idoneidad para el análisis de trazas. Estos resultados muestran que el tubo de desorción térmica UltiMetal para PFAS de Agilent en combinación con un sistema de TD-GC/MS/MS proporciona una alternativa robusta y de alcance ampliable para cuantificar PFAS volátiles y semivolátiles en el aire.

Introducción

Los materiales y productos de consumo utilizados en interiores pueden emitir una amplia gama de compuestos volátiles y semivolátiles, como los compuestos perfluoroalquilados y polifluoroalquilados (PFAS). Un subconjunto de PFAS, los PFAS neutros, se caracterizan por sus presiones de vapor relativamente altas y la capacidad de permanecer principalmente en la fase gaseosa.¹⁻³ En este subconjunto podemos encontrar los alcoholes fluoroteloméricos (FTOH), sulfonamidas perfluoroalquiladas (FOSA), etanoles sulfonamídicos (FOSE) y acrilatos fluorados (ACR).^{1,3,4} Estos PFAS neutros no se disocian en medios acuosos y, en consecuencia, muestran una mayor volatilidad y una permanencia más prolongada en la atmósfera (en algunos casos llegan a alcanzar los 80 días de permanencia).¹

La creciente preocupación científica y normativa sobre los PFAS volátiles se debe a la evidencia cada vez mayor de que el aire de los espacios interiores constituye una vía significativa, y hasta ahora infravalorada, de exposición humana a estos compuestos.^{1,3,4-6} Las personas permanecemos el 90 % de nuestro tiempo en espacios interiores, por lo que actualmente se identifica la inhalación como una vía importante de exposición a precursores de PFAS.^{4,7} Los estudios muestran que los entornos interiores, que habitualmente tienen un intercambio de aire deficiente, pueden acumular PFAS volátiles a una concentración igual o superior a la de los entornos exteriores.^{1,8} Los estudios de espacios interiores con control atmosférico muestran que los FTOH son los PFAS más abundantes en hogares, escuelas y comercios, lo que pone en evidencia su uso extendido en productos de consumo.^{1,3,4}

Las fuentes de PFAS volátiles en espacios interiores son numerosas y amplias, ya que proceden de materiales de uso diario. Por ejemplo, los FTOH, FOSA y FOSE se incluyen en prendas, alfombras, tapizados, productos de papelería y embalaje, cosméticos, recubrimientos de utensilios de cocina, pinturas y tratamientos de superficies.^{1,9-11} Estos compuestos liberan PFAS lentamente mediante volatilización, abrasión y reacciones químicas en interiores. Los estudios de la calidad del aire en espacios interiores muestran que entre el 60 % y el 78 % del total de PFAS presentes en interiores corresponden a PFAS neutros, siendo el FTOH 6:2, FTOH 8:2 y FTOH 10:2 los más abundantes.^{1,3,4,12}

La metrología ha evolucionado en paralelo a la creciente preocupación respecto a la exposición a PFAS volátiles. El método D8560-24 de la ASTM estableció un sistema integral de muestreo y análisis de PFAS en el aire de espacios interiores. Este método destaca la gran variabilidad de las presiones de vapor de los PFAS y la necesidad de adaptar los medios de muestreo (como la espuma de poliuretano, el carbón activado o las láminas de polietileno) a las propiedades fisicoquímicas de los compuestos de interés. Este hecho pone de manifiesto que no existe a día de hoy ningún método de muestreo que consiga capturar todas las clases de PFAS, lo que conlleva que los métodos de preparación de muestras específicos en fase gaseosa sean cruciales para la caracterización de PFAS volátiles.³ Además, el método D8591-24 de la ASTM es un método validado de desorción térmica por GC/MS/MS para cuantificar los FTOH en muestras de aire de cámaras analíticas, ofreciendo una gran sensibilidad, transiciones selectivas de masas y procedimientos de calibración bien definidos.⁵ En conjunto, estas normas muestran capacidades analíticas mejoradas y la necesidad de protocolos de monitorización del aire específicos para PFAS.

Un estudio anterior estableció y validó el flujo de trabajo descrito en el método D8591-24 de la ASTM, en el que se utilizó un desorbedor térmico Markes TD100-xr acoplado a un sistema de cromatografía de gases Agilent 8890 y a un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo Agilent 7000E.¹³ Sobre este fundamento, esta nota de aplicación evalúa el desempeño de los nuevos tubos de desorción térmica (TD) UltiMetal de Agilent y amplía el número de analitos de interés en el método D8591-24 de la ASTM. Además de los cuatro FTOH especificados originalmente en el método D8591-24, el método se amplió para incluir acrilatos fluorados, sulfonamidas perfluoroalquiladas y etanoles sulfonamídicos. Estos analitos se seleccionaron en base a las concentraciones registradas en el método D8560-24 de la ASTM, así como los hallazgos de la literatura reciente.^{1,3,4,14} Además, este trabajo demuestra un excelente límite de detección para la lista ampliada de analitos, lo que demuestra el potencial de aplicación de TD-GC/MS/MS tanto para el análisis de trazas como para los análisis de monitorización de rutina.

Parte experimental

Productos químicos y reactivos

Los analitos de interés se muestran en la Tabla 1. El FTOH 4:2, FTOH 6:2, FTOH 8:2 y FTOH 10:2 se obtuvieron de AccuStandard (New Haven, Connecticut) en una sola mezcla a una concentración de 500 µg/ml. El MFOET es el patrón de verificación de la recuperación (RCS) especificado en el método D8591-24 de la ASTM y es un análogo del FTOH 8:2 marcada con un isótopo [M+4]. El MFDET es el patrón interno (PI) especificado en el método D8591-24 de la ASTM y es un análogo del FTOH 10:2 marcada con un isótopo [M+4]. El MFOET, MFDET, ACR 8:2, ACR 10:2, MeFOSA, EtFOSA, MeFOSE y EtFOSE se obtuvieron de Wellington Laboratories Inc. (Guelph, Ontario) como patrones individuales a una concentración de 50 µg/ml. El metanol se obtuvo de Agilent Technologies (número de referencia 5191-5111). Para generar las rectas de calibración, se prepararon dos soluciones. Se añadió el PI, es decir, MFDET, a una solución madre de 5 µg/ml y, a continuación, se diluyó hasta una concentración de 1 µg/ml o 1000 pg/µl. Todos los analitos de interés y el patrón de verificación de la recuperación, es decir, MFOET, se añadieron a la solución madre de 5 µg/ml y, a continuación, se diluyó para dar soluciones individuales de 2500, 1500, 1000, 500, 250, 100, 50, 25 y 10 pg/µl.

