

# Análise simplificada e rápida de substâncias per e polifluoroalquílicas em águas não potáveis

Usando cromatografia líquida de ultra-alto desempenho com espectrometria de massas em tandem

## **Autores**

Jerry Zweigenbaum e Hui Zhao  
Agilent Technologies, Inc.

## **Resumo**

Esta nota de aplicação descreve um método para a separação e detecção de 28 substâncias per e polifluoroalquílicas (PFASs) em amostras de água. O método usa um LC Agilent 1290 Infinity II acoplado a um sistema LC/MS triplo quadrupolo Agilent 6470A com o software de estação de trabalho Agilent MassHunter. Todos os PFASs incluídos no método ASTM 7979 foram analisados e o mesmo protocolo de preparo de amostras foi utilizado. Amostras de água de 5 mL foram diluídas no mesmo volume de metanol e injetadas diretamente para um limite de relatório de 10 partes por trilhão (ppt, ng/L) ou inferior para a maioria dos compostos.

## Introdução

Existem preocupações crescentes sobre o uso de PFASs devido à sua detecção em todo o ambiente, incluindo ar, água e solo. Produtos químicos persistentes têm o potencial de se acumular no meio ambiente e podem impactar a cadeia alimentar, afetando peixes, pássaros, gado e humanos. A detecção de PFASs em níveis de ppt (ng/L) é frequentemente necessária. Este estudo avalia um

método de varredura, identificação e quantificação de 28 compostos de PFAS em níveis residuais em amostras de água usando cromatografia líquida de ultra-alto desempenho com espectrometria de massas em tandem (UHPLC/MS/MS).

O método foi avaliado em água e quantificado com padrões externos, apresentando resultados satisfatórios de especificidade, linearidade, limites

de relatório, exatidão e precisão. Este método pode ser usado para a detecção e quantificação simultâneas de resíduos de PFAS em matrizes de água reagentes, subterrânea, residual, de superfície e da torneira. A Tabela 1 lista os compostos de PFAS analisados neste estudo, incluindo os surrogatos.

**Tabela 1.** Compostos de PFAS e suas abreviações.

| Composto                                                                                     | Abreviação   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 11-cloroeicosafluoro-3-oxaundecano-1-sulfonato de potássio                                   | 11Cl-PF30UdS |
| Sulfonato fluorotelômero 4:2                                                                 | 4-2 FTS      |
| Sulfonato fluorotelômero 8:2                                                                 | 8-2 FTS      |
| 9-clorohexadecafluoro-3-oxanona-1-sulfonato de potássio                                      | 9Cl-PF30NS   |
| Dodecafluoro-3H-4, 8-dioxanona-1-sulfonato de sódio                                          | ADONA        |
| Ácido N-metil-d3-perfluoro-1-octanossulfonamidoacético                                       | d3-N-MeFOSAA |
| Ácido N-etil-d5-perfluoro-1-octanossulfonamidoacético                                        | d5-N-EtFOSAA |
| 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] hexano sulfonato de sódio (4:2) | M2 4-2 FTS   |
| 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] decano sulfonato de sódio (8:2) | M2 8-2 FTS   |
| Ácido perfluoro-n-[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] dodecanoico                           | M2PFDoA      |
| Ácido perfluoro-n-[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] tetradecanoico                        | M2PFTreA     |
| Perfluoro-1-[2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>3</sub> ] butano sulfonato de sódio                 | M3PFBS       |
| Perfluoro-1-[1,2,3- <sup>13</sup> C <sub>3</sub> ] hexano sulfonato de sódio                 | M3PFHxS      |
| Ácido perfluoro-n-[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] butanoico                         | M4PFBA       |
| Ácido perfluoro-n-[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] heptanoico                        | M4PFHpA      |
| Ácido perfluoro-n-[1,2,3,4,6- <sup>13</sup> C <sub>5</sub> ] hexanoico                       | M5PFHxA      |
| Ácido perfluoro-n-[1,2,3,4,5- <sup>13</sup> C <sub>5</sub> ] pentanoico                      | M5PFPeA      |
| Ácido perfluoro-n-[1,2,3,4,5,6- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> ] decanoico                     | M6PFDA       |
| Ácido perfluoro-n-[1,2,3,4,5,6,7- <sup>13</sup> C <sub>7</sub> ] undecanoico                 | M7PFUnA      |
| Perfluoro-1-[ <sup>13</sup> C <sub>8</sub> ] octano sulfonamida                              | M8FOSA       |
| Ácido perfluoro-n-[ <sup>13</sup> C <sub>8</sub> ] octanoico                                 | M8PFOA       |
| Perfluoro-[ <sup>13</sup> C <sub>8</sub> ] octano sulfonato de sódio                         | M8PFOS       |
| Ácido perfluoro-n-[ <sup>13</sup> C <sub>9</sub> ] nonanoico                                 | M9PFNA       |
| N-etil-N-((heptadecafluorooctil) sulfonil) glicina                                           | N-EtFOSAA    |
| N-((heptadecafluorooctilsulfonil)-N-metilglicina                                             | N-MeFOSAA    |
| Ácido perfluorobutanoico                                                                     | PFBA         |
| Sulfonato de perfluorobutano                                                                 | PFBS         |

| Composto                                 | Abreviação |
|------------------------------------------|------------|
| Ácido perfluorodecanoico                 | PFDA       |
| Ácido perfluorododecanoico               | PFDoA      |
| Perfluorodecanosulfonato                 | PFDS       |
| Ácido perfluoro (2-etoxietano) sulfônico | PFEESA     |
| Ácido perfluoroheptanoico                | PFHpA      |
| Perfluoroheptanosulfonato                | PFHpS      |
| Ácido perfluorohexanoico                 | PFHxA      |
| Perfluorohexanosulfonato                 | PFHxS      |
| Ácido perfluoro-4-metoxibutanoico        | PFMBA      |
| Ácido perfluorononanoico                 | PFNA       |
| Perfluorononanosulfonato                 | PFNS       |
| Ácido perfluorooctanoico                 | PFOA       |
| Perfluorooctanosulfonato                 | PFOS       |
| Perfluorooctano sulfonamida              | PFOSA      |
| Ácido perfluoropentanoico                | PFPeA      |
| Perfluoropentanosulfonato                | PFPeS      |
| Ácido perfluorotetradecanoico            | PFTreA     |
| Ácido perfluorotridecanoico              | PFTriA     |
| Ácido perfluoroundecanoico               | PFUnA      |

## Parte experimental

### Relatório de qualificação

Todos os experimentos neste estudo foram realizados usando um LC Agilent 1290 Infinity II que consiste em um multisampler G7167B, uma bomba binária G7120A e um compartimento de múltiplas colunas G7116B, acoplado a um sistema LC/MS triplo quadrupolo Agilent 6470A. O controle de instrumentos, aquisição de dados, análise de dados qualitativa e quantitativa e a geração de relatórios foram feitos usando o software de estação de trabalho Agilent MassHunter.

