

Análise de TD-GC/MS/MS de PFAS voláteis e semivoláteis usando tubos de dessorção térmica Agilent UltiMetal

Expansão da metodologia da norma ASTM D8591-24

Autores

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

Resumo

As substâncias perfluoroalquil e polifluoroalquil neutras voláteis e semivoláteis são cada vez mais reconhecidas como uma importante classe de contaminantes atmosféricos e representam uma via significativa de exposição humana, particularmente em ambientes internos. A medição precisa desses compostos requer métodos de amostragem e análise que levem em conta a volatilidade, a persistência e a suscetibilidade dos compostos à contaminação de fundo em laboratório. Neste estudo, a norma ASTM D8591-24 foi avaliada usando tubos de dessorção térmica Agilent UltiMetal de PFAS, analisados em um dessorvedor térmico Markes TD100-xr, um sistema de cromatografia gasosa Agilent 8890 e um espectrômetro de massas triplo quadrupolo Agilent 7000E. Além dos quatro álcoois fluorotelômeros especificados na norma ASTM D8591-24, o método foi ampliado para incluir acrilatos fluorados, sulfonamidas perfluoroalquílicas e etanóis sulfonamidos. A separação cromatográfica foi realizada utilizando uma coluna Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert (UI), e transições de monitoramento de reações múltiplas específicas para cada composto permitiram a quantificação seletiva de analitos parcialmente coeluentes. A repetibilidade interdiária e intradiária de álcoois fluorotelômeros a 5 ng no tubo demonstrou desvios padrão relativos inferiores a 6% no tubo de dessorção térmica Agilent UltiMetal de PFAS. As curvas de calibração de cinco pontos atenderam aos critérios de desempenho da ASTM para todos os analitos-alvo. A precisão dos analitos-alvo em 250 pg por tubo variou de 3% a 11%. Os limites de detecção do instrumento para os analitos-alvo variaram de 13 a 39 pg, demonstrando adequação para análises em níveis de traços. Esses resultados mostram que o tubo de dessorção térmica Agilent UltiMetal de PFAS, combinado com TD-GC/MS/MS, oferece uma abordagem robusta e extensível para quantificar PFAS voláteis e semivoláteis no ar.

Introdução

Os materiais e produtos de consumo usados em ambientes internos podem emitir uma ampla gama de compostos voláteis e semivoláteis, como as substâncias perfluoroalquil e polifluoroalquil (PFAS). Um subconjunto de PFAS, PFAS neutras, é caracterizado por suas pressões de vapor comparativamente altas e pela capacidade de existir principalmente na fase gasosa.¹⁻³ Isso inclui álcoois fluorotelômeros (FTOHs), sulfonamidas perfluoroalquílicas (FOSAs), etanóis sulfonamidos (FOSEs) e acrilatos fluorados (ACR).^{1,3,4} Esses compostos de PFAS neutras geralmente não sofrem dissociação em meios ambientais aquosos e, conseqüentemente, apresentam maior volatilidade e tempos de vida atmosférica mais longos, em alguns casos aproximando-se de ~80 dias.¹

O crescente foco científico e regulatório em relação às PFAS voláteis é motivado por evidências cada vez mais robustas de que o ar interno constitui uma via significativa e anteriormente subestimada de exposição humana.^{1,3,4-6} Como os seres humanos passam mais de 90% do tempo em ambientes internos, a inalação é agora reconhecida como uma importante via de exposição aos precursores de PFAS.^{4,7} Estudos mostram que ambientes internos, que normalmente têm troca de ar limitada, podem acumular PFAS voláteis em níveis iguais ou superiores às concentrações externas.^{1,8} Estudos controlados do ar em ambientes internos mostram que as FTOHs são as PFAS dominantes em residências, escolas e lojas comerciais, refletindo seu uso generalizado em produtos de consumo.^{1,3,4}

As fontes internas de PFAS voláteis são numerosas, difusas e incorporadas em materiais do dia a dia. Por exemplo, FTOHs, FOSAs e FOSEs são incorporados em tecidos, carpetes, estofados, papel e embalagens, cosméticos, revestimentos de utensílios de cozinha, tintas e tratamentos de superfície.^{1,9-11} Esses itens liberam PFAS lentamente ao longo do tempo através de volatilização, abrasão e reações químicas em ambientes internos. Estudos sobre o ar em ambientes internos mostram que PFAS neutras representam tipicamente de 60% a 78% do total de PFAS em ambientes internos, sendo os FTOHs 6:2, 8:2 e 10:2 os mais abundantes.^{1,3,4,12}

A ciência da medição tem avançado em paralelo com a crescente preocupação com a exposição a PFAS voláteis. A norma ASTM D8560-24 estabeleceu uma estrutura abrangente para a amostragem e análise de PFAS no ar em ambientes internos. A D8560-24 destaca a ampla variabilidade nas pressões de vapor dos PFAS e a necessidade de adequar os meios de amostragem, como espuma de poliuretano, carvão ativado ou folhas de polietileno, às propriedades físico-químicas dos compostos-alvo. Isso enfatiza que nenhuma abordagem de amostragem isolada captura todas as classes de PFAS, o que torna essenciais os métodos de preparo de amostras específicos para a fase gasosa na caracterização de PFAS voláteis.³ Complementando isso, a norma ASTM D8591-24 fornece um método validado de GC/MS/MS com dessorção térmica para quantificar FTOHs no ar da câmara de teste, oferecendo alta sensibilidade, transições seletivas em massa e procedimentos de calibração bem definidos.⁵ Juntas, essas normas refletem capacidades analíticas aprimoradas e a necessidade de protocolos consistentes de monitoramento do ar específicos para PFAS.

