

Analisi TD-GC/MS/MS di PFAS volatili e semivolatili mediante tubi di desorbimento termico Agilent UltiMetal

Ampliamento della metodologia di ASTM D8591-24

Autori

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

Abstract

Le sostanze perfluoroalchiliche e polifluoroalchiliche neutre, volatili e semivolatili, sono sempre più riconosciute come un'importante classe di contaminanti aerodispersi e rappresentano una via significativa per l'esposizione umana, in particolare negli ambienti chiusi. La misurazione accurata di questi composti richiede approcci di campionamento e analisi che affrontino la volatilità, la persistenza e la suscettibilità del composto alla contaminazione del laboratorio. In questo studio, ASTM D8591-24 è stato valutato utilizzando tubi di desorbimento termico Agilent UltiMetal PFAS, analizzati su un desorbitore termico Markes TD100-xr, un sistema gascromatografico Agilent 8890 e un MS a triplo quadrupolo Agilent 7000E. Oltre ai quattro alcol fluorotelomerici specificati in ASTM D8591-24, il metodo è stato ampliato per includere acrilati fluorurati, perfluoroalchil sulfonamidi ed etanoli sulfonamidi. La separazione cromatografica è stata ottenuta utilizzando una colonna Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert (UI) e le transizioni di monitoraggio di reazioni multiple specifiche del composto hanno consentito la quantificazione selettiva di analiti parzialmente coeluenti. La ripetibilità in una stessa giornata e tra giorni diversi degli alcol fluorotelomerici a 5 ng sul tubo ha mostrato deviazioni standard relative inferiori al 6% sul tubo di desorbimento termico Agilent UltiMetal PFAS. Le curve di calibrazione a cinque punti hanno soddisfatto i criteri prestazionali ASTM per tutti gli analiti target. La precisione degli analiti target a 250 pg sul tubo variava dal 3% all'11%. I limiti di rilevamento dello strumento per gli analiti target variavano da 13 a 39 pg, dimostrando l'idoneità per l'analisi a livello di traccia. Questi risultati mostrano che il tubo di desorbimento termico Agilent UltiMetal PFAS combinato con TD-GC/MS/MS fornisce un approccio solido e ampliabile per quantificare i PFAS volatili e semivolatili nell'aria.

Introduzione

I materiali e i prodotti di consumo utilizzati in ambienti chiusi possono emettere un'ampia gamma di composti volatili e semivolatili come le sostanze perfluoroalchiliche e polifluoroalchiliche (PFAS). I PFAS neutri, un sottoinsieme di PFAS, sono caratterizzati da pressioni di vapore relativamente elevate e dalla capacità di esistere principalmente in fase gassosa.¹⁻³ Ciò include alcol fluorotelomerici (FTOH), perfluoroalchil sulfonamidi (FOSA), etanoli sulfonamidi (FOSE) e acrilati fluorurati (ACR).^{1,3,4} Questi composti PFAS neutri generalmente non subiscono dissociazione in ambienti acquosi e, di conseguenza, presentano una maggiore volatilità e una durata atmosferica superiore, in alcuni casi fino a circa 80 giorni.¹

La crescente attenzione scientifica e normativa sui PFAS volatili è determinata dalle prove sempre più numerose che dimostrano come l'aria in ambienti chiusi è una via significativa e in precedenza poco riconosciuta per l'esposizione umana.^{1,3,4-6} Poiché gli esseri umani trascorrono più del 90% del loro tempo in ambienti chiusi, l'inalazione è ora riconosciuta come una via importante per l'esposizione ai precursori di PFAS.^{4,7} Studi dimostrano che gli ambienti chiusi, che in genere hanno un ricambio di aria limitato, possono accumulare PFAS volatili a livelli pari o superiori a quelli delle concentrazioni all'aperto.^{1,8} Studi sull'aria controllata in ambienti chiusi mostrano che gli FTOH sono i PFAS dominanti nelle abitazioni, nelle scuole e nei negozi commerciali, a riprova del loro uso diffuso nei prodotti di consumo.^{1,3,4}

Le fonti interne di PFAS volatili sono numerose, diffuse e incorporate nei materiali di uso quotidiano. Ad esempio, gli FTOH, i FOSA e i FOSE sono integrati in tessuti, tappeti, tappezzeria, carta e imballaggi, cosmetici, rivestimenti per pentole, vernici e trattamenti di superfici.^{1,9-11} Questi elementi rilasciano PFAS lentamente nel tempo tramite volatilizzazione, abrasione e reazioni chimiche interne. Studi sull'aria in ambienti chiusi mostrano che i PFAS neutri rappresentano in genere dal 60% al 78% dei PFAS totali negli ambienti chiusi, con FTOH più abbondanti pari a 6:2, 8:2 e 10:2.^{1,3,4,12}

La metrologia è progredita insieme alla crescente preoccupazione per l'esposizione a PFAS volatili. ASTM D8560-24 ha definito un quadro completo per il campionamento e l'analisi dei PFAS nell'aria in ambienti chiusi. D8560-24 evidenzia l'ampia variabilità delle pressioni di vapore dei PFAS e la necessità di adattare i mezzi di campionamento, come schiuma di poliuretano, carbone attivo o fogli di polietilene, alle proprietà fisico-chimiche dei composti target. Ciò sottolinea che nessun singolo approccio di campionamento cattura tutte le classi di PFAS, il che rende essenziali i metodi di preparazione dei campioni specifici della fase gassosa per caratterizzare i PFAS volatili.³ A complemento di ciò, ASTM D8591-24 fornisce un metodo GC/MS/MS di desorbimento termico convalidato per quantificare gli FTOH nell'aria della camera di prova, che offre elevata sensibilità, transizioni selettive in massa e procedure di calibrazione ben definite.⁵ Insieme, questi standard riflettono il miglioramento delle capacità analitiche e la necessità di protocolli di monitoraggio dell'aria coerenti e specifici per i PFAS.