### Amostras e padrões

As matrizes de estudo foram água reagente e amostras de água. Padrões de mistura de PFAS nativos e surrogate foram obtidos da Wellington Laboratories (Guelph, Ontário, Canadá). As amostras e padrões foram armazenados refrigerados a 5°C.

### Método

#### Descrição

O método consistiu na dispersão da amostra de água em metanol (1:1 v:v), seguido de filtração (Captiva NY/GF 0,2 µm, p/n 5190-5132) e ajuste para pH ácido com ácido acético. A determinação analítica foi realizada por LC/MS no modo de ionização eletrospray negativo. A Tabela 2 fornece as condições de LC/MS específicas do analito. Como referência foi utilizado o método ASTM 7979.

### Condições cromatográficas

| Parâmetro             | Configuração                                                               |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Coluna analítica      | Agilent ZORBAX RRHD StableBond C18, 100 × 2,1 mm, 1,8 µm (p/n 858700-902)  |
| Coluna de isolamento  | Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18, 50 × 3,0 mm, 1,8 µm (p/n 959757-302) |
| Forno de coluna       | 50 ±2°C                                                                    |
| Volume de injeção     | 30 µL                                                                      |
| Tempo de análise      | 18 minutos                                                                 |
| Amostrador automático | 5 ±2°C                                                                     |
| Fase móvel A          | 0,1% de ácido acético em água                                              |
| Fase móvel B          | 0,1% de ácido acético em metanol                                           |

### Configurações de gradiente

| Tempo (min) | Fluxo (mL/min) | %A | %B  |
|-------------|----------------|----|-----|
| 0           | 0,4            | 95 | 5   |
| 14,0        | 0,4            | 5  | 95  |
| 15,0        | 0,4            | 0  | 100 |
| 18,0        | 0,4            | 0  | 100 |
| 18,1        | 0,4            | 95 | 5   |
| 25,0        | 0,4            | 95 | 5   |

### Parâmetros de MS

| Parâmetro                                    | Configuração                                                |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Aquisição de MS                              | MRM dinâmico                                                |
| Tempo do ciclo                               | 500 ms                                                      |
| Tempo final                                  | 18 minutos                                                  |
| Tipo de fonte de íons                        | Ionização eletrospray Agilent Jet Stream (AJS ESI negativo) |
| Temperatura do gás de secagem                | 250°C                                                       |
| Fluxo do gás de secagem                      | 8 L/min                                                     |
| Nebulizador                                  | 25 psi                                                      |
| Aquecedor do gás de impulsão                 | 375°C                                                       |
| Fluxo do gás de impulsão                     | 12 L/min                                                    |
| Capilar                                      | 3.500 V                                                     |
| Voltagem do nozzle                           | 2.000 V                                                     |
| Resolução do íon precursor e íon de produção | Unidade                                                     |
| Condições específicas do composto            | Consulte a Tabela 2                                         |

**Tabela 2.** Condições de LC/MS específicas do analito: transições do íon precursor ao íon produto, voltagens do fragmentador, energias de colisão (CE), voltagem do acelerador de cela (CAV) e tempos de retenção (RT).