Um estudo anterior estabeleceu e validou o fluxo de trabalho descrito na norma ASTM D8591-24 usando um dessorvedor térmico Markes TD100-xr acoplado a um sistema de cromatografia gasosa Agilent 8890 e a um espectrômetro de massa de triplo quadrupolo Agilent 7000E.¹³ Com base nisso, a presente nota de aplicação avalia o desempenho dos tubos de dessorção térmica (TD) Agilent UltiMetal recém-lançados e amplia o escopo dos analitos-alvo dentro da estrutura da norma D8591-24. Além dos quatro compostos de FTOH originalmente especificados na norma D8591-24, o método foi ampliado para incluir acrilatos fluorados, bem como as espécies FOSA e FOSE. Esses analitos foram selecionados com base nas concentrações relatadas na norma ASTM D8560-24, bem como em resultados da literatura recente.^{1,3,4,14} Além disso, este trabalho demonstra a capacidade de detecção de baixos níveis para a lista ampliada de analitos, destacando a aplicabilidade da TD-GC/MS/MS tanto para análises de traços quanto para aplicações de monitoramento de rotina.

Parte Experimental

Produtos químicos e reagentes

Os analitos-alvo estão listados na Tabela 1. As soluções de 4:2 FTOH, 6:2 FTOH, 8:2 FTOH e 10:2 FTOH foram obtidas da AccuStandard (New Haven, Connecticut) em uma única mistura, na concentração de 500 µg/ml. O MFOET é o padrão de verificação de recuperação (RCS) especificado na norma ASTM D8591-24 e é uma versão marcada isotopicamente do 8:2 FTOH [M+4]. O MFDET é o padrão interno (ISTD) especificado na norma ASTM D8591-24 e é uma versão marcada isotopicamente do 10:2 FTOH [M+4]. MFOET, MFDET, 8:2 ACR, 10:2 ACR, MeFOSA, EtFOSA, MeFOSE e EtFOSE foram obtidos da Wellington Laboratories Inc. (Guelph, Ontário) como padrões individuais na concentração de 50 µg/ml. O metanol foi obtido da Agilent Technologies (número de peça 5191-5111). Para criar curvas de calibração, foram preparadas duas soluções. O ISTD, MFDET, foi adicionado a uma solução estoque de 5 µg/ml e, em seguida, diluído para 1 µg/ml ou 1.000 pg/µl. Todos os analitos-alvo e o RCS, MFOET, foram adicionados a uma solução estoque de 5 µg/ml e, em seguida, diluídos para criar soluções individuais nas concentrações de 2.500, 1.500, 1.000, 500, 250, 100, 50, 25 e 10 pg/µl.

Tabela 1. Nome do composto, abreviatura e número CAS para todos os analitos-alvo.

Composto	Abreviação	CAS
1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-hexanol	4:2 FTOH	2043-47-2
1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-octanol	6:2 FTOH	647-42-7
1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-decanol	8:2 FTOH	678-39-7
1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-dodecanol	10:2 FTOH	865-86-1
2-perfluorooctil (1,1-2H2-1,2-13C2)etanol	MFOET	872398-73-7
2-perfluorooctil (1,1-2H2-1,2-13C2)etanol	MFDET	872398-74-8
1H,1H,2H,2H-Acrilato de perfluorodecil	8:2 ACR	27905-45-9
1H,1H,2H,2H-Acrilato de perfluorododecil	10:2 ACR	17741-60-5
N-metilperfluoro-1-octanossulfonamida	MeFOSA	31506-32-8
N-etilperfluoro-1-octanossulfonamida	EtFOSA	4151-50-2
2-(N-metilperfluoro-1-octanossulfonamido)etanol	MeFOSE	24448-09-7
2-(N-etilperfluoro-1-octanossulfonamido)etanol	EtFOSE	1691-99-2

Instrumentação

A análise foi realizada em um dessorvedor térmico Markes TD100-xr, acoplado a um GC Agilent 8890 e a um GC/TQ 7000E. Os parâmetros do método do instrumento estão listados na Tabela 2. A tubulação de sílica fundida desativada Agilent Ultimate Plus (0,25 mm; número de peça CP802510) foi usada no Markes TD100-xr como linha de transferência para complementar a trajetória de fluxo inerte da Agilent. A purga do septo de injetor foi desativada para este método.

Além disso, é recomendado usar a lente de extração de 6 mm (número de peça G3870-20448) para a análise de TD. A separação foi realizada em uma coluna Agilent J&W DB-WAX UI (30 m × 0,25 mm, 0,25 µm, número de peça 122-7032UI).

Tabela 2. Condições de TD, GC e MS para a análise de PFAS.

Markes TD100-xr	
Trajetória de fluxo	200°C
Tubo absorvente	Tubos de dessorção térmica Agilent UltiMetal de PFAS (n.º de peça 5190-1137)
Purga a seco	1,0 min a 50 ml/min
Dessorção do tubo	300°C por 10 min a 50 ml/min
Trap de foco	Trap de foco UNITY-xr PFAS (n.º de peça MKI-U-T24PFAS-2S)
Purga de trap	1,0 min a 50 ml/min
Trap baixo	25°C
Dessorção de trap	300°C por 4 min
Taxa de aquecimento	MÁX.
Fluxo dividido na saída	6 ml/min (6:1)
GC Agilent 8890	
Gás de arraste	Hélio
Injetor	Com/sem divisão para TD
Modo	Injeção direta
Temperatura do injetor	280°C
Fluxo de purga do septo	Desligado
Forno	Inicial: 35°C (manutenção de 2 min) Rampa 1: 15°C/min até 215°C Rampa 2: 60°C/min até 250°C (manutenção de 0,167 min)
Coluna	Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert, 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm
Modo de controle	Fluxo constante, 1,2 mL/min
GC/TQ Agilent 7000E	
Fonte	Fonte extratora de íons Agilent InertPlus
Diâmetro das lentes	6 mm
Temperatura da linha de transferência	260°C
Temperatura da fonte	280°C
Temperatura do quadrupolo	150°C
Modo	MRM dinâmico
Delay de solvente	5 min
Ganho	1
Gás de colisão	Nitrogênio, 1,5 mL/min
Gás quench	Hélio, 2,5 mL/min
Subtração automática da linha de base	Sim
Límites avançados de SIM/MRM	Sim
Sintonizar	atunes.eiex.jtune

