

# ANALISIS DE PFAS en:

- Aguas de Consumo
- Alimentos de Origen Animal
- Aire

M<sup>a</sup> Angeles Garrido Lopez  
Especialista de Aplicaciones del Grupo Biomaster  
[magarrido@grupobiomaster.com](mailto:magarrido@grupobiomaster.com)

# Índice

- Introducción general
- Determinacion de PFAS en Aguas de Consumo
  - Online SPE-HPLC-MS/MS
- Determinacion de PFAS en Alimentos de Origen Animal
  - Online SPE-HPLC-MS/MS
- Determinacion de PFAS en Aire
  - TDU3.5+

# PFAS?

## Sustancias **PER/POLIFLUOROALQUILADAS**

### ■ Productos químicos artificiales **ANFIFÍLICOS**

- Repelen agua/aceite
- Estabilidad Química y térmica
- Amplio uso en aplicaciones industriales y de consumo

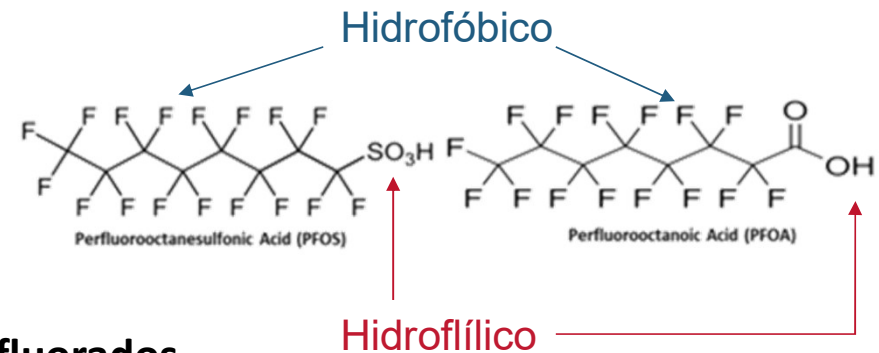
### ■ PFAS mas usados: **Agentes tensioactivos orgánicos perfluorados**

- **PFOA:** Acido Perfluorooctanoico
- **PFOS:** Acido Perfluorooctano Sulfónico

*Se han detectado en el medio ambiente, los peces, las aves y los mamíferos*

### ■ Efectos sobre la Salud:

- PFOA posible **carcinógeno** humano (IARC)
- PFOA y PFOS relacionados con:
  - ✓ Daño hepático
  - ✓ Disminución sistema inmunológico
  - ✓ Problemas en la reproducción y el desarrollo del feto



**GERSTEL**

MAKING LABS WORK

# ANALISIS DE PFAS EN AGUA DE CONSUMO

Online SPE-HPLC-MS/MS



# Introducción: Legislación

**RD 3/2023:** Establece los criterios técnico-sanitarios de la calidad del agua de consumo, su control y suministro

- Transposición de **Directiva de agua potable UE 2020/2184**
- De aplicación a:
  - Aguas de **consumo** tanto en su estado original como después del tratamiento.
  - Aguas de **captación** que vayan a ser usadas para la producción de aguas de consumo.
  - Aguas de **consumo** en el ámbito de la **empresa alimentaria**. Fabricación, conservación o comercialización de productos destinados al consumo; así como la utilizada en la limpieza de superficies, objetos y materiales en contacto con los alimentos

# Introducción: Legislación

## Límites máximos permitidos en el RD 3/2023:

	Parámetro	Valor Paramétrico	Unidad	Nota
22	Fluoruro.	1,5	mg/L	
23	Mercurio.	1,0	µg/L	
24	Microcistina – LR.	1,0	µg/L	5
25	Níquel.	20	µg/L	
26	Nitrato.	50	mg/L	6
27	Nitritos.	0,50	mg/L	6 y 7
28	Plaguicida individual.	0,10	µg/L	8 y 9
29	Plomo.	5,0	µg/L	10
30	Selenio.	20	µg/L	11
31	Uranio.	30	µg/L	
	Parámetros sumatorios (Nota 19):			
32	∑5 Ácidos Haloacéticos (HAH).	60	µg/L	12
33	∑4 Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (HPA).	0,10	µg/L	13
34	∑20 PFAS.	0,10	µg/L	14 y 15
35	∑n Plaguicidas totales.	0,50	µg/L	16
36	∑2 Tricloroeteno + Tetracloroeteno.	10	µg/L	17
37	∑4 Trihalometanos (THM).	100	µg/L	18

14 Parámetro sumatorio tras la determinación de sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas consideradas como contaminantes de preocupación emergente en agua de consumo:

- Ácido perfluorooctanoico (PFOA) CAS: 335-67-1
- Ácido perfluorooctanosulfónico (PFOS) CAS: 1763-23-1
- Ácido perfluorononanoico (PFNA) CAS: 375-95-1
- Ácido perfluorohexanosulfónico (PFHxS) CAS: 355-46-4
- Ácido perfluorobutanosulfónico (PFBS) CAS: 375-73-5
- Ácido perfluorobutanoico (PFBA) CAS: 375-22-4
- Ácido perfluorodecano sulfónico (PFDS) CAS: 335-77-3
- Ácido perfluorodecanoico (PFDA) CAS: 335-76-2
- Ácido perfluorododecano sulfónico (PFDoS) CAS: 79780-39-5
- Ácido perfluorododecanoico (PFDoDA) CAS: 307-55-1
- Ácido perfluoroheptano sulfónico (PFHpS) CAS: 375-92-8
- Ácido perfluoroheptanoico (PFHpA) CAS: 375-85-9
- Ácido perfluorohexanoico (PFHxA) CAS: 307-24-4
- Ácido perfluorononanosulfónico (PFNS) CAS: 68259-12-1
- Ácido perfluoropentanosulfónico (PFPeS) CAS: 2706-91-4
- Ácido perfluoropentanoico (PFPeA) CAS: 2706-90-3
- Ácido perfluorotridecano sulfónico (PFTris) CAS: -
- Ácido perfluorotridecanoico (PFTrDA) CAS: 72629-94-8
- Ácido perfluoroundecano sulfónico (PFUnS) CAS: 749786-16-1
- Ácido perfluoroundecanoico (PFUnDA) CAS: 2058-94-8

La característica de este grupo de PFAS es que contienen un resto perfluoroalquilo con tres o más carbonos (es decir,  $-C_nF_{2n-}$ ,  $n \geq 3$ ) o un resto de perfluoroalquiléter con dos o más carbonos (es decir,  $-C_nF_{2n}OC_mF_{2m-}$ ,  $n$  y  $m \geq 1$ ).

**LOD 30 ng/L para la suma**

**LOD 1,5 ng/L para los compuestos individuales**

15 Antes del 2 de enero de 2024, se controlarán estos 4 PFAS con los siguientes valores paramétricos (VP)

- Ácido perfluorooctanoico PFOA CAS 335-67-1 VP= 0,07 µg/L
- Ácido perfluorooctanosulfónico PFOS CAS 1763-23-1 VP= 0,07 µg/L
- Ácido perfluorononanoico PFNA CAS 375-95-1 VP= 0,07 µg/L
- Ácido perfluorohexanosulfónico (PFHxS) CAS: 355-46-4 VP= 0,07 µg/L

El límite de detección, será siempre inferior a 0,07 µg/L.

Estos valores paramétricos solo serán válidos hasta el 2 de enero de 2026.

# SPE on-line

- Habitualmente PFAS se analizan con HPLC-MS/MS con **inyección directa** o extracción en fase sólida (SPE) para mejorar los LOD gracias a la **concentración y limpieza**.
- *Inyección directa:*
  - Gran volumen de inyección → 100 uL
  - Recuperación PFAS cadena larga → Dilución 1:1 con MEOH → 50 uL muestra
- *SPE:*
  - materiales de intercambio aniónico débil (WAX) a base de DVB.
  - 50 mL muestra → 500 uL extracto      Inyección 10 uL extracto → Inyección 1 mL muestra
- *SPE On-LINE:*
  - Los analitos se transfieren directamente al sistema de análisis
  - 1 mL Muestra → Inyección directa al Sistema → 1 mL de muestra

# Configuración del sistema



MAKING LABS WORK

Sistema SPE-online: SPE<sup>xos</sup> (Gerstel)