| Grupo de compostos | Composto                  | Tipo      | Íon precursor | Íon produto | RT (min) | Delta RT (min) | Fragmentador (V) | CE (V) |
|--------------------|---------------------------|-----------|---------------|-------------|----------|----------------|------------------|--------|
| Sulfonato          | 11Cl-PF3O <sub>u</sub> dS | Alvo      | 630,9         | 450,9       | 14,35    | 1,5            | 152              | 32     |
| Sulfonato          | 11Cl-PF3O <sub>u</sub> dS | Alvo      | 630,9         | 83          | 14,35    | 1,5            | 152              | 32     |
| FTS                | 4-2 FTS                   | Alvo      | 327           | 306,9       | 10,25    | 1,02           | 125              | 24     |
| FTS                | 4-2 FTS                   | Alvo      | 327           | 80,9        | 10,25    | 1,02           | 125              | 44     |
| FTS                | 8-2 FTS                   | Alvo      | 527           | 506,8       | 13,76    | 1,36           | 170              | 28     |
| FTS                | 8-2 FTS                   | Alvo      | 527           | 80,9        | 13,76    | 1,36           | 170              | 40     |
| Sulfonato          | 9Cl-PF3ONS                | Alvo      | 530,9         | 350,9       | 13,32    | 1,2            | 152              | 28     |
| Sulfonato          | 9Cl-PF3ONS                | Alvo      | 530,9         | 83          | 13,32    | 1,2            | 152              | 32     |
| Ácido              | ADONA                     | Alvo      | 377           | 250,9       | 11,76    | 1,2            | 54               | 8      |
| Ácido              | ADONA                     | Alvo      | 377           | 85,1        | 11,76    | 1,2            | 54               | 32     |
| FOSAA              | d3-N-MeFOSAA              | Surrogate | 573           | 418,9       | 14,28    | 1,42           | 115              | 16     |
| FOSAA              | d5-N-EtFOSAA              | Surrogate | 589           | 418,9       | 14,5     | 1,44           | 115              | 24     |
| FTS                | M2 4-2 FTS                | Surrogate | 329           | 309         | 10,25    | 1,06           | 125              | 20     |
| FTS                | M2 8-2 FTS                | Surrogate | 529           | 509         | 13,76    | 1,36           | 170              | 28     |
| Ácido              | M2PFDoA                   | Surrogate | 614,9         | 570         | 14,96    | 1,49           | 79               | 8      |
| Ácido              | M2PFTrA                   | Surrogate | 715           | 670         | 15,78    | 2,00           | 100              | 13     |
| Sulfonato          | M3PFBS                    | Surrogate | 302           | 80          | 9,09     | 1,06           | 100              | 37     |
| Sulfonato          | M3PFHxS                   | Surrogate | 402           | 80          | 11,48    | 1,13           | 100              | 53     |
| Ácido              | M4PFBA                    | Surrogate | 217           | 172         | 6,12     | 1,31           | 60               | 8      |
| Ácido              | M4PFHpA                   | Surrogate | 367           | 322         | 11,71    | 1,27           | 72               | 1      |
| Ácido              | M5PFHxA                   | Surrogate | 318           | 273         | 10,59    | 1,12           | 70               | 4      |
| Ácido              | M5PFPeA                   | Surrogate | 268           | 223         | 8,96     | 1,24           | 60               | 4      |
| Ácido              | M6PFDA                    | Surrogate | 519           | 474         | 13,93    | 1,38           | 81               | 8      |
| Ácido              | M7PFUnA                   | Surrogate | 570           | 525         | 14,48    | 1,44           | 100              | 12     |
| FOSA               | M8FOSA                    | Surrogate | 506           | 77,9        | 13,44    | 1,34           | 125              | 40     |
| Ácido              | M8PFOA                    | Surrogate | 421           | 376         | 12,58    | 1,27           | 69               | 8      |
| Sulfonato          | M8PFOS                    | Surrogate | 507           | 80          | 12,99    | 1,28           | 100              | 54     |
| Ácido              | M9PFNA                    | Surrogate | 472           | 427         | 13,30    | 1,32           | 66               | 8      |
| FOSAA              | N-EtFOSAA                 | Alvo      | 584           | 483         | 14,50    | 1,45           | 115              | 16     |
| FOSAA              | N-EtFOSAA                 | Alvo      | 584           | 418,9       | 14,50    | 1,45           | 115              | 20     |
| FOSAA              | N-MeFOSAA                 | Alvo      | 570           | 482,9       | 14,28    | 1,42           | 115              | 12     |
| FOSAA              | N-MeFOSAA                 | Alvo      | 570           | 419         | 14,28    | 1,42           | 115              | 20     |
| Ácido              | PFBA                      | Alvo      | 213           | 169         | 6,12     | 1,48           | 60               | 8      |
| Sulfonato          | PFBS                      | Alvo      | 298,9         | 98,9        | 9,09     | 1,09           | 100              | 33     |
| Sulfonato          | PFBS                      | Alvo      | 298,9         | 80          | 9,09     | 1,09           | 100              | 45     |
| Ácido              | PFDA                      | Alvo      | 513           | 469         | 13,93    | 1,38           | 81               | 8      |
| Ácido              | PFDA                      | Alvo      | 513           | 218,7       | 13,93    | 1,38           | 100              | 16     |
| Ácido              | PFDoA                     | Alvo      | 613           | 569         | 14,96    | 1,49           | 79               | 8      |
| Ácido              | PFDoA                     | Alvo      | 613           | 268,7       | 14,96    | 1,49           | 100              | 20     |
| Sulfonato          | PFDS                      | Alvo      | 598,9         | 99          | 14,11    | 1,4            | 100              | 56     |
| Sulfonato          | PFDS                      | Alvo      | 598,9         | 80          | 14,11    | 1,4            | 100              | 72     |
| Ácido              | PFEESA                    | Alvo      | 314,9         | 135         | 9,73     | 1,00           | 103              | 24     |
| Ácido              | PFEESA                    | Alvo      | 314,9         | 69,1        | 9,73     | 1,00           | 103              | 60     |
| Ácido              | PFHpA                     | Alvo      | 362,9         | 319         | 11,71    | 1,16           | 72               | 1      |
| Ácido              | PFHpA                     | Alvo      | 362,9         | 169         | 11,71    | 1,16           | 72               | 16     |
| Sulfonato          | PFHpS                     | Alvo      | 448,9         | 98,7        | 12,3     | 1,22           | 100              | 44     |
| Sulfonato          | PFHpS                     | Alvo      | 448,9         | 79,7        | 12,3     | 1,22           | 100              | 60     |
| Ácido              | PFHxA                     | Alvo      | 313           | 268,9       | 10,59    | 1,05           | 70               | 8      |
| Ácido              | PFHxA                     | Alvo      | 313           | 119         | 10,59    | 1,05           | 70               | 18     |

| Grupo de compostos | Composto | Tipo | Íon precursor | Íon produto | RT (min) | Delta RT (min) | Fragmentador (V) | CE (V) |
|--------------------|----------|------|---------------|-------------|----------|----------------|------------------|--------|
| Sulfonato          | PFHxS    | Alvo | 398,9         | 99          | 11,48    | 1,13           | 100              | 49     |
| Sulfonato          | PFHxS    | Alvo | 398,9         | 80          | 11,48    | 1,13           | 100              | 41     |
| Ácido              | PFMBA    | Alvo | 279           | 85,1        | 9,53     | 1,00           | 54               | 8      |
| Ácido              | PFMBA    | Alvo | 279           | 234,9       | 9,53     | 1,00           | 54               | 0      |
| Ácido              | PFNA     | Alvo | 463           | 419         | 13,3     | 1,32           | 66               | 8      |
| Ácido              | PFNA     | Alvo | 463           | 169         | 13,3     | 1,32           | 66               | 13     |
| Sulfonato          | PFNS     | Alvo | 548,9         | 98,9        | 13,58    | 1,34           | 165              | 48     |
| Sulfonato          | PFNS     | Alvo | 548,9         | 79,9        | 13,58    | 1,34           | 165              | 48     |
| Ácido              | PFOA     | Alvo | 413           | 369         | 12,58    | 1,25           | 69               | 8      |
| Ácido              | PFOA     | Alvo | 413           | 169         | 12,58    | 1,25           | 69               | 16     |
| Sulfonato          | PFOS     | Alvo | 498,9         | 99          | 12,99    | 1,27           | 100              | 46     |
| Sulfonato          | PFOS     | Alvo | 498,9         | 80          | 12,99    | 1,27           | 100              | 54     |
| FOSA               | PFOSA    | Alvo | 497,9         | 77,9        | 13,44    | 1,34           | 125              | 40     |
| FOSA               | PFOSA    | Alvo | 497,9         | 47,9        | 13,44    | 1,34           | 100              | 96     |
| Ácido              | PFPeA    | Alvo | 263           | 218,9       | 8,97     | 0,96           | 60               | 4      |
| Sulfonato          | PFPeS    | Alvo | 348,9         | 98,9        | 10,47    | 1,03           | 135              | 36     |
| Sulfonato          | PFPeS    | Alvo | 348,9         | 79,9        | 10,47    | 1,03           | 135              | 44     |
| Ácido              | PFTreA   | Alvo | 713           | 669         | 15,78    | 2,00           | 100              | 9      |
| Ácido              | PFTreA   | Alvo | 713           | 169         | 15,78    | 2,00           | 100              | 30     |
| Ácido              | PFTriA   | Alvo | 663           | 619         | 15,39    | 1,53           | 91               | 9      |
| Ácido              | PFTriA   | Alvo | 663           | 169         | 15,39    | 1,53           | 100              | 30     |
| Ácido              | PFUnA    | Alvo | 563           | 519         | 14,48    | 1,44           | 73               | 5      |
| Ácido              | PFUnA    | Alvo | 563           | 269         | 14,48    | 1,44           | 100              | 19     |