As transições de monitoramento de reações múltiplas (MRM) foram obtidas usando o software Agilent MassHunter Optimizer no MassHunter 10.2. Os íons quantificadores e qualificadores de MRM estão listados na Tabela 3. Foram usados no mínimo dois íons qualificadores para cada analito-alvo. O íon quantificador escolhido para cada analito-alvo foi o mais abundante, exceto nos casos em que outras transições foram observadas na Tabela 1 da norma ASTM D8591-24.⁵

Fontes e mitigação da contaminação por PFAS

As PFAS criam interferências generalizadas e frequentemente difíceis de controlar em ambientes laboratoriais, pois estão onipresentes em materiais comuns de laboratório, consumíveis e até mesmo em instrumentação.^{5,13} Os analitos-alvo podem ser introduzidos a partir de fontes que incluem componentes de instrumentos, sorventes, tubulações, vidraria, solventes, ponteiros de pipetas, jalecos e equipamentos de proteção individual, tornando o isolamento dos sinais reais da amostra, especialmente em métodos como a ASTM D8591-24, um desafio analítico significativo. Estudos e documentos de orientação enfatizam que as ferramentas e os aparelhos de teste não devem contribuir com nenhuma quantidade mensurável de analitos-alvo através de uma análise rigorosa de branco. Isso é realizado enxaguando os materiais com metanol e analisando essas soluções de enxágue nas mesmas condições de dessorção térmica das amostras, ou incorporando brancos de processo em cada lote.^{5,15-17} Traços de PFAS do sinal de fundo podem levar a quantificações enviesadas ou falsos positivos. Os laboratórios costumam adotar procedimentos operacionais padronizados (POPs) rigorosos e utilizar consumíveis específicos ou em quarentena, acompanhados de

protocolos de limpeza específicos, para reduzir os riscos de contaminação. Apesar desses controles, as interferências de PFAS continuam sendo uma fonte significativa de incerteza analítica devido à sua persistência, volatilidade e propensão a lixiviar de materiais poliméricos e fluorados durante fluxos de trabalho analíticos de rotina.

Nesta nota de aplicação, o metanol foi usado para limpeza, diluição de amostras, enxágue de seringas e lavagem de vials, a fim de reduzir a contaminação de fundo. A análise de amostras lavadas com metanol confirmou que as seringas e os vials não contribuíram com contaminação mensurável. Para minimizar ainda mais as interferências potenciais, foram utilizados vials de polipropileno Agilent de 2 ml (número de peça 5191-8121), insertos de polipropileno de 250 µl (número de peça 5190-4073) e tampas de rosca de polipropileno (número de peça 5191-8151), todos otimizados para análises de PFAS, para armazenar amostras de calibração. Estudos anteriores demonstraram que tanto os sistemas Markes quanto os da Agilent são adequados para medições de FTOH e não apresentam níveis de background detectáveis dos analitos-alvo de FTOH.¹³ Em consonância com esses resultados, foram realizados testes em branco dos instrumentos, preparados através da análise de um tubo em branco sem material sorvente, antes de cada análise de amostra no presente estudo. Esses brancos confirmaram que nem os instrumentos Markes nem os Agilent contribuíram com quantidades mensuráveis dos analitos-alvo. Além disso, o revestimento UltiMetal nos tubos de dessorção térmica passiva os sítios ativos, que podem interagir com ou reter os analitos-alvo, reduzindo fontes potenciais de incerteza.

Tabela 3. Transições de MRM dos analitos-alvo.

Analito alvo	Tempo de retenção (min)	Transição do quantificador	Energia de colisão	Transição do qualificador 1	Energia de colisão	Transição do qualificador 2	Energia de colisão	Transição do qualificador 3	Energia de colisão	Transição do qualificador 4	Energia de colisão
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

Preparo da amostra de calibração e da amostra de teste

Todos os pontos de calibração e amostras foram preparados através da introdução de soluções de teste e da solução de ISTD no tubo de dessorção térmica Agilent UltiMetal de PFAS (número de peça 5190-1137) usando um equipamento de introdução de soluções Markes CSLR (número de peça MKICCSLR). Os tubos TD foram pré-condicionados em um condicionador multitubo e unidade de purga a seco Markes TC-20 (número de peça G8133A), equipado com um trap universal de grande capacidade (RMSN-2), seguindo as orientações de condicionamento do tubo. Todas as plataformas de carregamento de soluções CSLR também foram equipadas com um trap universal em linha (RMSN-2) a montagem da plataforma de carregamento, a fim de garantir a utilização de nitrogênio de alta pureza. Os tubos de amostra foram analisados antes de cada carregamento de solução no TD-GC/MS/MS para garantir a limpeza. Após a análise de cada ponto de calibração ou amostra, os tubos foram novamente condicionados no TC-20 para garantir a limpeza.

Ao carregar um ponto de calibração ou amostra, o tubo era colocado no CSLR com um fluxo de nitrogênio de 100 ml/min. Em seguida, uma seringa manual estanque a gás era usada para carregar 1 µl da solução de teste, seguido por 1 µl da solução de ISTD. Seringas diferentes foram usadas para a solução de teste e a solução de ISTD. As seringas foram limpas em metanol previamente analisado, que não demonstrou detecção dos analitos-alvo entre cada uso. Após a conclusão das injeções, o tubo foi purgado no CSLR por 3 minutos para remover a maior parte do metanol. Foi utilizado um atraso de solvente no espectrômetro de massas para compensar pequenas quantidades de metanol remanescente do tubo. Após a purga de 3 minutos, os tubos foram tampados com tampas DiffLok de encaixe por pressão (número de peça MKI-MTD-1169) e colocados na bandeja de amostras para uso imediato. Após o carregamento de um conjunto de amostras, os septos de cada CSLR foram trocados e as peças que os mantêm no lugar foram limpas com metanol que não apresentou detecção dos analitos-alvo.

Observe que a Markes International recomenda um tempo de purga de 60 minutos para a análise de PFAS. No presente estudo, não foram observados problemas com o uso de um tempo de purga de 3 minutos, e todos os resultados foram obtidos com esse tempo de purga. No entanto, é recomendado que todos os analistas avaliem o tempo de purga com base nas necessidades da metodologia. Especificamente, se o método atual fosse ampliado para incluir ácidos carboxílicos perfluorados, que são parcialmente eluídos com metanol, seria necessário utilizar o tempo total de purga de 60 minutos.^{18,19} Além disso, o acúmulo excessivo de metanol no trap de frio do TD100-xr pode danificá-lo.