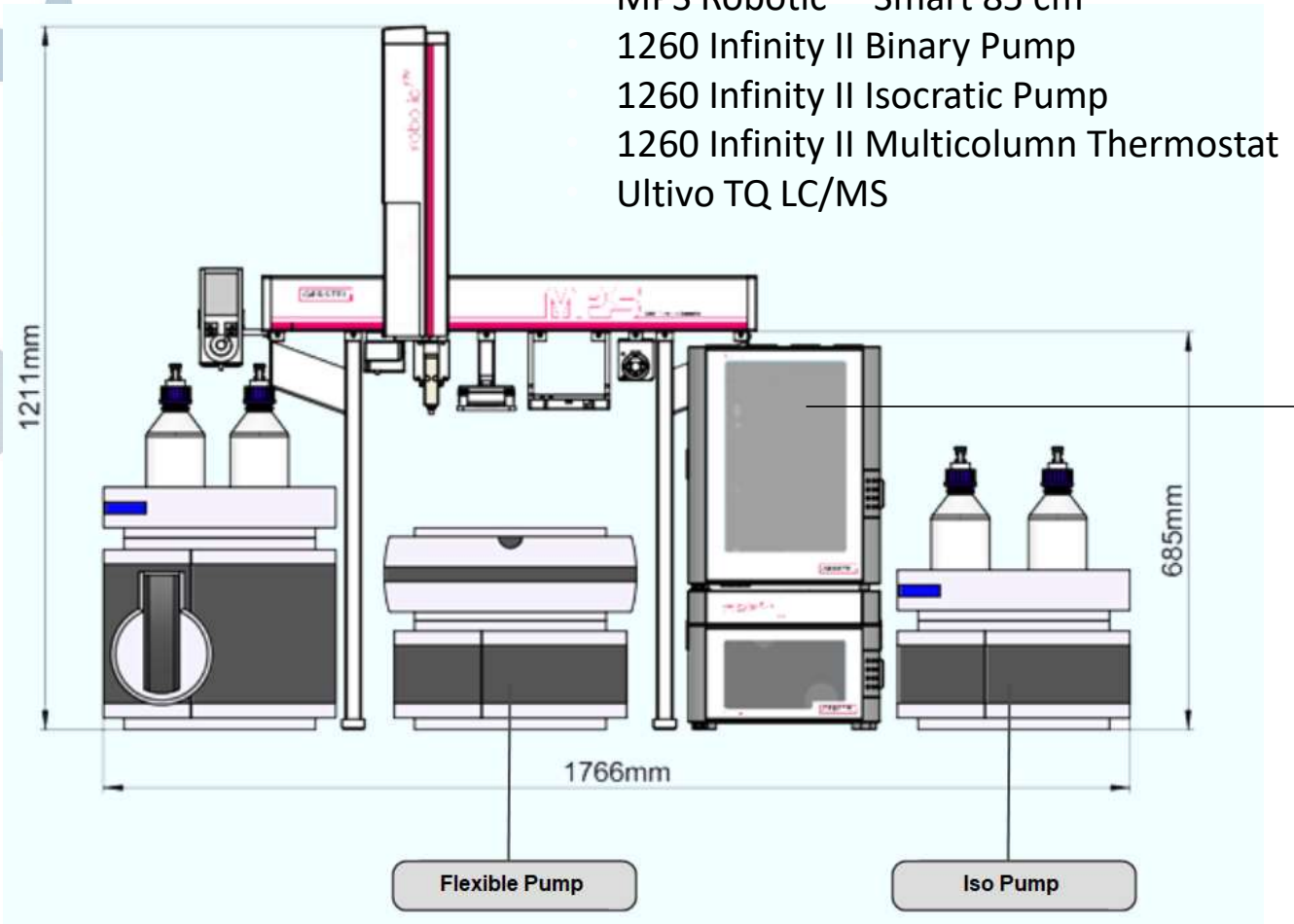
MPS Robotic<sup>Pro</sup> Smart 85 cm

1260 Infinity II Binary Pump

1260 Infinity II Isocratic Pump

1260 Infinity II Multicolumn Thermostat

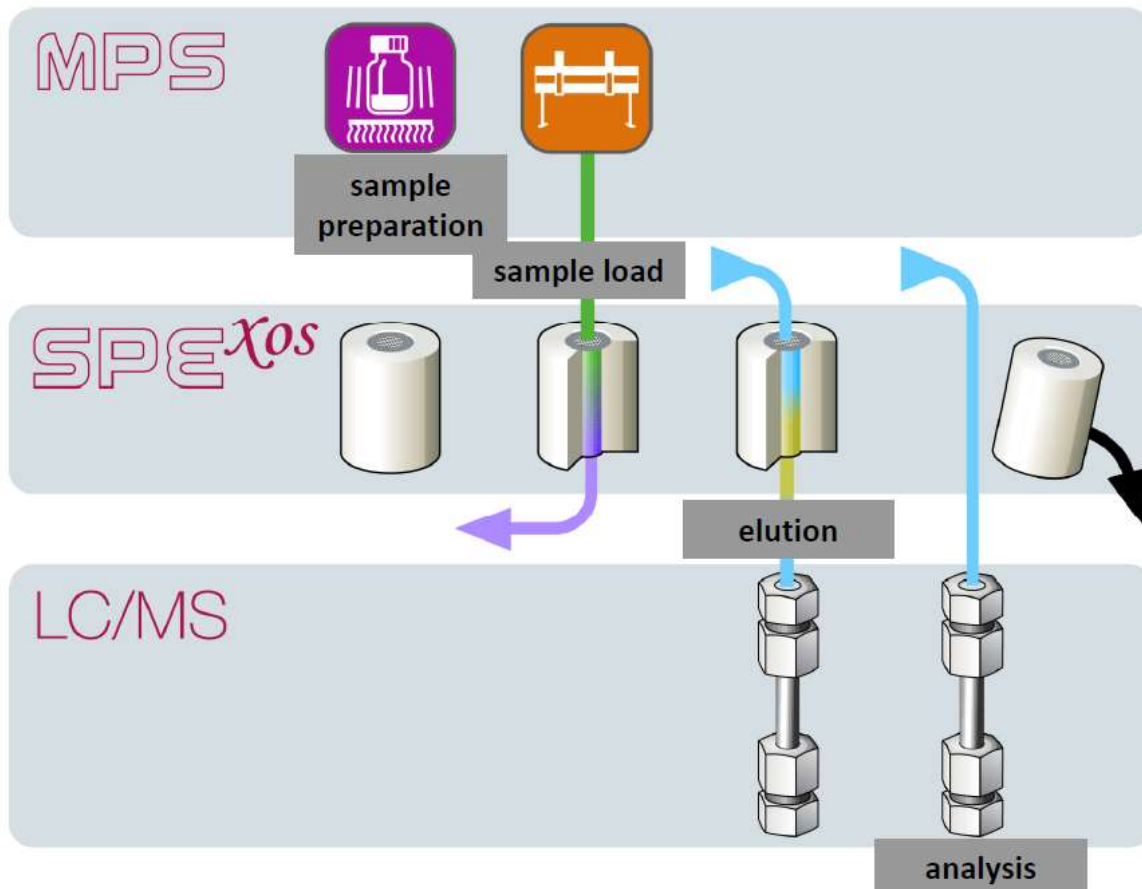
Ultivo TQ LC/MS



SPE<sup>xos</sup> (Gerstel)



# Funcionamiento SPE<sup>xos</sup>-online



## MPS Robotic<sup>Pro</sup> :

- Adición ISTD
- Inyección en el Sistema (válvula de inyección)

## El SPE<sup>xos</sup>:

- Cambia el cartucho y lava el camino sigue la muestra
- Acondiciona los cartuchos, carga, lava y eluye la muestra
- Elución de Cartuchos WAX con NH<sub>3</sub> en MeOH → NO puede ir directamente columna
- Bomba Isocrotica extra para la elución.
- La muestra eluida se mezcla con el gradiente de bomba de LC en una valvula T-rotor:
  - Reducción del ratio MeOH/H<sub>2</sub>O
  - Enfoque de los analitos en la columna

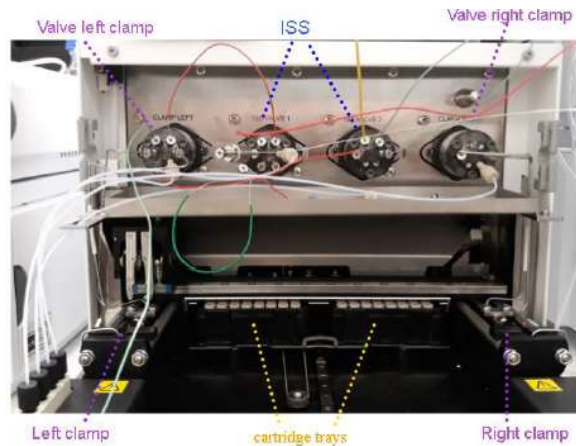
# SPEXOS

## HPD-High Pressure Dispenser

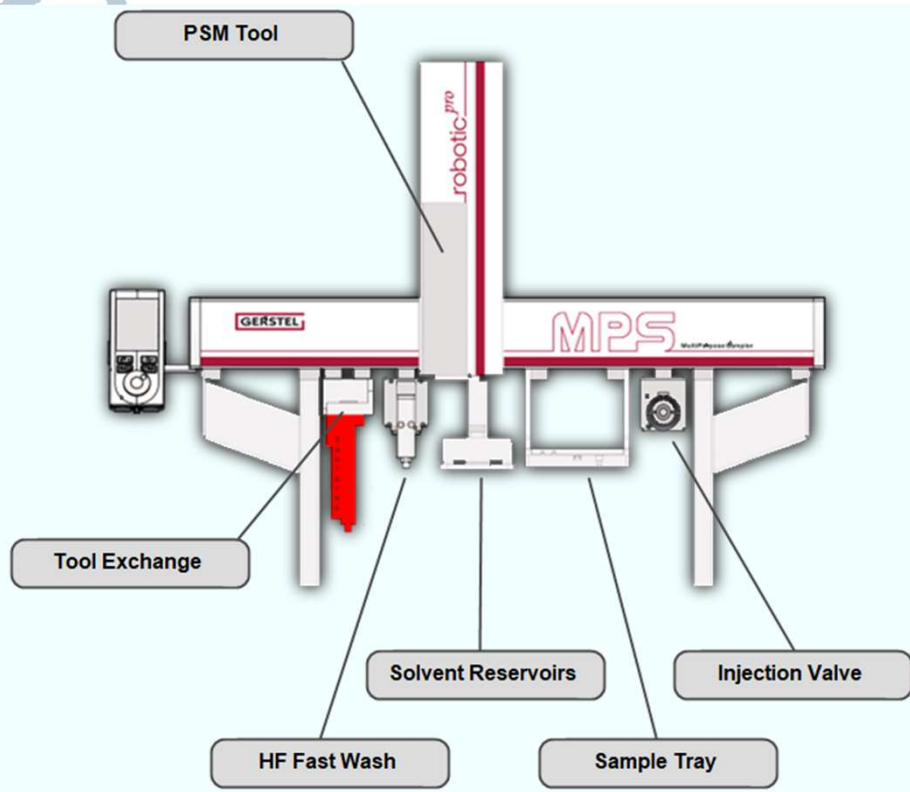


- Acondicionamiento de los Cartuchos
- Carga de la muestra
- Limpieza del Sistema entre muestra y muestra