## Procedimento de avaliação

O desempenho do método foi avaliado através da análise de uma amostra de água reagentes representativa (como uma matriz em branco) em conjunto com seis replicatas com adição de CQ a 160 ng/L e três replicatas a níveis de adição baixos de 10 e 20 ng/L. A quantificação foi realizada usando uma curva de calibração externa com ponderação de  $1/x$ .

## Crítérios de avaliação

### Adequação do sistema

- A diferença entre o valor calculado e o esperado para o padrão de verificação (CS) a 80 ng/L está dentro de  $\pm 30\%$
- O erro relativo (%RE) do RT de cada CS para a média dos picos padrão é inferior a 2%

### Especificidade

- A %RE do RT de cada pico de analito para a média dos picos padrão é inferior a 2%
- A razão de íons está dentro da tolerância de 30%

### Linearidade e faixa

- A curva de calibração apresenta  $R^2 > 0,99$
- O residual de cada padrão de trabalho está dentro de  $\pm 30\%$
- Os padrões de calibração devem conter o nível de concentração do analito

### Precisão

Os RSDs de pelo menos três replicatas são  $\leq 30\%$ .

### Exatidão

A recuperação média para a adição a 160 ng/L está entre 70 a 130% e a recuperação média para a adição a 10 e 20 ng/L está entre 50 a 150%.

## Resultados e discussão

### Adequação do sistema

A adequação foi definida como aceitável se a %RE do RT de todos os compostos, incluindo os surrogates no CS, não exceder 2%. A exatidão para todos os compostos no CS atendeu ao critério de 70 a 130%; consulte a Figura 1.

### Especificidade

O monitoramento de reações múltiplas (MRM) foi usado para a detecção de PFAS. O monitoramento das transições de MS/MS com avaliação da razão de suas intensidades relativas e do RT dos picos de analito permite que o analito-alvo seja distinguido de potenciais interferências na análise quantitativa. A Figura 2 mostra um exemplo de um cromatograma de íons extraído de um padrão de trabalho (WS) composto de 80 ng/L contendo todos os analitos em ácido acético a 0,1% em água ultrapura:metanol 1:1 (v:v). A Figura 3 mostra um branco de reagente de ácido acético a 0,1% em água ultrapura:metanol 1:1 (v:v).