Uno studio precedente ha stabilito e convalidato il flusso di lavoro descritto in ASTM D8591-24 utilizzando un desorbitore termico Markes TD100-xr abbinato a un sistema gascromatografico Agilent 8890 e un MS a triplo quadrupolo Agilent 7000E.¹³ Su queste basi, la presente nota applicativa valuta le prestazioni dei tubi per desorbimento termico (TD) Agilent UltiMetal di recente introduzione e amplia l'ambito degli analiti target all'interno della struttura di supporto di D8591-24. Oltre ai quattro composti FTOH originariamente specificati in D8591-24, il metodo è stato ampliato per includere specie di acrilati fluorurati, FOSA e FOSE. Questi analiti sono stati selezionati in base alle concentrazioni riportate in ASTM D8560-24 e ai risultati della letteratura recente.^{1,3,4,14} Inoltre, questo lavoro dimostra le capacità di rilevamento di basso livello per l'elenco esteso di analiti, evidenziando l'applicabilità di TD-GC/MS/MS sia per l'analisi a livello di traccia sia per le applicazioni di monitoraggio di routine.

Condizioni sperimentali

Prodotti chimici e reagenti

Gli analiti target sono elencati nella Tabella 1. 4:2 FTOH, 6:2 FTOH, 8:2 FTOH e 10:2 FTOH sono stati ottenuti da AccuStandard (New Haven, Connecticut) in un'unica miscela a una concentrazione di 500 µg/mL. MFOET è lo standard di controllo del recupero (RCS) specificato in ASTM D8591-24 ed è una versione marcata isotopicamente di 8:2 FTOH [M+4]. MFDET è lo standard interno specificato (ISTD) in ASTM D8591-24 ed è una versione marcata isotopicamente di 10:2 FTOH [M+4]. MFOET, MFDET, 8:2 ACR, 10:2 ACR, MeFOsa eTFOsa, MeFoSE ed ETFOSE sono stati ottenuti da Wellington Laboratories Inc. (Guelph, Ontario) come standard individuali a una concentrazione di 50 µg/mL. Il metanolo è stato ottenuto da Agilent Technologies (codice 5191-5111). Per generare curve di calibrazione, sono state create due soluzioni. L'ISTD, MFDET, è stato aggiunto in una soluzione stock di 5 µg/mL e quindi diluito a 1 µg/mL o 1.000 pg/µL. Tutti gli analiti target e l'RCS, MFOET, sono stati aggiunti in una soluzione stock di 5 µg/mL e quindi diluiti per creare soluzioni individuali a 2.500, 1.500, 1.000, 500, 250, 100, 50, 25 e 10 pg/µL.

Tabella 1. Nome composto, abbreviazione e numero CAS per tutti gli analiti target.

Composto	Abbreviazione	CAS
1H, 1H, 2H, 2H-perfluoro-1-esanolo	4:2 FTOH	2043-47-2
1H, 1H, 2H, 2H-perfluoro-1-ottanolo	6:2 FTOH	647-42-7
1H, 1H, 2H, 2H-perfluoro-1-decanolo	8:2 FTOH	678-39-7
1H, 1H, 2H, 2H-perfluoro-1-dodecanolo	10:2 FTOH	865-86-1
2-Perfluorottile (1,1-2H2,1,2-13C2)etanolo	MFOET	872398-73-7
2-Perfluorodecile (1,1-2H2,1,2-13C2)etanolo	MFDET	872398-74-8
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecile acrilato	8:2 ACR	27905-45-9
1H,1H,2H,2H-Perfluorododecile acrilato	10:2 ACR	17741-60-5
N-metilperfluoro-1-ottan sulfonamide	MeFOsa	31506-32-8
N-etilperfluoro-1-ottan sulfonamide	EtFOsa	4151-50-2
2-(N-metilperfluoro-1-ottan sulfonamide)etanolo	MeFOSE	24448-09-7
2-(N-etilperfluoro-1-ottan sulfonamide)etanolo	EtFOSE	1691-99-2

Strumentazione

L'analisi è stata effettuata su un desorbitore termico Markes TD100-xr con un sistema GC Agilent 8890 e un GC/TQ 7000E. I parametri del metodo dello strumento sono elencati nella Tabella 2. Il tubo in silice fusa disattivata Ultimate Plus Agilent (0,25 mm; codice CP802510) è stato utilizzato nel Markes TD100-Xr come transfer line per completare Agilent Inert Flow Path. Lo spurgo del setto dell'iniettore è stato disattivato per questo metodo.

Inoltre, si consiglia di utilizzare la lente di estrazione da 6 mm (codice G3870-20448) per l'analisi TD. La separazione è stata effettuata su una colonna Agilent J&W DB-WAX UI (30 m × 0,25 mm, 0,25 µm, codice 122-7032UI).

Tabella 2. Condizioni di TD, GC e MS per l'analisi dei PFAS.

Markes TD100-xr	
Percorso del flusso	200 °C
Tubo adsorbente	Tubi TD Agilent UltiMetal PFAS (codice 5190-1137)
Spurgo a secco	1,0 min a 50 mL/min
Desorbimento del tubo	300 °C per 10 min a 50 mL/min
Trappola di focalizzazione	Trappola di focalizzazione PFAS UNITY-xr (codice MKI-U-T24PFAS-2S)
Spurgo trappola	1,0 min a 50 mL/min
Livello basso trappola	25 °C
Desorbimento trappola	300 °C per 4 min
Velocità di riscaldamento	MAX
Doppio flusso di uscita	6 mL/min (6:1)
Sistema GC Agilent 8890	
Gas carrier	Elio
Iniettore	Split/splitless per TD
Modalità	Iniezione diretta
Temperatura dell'iniettore	280 °C
Flusso di spurgo del setto	Disattivata
Forno	Iniziale: 35 °C (mantenimento 2 min) Rampa 1: Da 15 °C/min a 215 °C Rampa 2: Da 60 °C/min a 250 °C (mantenimento 0,167 min)
Colonna	Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert, 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm
Modalità di controllo	Flusso costante, 1,2 mL/min
GC/TQ Agilent 7000E	
Origine	Sorgente ionica XTR Agilent InertPlus
Diametro lente	6 mm
Temperatura transfer line	260 °C
Temperatura della sorgente	280 °C
Temperatura quadrupolo	150 °C
Modalità	Dynamic MRM
Solvent Delay (Ritardo solvente)	5 min
Guadagno	1
Gas di collisione	Azoto, 1,5 mL/min
Quenching gas	Elio, 2,5 mL/min
Linea di base sottrazione automatica	Sì
Soglia SIM/MRM avanzata	Sì
Tune	atunes.eiex.jtune