## ACE-Automatic Cartidge Exchange

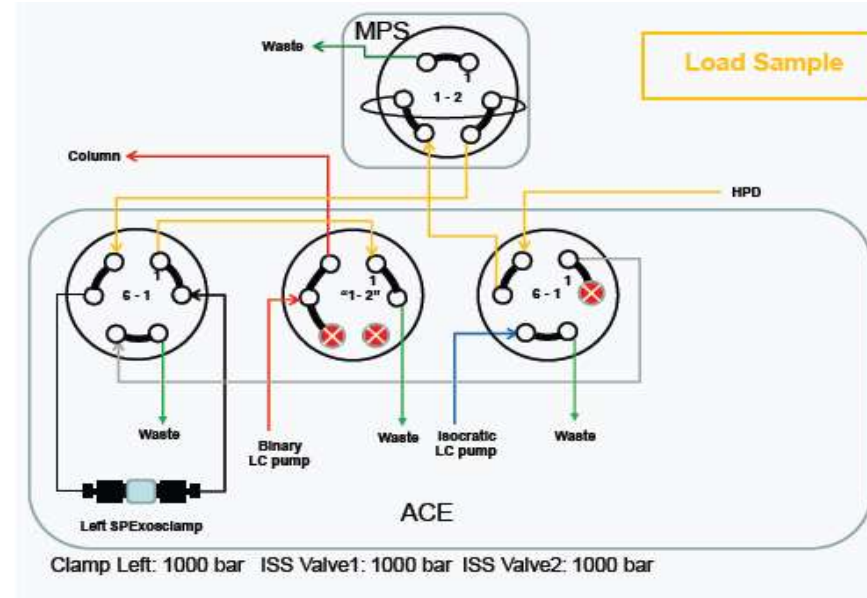
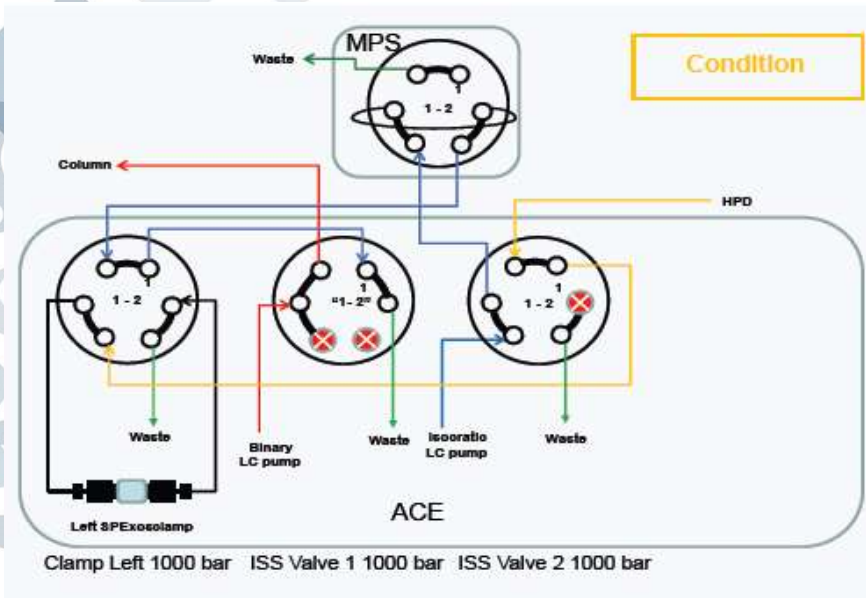


# PFAS cadena Larga



- Los PFAS de cadena larga en agua se adsorben en cualquier superficie.
- Método EPA-8327 dilución con MeOH 1:1 antes inyección directa
  - ↑ contenido MeOH → PFAS de cadena corta NO se retienen en SPE.
- **MPS: enjuague** del vial con **MeOH** tras la inyección de la muestra
- Inyección en **fase de elución**, mientras que la bomba isocrática bombea la solución de  $\text{NH}_3$  en MEOH través del loop de muestra.
- **PFAS de cadena larga**, que quedan **atrapados** en la parte **delantera** de la **columna** analítica:
  - NO ensanchamiento
  - NO división de los picos.

# Etapas del SPE<sup>xos</sup>



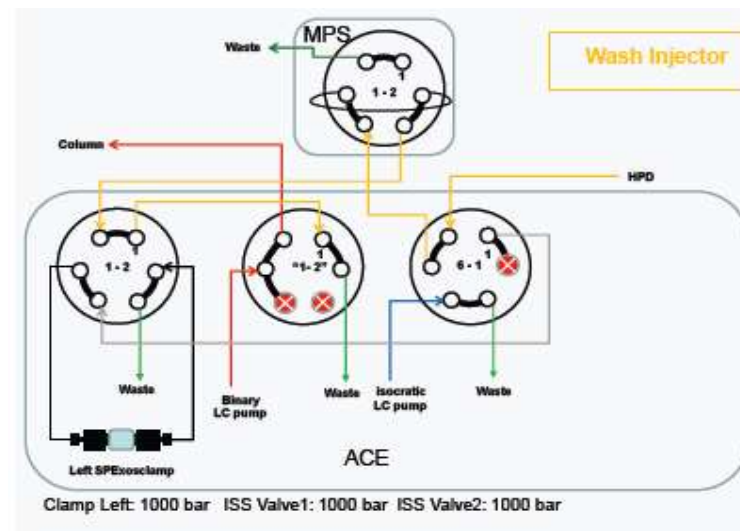
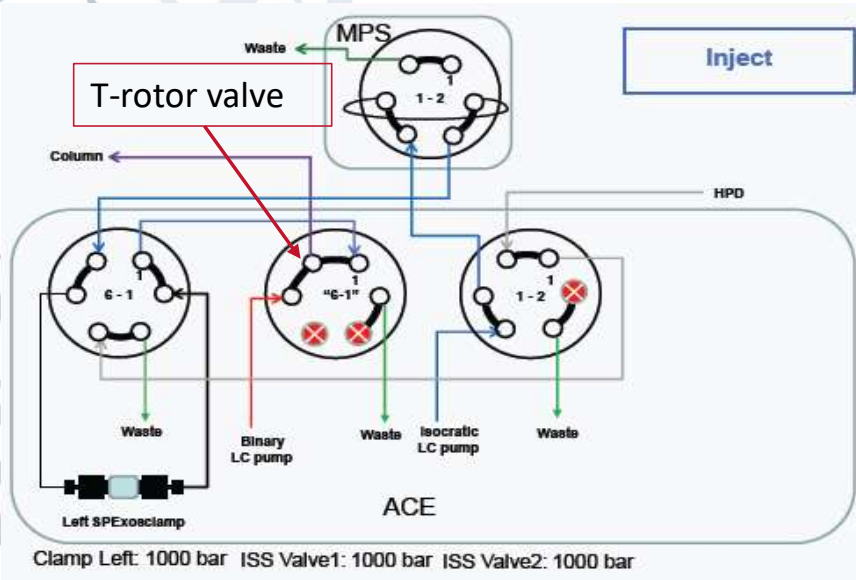
## Acondicionamiento:

1. Se carga un nuevo cartucho en el Sistema
2. El HPD acondiciona el cartucho con:
  1. 0.25% NH<sub>3</sub> en MeOH
  2. H<sub>2</sub>O

## Carga de la muestra al cartucho SPE

1. Se inyecta muestra en el MPS
2. Se arrastra la muestra del loop al Cartucho con H<sub>2</sub>O (HPD)
3. El HPD lava el cartucho con:
  1. H<sub>2</sub>O
  2. Mezcla: Acetona/ACN/Ac Formico (50/50/1)
  3. MeOH

# Etapas del SPE<sup>xos</sup>



A – 0.05% formic acid in water  
B – 0.25% NH<sub>3</sub>, 0.05% formic acid in methanol

Time (min)	Flow (mL/min)	% B
0.0	0.6	0
4.0	0.6	0
7.5	0.6	70
8.0	0.6	80
14	0.6	100
15	0.6	0
20	0.6	0

## Elución de la muestra:

1. MPS inyecta en el loop disolución de lavado del vial.
2. Se cambia la posición de las válvulas para eluir el cartucho
3. Elución de Loop y Cartucho 0.25% NH<sub>3</sub> en MeOH (Iso Pump).
4. En la válvula T-rotor se mezcla con FM de la Binary Pump
5. La mezcla se impulsa a la columna
6. La elución dura 7.5 min: 0→70% B (eluir PFAs cadena larga)

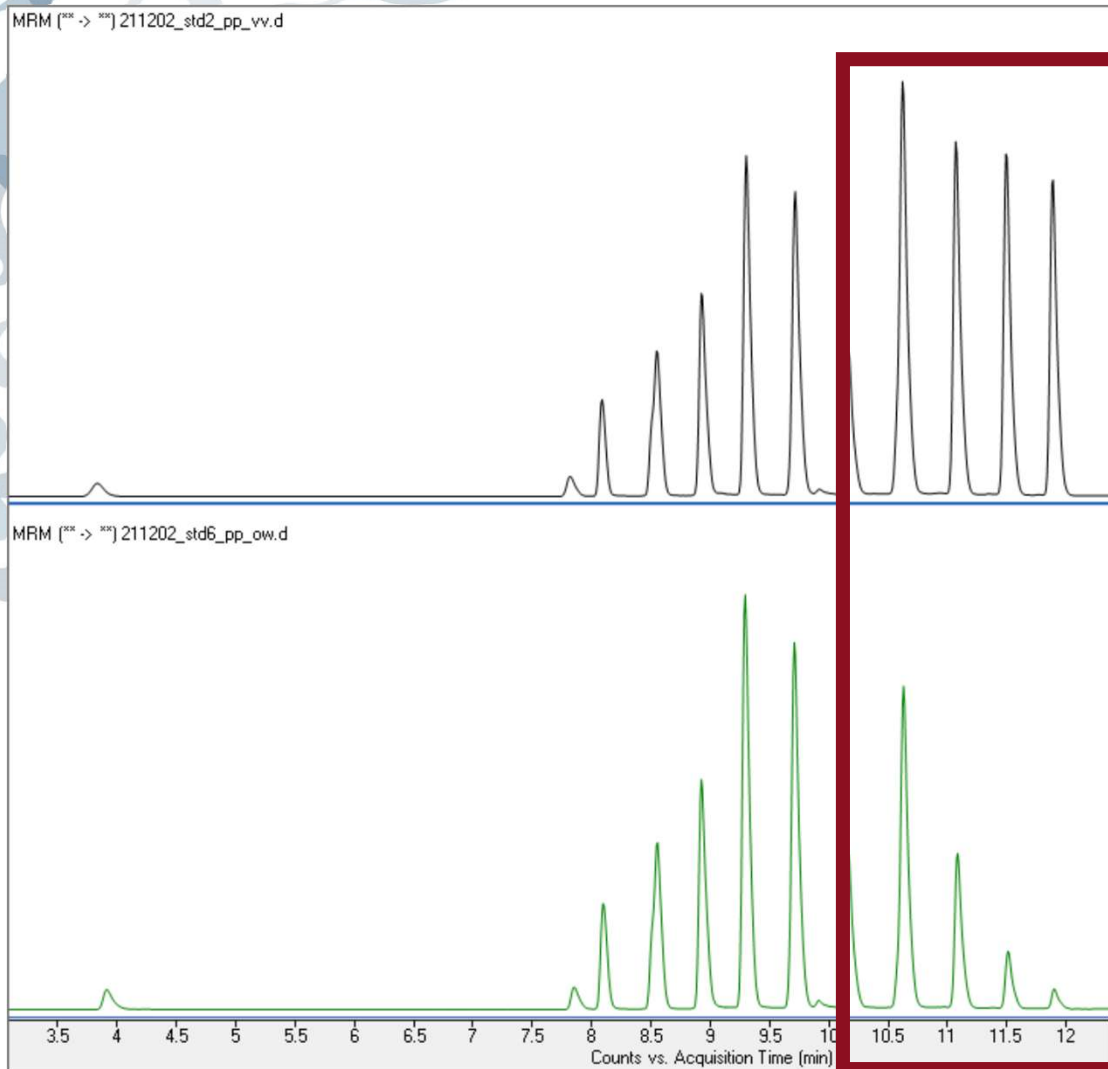
## Limpieza Sistema y Gradiente cromatografico