Tabla 1. Nombre, abreviatura, y número de CAS de todos los analitos de interés.

Compuesto	Abreviatura	CAS
1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-hexanol	FTOH 4:2	2043-47-2
1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-octanol	FTOH 6:2	647-42-7
1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-decanol	FTOH 8:2	678-39-7
1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-dodecanol	FTOH 10:2	865-86-1
2-Perfluorooctil(1,1-2H2,1,2-13C2)etanol	MFOET	872398-73-7
2-Perfluorodecil(1,1-2H2,1,2-13C2)etanol	MFDET	872398-74-8
Acrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluorodecilo	ACR 8:2	27905-45-9
Acrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluorododecilo	ACR 10:2	17741-60-5
N-Metilperfluoro-1-octanosulfonamida	MeFOSA	31506-32-8
N-Etilperfluoro-1-octanosulfonamida	EtFOSA	4151-50-2
2-(N-Metilperfluoro-1-octanosulfonamido)etanol	MeFOSE	24448-09-7
2-(N-Etilperfluoro-1-octanosulfonamido)etanol	EtFOSE	1691-99-2

Instrumentos

Los análisis se llevaron a cabo en un desorbedor térmico Markes TD100-xr junto con un sistema de GC Agilent 8890 y un sistema de GC/TQ 7000E. En la Tabla 2 se indican los parámetros del instrumento para el método. Se utilizó el tubo de sílice fundida desactivada Ultimate Plus de Agilent (0,25 mm, número de referencia CP802510) en el desorbedor térmico Markes TD100-xr como línea de transferencia para complementar la ruta de flujo inerte de Agilent. Se desactivó la purga del séptum del inyector para este método.

Además, se recomienda utilizar las lentes de extracción de 6 mm (número de referencia G3870-20448) para el análisis mediante desorción térmica. La separación se llevó a cabo en una columna Agilent J&W DB-WAX UI (30 m × 0,25 mm, 0,25 µm, número de referencia 122-7032UI).

Tabla 2. Condiciones de TD, GC y MS para el análisis de PFAS.

Markes TD100-xr	
Ruta de flujo	200 °C
Tubo de sorbente	Tubos TD UltiMetal para PFAS de Agilent (ref. 5190-1137)
Purga seca	1,0 min a 50 ml/min
Desorción del tubo	300 °C durante 10 min a 50 ml/min
Trampa de enfoque	Trampa de enfoque para PFAS UNITY-xr (ref. MKI-U-T24PFAS-2S)
Purga de la trampa	1,0 min a 50 ml/min
Temp. baja de la trampa	25 °C
Desorción de la trampa	300 °C durante 4 min
Velocidad de calentamiento	MAX
Flujo dividido en salida	6 ml/min (6:1)
Sistema de GC Agilent 8890	
Gas portador	Helio
Inyector	Split/splitless para TD
Modo	Inyección directa
Temperatura del inyector	280 °C
Flujo de purga del séptum	Desactivado
Horno	Condiciones iniciales: 35 °C (mantener durante 2 min) Rampa 1: 15 °C/min hasta 215 °C Rampa 2: 60 °C/min hasta 250 °C (mantener durante 0,167 min)
Columna	Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert, 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm
Modo de control	Flujo constante: 1,2 ml/min
Sistema de GC/TQ Agilent 7000E	
Fuente	Fuente de ionización XTR Agilent InertPlus
Diámetro de la lente	6 mm
Temperatura de la línea de transferencia	260 °C
Temperatura de la fuente	280 °C
Temperatura del cuadrupolo	150 °C
Modo	MRM dinámica
Retardo del disolvente	5 min
Ganancia	1
Gas de colisión	Nitrógeno, 1,5 ml/min
Gas de inactivación	Helio, 2,5 ml/min
Sustracción automática de la línea de base	Sí
Umbral de SIM/MRM avanzado	Sí
Sintonización	atunes.eiex.jtune

Las transiciones de monitorización de reacciones múltiples (MRM) se registraron utilizando el software Agilent MassHunter Optimizer en MassHunter 10.2. En la Tabla 3 se indican los iones de cuantificación y cualificación de la MRM. Se utilizó un mínimo de dos iones de cualificación para cada analito de interés. El ion de cuantificación elegido para cada analito de interés fue el más abundante, a menos que se indicaran otras transiciones en la Tabla 1 del método D8591-24 de la ASTM.⁵

Fuentes de PFAS y mitigación de la contaminación por PFAS

Los PFAS crean interferencias generalizadas y, comúnmente, difíciles de controlar en laboratorios debido a su presencia habitual en materiales de laboratorio, consumibles e incluso instrumentos.^{5,13} El origen de estos analitos de interés puede ser diverso: componentes de instrumentos, sorbentes, tubos, material de vidrio, disolventes, puntas de pipetas, batas de laboratorio y equipo de protección individual; esto convierte en un verdadero reto el aislamiento de las señales que en realidad proceden de la muestra, en especial con métodos como el D8591-24 de la ASTM. Los estudios y documentos de referencia destacan que las herramientas e instrumentos analíticos no deben añadir cantidades cuantificables de analitos de interés, algo que se comprueba mediante análisis rigurosos de blancos. Esto se consigue enjuagando los materiales con metanol y analizando esos enjuagues obtenidos en las mismas condiciones de desorción térmica que las muestras, o incorporando blancos de proceso en cada lote.^{5,15-17} Las trazas de PFAS de fondo pueden provocar sesgos en la cuantificación o falsos positivos. Los laboratorios suelen adoptar estrictos procedimientos normalizados de trabajo (PNT) y consumibles específicos

o en cuarentena con protocolos de limpieza específicos para reducir los riesgos de contaminación. A pesar de estos controles, las interferencias de los PFAS siguen siendo una fuente importante de incertidumbre analítica debido a su persistencia, volatilidad y propensión a filtrarse desde materiales poliméricos y fluorados durante los flujos de trabajo analíticos habituales.