Le transizioni di monitoraggio di reazioni multiple (MRM) sono state acquisite utilizzando il software Agilent MassHunter Optimizer in MassHunter 10.2. Gli ioni quantificatori e qualificatori MRM sono elencati nella Tabella 3. Sono stati utilizzati almeno due ioni qualificatori per ciascun analita target. Lo ione quantificatore scelto per ciascun analita target era il più abbondante, tranne nei casi in cui sono state rilevate altre transizioni nella Tabella 1 di ASTM D8591-24.⁵

Fonti e mitigazione della contaminazione da PFAS

I PFAS creano interferenze pervasive e spesso difficili da controllare negli ambienti di laboratorio perché sono onnipresenti nei comuni materiali di laboratorio, nei prodotti di consumo e persino nella strumentazione.^{5,13} Gli analiti target possono essere introdotti da fonti quali componenti di strumenti, adsorbenti, tubi, parti in vetro, solventi, puntali per pipette, camici da laboratorio e dispositivi di protezione individuale, rendendo l'isolamento dei segnali dei campioni reali, specialmente con metodi come ASTM D8591-24, una sfida analitica significativa. Studi e documenti guida sottolineano che gli strumenti e le apparecchiature di test non devono fornire una quantità misurabile di analiti target attraverso una rigorosa analisi del bianco. Ciò si ottiene risciacquando i materiali con metanolo e analizzando tali risciacqui nelle stesse condizioni di desorbimento termico dei campioni o incorporando vuoti di processo in ogni lotto.^{5,15-17} I PFAS in tracce possono portare a quantificazioni distorte o a falsi positivi. I laboratori spesso adottano rigide procedure operative standard (SOP) e prodotti di consumo dedicati o

in quarantena con protocolli di pulizia specifici per ridurre i rischi di contaminazione. Nonostante questi controlli, le interferenze da PFAS rimangono una fonte significativa di incertezza analitica a causa della loro persistenza, volatilità e propensione a lisciviare da materiali polimerici e fluorurati durante flussi di lavoro analitici di routine.

In questa nota applicativa, il metanolo è stato utilizzato per la pulizia, la diluizione dei campioni, il risciacquo delle siringhe e il lavaggio delle vial per ridurre la contaminazione. L'analisi dei campioni di lavaggio con metanolo ha confermato che siringhe e vial non contribuivano a una contaminazione misurabile. Per ridurre ulteriormente al minimo potenziali interferenze, sono stati utilizzati vial Agilent in polipropilene da 2 mL (codice 5191-8121), inserti in polipropilene da 250 µL (codice 5190-4073) e tappi a vite in polipropilene (codice 5191-8151), tutti ottimizzati per le analisi PFAS, con lo scopo di conservare i campioni di calibrazione. Studi precedenti hanno dimostrato che entrambi i sistemi Markes e Agilent sono appropriati per le misurazioni FTOH e non presentano livelli di fondo rilevabili di analiti target FTOH.¹³ Coerentemente con questi risultati, i vuoti strumentali, preparati analizzando una provetta vuota priva di materiale adsorbente, sono stati analizzati prima di ogni analisi del campione nel presente studio. Questi vuoti hanno confermato che né la strumentazione Markes né quella Agilent hanno fornito quantità misurabili di analiti target. Inoltre, il rivestimento UltiMetal sui tubi di desorbimento termico passiva i siti attivi, che possono interagire con o trattenere gli analiti target, riducendo le potenziali fonti di incertezza.

Tabella 3. Transizioni MRM degli analiti target.

Analita target	Tempo di ritenzione (min)	Transizione del quantificatore	Energia di collisione	Transizione del qualificatore 1	Energia di collisione	Transizione del qualificatore 2	Energia di collisione	Transizione del qualificatore 3	Energia di collisione	Transizione del qualificatore 4	Energia di collisione
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

Preparazione dei campioni di calibrazione e dei campioni di test

Tutti i punti di calibrazione e i campioni sono stati creati caricando le soluzioni di prova e la soluzione ISTD sul tubo TD Agilent Ultimet PFAS (codice 5190-1137) con un impianto di caricamento della soluzione CSLR Markes (codice MKICCSLR). I tubi TD sono stati preconditionati su un condizionatore multitubo Markes TC-20 e un'unità di spurgo a secco (codice G8133A) dotati di una trappola universale di grande capacità (RMSN-2), seguendo le linee guida per il condizionamento del tubo. Tutti gli impianti di caricamento delle soluzioni CSLR sono stati inoltre dotati di una trappola universale in linea (RMSN-2) prima dell'impianto di caricamento per garantire l'utilizzo di azoto ad alta purezza. Le provette campione sono state analizzate prima del caricamento di ciascuna soluzione sul sistema TD-GC/MS/MS per garantirne la pulizia. Dopo aver eseguito ogni campione o punto di calibrazione, i tubi sono stati nuovamente condizionati sul sistema TC-20 per garantirne la pulizia.

Durante il caricamento di un campione o punto di calibrazione, il tubo è stato inserito nel CSLR con un flusso di azoto di 100 mL/min. Una siringa a tenuta di gas manuale è stata quindi utilizzata per caricare 1 µL di soluzione di prova, seguita da 1 µL di soluzione ISTD. Sono state utilizzate siringhe diverse per la soluzione di prova e la soluzione ISTD. Le siringhe sono state pulite con metanolo precedentemente analizzato che ha dimostrato l'assenza di rilevazione di analiti target tra un utilizzo e l'altro. Una volta completate le iniezioni, il tubo è stato lasciato spurgare sul CSLR per 3 minuti per rimuovere la maggior parte del metanolo. Un ritardo del solvente è stato utilizzato sullo spettrometro di massa per tenere conto di piccole quantità di metanolo residuo dal tubo. Dopo lo spurgo di 3 minuti, i tubi sono stati chiusi con tappi DiffLok press-fit (codice MKI-MTD-1169) e collocati nel vassoio portacampioni per un uso immediato. Dopo aver caricato un set di campioni, i setti di ciascun CSLR sono stati cambiati e le parti che tenevano i setti in posizione sono state pulite con metanolo che ha dimostrato l'assenza di rilevazione di analiti target.