1. De 7.5 a 14 min. Elución de los PFAs de la Columna LC
2. Durante este tiempo, el sistema SPE<sup>xos</sup> se puede limpiar y comienza la preparación de la siguiente muestra (used PrepAhead)

# Comparativa PFAs Cadena larga

**GERSTEL**

MAKING LABS WORK



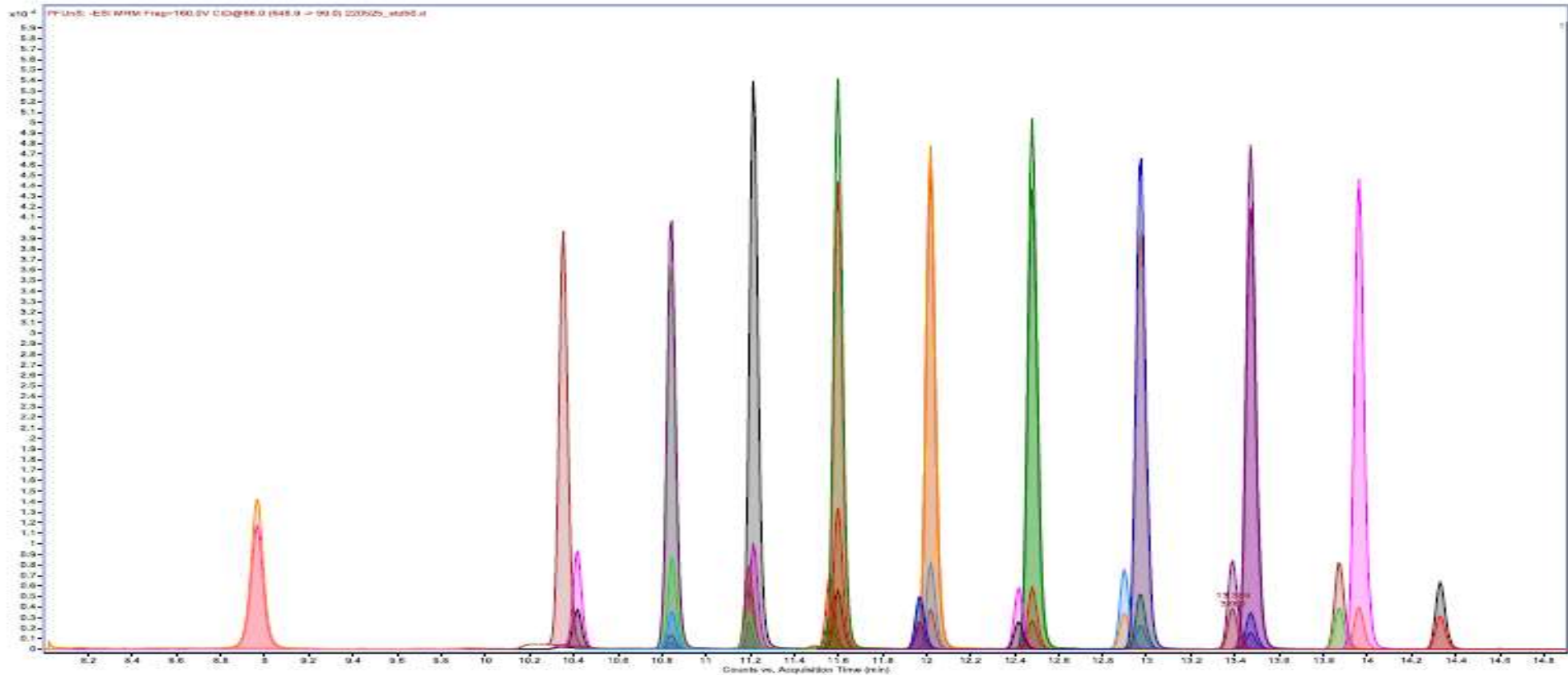
SPE-online CON lavado del vial con MeOH

Mejora recuperación de PFAs:

- **Carboxilic acids > c10**
  - PFUnDA, PFDoDA y PFTrDA
- **Sulfonic acids > c8**
  - PFNS, PFDS, PFUnS, PFDoS y PFTrS

SPE-online SIN lavado del vial con MeOH

# Resultados



Ejemplo de cromatograma para una solución estándar (50 ng/L) en agua con todos los MRM registrados

# Resultados-LOD y LOQ

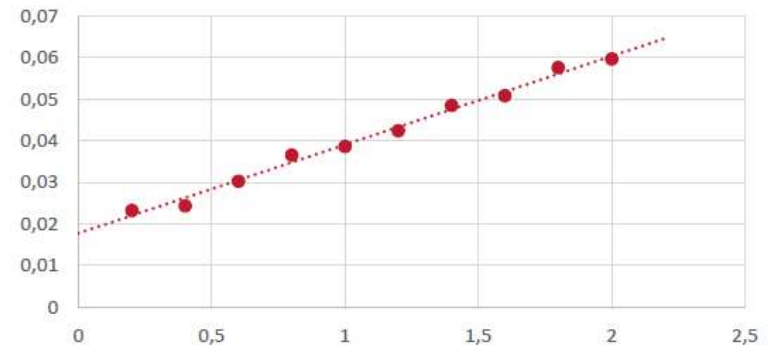
## LOD y LOQ

obtenidos a partir de la calibración de 10 puntos en el intervalo 0,2 2,0 ng/L

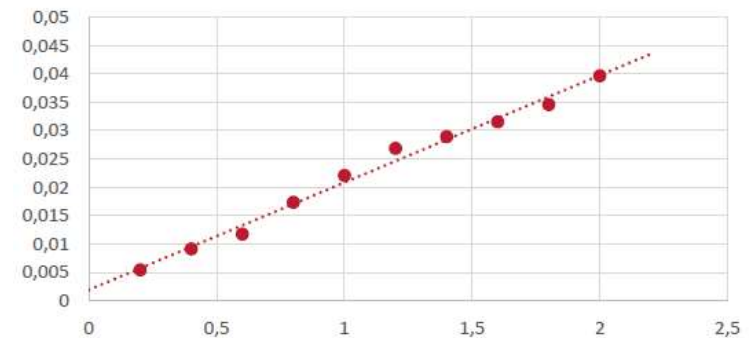
Substance	LOD [ng/L]	LOQ [ng/L]
PFBA	0.14	0.44
PFPeA	0.27	0.82
PFHxA	0.13	0.42
PFHpA	0.19	0.58
PFOA	0.22	0.68
PFNA	0.13	0.42
PFDA	0.20	0.61
PFUnDA	0.17	0.54
PFDoDA	0.04	0.13
PFTrDA	0.15	0.46
PFBS	0.20	0.63
PFPeS	0.17	0.54
PFHxS	0.18	0.57
PFHpS	0.24	0.74
PFOS	0.23	0.69
PFNS	0.27	0.83
PFDS	0.25	0.76
PFUnS	0.24	0.74
PFDoS	0.25	0.76
PFTrS	0.27	0.81

< 1.5 ng/L

PFOA



PFOS





# Resultados-Reproducibilidad

**GERSTEL**

MAKING LABS WORK

5 determinaciones de agua de río medida: directamente y dopada 5 ng/L y 50 ng/L de cada compuesto.

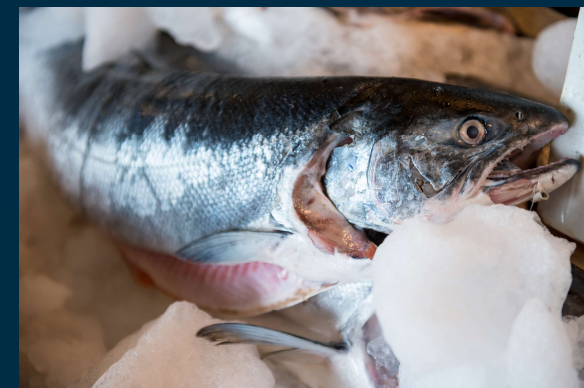
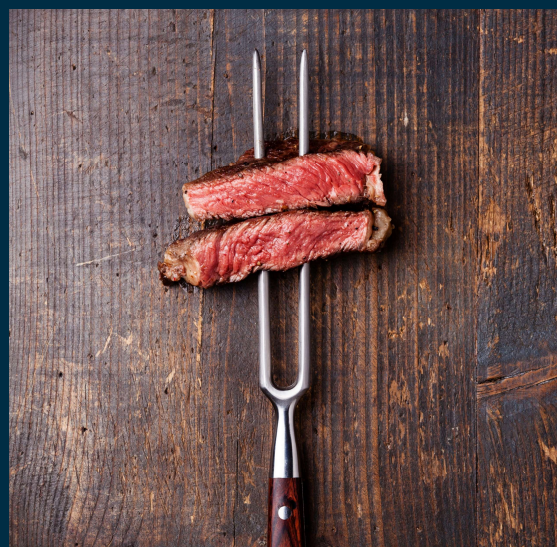
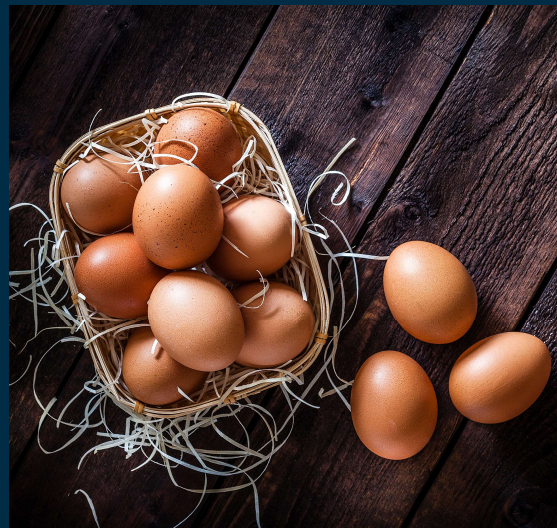
	River water		spiked with 5 ng/L			spiked with 50 ng/L		
	Average [ng/L]	RSD [%]	Average [ng/L]	RSD [%]	Trueness [%]	Average [ng/L]	RSD [%]	Trueness [%]
PFBA	5,8	16%	10,6	8%	97%	47,5	3%	84%
PFPeA	5,3	20%	9,3	4%	80%	41,1	4%	72%
PFHxA	6,1	3%	10,3	2%	84%	51,6	2%	91%
PFHpA	3,0	3%	7,2	1%	84%	47,7	2%	89%
PFOA	11,3	2%	14,8	1%	72%	58,9	3%	95%
PFNA	<1	-	5,0	2%	100%	47,7	1%	95%
PFDA	<1	-	4,9	3%	98%	46,9	1%	94%
PFUnDA	<1	-	4,6	3%	92%	46,2	2%	92%
PFDoDA	<1	-	4,6	3%	93%	46,6	1%	93%
PFTTrDA	<1	-	4,3	4%	86%	45,9	3%	92%
PFBS	3,7	9%	7,6	5%	78%	39,9	5%	72%
PFPeS	<1	-	4,5	5%	90%	45,5	3%	91%
PFHxS	<1	-	4,9	2%	98%	47,0	1%	94%
PFHpS	<1	-	4,1	8%	83%	44,0	2%	88%
PFOS	2,0	10%	7,2	6%	103%	50,5	1%	97%
PFNS	<1	-	4,4	9%	88%	50,5	6%	101%
PFDS	<1	-	5,2	9%	105%	55,0	6%	110%
PFUnDS	<1	-	5,0	7%	99%	49,9	1%	100%
PFDoDS	<1	-	4,6	6%	91%	44,8	3%	90%
PFTTrDS	<1	-	4,1	8%	82%	39,2	4%	78%