En esta nota de aplicación, se utilizó metanol para limpiar, diluir muestras, enjuagar jeringas y limpiar viales a fin de reducir la contaminación de fondo. El análisis del metanol utilizado para limpiar confirmó que las jeringas y los viales no contribuyen a ninguna contaminación cuantificable. Para minimizar aún más las posibles interferencias, se utilizaron viales de polipropileno de 2 ml de Agilent (ref. 5191-8121), insertos de polipropileno de 250 µl (ref. 5190-4073) y tapones de rosca de polipropileno (ref. 5191-8151) para almacenar muestras de calibración, ya que estos materiales están optimizados para el análisis de PFAS. Estudios anteriores han demostrado que tanto los sistemas de Markes como los de Agilent son adecuados para el análisis de FTOH y que no presentan concentraciones de fondo detectables de FTOH (analitos de interés).¹³ En línea con estos hallazgos, en este estudio se analizaron blancos del instrumento, que consistían en el análisis de un tubo sin material sorbente como blanco, antes del análisis de cada muestra. Estos blancos confirmaron que ni los instrumentos de Markes ni los de Agilent contribuyen a cantidades cuantificables de los analitos de interés. Además, el recubrimiento UltiMetal de los tubos de desorción térmica desactiva los sitios activos, los cuales pueden interactuar con los analitos de interés o retenerlos, y así reducir las posibles fuentes de incertidumbre.

Tabla 3. Transiciones de MRM de los analitos de interés.

Analito de interés	Tiempo de retención (min)	Transición de cuantificación	Energía de colisión	Transición de cualificación 1	Energía de colisión	Transición de cualificación 2	Energía de colisión	Transición de cualificación 3	Energía de colisión	Transición de cualificación 4	Energía de colisión
FTOH 4:2	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
FTOH 6:2	7,208	95,0 → 69,0	15	127,0 → 77,0	15	131,0 → 69,0	25	344,0 → 127,0	10		
ACR 8:2	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
FTOH 8:2	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
ACR 10:2	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 (PI)	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
FTOH 10:2	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

Preparación de las muestras de calibración y las muestras problema

Todos los puntos de calibración y muestras se crearon cargando las soluciones problema y la solución de PI en el tubo de desorción térmica UltiMetal para PFAS de Agilent (número de referencia 5190-1137) a través de un sistema de carga de soluciones Markes CSLR (número de referencia MKICCSLR). Los tubos de desorción térmica fueron preconditionados en un acondicionador de múltiples tubos Markes TC-20 y una unidad de purga seca (número de referencia G8133A) equipados con una trampa universal de gran capacidad (RMSN-2), siguiendo las directrices de acondicionamiento de los tubos. También se equiparon todos los sistemas de carga de soluciones Markes CSLR con una trampa universal en línea (RMSN-2) delante de estos para garantizar el uso de nitrógeno de alta pureza. Se analizaron los tubos de muestras antes de cada carga de soluciones en el sistema de TD-GC/MS/MS para garantizar la limpieza. Después de cada análisis de una solución patrón o una muestra, los tubos se volvieron a acondicionar en el TC-20 para garantizar la limpieza.

Al cargar una solución patrón o una muestra, el tubo se colocó en el sistema de CSLR con un flujo de nitrógeno de 100 ml/min. A continuación, se utilizó una jeringa hermética a los gases manual para cargar 1 µl de solución problema, seguido de 1 µl de solución de PI. Se utilizaron diferentes jeringas para cargar la solución problema y la solución de PI. Las jeringas se limpiaron con metanol previamente analizado, en el que no se detectaron analitos de interés. Una vez completadas las inyecciones, se dejó purgar el tubo en el sistema de CSLR durante 3 minutos para eliminar la mayor parte del metanol. Se utilizó un retardo del disolvente en el espectrómetro de masas para compensar las pequeñas cantidades de metanol residual procedente del tubo. Después de los 3 minutos de purga, los tubos se taparon con tapones a presión DiffLok (número de referencia MKI-MTD-1169) y se colocaron en la bandeja de muestras para su uso inmediato. Tras cargar el conjunto de muestras, se cambiaron los séptums de cada CSLR y se limpiaron las piezas que los mantienen en su lugar con metanol en el que no se detectaron analitos de interés.

Se ha de tener en cuenta que Markes International recomienda un tiempo de purga de 60 minutos para los análisis de PFAS. En el estudio actual, no se detectaron problemas al aplicar un tiempo de purga de 3 minutos, y todos los resultados se obtuvieron con este tiempo. Sin embargo, se recomienda que todos los analistas evalúen los tiempos de purga en función de las necesidades del método.

En concreto, si el método actual se amplía para incluir ácidos carboxílicos perfluorados, los cuales eluyen parcialmente con metanol, se deberá utilizar el tiempo de purga completo de 60 minutos.^{18,19} Además, la acumulación excesiva de metanol en la trampa fría del TD100-xr puede dañar dicha pieza.

Resultados y comentarios

Cromatografía

Se evaluaron múltiples fases estacionarias para identificar una configuración capaz de proporcionar una separación adecuada de los analitos de interés. El método D8591-24 de la ASTM especifica el uso de una columna de polietilenglicol (PEG) modificada con ácido nitrotereftálico o una fase estacionaria equivalente.⁵ El equivalente que ofrece Agilent a esta fase estacionaria es la columna Agilent J&W DBFFAP (número de referencia 122-3232). Se comparó el desempeño con el de la columna Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert (UI) (número de referencia 122-7032UI). La columna DB-WAX UI emplea una tecnología novedosa que brinda a esta columna de PEG mayor carácter inerte con un abanico más amplio de grupos funcionales de los analitos, y estabiliza la fase durante los análisis a altas temperaturas, proporcionando a la columna una vida útil más prolongada. La separación cromatográfica en general fue similar, pero la columna DB-WAX UI mejoró las formas del pico obtenidas y redujo el factor de cola.