Si noti che Markes International consiglia un tempo di spurgo di 60 minuti per l'analisi dei PFAS. Nel presente studio, non sono stati riscontrati problemi con un tempo di spurgo di 3 minuti e tutti i risultati sono stati ottenuti con il tempo di spurgo di 3 minuti. Tuttavia, si raccomanda a tutti gli analisti di valutare i tempi di spurgo in base alle esigenze della metodologia. In particolare, se il metodo corrente fosse ampliato per includere acidi carbossilici perfluorurati, che eluiscono parzialmente con metanolo, sarebbe necessario utilizzare l'intero tempo di spurgo di 60 minuti.^{18,19} Inoltre, un accumulo eccessivo di metanolo sulla trappola fredda del sistema TD100-xr può danneggiare la trappola fredda.

Risultati e discussione

Cromatografia

Sono state valutate più composizioni chimiche di colonne per identificare una configurazione in grado di fornire un'adeguata separazione degli analiti target. ASTM D8591-24 specifica l'uso di una colonna di polietilenglicole (PEG) modificato con acido nitrotereftalico o di una fase equivalente.⁵ L'equivalente Agilent di questa chimica di colonna specificata è Agilent J&W DBFFAP (codice 122-3232). Le prestazioni sono state confrontate con quelle di Agilent J&W DBWAX UI, colonna Ultra Inert (codice 122-7032UI). DB-WAX UI utilizza una nuova tecnologia che conferisce a questa colonna PEG una migliore inerzia su una gamma più ampia di funzionalità degli analiti e stabilizza la fase durante l'analisi ad alta temperatura, conferendo alla colonna una maggiore longevità. La separazione cromatografica complessiva era simile, ma DBWAX UI ha prodotto forme dei picchi migliorate e una riduzione dello scodamento.

La separazione alla linea di base di tutti gli analiti target è stata osservata su DB-WAX UI, ad eccezione di MFOET e MFDET, che hanno coeluito rispettivamente con 8:2 FTOH e 10:2 FTOH e tra MeFOSE ed EtFOSE (Figura 1). Tuttavia, l'uso di transizioni MRM uniche ha consentito l'identificazione specifica degli analiti target coeluenti (Figura 2). Lo scodamento in questa analisi è risultato essere direttamente influenzato dalla temperatura della sorgente MS. Inizialmente, il metodo è stato eseguito con una temperatura sorgente di 250 °C, che ha prodotto un elevato scodamento sugli analiti target FOSA e FOSE. Quando la temperatura sorgente è stata elevata a 280 °C, le forme dei picchi sono migliorate drasticamente.

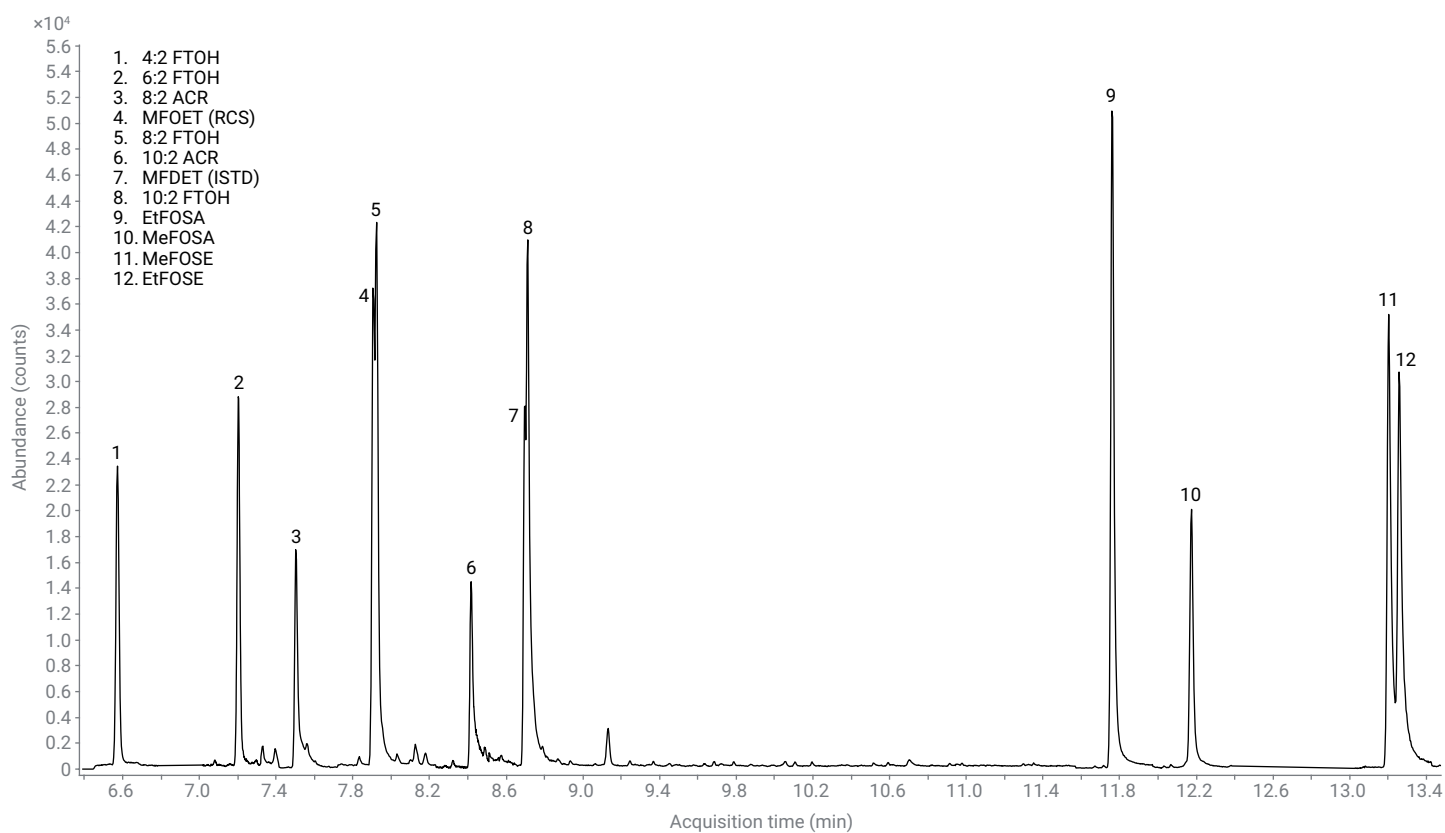


Figura 1. TIC cromatogramma a 1.000 pg sul tubo degli analiti target.