RSD < 10%

Trueness 80-110%

# ANALISIS DE PFAS EN ALIMENTOS DE ORIGEN ANIMAL

Online SPE-HPLC-MS/MS



**GERSTEL**  
MAKING LABS WORK

# Introducción: Legislación

**REGLAMENTO (UE) 2022/2388 DE LA COMISIÓN de 7 de diciembre de 2022:** por el que se modifica el Reglamento (CE) n.o 1881/2006 en lo que respecta al contenido máximo PFAS en determinados alimentos

- Ácido perfluorooctanosulfónico (PFOS)
- Ácido perfluorooctanoico (PFOA)
- Ácido perfluorononanoico (PFNA)
- Ácido perfluorohexanosulfónico (PFHxS)

**LOD 0,4 ug/kg para la suma**

**LOD 0,06 ug/Kg para los compuestos individuales**

Productos alimenticios <sup>(1)</sup>	Contenido máximo (µg/kg peso en fresco)				
	PFOS *	PFOA *	PFNA *	PFHxS *	Suma de PFOS, PFOA, PFNA y PFHxS * **
10.1 Huevos	1.0	0.30	0.70	0.30	1.7
10.2 Productos de la pesca <sup>(2)</sup> y moluscos bivalvos <sup>(2)</sup>					
10.2.1 Carne de pescado <sup>(2)</sup> <sup>(2)</sup>					
10.2.1.1 Carne de pescado, excepto de las especies enumeradas en los puntos 10.2.1.2 y 10.2.1.3. Carne de los pescados enumerados en los puntos 10.2.1.2 y 10.2.1.3, en caso de que se destinen a la producción de alimentos para lactantes y niños de corta edad.	2.0	0.20	0.50	0.20	2.0
10.2.1.2 Carne de los siguientes pescados, en caso de que no se destinen a la producción de alimentos para lactantes y niños de corta edad: Arenque del Báltico ( <i>Clupea harengus membras</i> ) Bonito (especies <i>Sarda</i> y <i>Oryzias</i> ) Lota de río ( <i>Lota lota</i> ) Espadín ( <i>Sprattus sprattus</i> ) Platija ( <i>Platichthys flesus</i> y <i>Glyptocephalus cynoglossus</i> ) Mugil ( <i>Mugil cephalus</i> ) Jurel ( <i>Trachurus trachurus</i> ) Lucio (especie <i>Esox</i> ) Solla (especies <i>Pleuronectes</i> y <i>Lepidopsetta</i> ) Sardina (especie <i>Sardina</i> ) Lubina (especie <i>Dicentrarchus</i> ) Bagre marino (especies <i>Silurus</i> y <i>Pangasius</i> ) Lamprea de mar ( <i>Petromyzon marinus</i> ) Tenca ( <i>Tinca tinca</i> ) Coregono blanco ( <i>Coregonus albus</i> y <i>Coregonus variegatus</i> ) Phoxinichthys argenteus Salmón saltraje y trucha saltraje (especies <i>Salmo</i> y <i>Oncorhynchus</i> saltrajes) Perrito del norte (especie <i>Anarhichas</i> )	7.0	1.0	2.5	0.20	8.0

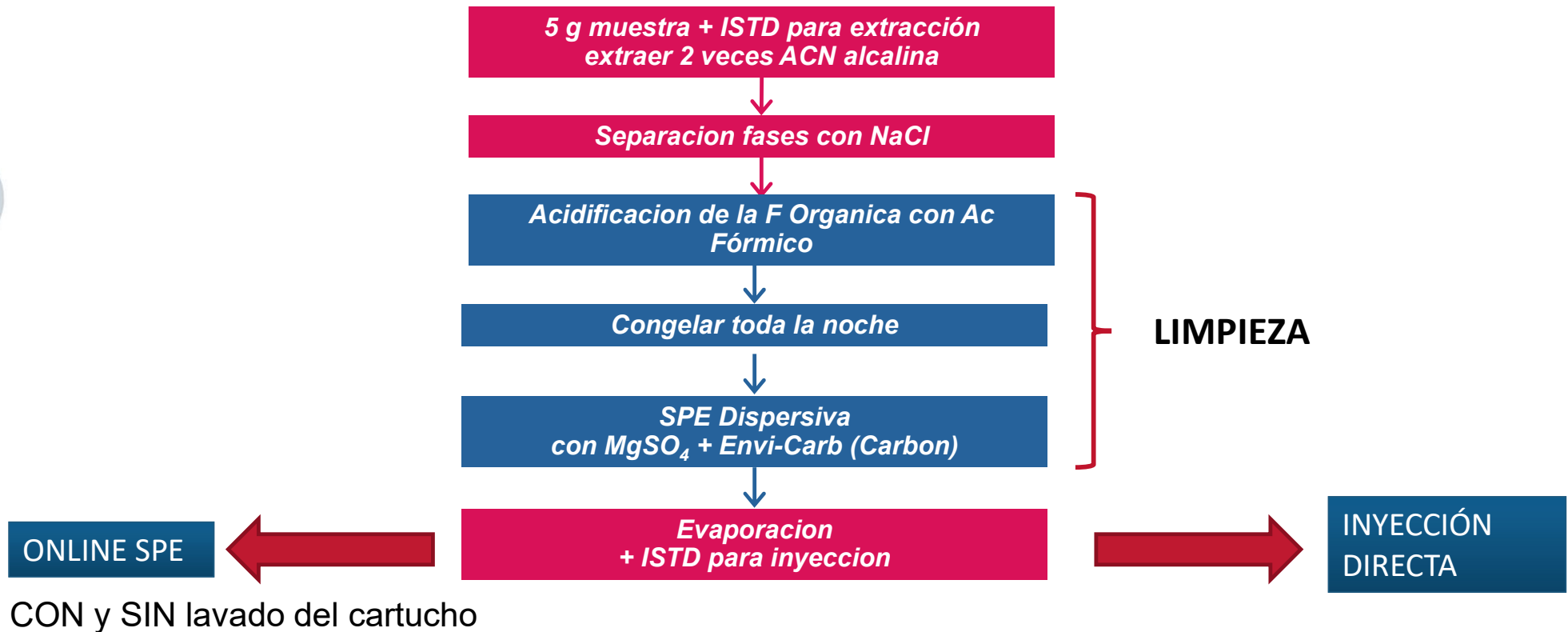
10.2.1.3	Carne de los siguientes pescados, en caso de que no se destinen a la producción de alimentos para lactantes y niños de corta edad: Anchoa (especie <i>Engraulis</i> ) Barbo común ( <i>Barbus barbus</i> ) Brama (especie <i>Abramis</i> ) Salvelino (especie <i>Salvelinus</i> ) Anguila (especie <i>Anguilla</i> ) Lucioperca (especie <i>Sander</i> ) Perca ( <i>Perca fluviatilis</i> ) Bermejuela ( <i>Rutilus rutilus</i> ) Eperlán (especie <i>Osmerus</i> ) Coregono (especie <i>Coregonus</i> )	35	8,0	8,0	1,5	45
10.2.2	Crustáceos <sup>(2)</sup> <sup>(2)</sup> y moluscos bivalvos <sup>(2)</sup> . El contenido máximo para los crustáceos se aplica a la carne de los apéndices y el abdomen <sup>(4)</sup> . En el caso de los cangrejos y crustáceos similares ( <i>Brachyura</i> y <i>Anomura</i> ), la carne de los apéndices.	3,0	0,70	1,0	1,5	5,0
10.3	Carne y despojos comestibles <sup>(5)</sup>					
10.3.1	Carne de bovinos, cerdos y aves de corral	0,30	0,80	0,20	0,20	1,3
10.3.2	Carne de ovinos	1,0	0,20	0,20	0,20	1,6
10.3.3	Despojos de bovinos, ovinos, cerdos y aves de corral	6,0	0,70	0,40	0,50	8,0
10.3.4	Carne de animales de caza, con excepción de la carne de oso	5,0	3,5	1,5	0,60	9,0
10.3.5	Despojos de animales de caza, con excepción de los despojos de oso	50	25	45	3,0	50

\* El contenido máximo se aplica a la suma de estereoisómeros: lineales y ramificados, estén o no separados por cromatografía.

\*\* Para la suma de PFOS, PFOA, PFNA y PFHxS, las concentraciones del límite inferior se calculan partiendo del supuesto de que todos los valores por debajo del límite de cuantificación son iguales a cero.