Se observó una separación en la línea de base de todos los analitos de interés al utilizar la columna DB-WAX UI, excepto para el MFOET y MFDET, los cuales coeluyeron con el FTOH 8:2 y FTOH 10:2, respectivamente, y entre el MeFOSE y EtFOSE (Figura 1). Sin embargo, el uso de las transiciones de MRM únicas permitieron la identificación específica de los analitos de interés coeluyentes (Figura 2). En este análisis se observó que el factor de cola estaba directamente condicionado por la temperatura de la fuente de MS. En un principio, el método se llevó a cabo a una temperatura de la fuente de 250 °C, lo cual produce una cola considerable en los picos de los analitos de interés FOSA y FOSE. Cuando se elevó la temperatura de la fuente a 280 °C, las formas del pico mejoraron drásticamente.

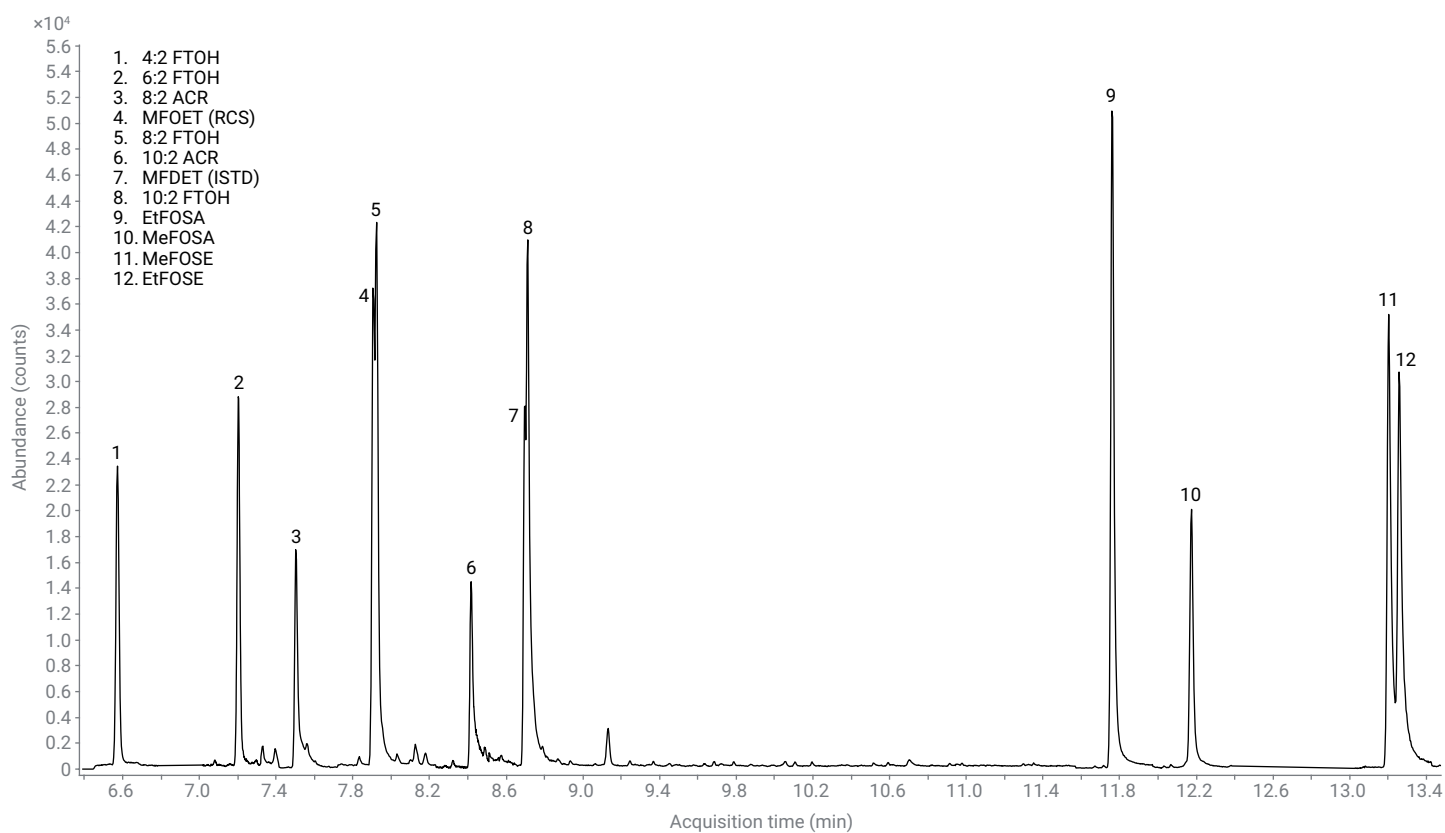


Figura 1. TIC a 1000 pg por tubo de los analitos de interés.