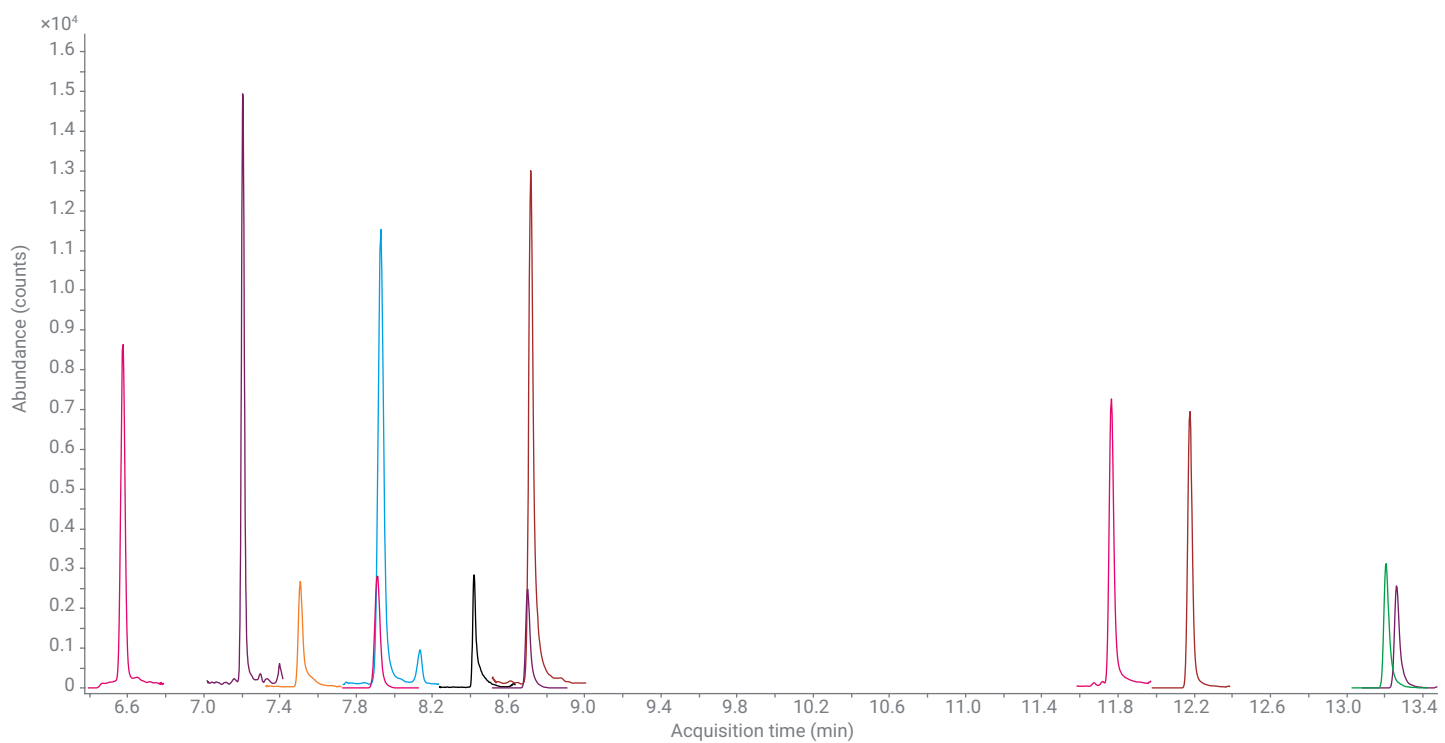


Figura 2. Transizioni MRM del quantificatore a 1.000 pg sul tubo di analiti target.

Ripetibilità in una stessa giornata e tra giorni diversi

Una valutazione preliminare della ripetibilità in una stessa giornata e tra giorni diversi, incentrata sugli FTOH elencati in ASTM D8591-24, è stata eseguita utilizzando i tubi TD UltiMetal PFAS. Sette tubi sono stati aggiunti ciascuno con 1 µL di una soluzione standard da 5 ng/µL in quattro giorni separati. Le analisi dei replicati sono state valutate utilizzando le risposte grezze dell'area di picco anziché la normalizzazione a uno standard interno, per caratterizzare direttamente la ripetibilità sia degli analiti target sia dello standard interno stesso. Nei giorni da 1 a 3, i tubi sono stati arricchiti e analizzati immediatamente. Il giorno 4, i tubi sono stati arricchiti, chiusi con tappi DiffLok press-fit e poi tenuti sul banco per 72 ore prima dell'analisi. È stata osservata un'eccellente ripetibilità in una stessa giornata e tra giorni diversi per tutti gli FTOH, dove tutte le RSD % erano < 6% (Tabella 4).

Tabella 4. RSD % in una stessa giornata e tra giorni diversi (n = 7) degli analiti target elencati in D8591 a 5 ng sul tubo.

Analita target	RSD % stessa giornata				RSD % tra giorni diversi
	Giorno 1	Giorno 2	Giorno 3	Giorno 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

Ampliamento di ASTM D8591

Lavori precedenti hanno dimostrato le prestazioni degli alcol fluorotelomerici (FTOH) utilizzando ASTM D8591-24.¹³ ASTM D8591-24 consente l'ampliamento dell'elenco degli analiti target oltre i quattro FTOH specificati nel metodo, a condizione che siano soddisfatti tutti i criteri prestazionali delineati nello standard. L'obiettivo di questa nota applicativa era dimostrare che anche sei analiti aggiuntivi, 8:2 ACR, 10:2 ACR, MeFOSA, EtFOSA, MeFOSE ed EtFOSE, soddisfano questi criteri. ASTM D8591-24 consente inoltre di adattare gli intervalli di calibrazione alle concentrazioni pertinenti agli obiettivi dello studio. In questo lavoro, l'accento è stato posto sull'ottenimento di un limite di rilevazione basso e sensibile dei PFAS.