# Desarrollo experimental

- **MUESTRAS ANALIZADAS:** Huevos, carne y pescado
- **OBJETIVO:** Comparar los resultados obtenidos al hacer online SPE tras la limpieza inicial de la muestras frente a los obtenidos al hacer la inyección directa de este extracto limpio:



# Analitos e ISTDs

**GERSTEL**

MAKING LABS WORK

Substance	Abbreviation	Molecular Formula	CAS No	Internal Standard for Extraction	Internal Standard for Injection
Perfluorobutanoic acid	PFBA	C <sub>4</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>7</sub>	375-22-4	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFBA	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFBA
Perfluoropentanoic acid	PFPeA	C <sub>5</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>9</sub>	2706-90-3	<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFPeA	
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	C <sub>6</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>11</sub>	307-24-4	<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFHxA	
Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	C <sub>7</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>13</sub>	375-85-9	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFHpA	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFOA
Perfluorooctanoic acid	PFOA	C <sub>8</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>15</sub>	335-67-1	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOA	
Perfluorononanoic acid	PFNA	C <sub>9</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>17</sub>	375-95-1	<sup>13</sup> C <sub>9</sub> -PFNA	
Perfluorodecanoic acid	PFDA	C <sub>10</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>19</sub>	335-76-2	<sup>13</sup> C <sub>6</sub> -PFDA	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDA
Perfluoroundecanoic acid	PFUnDA	C <sub>11</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>21</sub>	2058-94-8	<sup>13</sup> C <sub>7</sub> -PFUnDA	
Perfluorododecanoic acid	PFDoDA	C <sub>12</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>23</sub>	206-203-2	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoDA	
Perfluorotridecanoic acid	PFTTrDA	C <sub>13</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>25</sub>	72629-94-8		
Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	C <sub>14</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>27</sub>	376-06-7	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFTeDA	
Perfluorohexadecanoic acid	PFHxDA	C <sub>16</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>31</sub>	67905-19-5		
Perfluorooctadecanoic acid	PFODA	C <sub>18</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>35</sub>	16517-11-6		
Perfluorobutanesulfonic acid	PFBS	C <sub>4</sub> HO <sub>3</sub> F <sub>9</sub> S	375-73-5	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFBS	
Perfluoropentanesulfonic acid	PFPeS	C <sub>5</sub> HO <sub>3</sub> F <sub>11</sub> S	630402-22-1		
Perfluorohexanesulfonic acid	PFHxS	C <sub>6</sub> HO <sub>3</sub> F <sub>13</sub> S	355-46-4	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFHxS	
Perfluoroheptanesulfonic acid	PFHpS	C <sub>7</sub> HO <sub>3</sub> F <sub>15</sub> S	357-92-8		
Perfluorooctanesulfonic acid	PFOS	C <sub>8</sub> HO <sub>3</sub> F <sub>17</sub> S	1763-23-1	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS
Perfluorononanesulfonic acid	PFNS	C <sub>9</sub> HO <sub>3</sub> F <sub>19</sub> S	98789-57-2		
Perfluorodecanesulfonic acid	PFDS	C <sub>10</sub> HO <sub>3</sub> F <sub>21</sub> S	335-77-3		
Perfluorododecanesulfonic acid	PFDoS	C <sub>12</sub> HO <sub>3</sub> F <sub>25</sub> S	79780-39-5		
Perfluorooctanesulfonamide	PFOSA	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> F <sub>17</sub> NS	754-91-6	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOSA	
N-Ethyl-perfluorooctanesulfonamide	N-EtFOSA	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> F <sub>17</sub> NS	4151-50-2	<sup>2</sup> H <sub>5</sub> -N-EtFOSA	
8:2 Fluorotelomerphosphate diester	8:2 diPAP	C <sub>20</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> F <sub>34</sub> P	678-41-1	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -8:2 diPAP	

# Instrumentación

*GERSTEL MPS Robotic (2 valvulas inyección)*

*Agilent 1290 Infinity II Binary Pump*

*Agilent 6495C LCMS*

*GERSTEL SPE<sup>xos</sup>*

*Agilent 1260 Infinity II Iso Pump*

*Poroshell 120 EC-C18 3 x 100mm*

*Zorbax Eclipse Plus C18 2.1 x 50 mm*

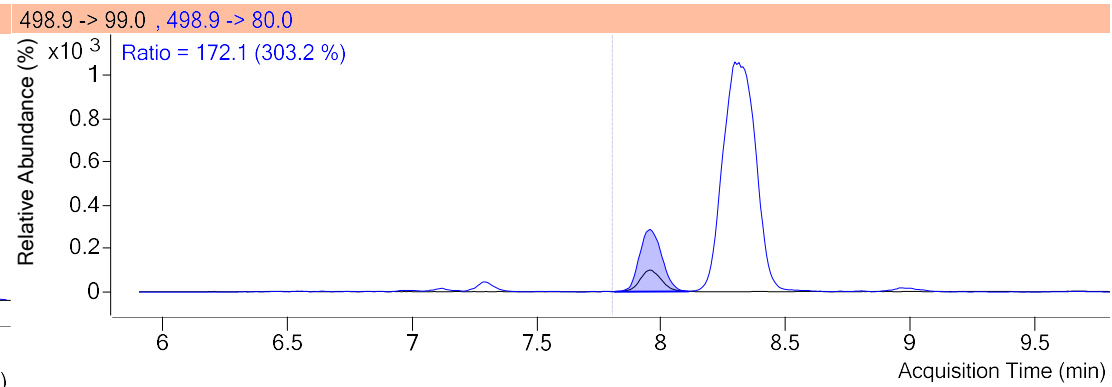
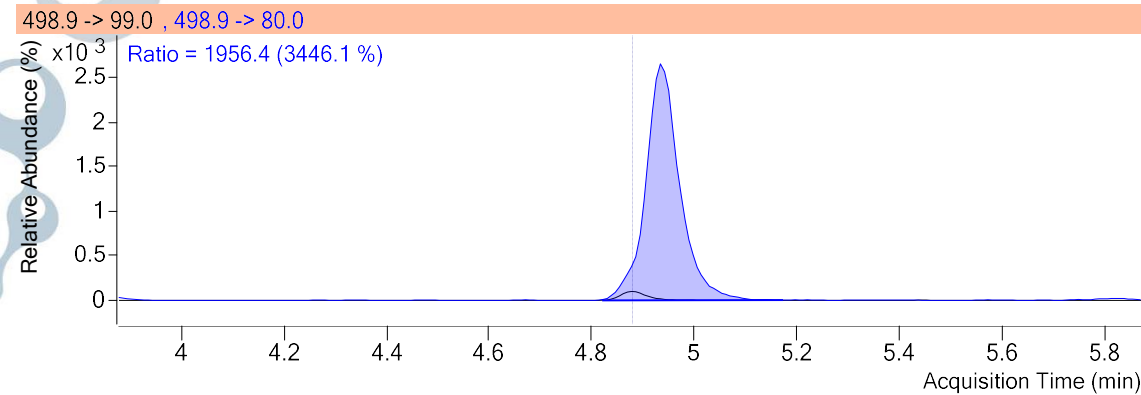
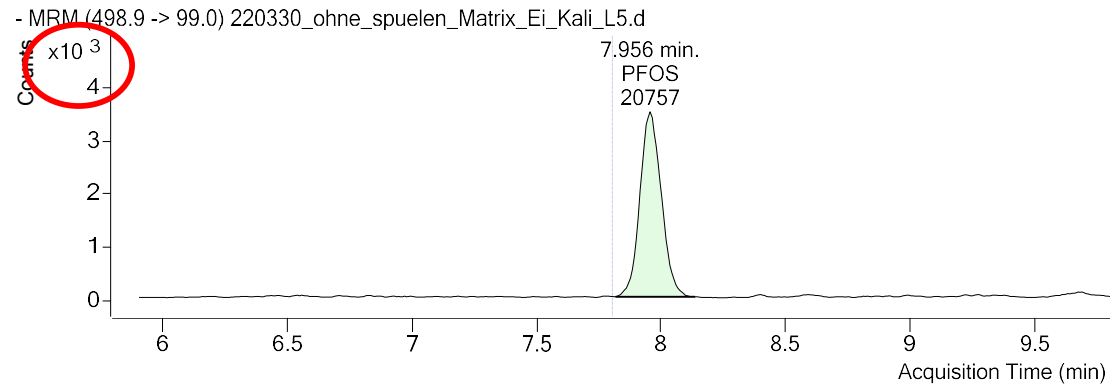
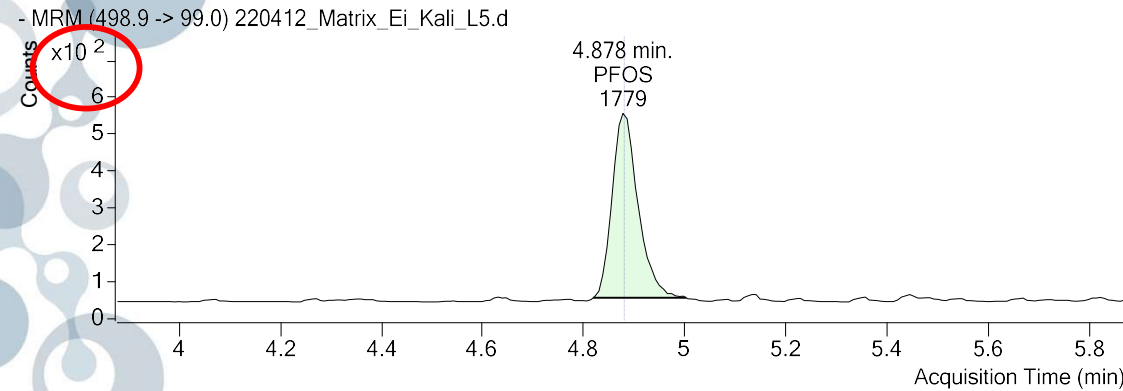
**Direct injection**

**Online SPE**

CON y SIN lavado del cartucho

# Comparación señal

## Muestra de Huevo



Inyección directa (2  $\mu$ L)

Online SPE (25  $\mu$ L)