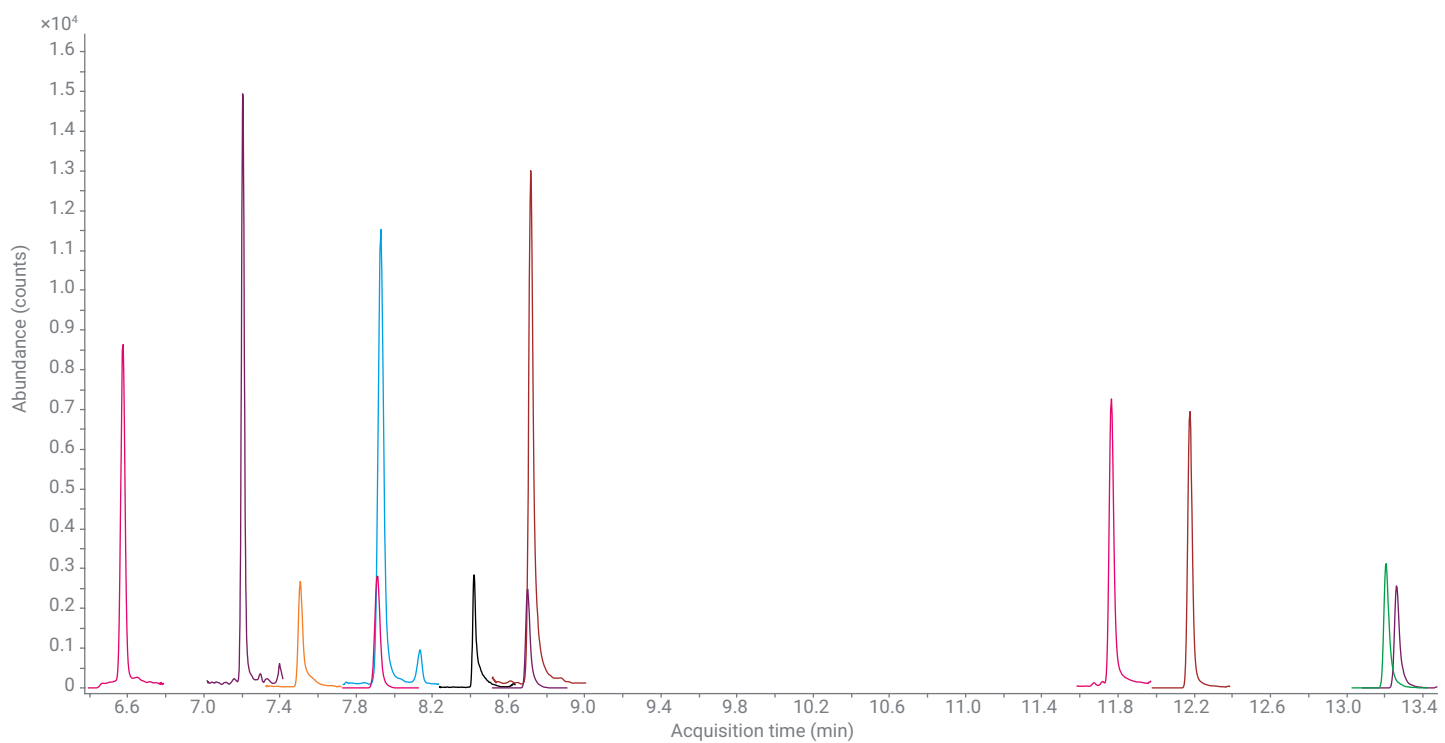


Figura 2. Transiciones de MRM de cuantificación a 1000 pg por tubo de los analitos de interés.

Repetibilidad entre días y en el mismo día

Se llevó a cabo una evaluación preliminar de la repetibilidad entre días y en el mismo día, centrada en los FTOH especificados en el método D8591-24 de la ASTM, utilizando los tubos de desorción térmica UltiMetal para PFAS. Se utilizaron siete tubos y se les añadió 1 µl de una solución patrón de 5 ng/µl a cada uno a lo largo de cuatro días diferentes. Se evaluaron los análisis repetidos utilizando las respuestas del área del pico en bruto en lugar de normalizarlas con un patrón interno para caracterizar directamente la repetibilidad tanto de los analitos de interés como del patrón interno en sí. Del día 1 al 3, se les añadió la solución a los tubos y se analizaron de inmediato. El día 4 se les añadió la solución a los tubos, se taparon con tapones a presión DiffLok y se dejaron en la mesa de laboratorio durante 72 horas antes del análisis. Se observó una excelente repetibilidad entre días y en el mismo día para todos los FTOH, con valores de DER porcentual inferiores al 6 % (Tabla 4).

Tabla 4. %DER entre días y en el mismo día (n = 7) de los analitos de interés incluidos en el método D8591 a 5 ng por tubo.

Analito de interés	%DER en el mismo día				%DER entre días
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	
FTOH 4:2	2,25	3,58	4,84	3,09	3,74
FTOH 6:2	3,36	4,11	4,78	1,94	3,95
MFOET (RCS)	4,33	4,13	4,90	2,08	4,28
FTOH 8:2	4,29	4,05	5,14	2,02	4,32
MFDET (PI)	3,57	3,96	5,66	2,23	4,58
FTOH 10:2	3,25	3,61	5,71	2,68	4,62

Ampliación del método D8591 de la ASTM

Un trabajo anterior demostró la calidad del método D8591-24 de la ASTM en el análisis de alcoholes fluoroteloméricos (FTOH).¹³ Este método permite ampliar la lista de analitos de interés más allá de los cuatro FTOH especificados, siempre que se cumplan los criterios de calidad descritos en las directrices. El objetivo de esta nota de aplicación fue demostrar que otros seis analitos adicionales (ACR 8:2, ACR 10:2, MeFOSA, EtFOSA, MeFOSE y EtFOSE) también cumplían estos criterios. El método D8591-24 de la ASTM permite también ajustar los intervalos de calibración a concentraciones relevantes para los objetivos del estudio. Este trabajo se centró en conseguir una detección sensible de bajas concentraciones de PFAS.

Para evaluar la calidad del método, se generó una recta de calibración de cinco puntos en un intervalo de 0,1 a 2,5 ng por tubo (Figura 3). La Tabla 5 resume los valores de desviación estándar relativa porcentual del factor de respuesta (%DER del FR) promedio, el %DER de las muestras repetidas a 250 pg por tubo (precisión), los límites de detección del instrumento (IDL) calculados mediante la Ecuación 1 y las concentraciones correspondientes de las muestras repetidas para la determinación de los IDL de todos los PFAS de interés analizados. Los valores de %DER del FR promedio estaban comprendidos entre el 3,3 % y el 8,8 %, mientras que los valores de precisión de los analitos de interés estaban comprendidos entre el 3 % y el 11 %. Los IDL calculados abarcaban de 13 a 39 pg por tubo. En general, el método cumplió los criterios de calidad especificados en el método D8591-24 de la ASTM, en el que se indican que tanto el valor de %DER del FR promedio como el de %DER deben ser inferiores al 25 %.⁵

Ecuación 1. Fórmula para el cálculo del IDL.

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

Donde:

$t(n - 1, 1 - \alpha)$ = valor de t para un nivel de confianza del 99 % con n-1 grados de libertad

n = número de ensayos (ocho)

s = desviación estándar de los ocho ensayos

Tabla 5. %DER del FR promedio, %DER (n = 8) a 250 pg por tubo, IDL (n = 8) y la concentración de las muestras repetidas para determinar los IDL de los PFAS de interés analizados.