Resultados e discussão

Cromatografia

Várias composições químicas de colunas foram avaliadas para identificar uma configuração capaz de proporcionar separação adequada dos analitos-alvo. A norma ASTM D8591-24 especifica o uso de uma coluna de polietilenoglicol (PEG) modificada com ácido nitrotereftálico ou de uma fase equivalente.⁵ O equivalente da Agilent para essa química da coluna especificada é a Agilent J&W DBFFAP (número de peça 122-3232). O desempenho foi comparado com o da coluna ultrainerter Agilent J&W DBWAX UI (número de peça 122-7032UI). DB-WAX UI utiliza uma tecnologia inovadora que confere a esta coluna PEG maior inércia em uma gama mais ampla de funcionalidades de analitos e estabiliza a fase durante análises em altas temperaturas, proporcionando maior durabilidade à coluna. A separação cromatográfica geral foi semelhante, mas o DBWAX UI proporcionou formas de pico melhoradas e reduziu o efeito de cauda.

A separação na linha de base de todos os analitos-alvo foi observada na DB-WAX UI, exceto para MFOET e MFDET, que coeluíram com 8:2 FTOH e 10:2 FTOH, respectivamente, e entre MeFOSE e EtFOSE (Figura 1). No entanto, o uso de transições MRM exclusivas permitiu a identificação específica de analitos-alvo coeluentes (Figura 2). Foi constatado nesta análise que o efeito de cauda é diretamente afetado pela temperatura da fonte de MS. Inicialmente, o método foi executado com uma temperatura da fonte de 250°C, o que produziu um forte efeito de cauda nos analitos-alvo FOSE e FOSE. Quando a temperatura da fonte foi elevada para 280°C, a forma dos picos melhorou drasticamente.

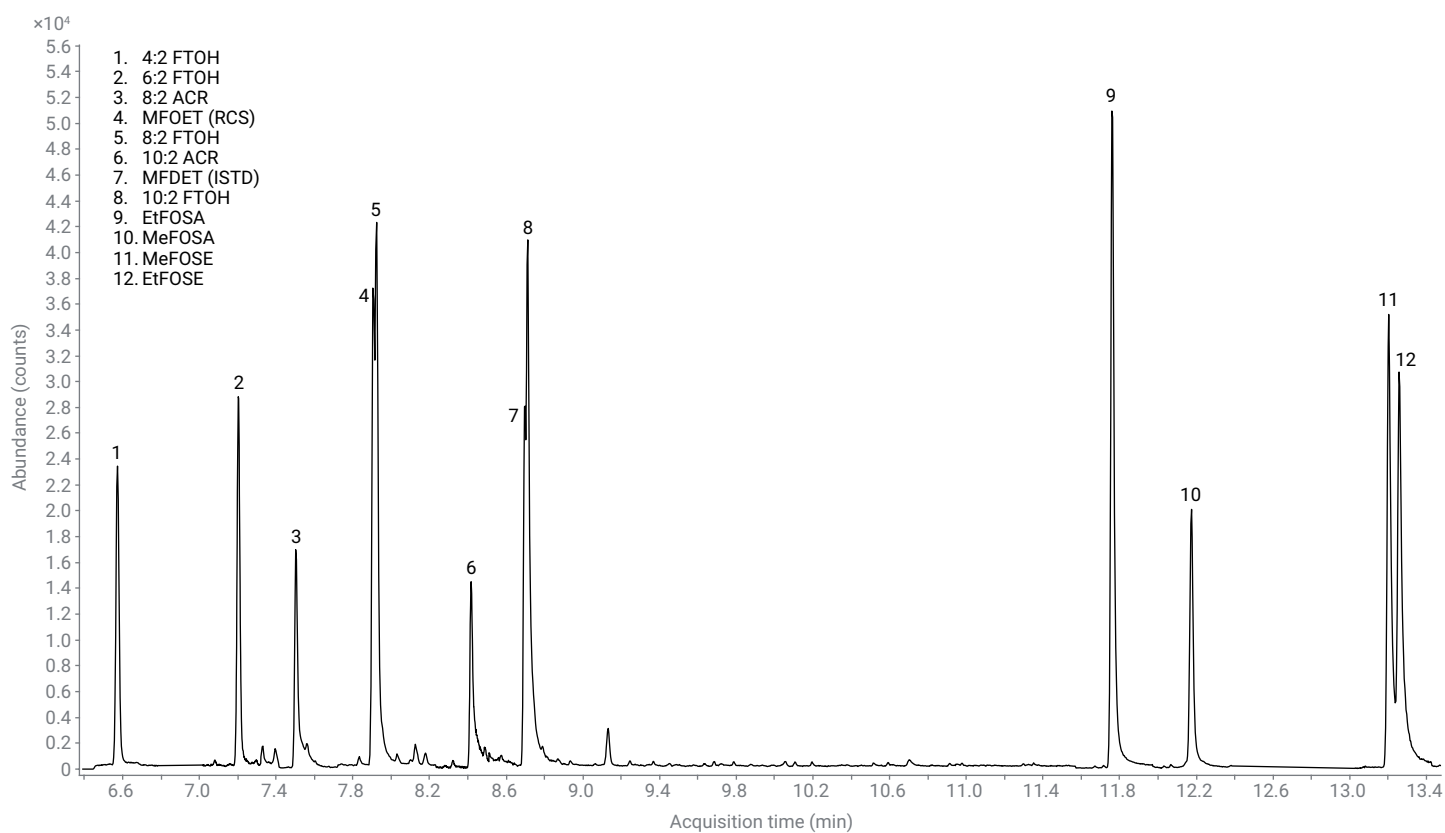


Figura 1. Cromatograma TIC com 1.000 pg no tubo dos analitos-alvo.