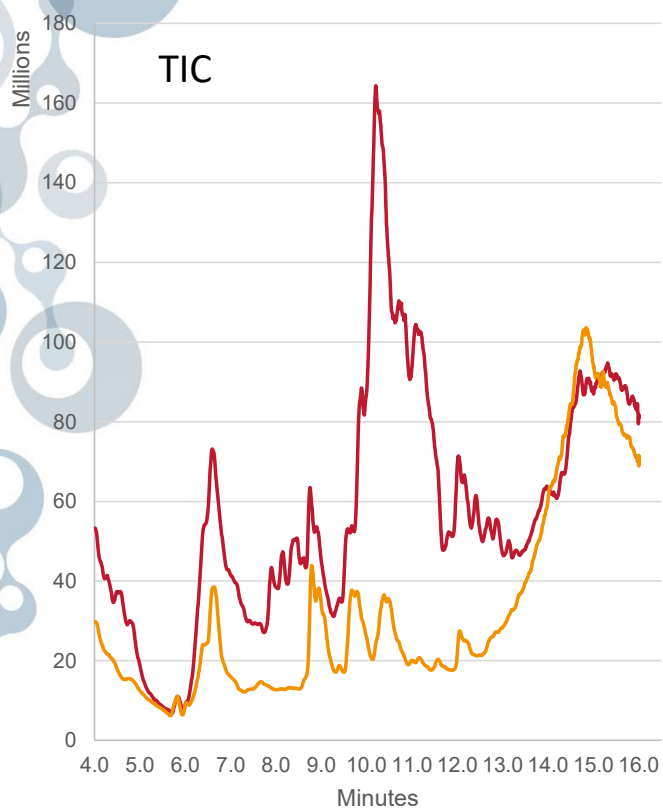
# Efecto de la limpieza del cartucho

**GERSTEL**

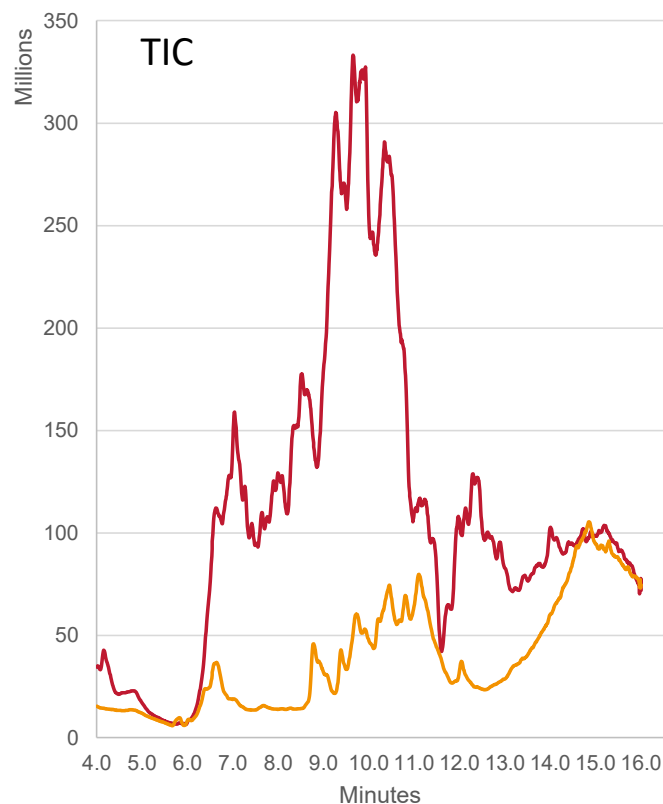
MAKING LABS WORK

SIN lavado del cartucho

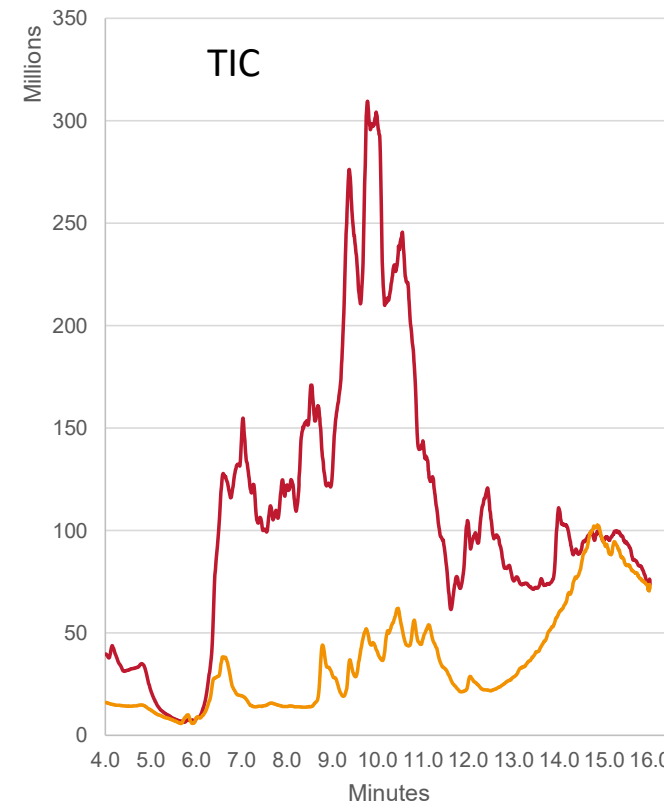
CON lavado del cartucho(300  $\mu$ L ACN/ACETONA/AC FORMICO, 300  $\mu$ L AC FORMICO EN MeOH, 300  $\mu$ L ACN)



HUEVO



PESCADO



CARNE



# Calibración en Matriz

## Calibración en matriz:

- Extracción de la matriz sin ISTDs
- Dopaje con la disolución de estándares a diferentes niveles de concentración

Inyección Directa

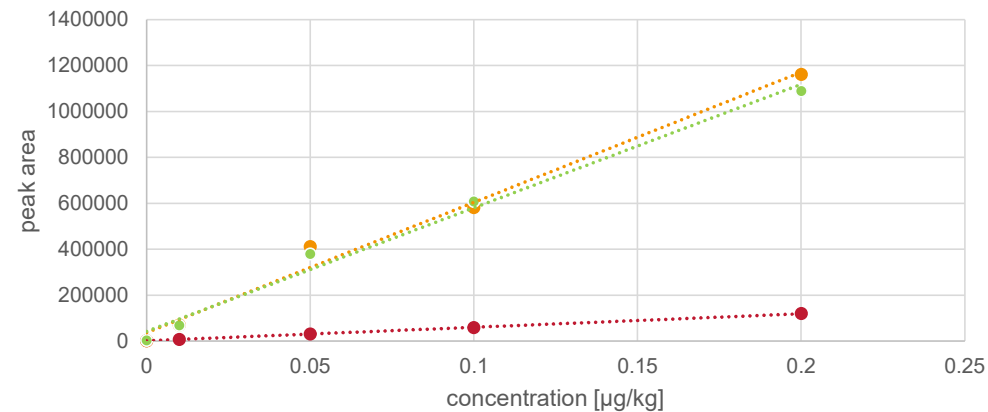
Online SPE sin limpieza de Cartucho

Online SPE con limpieza de Cartucho

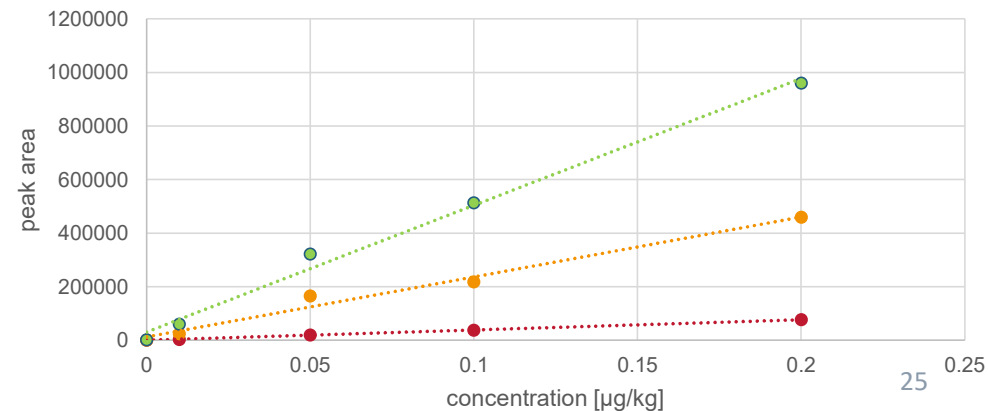
La supresión iónica matricial se reduce con el Online SPE

## HUEVO

PFTrDA



PFTeDA



# Resultados-Huevo

**GERSTEL**

MAKING LABS WORK

## 5 determinaciones a diferentes concentraciones

Substance	Spike level 0.01 µg/kg			Spike level 0.05 µg/kg			Spike level 0.5 µg/kg		
	Mean conc. [µg/kg]	Recovery	RSD	Mean conc. [µg/kg]	Recovery	RSD	Mean conc. [µg/kg]	Recovery	RSD
PFPeA	0.012	117%	26.2%	0.054	107%	13.5%	0.520	104%	4.5%
PFHxA	0.011	106%	10.0%	0.053	106%	4.7%	0.496	99%	2.6%
PFHpA	0.010	98%	17.5%	0.053	107%	8.5%	0.495	99%	3.1%
PFOA	0.012	117%	7.3%	0.055	110%	5.3%	0.496	99%	5.1%
PFNA	0.010	102%	5.5%	0.053	106%	6.0%	0.484	97%	4.2%
PFDA	0.011	106%	4.8%	0.053	107%	6.2%	0.498	100%	2.9%
PFUnDA	0.011	114%	6.1%	0.054	107%	6.9%	0.505	101%	4.0%
PFDODA	0.011	112%	5.6%	0.054	109%	7.2%	0.497	99%	4.0%
PFTTrDA	0.010	100%	6.9%	0.050	101%	4.8%	0.481	96%	4.1%
PFTeDA	0.011	107%	7.1%	0.052	104%	6.2%	0.484	97%	3.3%
PFHxDA	0.010	97%	10.1%	0.047	94%	8.5%	0.432	86%	6.1%
PFODA	0.008	82%	10.8%	0.039	77%	12.2%	0.349	70%	10.0%
PFBS	0.011	107%	14.2%	0.051	101%	6.2%	0.435	87%	4.4%
PFPeS	0.012	123%	18.7%	0.048	96%	9.9%	0.457	91%	3.3%
PFHxS	n.d.	-	-	0.037	74%	12.1%	0.512	102%	6.3%
PFHpS	0.011	114%	40.7%	0.052	103%	12.5%	0.445	89%	5.2%
PFOS	0.013	126%	14.6%	0.052	104%	10.8%	0.468	94%	3.5%
PFNS	0.012	119%	17.5%	0.049	98%	16.1%	0.446	89%	6.5%
PFDS	0.010	97%	19.5%	0.052	103%	11.2%	0.459	92%	5.6%
PFDoS	0.010	101%	50.1%	0.054	107%	11.7%	0.448	90%	11.0%
8-2 diPAP	0.011	111%	11.4%	0.051	101%	7.2%	0.466	93%	4.2%
	Without cartridge wash								
PFBA	0.019	191%	74.9%	0.057	114%	5.6%	0.508	102%	2.5%
PFOSA	0.011	114%	7.7%	0.054	107%	6.1%	0.494	99%	4.1%
N-EtFOSA	n.d.	-	-	0.073	146%	30.8%	0.595	119%	13.3%