Analito de interés	Promedio %DER del FR	%DER (250 pg)	IDL (pg)	IDL (pg)
FTOH 4:2	3,3	8,0	19	100
FTOH 6:2	5,3	5,0	21	100
ACR 8:2	4,9	6,1	16	100
MFOET (RCS)	7,4	3,0	24	100
FTOH 8:2	6,1	4,3	21	100
ACR 10:2	3,7	6,0	14	100
FTOH 10:2	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

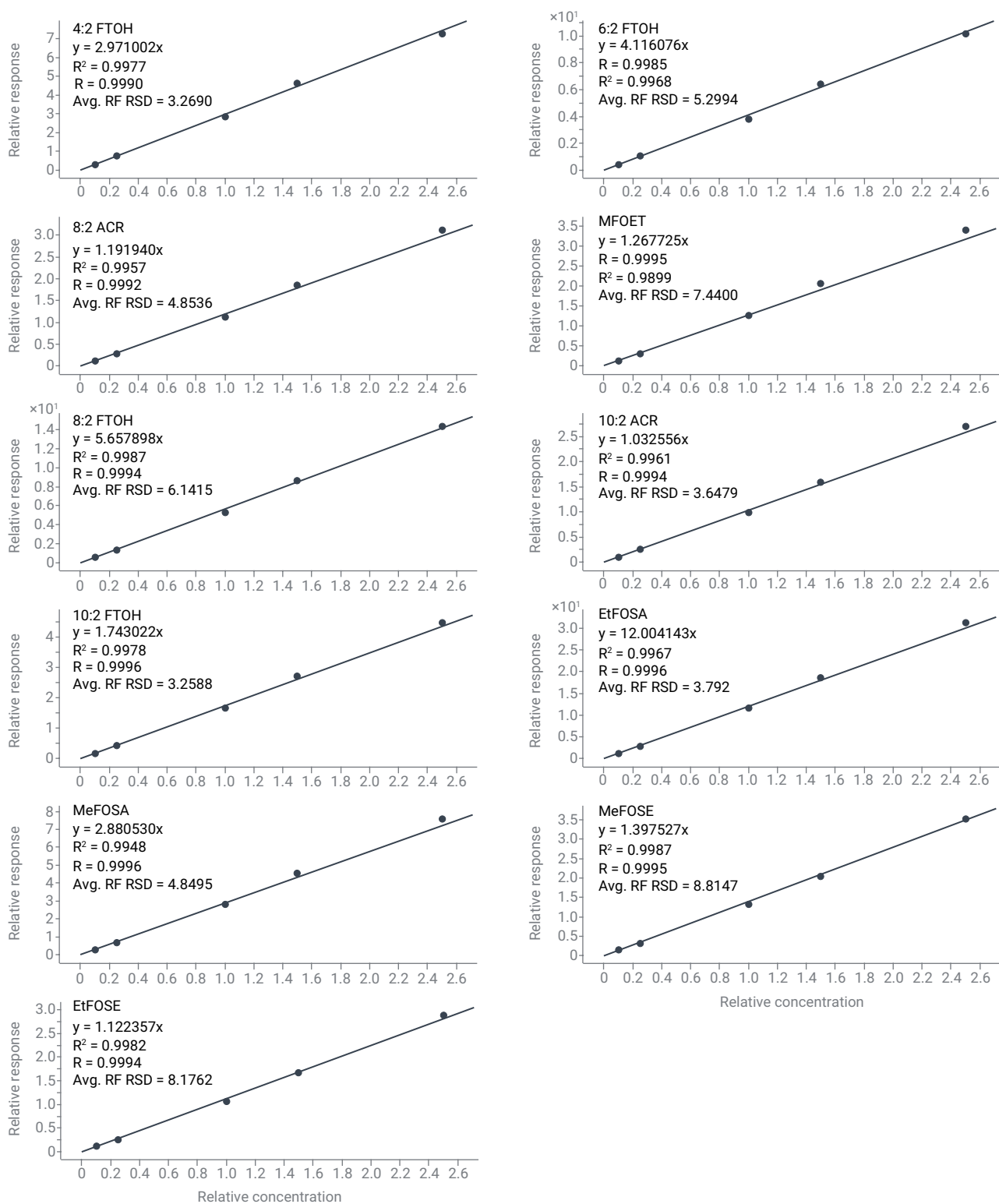


Figura 3. Rectas de calibración con intervalos que oscilan entre 0,1 y 2,5 ng por tubo para todos los PFAS de interés analizados.

Análisis de trazas de los analitos de interés

Los límites de detección (LOD) previstos para los FTOH se han registrado previamente en el intervalo de 14 y 35 pg, y los IDL calculados de este estudio demuestran que es posible detectar los analitos de interés a concentraciones de tan solo 13 pg.¹³ Por lo tanto, se consideró relevante investigar los límites de detección observados. Se analizaron tres réplicas a concentraciones de 10, 25 y 50 pg por tubo. Las rectas de calibración se extendieron hasta 10 pg para investigar las DER del factor de respuesta promedio de la recta de calibración. La Tabla 6 muestra los %DER del FR promedio, que oscilan entre el 7 % y el 19,8 %; los valores de R² fueron todos superiores a 0,999. En las Figuras 4 y 5 se muestran los picos integrados a concentraciones de 10 pg y 25 pg por tubo, respectivamente.

Tabla 6. %DER del FR promedio y coeficiente de determinación (R²) de las rectas de calibración que van de 0,01 a 2,5 ng por tubo para los PFAS de interés analizados.