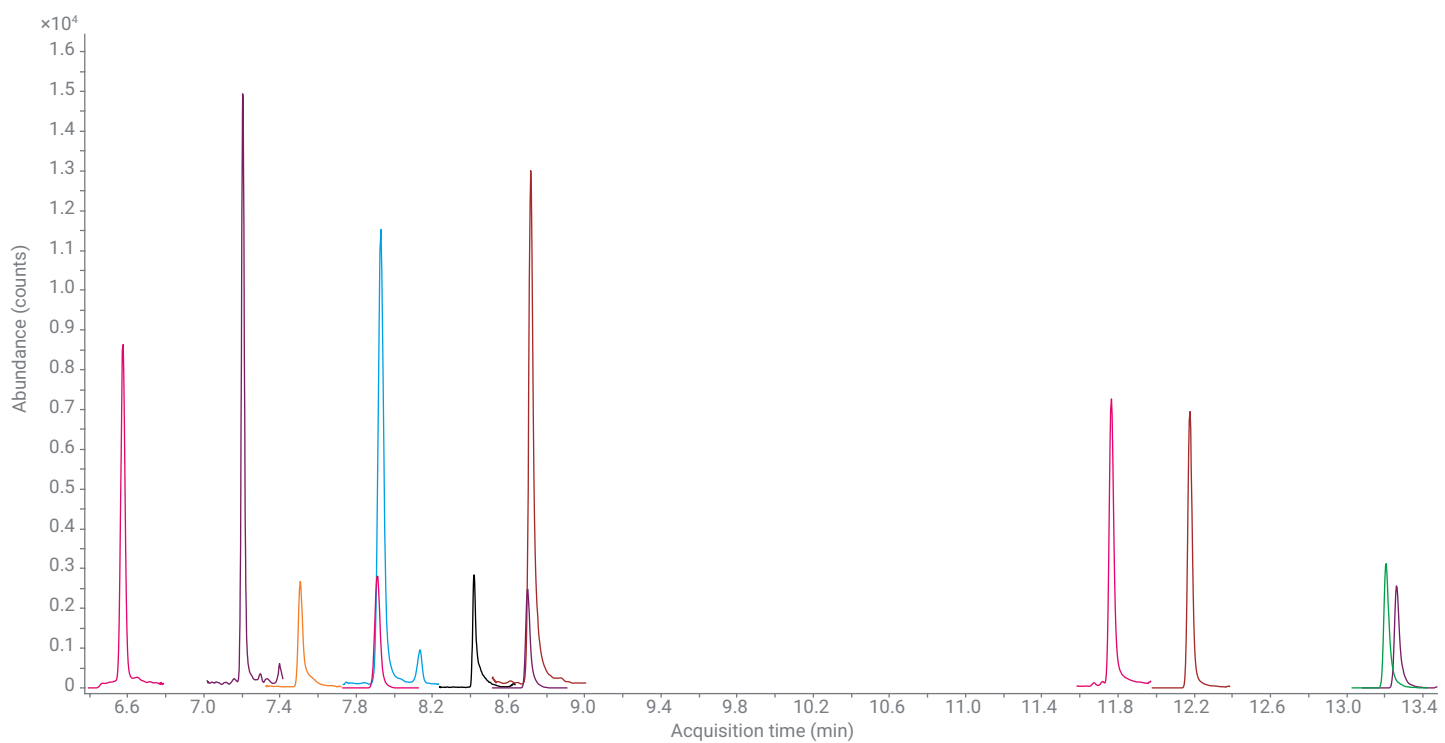


Figura 2. Transições de MRM do quantificador com 1.000 pg de analitos-alvo no tubo.

Repetibilidade interdiária e intradiária

Foi realizada uma avaliação preliminar da repetibilidade interdiária e intradiária, com foco nos FTOHs listados na norma ASTM D8591-24, utilizando os tubos UltiMetal PFAS TD. Sete tubos foram fortificados com 1 µl de uma solução padrão de 5 ng/µl em quatro dias separados. As análises em replicata foram avaliadas utilizando respostas de área de pico brutas, em vez da normalização em relação a um padrão interno, para caracterizar diretamente a repetibilidade tanto dos analitos-alvo quanto do próprio padrão interno. Nos dias 1 a 3, os tubos foram fortificados e, em seguida, analisados imediatamente. No dia 4, os tubos foram fortificados, tampados com tampas DiffLok de encaixe por pressão e, em seguida, mantidos na bancada por 72 horas antes da análise. Observou-se excelente repetibilidade interdiária e intradiária para todos os FTOHs, com todos os % DPRs <6% (Tabela 4).

Tabela 4. % DPR interdiário e intradiário (n = 7) dos analitos-alvo listados na norma D8591 a 5 ng no tubo.

Analito alvo	% DPR intradiário				% DPR interdiário
	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 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

Expansão da norma ASTM D8591

Trabalhos anteriores demonstraram o desempenho para álcoois fluorotelômeros (FTOHs) utilizando a norma ASTM D8591-24.¹³ A norma D8591-24 da ASTM permite a expansão da lista de analitos-alvo além dos quatro FTOHs especificados no método, desde que todos os critérios de desempenho descritos na norma sejam atendidos. O objetivo desta nota de aplicação foi demonstrar que seis analitos adicionais — 8:2 ACR, 10:2 ACR, MeFOSA, EtFOSA, MeFOSE e EtFOSE — também atendem a esses critérios. A norma ASTM D8591-24 permite ainda que as faixas de calibração sejam ajustadas a concentrações relevantes para os objetivos do estudo. Neste trabalho, a ênfase foi colocada na obtenção de uma detecção sensível de baixos níveis de PFAS.