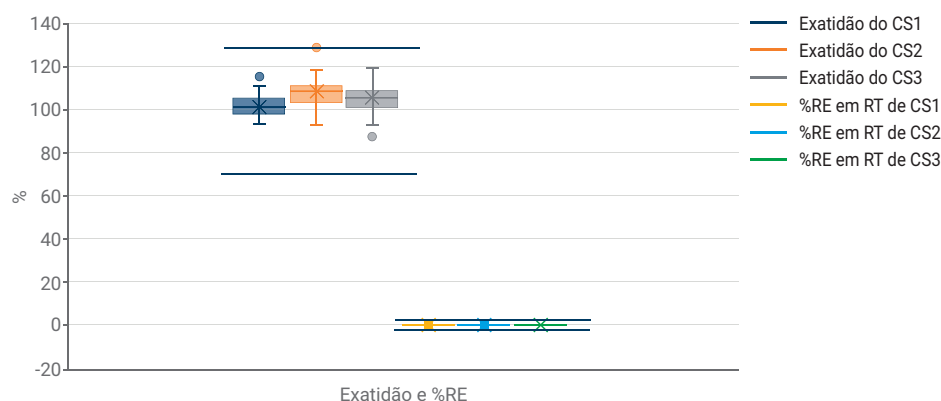
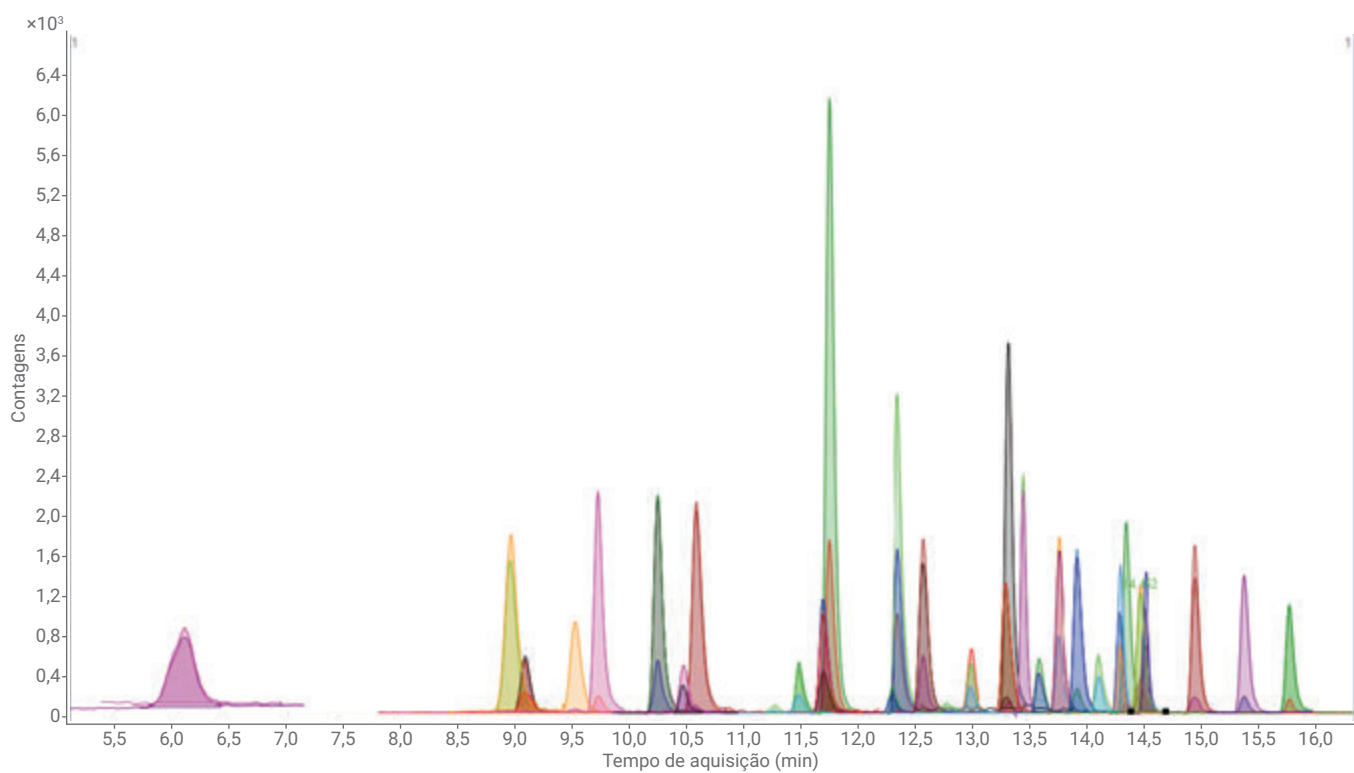
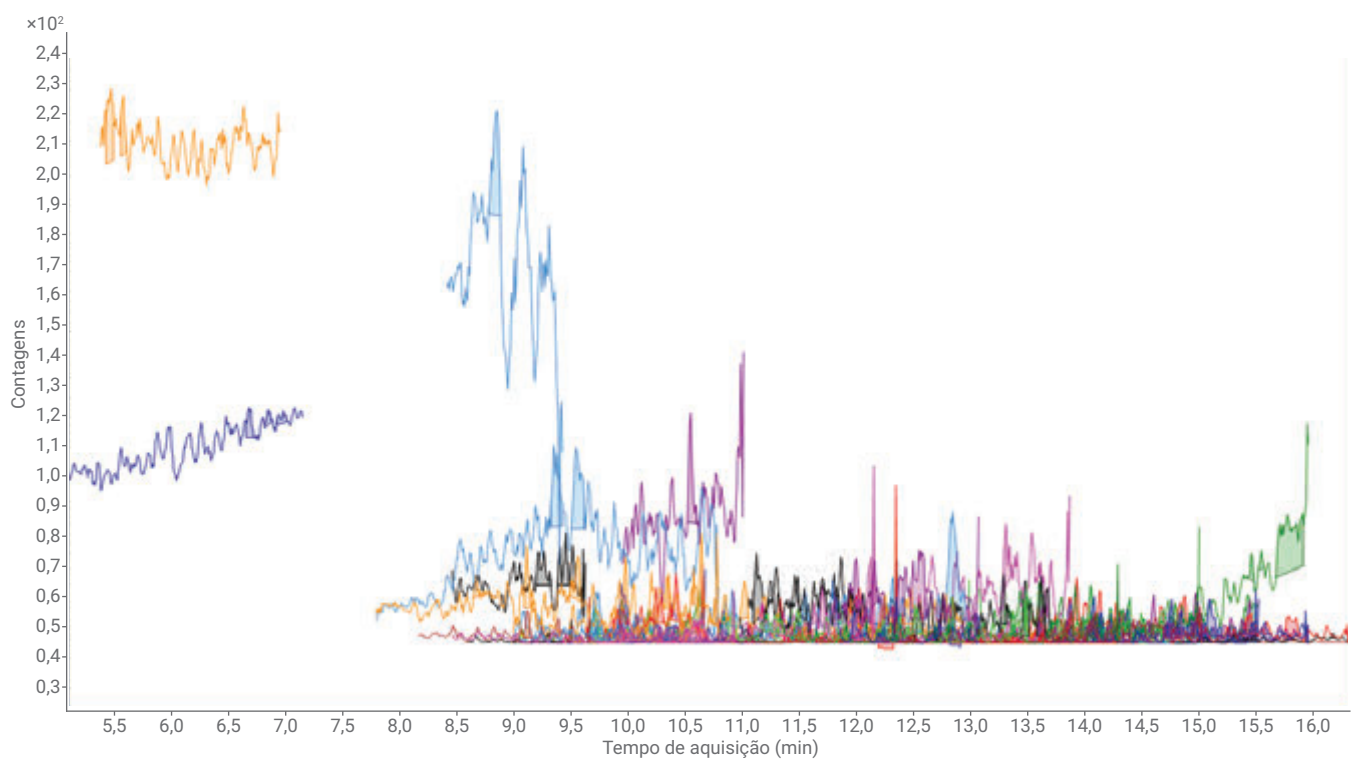


Figura 1. Exatidão e %RE em RT de CS.



**Figura 2.** Cromatograma de íons extraído de um padrão de trabalho composto com todos os analitos a 80 ng/L em ácido acético a 0,1% em água ultrapura:metanol 1:1 (v:v).



**Figura 3.** Cromatograma de íons extraído de um branco de reagente em ácido acético a 0,1% em água ultrapura:metanol 1:1 (v:v).

### Faixa e linearidade

O método foi avaliado na faixa de 5 a 200 ng/L.

Para avaliar a linearidade do método, foram realizadas soluções do WS de cada PFAS, incluindo os surrogates, a 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 150 e 200 ng/L. Os resíduos da curva de calibração foram  $\leq 30\%$  para WS1 a WS9, exceto para uma injeção do WS1 de PFHpS. A Figura 4 demonstra os dados estatísticos dos resíduos da curva de calibração. A linearidade foi determinada usando uma calibração linear com um fator de ponderação de  $1/x$ . Os valores de  $R^2$  foram  $>0,99$  para todos os analitos.

### Exatidão e precisão

A exatidão foi determinada fortificando as amostras antes da extração com a solução padrão do analito nos níveis de 10, 20 e 160 ng/L. Os resultados não foram normalizados usando padrões internos. Dezoito padrões com marcação isotópica, representando diferentes grupos de PFAS, foram usados como surrogates para monitorar o desempenho do método e do instrumento, mas não foram usados para normalização da resposta, como foi realizado no ASTM 7979. Os padrões internos foram fortificados a 160 ng/L para todas as amostras.

A precisão foi avaliada com uma análise de fortificação em níveis de 160 ng/L com seis replicatas e 10 e 20 ng/L com três replicatas.