Analito de interés	Promedio %DER del FR	R ²
FTOH 4:2	12,5	0,9992
FTOH 6:2	12,7	0,9992
ACR 8:2	19,8	0,9994
MFOET (RCS)	9,8	0,9998
FTOH 8:2	11,8	0,9998
ACR 10:2	19,8	0,9999
FTOH 10:2	9,1	0,9998
EtFOSA	7,1	0,9999
MeFOSA	7,0	0,9999
MeFOSE	15,2	0,9998
EtFOSE	14,6	0,9996

La configuración de los instrumentos y el método presentados en este estudio tienen la capacidad de detectar y calibrar analitos de interés en concentraciones de tan solo 10 pg. Sin embargo, es necesario seguir investigando para determinar si dichos límites tan bajos cumplen con los criterios establecidos en el método D8591-24, ya que queda fuera del alcance de este estudio demostrar de manera integral la robustez y la repetibilidad a esas cantidades tan bajas. Sería interesante determinar la repetibilidad a cantidades inferiores a 100 ng, ya que se ha demostrado que a medida que la concentración de los analitos de interés se reduce, el %DER se incrementa.⁵

Carácter inerte de la ruta de flujo y desactivación de las superficies

El carácter inerte de la ruta de flujo analítica juega un papel esencial en la cuantificación precisa de PFAS volátiles y semivolátiles. Los tubos de desorción térmica UltiMetal para PFAS de Agilent utilizados en este estudio incorporan una fase estacionaria con desactivación UltiMetal Plus, un proceso de deposición química de vapor (CVD) patentado que se aplica a las superficies de acero inoxidable. Este tratamiento forma una capa inerte y de alta pureza que desactiva los sitios activos, como las áreas que contienen óxidos metálicos y que suelen aparecer en superficies de acero inoxidable sin tratar. Se sabe que estos sitios catalizan la degradación de analitos polares y reactivos, como alcoholes, ácidos y sulfonamidas, o los absorben, lo que provoca el aumento del factor de cola en el pico, la reducción de la recuperación y un mayor ruido de fondo.

El recubrimiento UltiMetal Plus mitiga estos efectos al minimizar las interacciones entre los compuestos y las superficies, mejorando así la forma del pico y la linealidad de la respuesta, y reduciendo los límites de detección. Estas ventajas resultan particularmente importantes en los análisis de trazas de PFAS, ya que la sensibilidad analítica y la reproducibilidad son esenciales en estos análisis. Los tubos tratados con UltiMetal Plus demostraron un desempeño excelente en el análisis de todos los analitos de interés y no se detectó contaminación de fondo cuantificable en ninguno de los blancos del instrumento. Asimismo, este recubrimiento muestra una estabilidad térmica a temperaturas de hasta 400 °C y una superficie hidrófoba, lo que contribuye a obtener una recuperación de analitos uniforme y un menor arrastre. Estas características avalan la idoneidad de los tubos de desorción térmica tratados con UltiMetal Plus para la monitorización de rutina de PFAS volátiles en el aire.²⁰

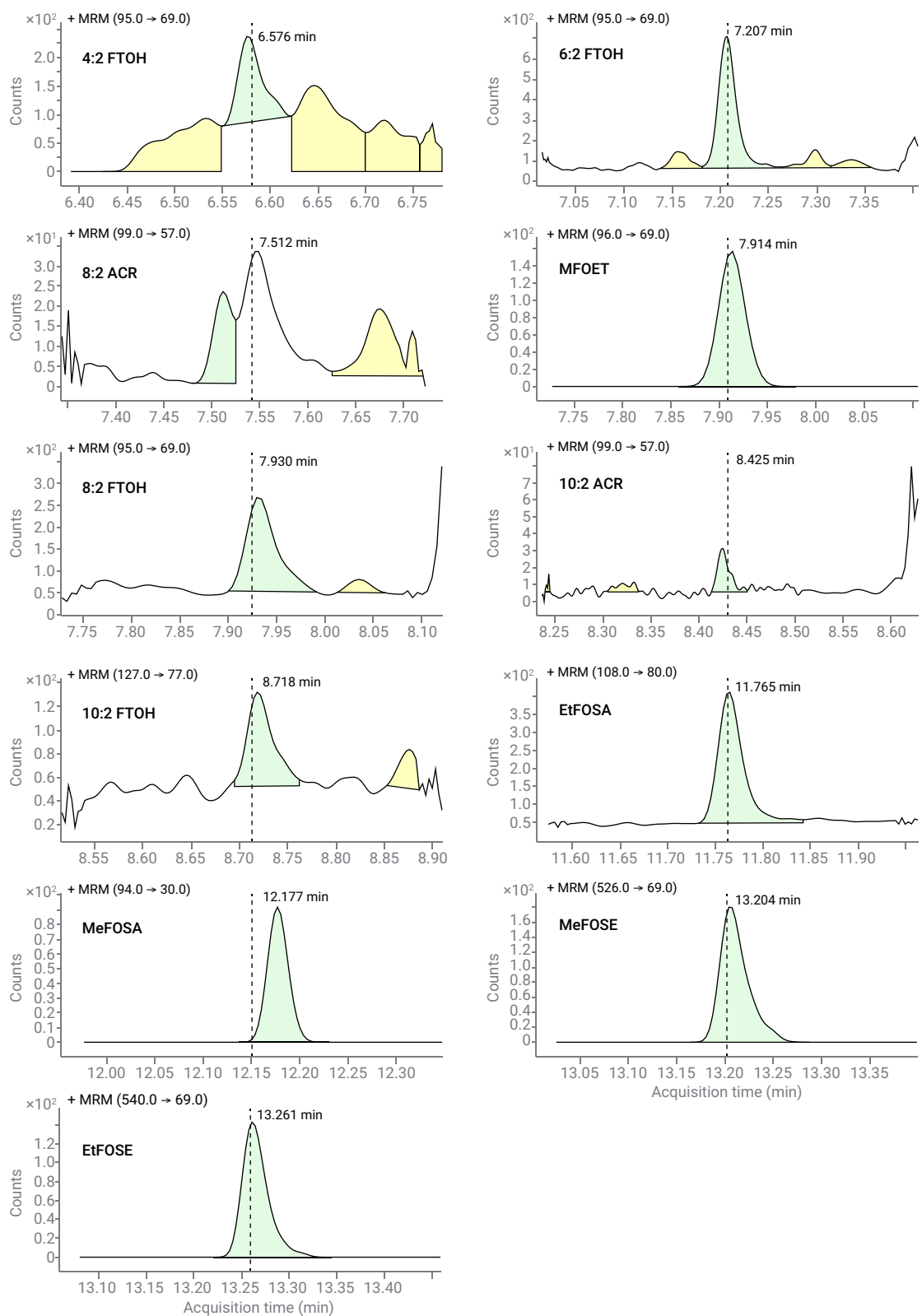


Figura 4. Picos cuantificados a 10 pg por tubo de los PFAS de interés analizados.