Para avaliar o desempenho do método, foi traçada uma curva de calibração de cinco pontos na faixa de 0,1 a 2,5 ng por tubo (Figura 3). A Tabela 5 resume o desvio padrão relativo (DPR) da porcentagem do fator de resposta médio (RF médio de % DPR), o % DPR de amostras replicadas a 250 pg no tubo (precisão), os limites de detecção do instrumento (IDLs) calculados usando a Equação 1 e as concentrações correspondentes de amostras IDL replicadas para todos os analitos-alvo de PFAS. Os valores médios de % DPR do RF variaram de 3,3% a 8,8%, enquanto os valores de precisão para os analitos-alvo variaram de 3% a 11%. Os IDLs calculados variaram de 13 a 39 pg por tubo. De modo geral, o método atendeu aos critérios de desempenho especificados na norma ASTM D8591-24, que exige que tanto o % DPR médio do RF quanto o % DPR de precisão sejam inferiores a 25%.⁵

Equação 1. Fórmula para cálculos de IDL.

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

Onde:

$t(n - 1, 1 - \alpha)$ = valor de t para o nível de confiança de 99% com $n - 1$ graus de liberdade

n = número de ensaios (oito)

s = desvio padrão dos oito ensaios

Tabela 5. % DPR médio de RF, % DPR (n = 8) a 250 pg no tubo, IDLs (n = 8) e a concentração das amostras IDL replicadas para os analitos-alvo de PFAS.

Analito alvo	Média % DPR de RF	% DPR (250 pg)	IDL (pg)	Nível de 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

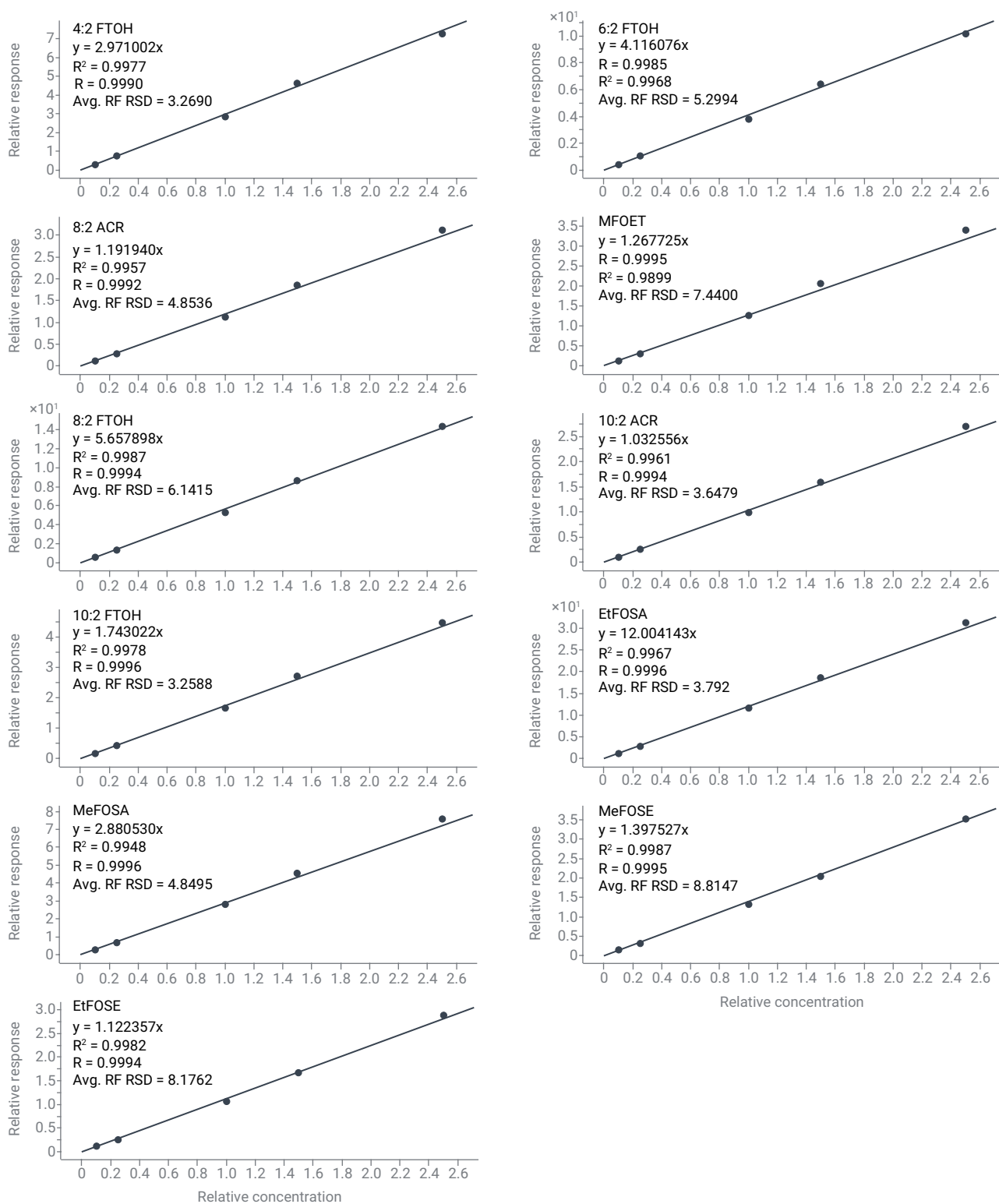


Figura 3. Curvas de calibração que variam de 0,1 a 2,5 ng por tubo para todos os analitos-alvo de PFAS.

Análise de traços dos analitos-alvo

Os limites de detecção (LODs) previstos para FTOHs foram anteriormente relatados como estando entre 14 e 35 pg, e os IDLs calculados no presente estudo demonstram que os analitos-alvo podem ser detectados em concentrações tão baixas quanto 13 pg.¹³ Assim, uma investigação dos limites de detecção observados foi de interesse. Três réplicas em concentrações de 10, 25 e 50 pg no tubo foram analisadas. As curvas de calibração foram estendidas até 10 pg para investigar os DPRs médios do fator de resposta da curva de calibração. A Tabela 6 mostra o RF médio do % DPR variando de 7% a 19,8% e os valores de R^2 foram todos >0,999. Os picos integrados de 10 pg e 25 pg no tubo são mostrados nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

Tabela 6. % DPR médio de RF e coeficiente de determinação (R^2) das curvas de calibração variando de 0,01 a 2,5 ng no tubo para analitos-alvo de PFAS.