Per valutare le prestazioni del metodo, è stata costruita una curva di calibrazione a cinque punti su un intervallo compreso tra 0,1 e 2,5 ng sul tubo (Figura 3). La Tabella 5 riassume la deviazione standard relativa percentuale media del fattore di risposta (RSD % AVG RF), la RSD % dei campioni replicati a 250 pg sul tubo (precisione), i limiti di rilevamento dello strumento (IDL) calcolati utilizzando l'equazione 1 e le corrispondenti concentrazioni di campioni IDL replicati per tutti gli analiti target PFAS. I valori RSD % AVG RF variavano dal 3,3% all'8,8%, mentre i valori di precisione per gli analiti target variavano dal 3% all'11%. Gli IDL calcolati si estendevano da 13 a 39 pg per tubo. Nel complesso, il metodo ha soddisfatto i criteri prestazionali specificati in ASTM D8591-24, che richiede che sia la RSD % AVG RF sia la RSD % della precisione siano inferiori al 25%.⁵

Equazione 1. Formula per i calcoli dell'IDL.

IDL = s × t (n - 1, 1 - α = 99) = s × 2,998

In cui:

t (n - 1, 1 - α) = valore t per il livello di confidenza del 99% con n - 1 gradi di libertà

n = numero di prove (otto)

s = deviazione standard delle otto prove

Tabella 5. RSD % AVG RF, RSD % (n = 8) a 250 pg sul tubo, IDL (n = 8) e concentrazione di campioni IDL replicati per analiti target PFAS.

Analita target	Media RSD % RF	RSD % (250 pg)	IDL (pg)	Livello IDL (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

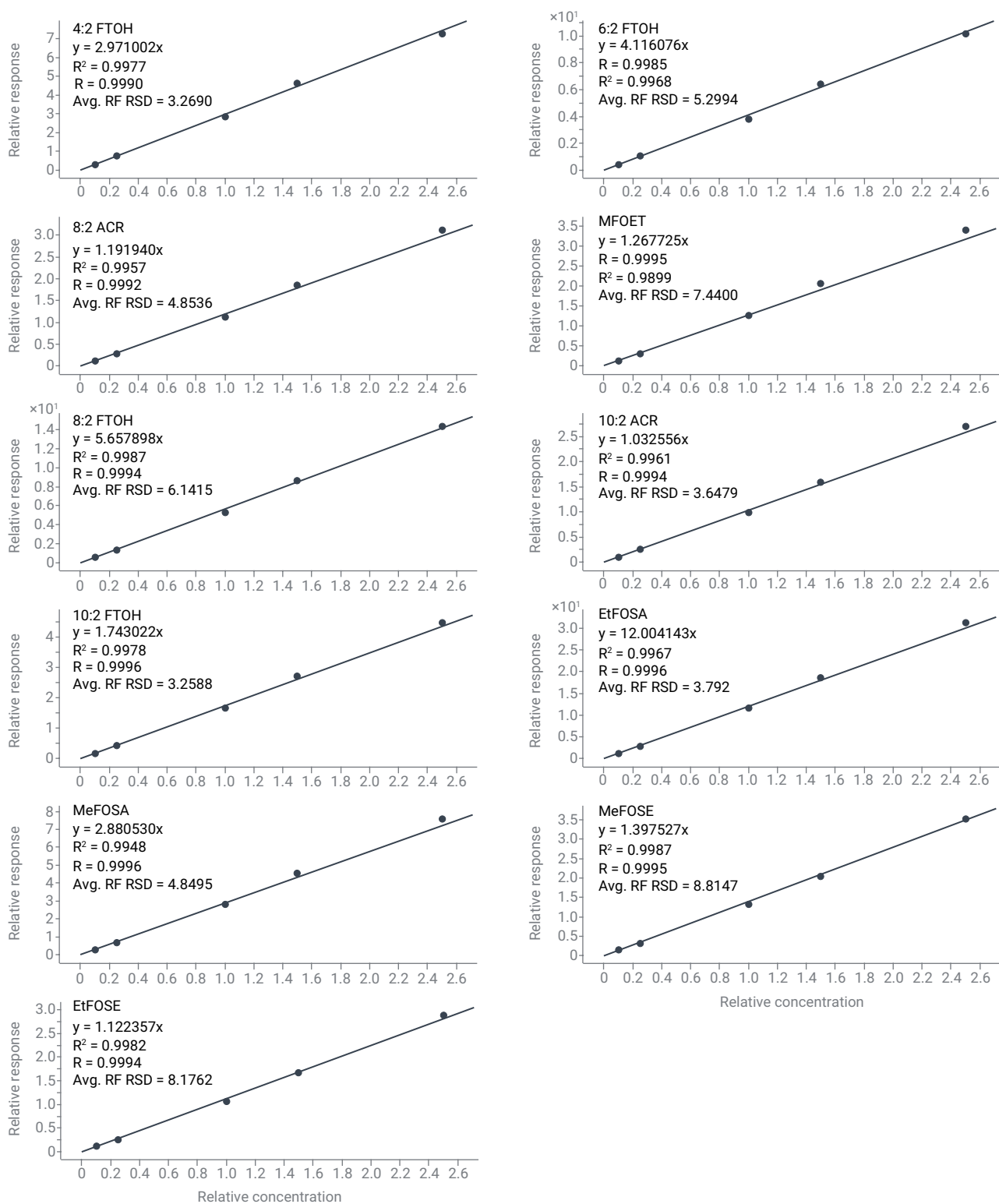


Figura 3. Curve di calibrazione comprese tra 0,1 e 2,5 ng sul tubo per tutti gli analiti target PFAS.

Analisi a livello di traccia degli analiti target

I limiti di rilevamento (LOD) previsti per gli FTOH erano precedentemente riportati tra 14 e 35 pg e gli IDL calcolati dal presente studio dimostrano che gli analiti target possono essere rilevati a partire da 13 pg.¹³ Pertanto, era interessante un'indagine sui limiti di rilevamento osservati. Sono stati analizzati tre replicati a concentrazioni di 10, 25 e 50 pg sul tubo. Le curve di calibrazione sono state estese fino a 10 pg per esaminare le RSD medie dei fattori di risposta della curva di calibrazione. La Tabella 6 mostra la RSD % AVG RF compresa tra il 7% e il 19,8% e i valori di R^2 erano tutti > 0,999. I picchi integrati a 10 pg e 25 pg sul tubo sono mostrati rispettivamente nelle Figure 4 e 5.

Tabella 6. RSD % AVG RF e coefficiente di determinazione (R^2) delle curve di calibrazione comprese tra 0,01 e 2,5 ng sul tubo per analiti target PFAS.