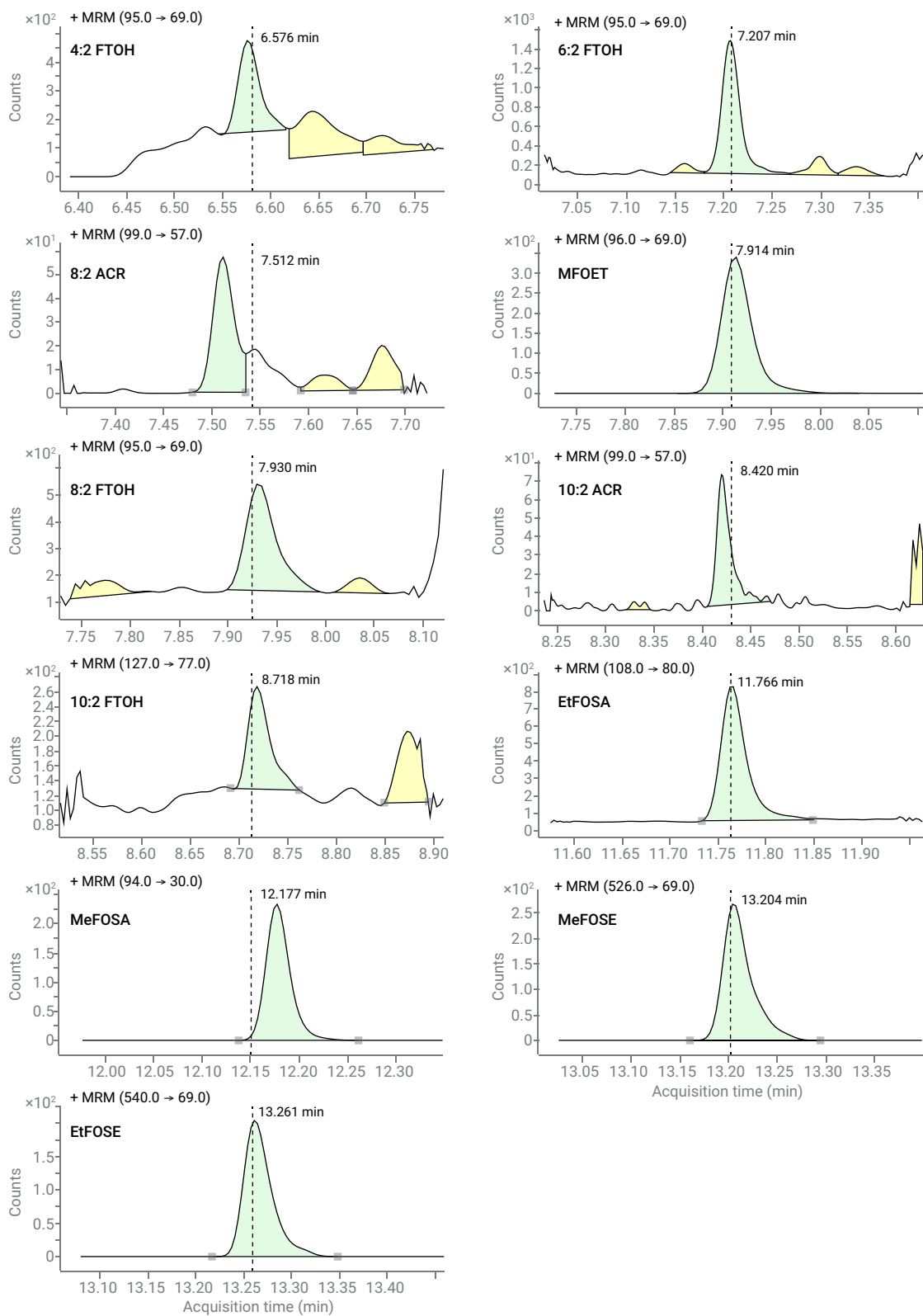


Figura 5. Picos cuantificados a 25 pg por tubo de los PFAS de interés analizados.

Conclusión

Este estudio demostró que este método es un método fiable y con una buena sensibilidad para la determinación de PFAS volátiles y semivolátiles en el aire en cantidades de tan solo 100 pg utilizando los tubos de desorción térmica UltiMetal para PFAS de Agilent y aplicando los criterios de calidad del método D8591-24 de la ASTM. Además de los cuatro alcoholes fluoroteloméricos especificados en el método D8591-24 de la ASTM, el método se amplió de manera satisfactoria para incluir acrilatos fluorados, sulfonamidas y etanoles sulfonamídicos. Las rectas de calibración de cinco puntos con intervalos de entre 100 pg y 2500 pg cumplían los criterios de calidad establecidos por la ASTM, con valores de DER porcentual del factor de respuesta promedio que van del 3,3 % al 8,8 % y una precisión a 250 pg por tubo del 3 % al 11 %. Asimismo, los tubos de desorción térmica UltiMetal para PFAS, en combinación con un control riguroso de la contaminación, mostraron una excelente repetibilidad entre días y en el mismo día, con valores de DER porcentual inferiores al 6 %, lo que responde a un desafío crítico en el análisis de PFAS en el aire.

Los límites de detección del instrumento, de 13 a 39 pg por tubo, junto con la detección observada de cantidades de 10, 25 y 50 pg, subrayan la idoneidad de esta configuración de TD-GC/MS/MS para el análisis de trazas de PFAS. Sin embargo, cada laboratorio debe verificar de manera independiente el desempeño en el análisis de trazas de sus sistemas y aplicaciones específicos. En general, estos resultados demuestran que el sistema de TD-GC/MS/MS constituye una alternativa robusta y versátil para las aplicaciones diarias de investigación y monitorización de PFAS volátiles en espacios interiores y de aire controlado. Además, este método proporciona un sistema de referencia para ampliar el alcance a otros grupos de PFAS.

Referencias

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**.