A recuperação da adição para exatidão e a %RSD da precisão atendeu aos critérios de aceitação para todos os 28 PFASs testados. A Figura 5 mostra os resultados de exatidão e precisão em 160 ng/L. A Tabela 3 mostra os resultados detalhados de exatidão e precisão em 10 e 20 ng/L.

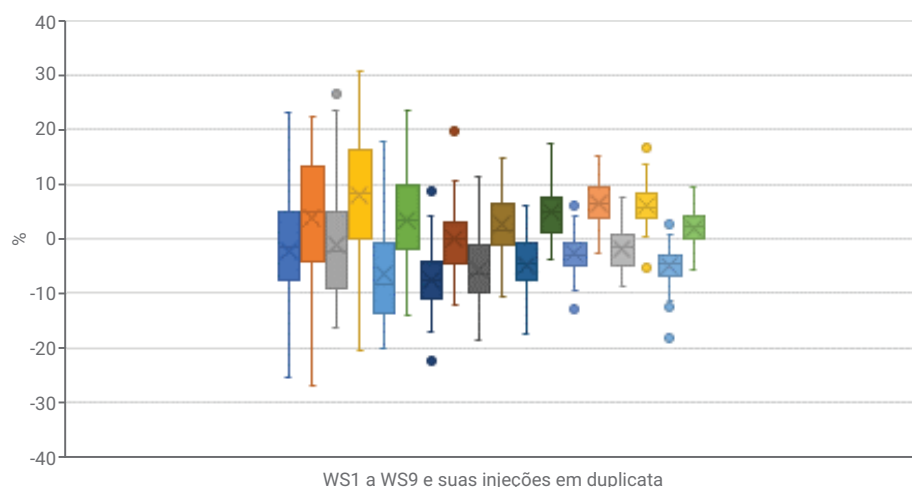


Figura 4. Resíduos da curva de calibração para os padrões de trabalho.



Figura 5. Exatidão (recuperação da adição,%) e precisão (%RSD) a 160 ng/L (n = 6).

### Limites de relatório do método

O método determinou os limites de relatório (RLs) ao invés dos limites de quantificação (LOQs). Eles foram determinados para cada analito, bem como para os níveis de adição

de 10 e 20 ng/L, que atenderam aos critérios de avaliação para recuperações e RSD da precisão; consulte a Tabela 3. O RL para cada analito de PFAS foi definido em 10 ng/L, exceto para PFDS e PFHpS, que foram definidos em 20 ng/L.

Na prática, RLs <10 ng/L podem ser alcançados para muitos dos compostos e, para sensibilidade máxima, os usuários podem usar o LC/MS triplo quadrupolo Agilent 6495.

**Tabela 3.** Exatidão (recuperação da adição) e precisão (%RSD) a 10 e 20 ng/L (n = 3), surrogates com adição de 160 ng/L (continuação na próxima página).

| Composto     | Recuperação da adição, % a 10 ng/L na matriz |          |          |       |      |      | Recuperação da adição, % a 20 ng/L na matriz |          |          |       |      |      |
|--------------|----------------------------------------------|----------|----------|-------|------|------|----------------------------------------------|----------|----------|-------|------|------|
|              | LOQ-10-1                                     | LOQ-10-2 | LOQ-10-3 | Média | PAD  | %RSD | LOQ-20-1                                     | LOQ-20-2 | LOQ-20-3 | Média | PAD  | %RSD |
| 11Cl-PF3OUdS | 121                                          | 117      | 120      | 119   | 2,2  | 1,8  | 112                                          | 120      | 118      | 116   | 4,2  | 3,6  |
| 4-2 FTS      | 122                                          | 111      | 111      | 115   | 6,6  | 5,8  | 87                                           | 103      | 97       | 96    | 8,2  | 8,6  |
| 8-2 FTS      | 95                                           | 121      | 93       | 103   | 15,6 | 15,2 | 113                                          | 115      | 114      | 114   | 0,9  | 0,8  |
| 9Cl-PF3ONS   | 106                                          | 124      | 102      | 110   | 11,6 | 10,5 | 116                                          | 104      | 103      | 108   | 7,4  | 6,8  |
| ADONA        | 94                                           | 111      | 117      | 107   | 11,9 | 11,1 | 97                                           | 103      | 107      | 102   | 4,7  | 4,6  |
| d3-N-MeFOSAA | 89                                           | 100      | 105      | 98    | 8,4  | 8,5  | 90                                           | 97       | 104      | 97    | 7,3  | 7,5  |
| d5-N-EtFOSAA | 100                                          | 99       | 108      | 102   | 5,0  | 4,9  | 100                                          | 97       | 99       | 99    | 1,4  | 1,4  |
| M2 4-2 FTS   | 96                                           | 108      | 89       | 98    | 9,6  | 9,9  | 96                                           | 101      | 100      | 99    | 2,6  | 2,7  |
| M2 8-2 FTS   | 91                                           | 95       | 96       | 94    | 2,9  | 3,1  | 89                                           | 103      | 97       | 97    | 6,8  | 7,1  |
| M2PFDoA      | 96                                           | 105      | 90       | 97    | 7,8  | 8,0  | 93                                           | 100      | 107      | 100   | 7,3  | 7,3  |
| M2PFTreA     | 99                                           | 100      | 97       | 99    | 1,5  | 1,6  | 99                                           | 98       | 95       | 97    | 1,7  | 1,8  |
| M3PFBS       | 99                                           | 114      | 99       | 104   | 9,0  | 8,7  | 95                                           | 101      | 105      | 100   | 5,1  | 5,1  |
| M3PFHxS      | 99                                           | 112      | 101      | 104   | 6,9  | 6,6  | 94                                           | 107      | 98       | 100   | 6,7  | 6,7  |
| M4PFBA       | 89                                           | 94       | 92       | 92    | 2,6  | 2,8  | 91                                           | 95       | 90       | 92    | 2,7  | 3,0  |
| M4PFHpA      | 98                                           | 94       | 94       | 95    | 2,0  | 2,1  | 96                                           | 93       | 91       | 93    | 2,7  | 2,9  |
| M5PFHxA      | 95                                           | 104      | 93       | 97    | 6,2  | 6,4  | 98                                           | 99       | 97       | 98    | 1,1  | 1,1  |
| M5PFPeA      | 92                                           | 97       | 91       | 94    | 3,3  | 3,5  | 91                                           | 95       | 93       | 93    | 2,3  | 2,4  |
| M6PFDA       | 97                                           | 110      | 92       | 100   | 9,6  | 9,6  | 95                                           | 95       | 96       | 96    | 0,6  | 0,7  |
| M7PFUnA      | 96                                           | 101      | 98       | 98    | 2,4  | 2,5  | 96                                           | 99       | 102      | 99    | 2,8  | 2,9  |
| M8FOSA       | 98                                           | 103      | 96       | 99    | 3,6  | 3,7  | 91                                           | 100      | 98       | 96    | 4,8  | 5,0  |
| M8PFOA       | 93                                           | 102      | 99       | 98    | 4,8  | 4,9  | 90                                           | 92       | 98       | 94    | 4,2  | 4,5  |
| M8PFOS       | 96                                           | 103      | 105      | 101   | 4,5  | 4,5  | 92                                           | 99       | 98       | 97    | 3,9  | 4,0  |
| M9PFNA       | 84                                           | 95       | 89       | 89    | 5,6  | 6,3  | 91                                           | 98       | 94       | 94    | 3,6  | 3,9  |
| N-EtFOSAA    | 122                                          | 137      | 107      | 122   | 15,0 | 12,3 | 113                                          | 107      | 112      | 111   | 3,0  | 2,7  |
| N-MeFOSAA    | 104                                          | 139      | 110      | 118   | 19,2 | 16,4 | 106                                          | 141      | 106      | 117   | 20,1 | 17,1 |
| PFBA         | 105                                          | 88       | 108      | 101   | 10,8 | 10,7 | 95                                           | 116      | 101      | 104   | 11,1 | 10,6 |
| PFBS         | 105                                          | 118      | 100      | 108   | 9,0  | 8,4  | 118                                          | 113      | 121      | 117   | 3,8  | 3,2  |
| PFDA         | 115                                          | 89       | 126      | 110   | 18,8 | 17,1 | 107                                          | 114      | 100      | 107   | 7,0  | 6,6  |
| PFDoA        | 114                                          | 102      | 87       | 101   | 13,4 | 13,3 | 117                                          | 90       | 109      | 106   | 14,0 | 13,3 |
| PFDS         | 38                                           | 81       | 76       | 65    | 23,4 | 36,0 | 90                                           | 106      | 75       | 90    | 15,1 | 16,7 |
| PFEESA       | 55                                           | 53       | 56       | 55    | 1,3  | 2,3  | 130                                          | 130      | 116      | 125   | 7,7  | 6,1  |
| PFHpA        | 107                                          | 146      | 123      | 125   | 19,3 | 15,4 | 101                                          | 131      | 108      | 114   | 15,5 | 13,6 |
| PFHpS        | 56                                           | 115      | 77       | 83    | 29,4 | 35,5 | 117                                          | 139      | 131      | 129   | 11,2 | 8,7  |
| PFHxA        | 99                                           | 106      | 109      | 104   | 5,2  | 5,0  | 103                                          | 120      | 131      | 118   | 13,8 | 11,7 |
| PFHxS        | 98                                           | 126      | 117      | 114   | 14,3 | 12,6 | 104                                          | 88       | 110      | 100   | 11,3 | 11,3 |