Analita target	Media RSD % RF	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

La configurazione e il metodo dello strumento presentati in questo studio possono rilevare e calibrare analiti target fino a 10 pg. Tuttavia, sono necessarie ulteriori indagini per determinare se tali limiti bassi soddisferanno i criteri per D8591-24, poiché la dimostrazione completa della solidità e della ripetibilità a livelli così bassi non rientrava nello scopo di questo studio. Una ripetibilità a livelli inferiori a 100 ng sarebbe interessante poiché è già stato dimostrato che al diminuire della concentrazione aumenta la RSD % degli analiti target.⁵

Inerzia del percorso del flusso e disattivazione della superficie

L'inerzia chimica del percorso del flusso analitico svolge un ruolo fondamentale nell'ottenimento di una quantificazione accurata di PFAS volatili e semivolatili. I tubi di desorbimento termico Agilent UltiMetal PFAS utilizzati in questo studio incorporano la chimica di disattivazione UltiMetal Plus di Agilent, un processo proprietario di deposizione del vapore chimico (CVD) applicato alle superfici in acciaio inossidabile. Il trattamento forma uno strato inerte ad elevata purezza che passiva i siti attivi, come i siti di ossido di metallo, comunemente presenti sulle superfici in acciaio inossidabile non trattate. È noto che questi siti catalizzano la degradazione o assorbono analiti polari e reattivi, inclusi alcol, acidi e sulfonamidi, portando a scodamento dei picchi, recupero ridotto e livelli di fondo elevati.

Il rivestimento UltiMetal Plus mitiga questi effetti riducendo al minimo le interazioni tra composto e superficie, migliorando così la forma dei picchi e la linearità di risposta e consentendo limiti di rilevamento inferiori. Questi vantaggi sono particolarmente importanti per l'analisi dei PFAS a livello di traccia, in cui la sensibilità e la riproducibilità analitiche sono essenziali. I tubi trattati con UltiMetal Plus hanno dimostrato prestazioni eccellenti su tutti gli analiti target, senza alcuna contaminazione misurabile osservata nei vuoti strumentali. Inoltre, il rivestimento presenta una stabilità termica fino a 400 °C e proprietà superficiali idrofobe, contribuendo al recupero costante degli analiti e alla riduzione dell'effetto memoria. Queste caratteristiche supportano l'idoneità dei tubi TD trattati con UltiMetal Plus per il monitoraggio di routine di PFAS volatili nell'aria.²⁰

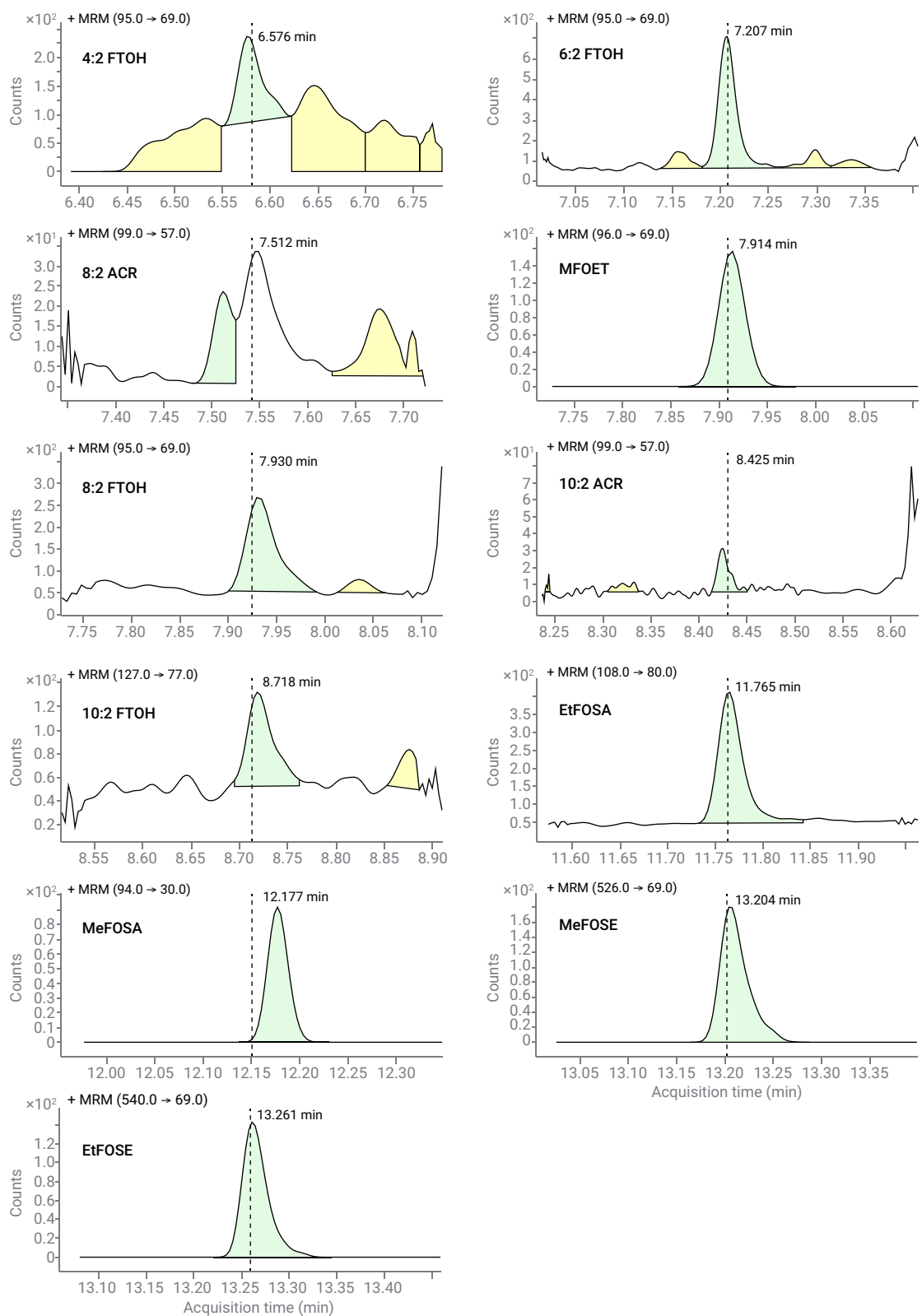


Figure 4. Picchi quantificati a 10 pg sul tubo di analiti target PFAS.