Analito alvo	Média % DPR de 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

A configuração do instrumento e o método apresentados neste estudo permitem detectar e calibrar analitos-alvo até 10 pg. No entanto, são necessárias investigações adicionais para determinar se tais limites baixos atenderão aos critérios da norma D8591-24, uma vez que estava além do escopo deste estudo demonstrar plenamente a robustez e a repetibilidade em níveis tão baixos. A repetibilidade em níveis abaixo de 100 ng seria de interesse, uma vez que já foi demonstrado que, à medida que a concentração diminui, o % DPR dos analitos-alvo aumenta.⁵

Inércia da trajetória de fluxo e desativação da superfície

A inércia química da trajetória de fluxo analítica desempenha um papel fundamental para se obter uma quantificação precisa de PFAS voláteis e semivoláteis. Os tubos de dessorção térmica Agilent UltiMetal de PFAS utilizados neste estudo incorporam a química de desativação UltiMetal Plus da Agilent; um processo proprietário de deposição química de vapor (CVD) aplicado a superfícies de aço inoxidável. O tratamento forma uma camada inerte de alta pureza que passiva os locais ativos, como os pontos de óxido metálico, comumente presentes em superfícies de aço inoxidável não tratadas. Esses locais são conhecidos por catalisar a degradação ou absorver analitos polares e reativos, incluindo álcoois, ácidos e sulfonamidas, levando ao alongamento dos picos, à redução da recuperação e a níveis elevados de ruído de fundo.

O revestimento UltiMetal Plus atenua esses efeitos ao minimizar as interações entre o composto e a superfície, melhorando assim o formato do pico, aumentando a linearidade da resposta e permitindo limites de detecção mais baixos. Esses benefícios são particularmente importantes para a análise de PFAS em níveis de traços, onde a sensibilidade analítica e a reprodutibilidade são essenciais. Os tubos tratados com UltiMetal Plus demonstraram excelente desempenho em todos os analitos-alvo, sem que se observasse contaminação de ruído de fundo mensurável nos brancos do instrumento. Além disso, o revestimento apresenta estabilidade térmica de até 400°C e propriedades hidrofóbicas na superfície, contribuindo para uma recuperação consistente do analito e para a redução do arraste. Essas características comprovam a adequação dos tubos TD tratados com UltiMetal Plus para o monitoramento de rotina de PFAS voláteis no ar.²⁰

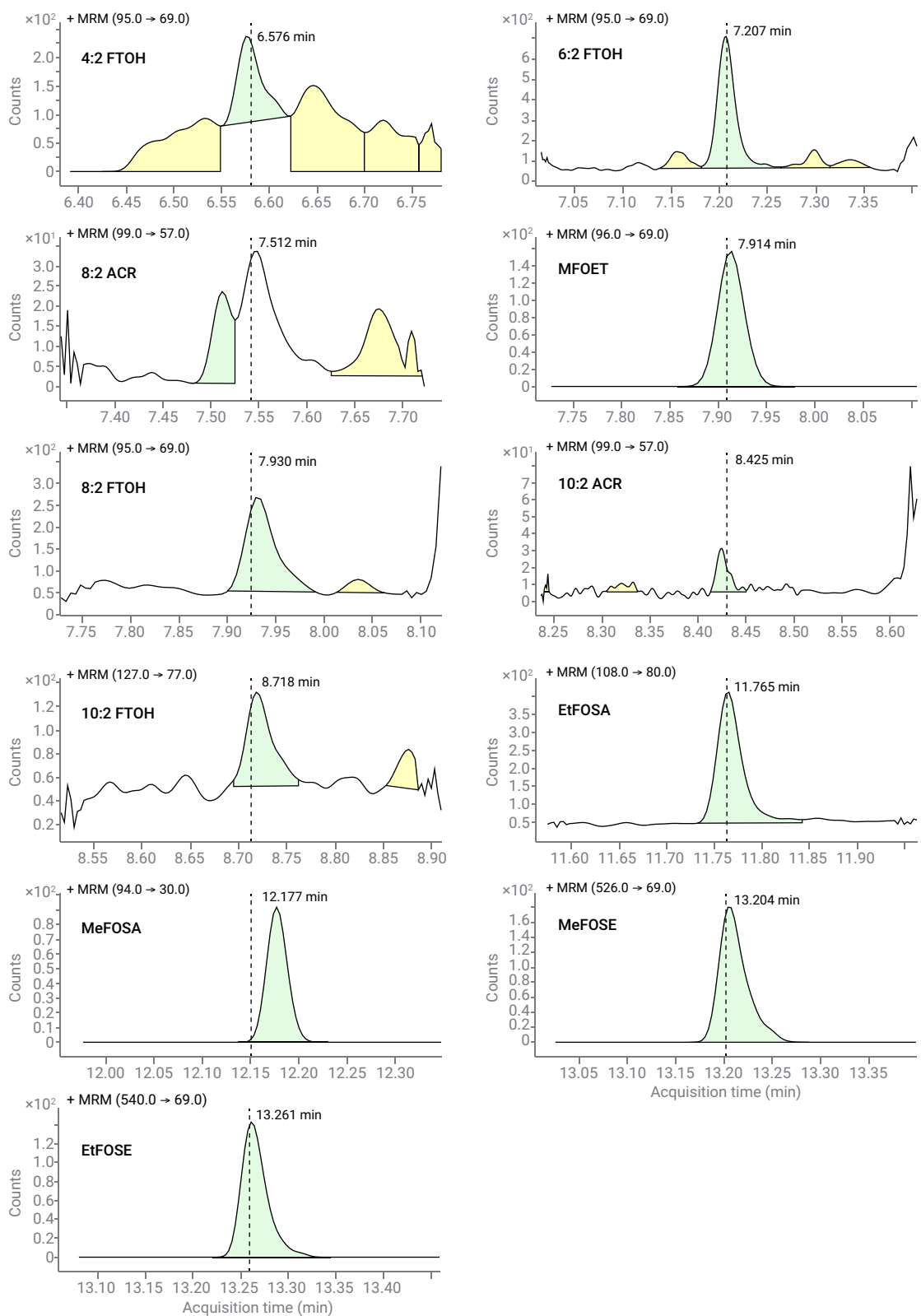


Figura 4. Picos quantificados a 10 pg por tubo dos analitos-alvo de PFAS.