| Composto | Recuperação da adição, % a 10 ng/L na matriz |          |          |       |      |      | Recuperação da adição, % a 20 ng/L na matriz |          |          |       |      |      |
|----------|----------------------------------------------|----------|----------|-------|------|------|----------------------------------------------|----------|----------|-------|------|------|
|          | LOQ-10-1                                     | LOQ-10-2 | LOQ-10-3 | Média | PAD  | %RSD | LOQ-20-1                                     | LOQ-20-2 | LOQ-20-3 | Média | PAD  | %RSD |
| PFMBA    | 135                                          | 147      | 140      | 141   | 5,9  | 4,2  | 123                                          | 132      | 121      | 125   | 5,8  | 4,6  |
| PFNA     | 83                                           | 121      | 101      | 102   | 19,1 | 18,8 | 101                                          | 99       | 117      | 106   | 10,0 | 9,4  |
| PFNS     | 87                                           | 122      | 90       | 100   | 19,3 | 19,4 | 96                                           | 128      | 93       | 106   | 19,3 | 18,2 |
| PFOA     | 118                                          | 136      | 109      | 121   | 13,4 | 11,1 | 99                                           | 119      | 106      | 108   | 9,9  | 9,1  |
| PFOS     | 92                                           | 108      | 90       | 97    | 9,6  | 9,9  | 136                                          | 98       | 115      | 116   | 18,9 | 16,3 |
| PFOSA    | 82                                           | 99       | 102      | 94    | 10,5 | 11,1 | 86                                           | 104      | 91       | 94    | 9,4  | 10,0 |
| PFPeA    | 103                                          | 102      | 109      | 105   | 4,1  | 3,9  | 113                                          | 113      | 107      | 111   | 3,2  | 2,9  |
| PFPeS    | 101                                          | 99       | 117      | 106   | 9,8  | 9,3  | 103                                          | 82       | 111      | 99    | 15,4 | 15,6 |
| PFTreA   | 91                                           | 106      | 103      | 100   | 8,0  | 8,0  | 112                                          | 98       | 97       | 102   | 8,6  | 8,4  |
| PFTriA   | 102                                          | 116      | 95       | 105   | 10,6 | 10,1 | 114                                          | 102      | 101      | 106   | 6,9  | 6,6  |
| PFUnA    | 120                                          | 128      | 100      | 116   | 14,4 | 12,4 | 107                                          | 107      | 105      | 106   | 1,2  | 1,1  |

## Testes de amostras

O método avaliado foi aplicado a diversas amostras de água desconhecidas. Os resultados das amostras e a recuperação com adição do surrogate são mostrados na Tabela 4. As recuperações com adição do surrogate foram de 70 a 130% e atenderam aos critérios de aceitação para todos os PFASs testados.