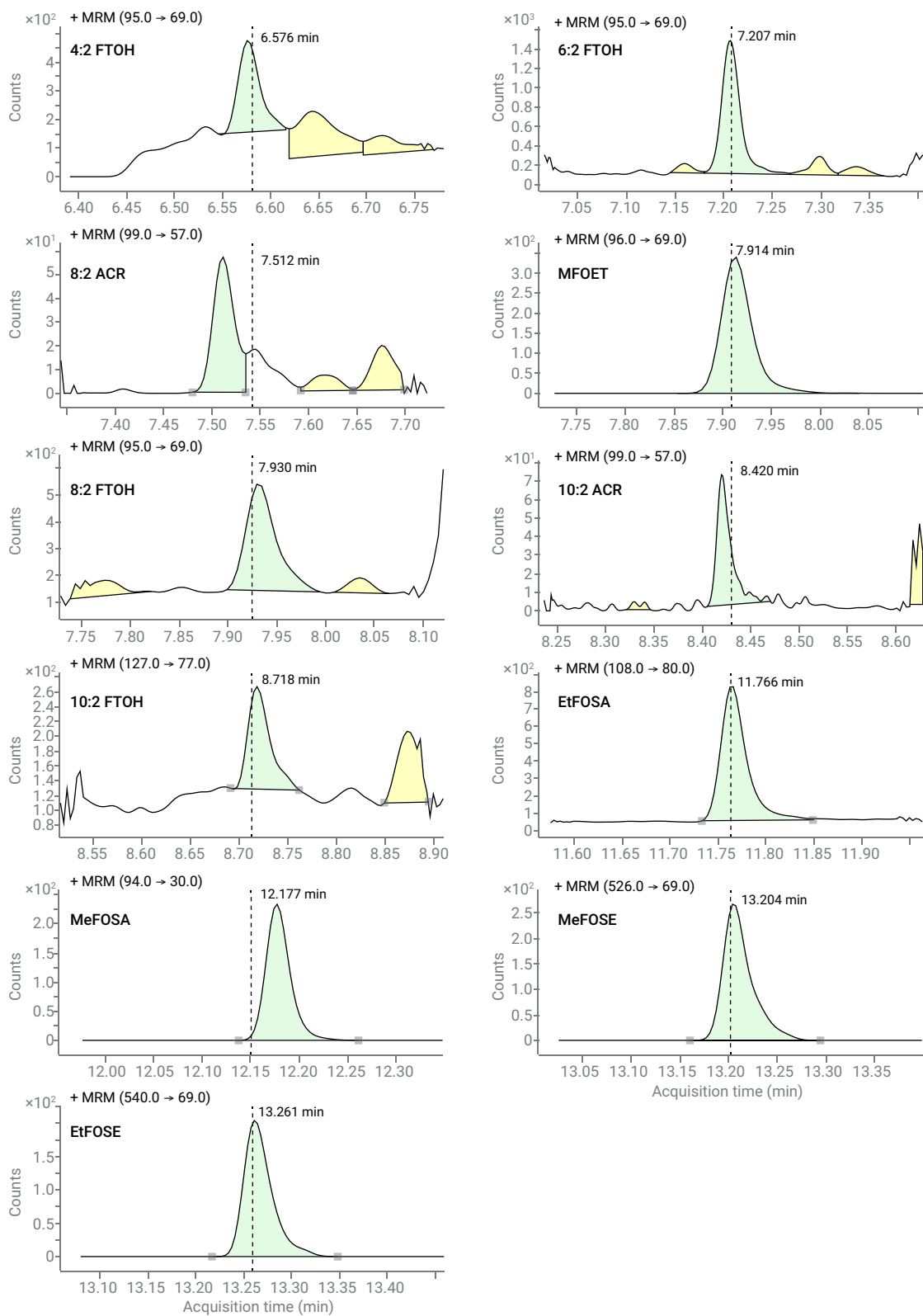


Figura 5. Picchi quantificati a 25 pg sul tubo di analiti target PFAS.

Conclusione

Questo studio ha dimostrato un metodo affidabile e sensibile per la determinazione dei PFAS volatili e semivolatili nell'aria fino a 100 pg utilizzando i tubi di desorbimento termico Agilent UltiMetal PFAS e i criteri prestazionali di ASTM D8591-24. Oltre ai quattro alcol fluorotelomerici specificati in ASTM D8591-24, il metodo è stato ampliato con successo per includere acrilati fluorurati, sulfonamidi ed etanoli sulfonamidi. Le curve di calibrazione a cinque punti comprese tra 100 pg e 2.500 pg hanno soddisfatto i requisiti prestazionali ASTM, con una RSD % media del fattore di risposta compresa tra il 3,3% e l'8,8% e una precisione a 250 pg sul tubo compresa tra il 3% e l'11%. Inoltre, l'uso dei tubi UltiMetal PFAS TD, combinato con un rigoroso controllo della contaminazione, ha portato a un'eccellente ripetibilità in una stessa giornata e tra giorni diversi, dove tutte le RSD % erano < 6%, risolvendo una sfida critica nell'analisi di PFAS nell'aria.

I limiti di rilevamento dello strumento da 13 a 39 pg sul tubo, insieme al rilevamento osservato a livelli di 10, 25 e 50 pg, evidenziano l'idoneità di questa configurazione TD-GC/MS/MS per l'analisi di PFAS a livello di traccia. Tuttavia, i singoli laboratori devono verificare in modo indipendente le prestazioni a livello di traccia per i loro sistemi e applicazioni specifici. Nel complesso, questi risultati supportano il sistema TD-GC/MS/MS come approccio solido e adattabile per il monitoraggio di routine e le applicazioni di ricerca mirate ai PFAS volatili in ambienti chiusi e ad aria controllata. Inoltre, questa metodologia fornisce un quadro fondamentale per l'ampliamento a una gamma più vasta di composti PFAS.

Bibliografia

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. *A* **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. *Compilazione. 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**.

www.agilent.com

RA260413.687

Le informazioni fornite sono soggette a modifica senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2026
Stampato negli Stati Uniti, 15 maggio 2026
5994-9194ITE