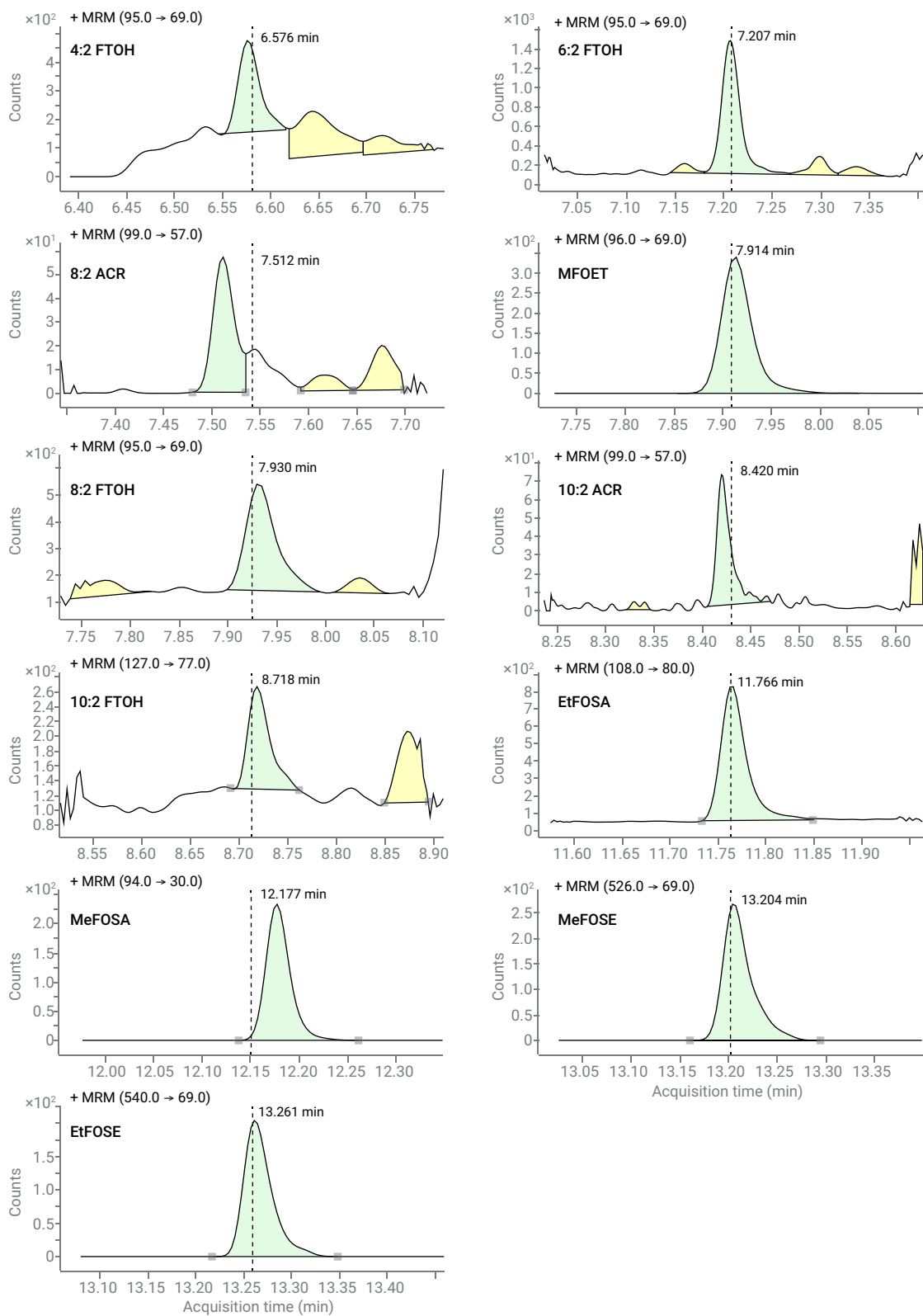


Figura 5. Picos quantificados a 25 pg por tubo dos analitos-alvo de PFAS.

Conclusão

Este estudo demonstrou um método confiável e sensível para a determinação de PFAS voláteis e semivoláteis no ar até 100 pg utilizando os tubos de dessorção térmica Agilent UltiMetal PFAS e os critérios de desempenho da norma ASTM D8591-24. Além dos quatro álcoois fluorotelômeros especificados na norma ASTM D8591-24, o método foi ampliado com sucesso para incluir acrilatos fluorados, sulfonamidas e etanóis sulfonamidos. Curvas de calibração de cinco pontos que variaram de 100 pg a 2.500 pg atenderam aos requisitos de desempenho da ASTM, com % DPRs do fator de resposta médio variando de 3,3% a 8,8% e precisão em 250 pg no tubo variando de 3% a 11%. Além disso, o uso dos tubos UltiMetal de PFAS TD, combinado com um rigoroso controle de contaminação, resultou em excelente repetibilidade interdiária e intradiária, com todos os % DPRs < 6%, superando um desafio crítico na análise de PFAS no ar.

Os limites de detecção do instrumento, que variam de 13 a 39 pg por tubo, juntamente com a detecção observada nos níveis de 10, 25 e 50 pg, destacam a adequação dessa configuração de TD-GC/MS/MS para a análise de PFAS em níveis de traços. No entanto, cada laboratório deve verificar de forma independente o desempenho em níveis de traços para seus sistemas e aplicações específicos. De modo geral, esses resultados confirmam o TD-GC/MS/MS como uma abordagem robusta e adaptável para aplicações de monitoramento de rotina e pesquisa voltadas para PFAS voláteis em ambientes internos e com ar controlado. Além disso, essa metodologia fornece uma estrutura fundamental para a expansão a uma gama mais ampla de compostos de PFAS.

Referências

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, Dinamarca, 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

Essas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2026
Impresso nos EUA em 15 de maio de 2026
5994-9194PTBR