**Tabela 4.** Resultados das amostras e recuperações com adição do surrogate para amostras de água (continuação na próxima página).

| Composto             | Resultados das amostras, ng/L  |                                |                                |                                |                                |                                | Recuperação com adição do surrogate, % a 160 ng/L na matriz |                                |                                |                                |                                |                                |
|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                      | Amostra de água desconhecida 1 | Amostra de água desconhecida 2 | Amostra de água desconhecida 3 | Amostra de água desconhecida 4 | Amostra de água desconhecida 5 | Amostra de água desconhecida 6 | Amostra de água desconhecida 1                              | Amostra de água desconhecida 2 | Amostra de água desconhecida 3 | Amostra de água desconhecida 4 | Amostra de água desconhecida 5 | Amostra de água desconhecida 6 |
| 11Cl-PF3OUdS         | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| 4-2 FTS              | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| M2 4-2 FTS           | 165,5                          | 178,6                          | 163,4                          | 159,7                          | 160,8                          | 148,2                          | 111                                                         | 119                            | 109                            | 107                            | 108                            | 99                             |
| 8-2 FTS              | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| M2 8-2 FTS           | 178,1                          | 196,0                          | 187,1                          | 160,8                          | 184,8                          | 164,1                          | 116                                                         | 128                            | 122                            | 105                            | 120                            | 107                            |
| 9Cl-PF3ONS           | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| ADONA                | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| N-EtFOSAA            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| d5-N-EtFOSAA         | 205,8                          | 191,1                          | 195,7                          | 181,2                          | 190,6                          | 177,1                          | 129                                                         | 119                            | 122                            | 113                            | 119                            | 111                            |
| N-MeFOSAA            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| d3-N-MeFOSAA         | 192,2                          | 200,2                          | 192,8                          | 174,5                          | 189,9                          | 162,2                          | 120                                                         | 125                            | 120                            | 109                            | 119                            | 101                            |
| PFBA                 | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| M4PFBA               | 164,6                          | 175,0                          | 167,0                          | 165,7                          | 143,3                          | 150,8                          | 103                                                         | 109                            | 104                            | 104                            | 90                             | 94                             |
| PFBS                 | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| M3PFBS               | 183,9                          | 178,0                          | 179,5                          | 176,8                          | 165,1                          | 164,3                          | 124                                                         | 120                            | 121                            | 119                            | 111                            | 110                            |
| PFDA                 | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| M6PFDA               | 167,1                          | 204,2                          | 189,1                          | 147,7                          | 198,4                          | 171,4                          | 104                                                         | 128                            | 118                            | 92                             | 124                            | 107                            |
| PFD <sub>o</sub> A   | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| M2PFD <sub>o</sub> A | 180,6                          | 187,8                          | 195,2                          | 156,9                          | 193,9                          | 193,7                          | 113                                                         | 117                            | 122                            | 98                             | 121                            | 121                            |
| PFDS                 | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |

| Composto | Resultados das amostras, ng/L  |                                |                                |                                |                                |                                | Recuperação com adição do surrogate, % a 160 ng/L na matriz |                                |                                |                                |                                |                                |
|----------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|          | Amostra de água desconhecida 1 | Amostra de água desconhecida 2 | Amostra de água desconhecida 3 | Amostra de água desconhecida 4 | Amostra de água desconhecida 5 | Amostra de água desconhecida 6 | Amostra de água desconhecida 1                              | Amostra de água desconhecida 2 | Amostra de água desconhecida 3 | Amostra de água desconhecida 4 | Amostra de água desconhecida 5 | Amostra de água desconhecida 6 |
| PFEESA   | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| PFHpA    | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| M4PFHpA  | 172,7                          | 186,5                          | 173,7                          | 157,5                          | 160,6                          | 165,5                          | 108                                                         | 117                            | 109                            | 98                             | 100                            | 103                            |
| PFHpS    | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| PFHxA    | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| M5PFHxA  | 182,0                          | 192,1                          | 180,9                          | 171,9                          | 177,5                          | 170,6                          | 114                                                         | 120                            | 113                            | 107                            | 111                            | 107                            |
| PFHxS    | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| M3PFHxS  | 179,1                          | 187,9                          | 171,5                          | 171,0                          | 170,4                          | 144,9                          | 118                                                         | 124                            | 113                            | 113                            | 113                            | 96                             |
| PFMBA    | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| PFNA     | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| M9PFNA   | 187,5                          | 198,3                          | 200,4                          | 180,2                          | 180,7                          | 161,5                          | 117                                                         | 124                            | 125                            | 113                            | 113                            | 101                            |
| PFNS     | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| PFOA     | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| M8PFOA   | 169,2                          | 182,1                          | 203,8                          | 170,2                          | 175,2                          | 167,9                          | 106                                                         | 114                            | 127                            | 106                            | 109                            | 105                            |
| PFOS     | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| M8PFOS   | 191,8                          | 189,1                          | 164,7                          | 175,3                          | 170,2                          | 168,2                          | 125                                                         | 123                            | 108                            | 114                            | 111                            | 110                            |
| PFOSA    | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| M8PFOSA  | 199,7                          | 206,4                          | 193,1                          | 174,3                          | 196,1                          | 184,4                          | 125                                                         | 129                            | 121                            | 109                            | 123                            | 115                            |
| PFPeA    | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| M5PFPeA  | 175,7                          | 172,9                          | 170,5                          | 165,5                          | 160,7                          | 164,7                          | 110                                                         | 108                            | 107                            | 103                            | 100                            | 103                            |
| PFPeS    | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| PFTreA   | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| M2PFTreA | 137,7                          | 114,4                          | 166,0                          | 134,2                          | 174,1                          | 138,5                          | 86                                                          | 72                             | 104                            | 84                             | 109                            | 87                             |
| PFTriA   | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| PFUnA    | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            | <RL                            |                                                             |                                |                                |                                |                                |                                |
| M7PFUnA  | 204,3                          | 192,9                          | 197,0                          | 156,9                          | 190,1                          | 197,5                          | 128                                                         | 121                            | 123                            | 98                             | 119                            | 123                            |

**Nota:** As células vazias para a recuperação do surrogate indicam que nenhum padrão isotópico estável estava disponível ou incluído para o composto nativo neste estudo.

## Conclusões

Um método UHPLC/MS/MS foi apresentado para a análise quantitativa de 28 PFASs em amostras de água usando um LC 1290 Infinity II acoplado a um sistema LC/MS triplo quadrupolo 6470A com o software de estação de trabalho MassHunter. A avaliação demonstrou que o método pode alcançar especificidade, linearidade, exatidão e precisão adequadas para análise dos analitos de PFAS listados em água. Caso seja necessária sensibilidade adicional além dos níveis do ASTM 7979 ou do método EPA 8327, o LC/MS triplo quadrupolo Agilent 6495 poderá ser usado.

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2019  
Impresso nos EUA, 14 de fevereiro de 2019  
5994-0678PTBR