# Resultados-Carne

**GERSTEL**

MAKING LABS WORK

## 5 determinaciones a diferentes concentraciones

Substance	Spike level 0.01 µg/kg			Spike level 0.05 µg/kg			Spike level 0.5 µg/kg		
	Mean conc. [µg/kg]	Recovery	RSD	Mean conc. [µg/kg]	Recovery	RSD	Mean conc. [µg/kg]	Recovery	RSD
PFPeA	0.014	143%	42.5%	0.056	112%	7.0%	0.519	104%	5.2%
PFHxA	0.011	108%	19.1%	0.055	109%	8.7%	0.496	99%	4.6%
PFHpA	0.011	108%	16.1%	0.051	103%	6.9%	0.483	97%	4.8%
PFOA	0.010	103%	21.7%	0.052	103%	7.6%	0.475	95%	5.1%
PFNA	0.011	109%	9.9%	0.053	106%	8.5%	0.472	94%	4.0%
PFDA	0.010	104%	11.0%	0.052	104%	8.9%	0.478	96%	3.8%
PFUnDA	0.011	113%	6.7%	0.054	108%	9.0%	0.506	101%	4.8%
PFDODA	0.011	110%	6.5%	0.054	108%	7.8%	0.494	99%	4.9%
PFTTrDA	0.011	107%	5.8%	0.053	106%	8.1%	0.487	97%	5.7%
PFTeDA	0.010	104%	4.2%	0.051	101%	8.9%	0.469	94%	4.5%
PFHxDA	0.009	93%	7.6%	0.046	92%	10.9%	0.423	85%	6.0%
PFODA	0.008	78%	9.3%	0.038	76%	13.4%	0.348	70%	7.2%
PFBS	0.011	110%	9.3%	0.048	96%	5.6%	0.425	85%	2.8%
PFPeS	0.011	106%	5.0%	0.048	95%	8.2%	0.444	89%	3.1%
PFHxS	0.011	111%	7.4%	0.052	103%	4.6%	0.461	92%	3.2%
PFHpS	0.010	99%	12.6%	0.048	96%	8.4%	0.458	92%	5.3%
PFOS	0.011	107%	21.4%	0.055	110%	10.1%	0.460	92%	3.6%
PFNS	0.012	124%	22.0%	0.053	105%	8.5%	0.459	92%	4.2%
PFDS	0.010	101%	11.8%	0.052	103%	7.1%	0.451	90%	6.8%
PFDoS	0.011	114%	19.4%	0.052	104%	14.2%	0.451	90%	7.9%
8-2 diPAP	0.011	109%	8.8%	0.050	100%	11.2%	0.453	91%	5.2%
	Without cartridge wash								
PFBA	0.011	110%	19.4%	0.054	108%	15.5%	0.497	99%	3.7%
PFOSA	0.011	108%	7.0%	0.053	105%	9.0%	0.485	97%	4.4%
N-EtFOSA	0.002	20%	153.9%	0.032	63%	102.8%	0.555	111%	11.5%

# Resultados-Pescado

**GERSTEL**

MAKING LABS WORK

## 5 determinaciones a diferentes concentraciones

Substance	Spike level 0.01 µg/kg			Spike level 0.05 µg/kg			Spike level 0.5 µg/kg		
	Mean conc. [µg/kg]	Recovery	RSD	Mean conc. [µg/kg]	Recovery	RSD	Mean conc. [µg/kg]	Recovery	RSD
PFPeA	0.010	96%	18.0%	0.052	105%	5.8%	0.515	103%	3.4%
PFHxA	0.012	122%	15.3%	0.053	106%	5.3%	0.503	101%	1.8%
PFHpA	0.010	103%	21.8%	0.052	103%	9.9%	0.497	99%	0.3%
PFOA	0.011	108%	12.6%	0.052	104%	5.1%	0.492	98%	1.5%
PFNA	0.011	114%	3.8%	0.053	105%	2.2%	0.488	98%	1.3%
PFDA	0.010	105%	7.4%	0.053	105%	6.2%	0.495	99%	1.5%
PFUnDA	0.011	113%	8.0%	0.055	109%	5.1%	0.516	103%	2.0%
PFDODA	0.011	113%	7.1%	0.054	108%	5.9%	0.512	102%	1.4%
PFTTrDA	0.011	108%	4.0%	0.052	104%	5.5%	0.494	99%	2.6%
PFTeDA	0.011	106%	5.5%	0.051	103%	5.5%	0.484	97%	2.4%
PFHxDA	0.011	113%	8.8%	0.054	108%	7.4%	0.513	103%	2.2%
PFOA	0.011	107%	12.7%	0.050	101%	9.8%	0.491	98%	3.0%
PFBS	0.011	115%	5.0%	0.049	99%	5.9%	0.433	87%	2.4%
PFPeS	0.010	104%	4.6%	0.046	92%	4.4%	0.459	92%	4.7%
PFHxS	0.011	108%	6.0%	0.054	108%	6.2%	0.471	94%	3.7%
PFHpS	0.010	99%	9.4%	0.046	93%	11.6%	0.468	94%	2.7%
PFOS	0.012	121%	16.9%	0.057	114%	14.0%	0.473	95%	2.9%
PFNS	0.012	119%	19.4%	0.050	101%	13.0%	0.478	96%	3.3%
PFDS	0.010	103%	13.2%	0.051	103%	11.5%	0.475	95%	3.9%
PFDoS	0.010	103%	22.3%	0.054	108%	14.3%	0.484	97%	6.9%
8-2 diPAP	0.011	107%	6.7%	0.051	101%	6.1%	0.474	95%	2.1%
	Without cartridge wash								
PFBA	0.002	19%	661.9%	0.043	86%	22.2%	0.506	101%	2.4%
PFOSA	0.014	136%	24.1%	0.053	107%	9.3%	0.493	99%	1.9%
N-EtFOSA	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	-	-

# Conclusiones

## Método Online-SPE-LC-MS/MS

- Limpieza automatizada de extractos alimentarios
- Permite la inyección de una mayor cantidad de muestra
- La mayoría de los PFAS puede tener un LOQ 0,01 µg/kg
- El lavado orgánico del cartucho mejora la precisión de los resultados
- Comparado con la inyección directa -> LOQ mucho más bajo
- En comparación con el SPE manual
  - > manipulación sencilla de la muestra
  - > excelente reproducibilidad

# ANALISIS DE PFAS EN AIRE

TD 3.5<sup>+</sup>-GC-MS/MS

**GERSTEL**

MAKING LABS WORK



# Introducción

**GERSTEL**

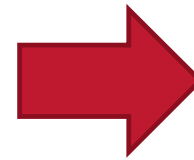
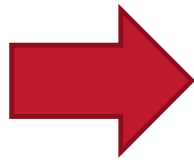
MAKING LABS WORK

- Los PFAS se han utilizado MUCHO en productos de revestimientos por lo que se encuentran en el "entorno construido" ("aire de los edificios").
- De los "tres grandes" grupos de compuestos, GenX y PFOS tienen poca volatilidad; sólo el PFOA la tiene (y sólo cuando está protonado).
- Sin embargo, los tres grandes grupos tienen productos de descomposición volátiles.
- PFAS volátiles/semivolátiles neutros (4) :
  - Alcoholes fluoroteloméricos (FTOH): **8:2 FTOH**
  - Acrilatos de fluorotelómero (FTAC): **8:2 FTAC**
  - Sulfonamidas de perfluorooctano (FOSA) : **MeFOSA, EtFOSA**
- PFCA :Ácidos perfluoroalquilcarboxílicos (5)
  - Cadena corta (**C4 hasta C7**)
  - Cadena larga (ácido perfluorooctanoico: **PFOA C8** )

**NO EXISTE LEGISLACION**

# Procedimiento Experimental

- Tubos 3.5" de Acero Inoxidable
- Tenax TA / Carbograph 1TD
- Mediciones de mas de 24 h
- > 50 L de muestra
- Flujos de bombeo de 25-50 mL/min
- Usa tubos de 3.5"
- > capacidad que tubos TDU
- Funcionamiento = TDU



## IMPORTANTE

Eliminar todo el **TEFLON** del procedimiento:

- Tubing del muestreador
- Férrulas del los tubos de TD
- Filtro en línea
- No usar O-ring de Viton
- No usar férrulas de vespel/Kalrez



Teflon,  $-(CF_2CF_2)-$



# Procedimiento Experimental

## TERMODESORCIÓN

### Ventajas:

- Concentración 100 L o más de aire → 1 solo análisis
- Posibilidad de analizar productos de descomposición volátiles PFAS difíciles de ver por LC-MS
- Amplia cobertura de VVOC a SVOC (PFAS neutros e iónicos)

### Inconvenientes:

- Difícil o imposible para los más volátiles (por ejemplo, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, ...)
- Grandes volúmenes = carga de agua grande para GC-MS
- Grandes volúmenes = sobrecarga o carry over
- No es posible con sulfonatos, GenX

# Procedimiento Experimental

## CONDICIONES DE LA TERMODESORCIÓN



GERSTEL TD 3.5+ with Autosampler  
Agilent 8890 / 7000D Triple  
Quadrupole GC-MS/MS

### Thermal Desorption (GERSTEL TD 3.5+)

Pneumatics mode:	splitless
Sample mode:	remove tube – no standby cooling
Temperature:	40°C; ramp 400°C/min; 300°C (3.0 min)
Transfer Heater temp.:	300°C
Dry Purge:	Not Used (best for low boilers)

### CIS

Carrier gas:	helium (hydrogen possible)
Pneumatics mode:	solvent venting
Vent flow:	50 ml/min
Vent pressure:	16.6 psi until 0.00 min
Split flow:	10 ml/min @ 0.01 min
Trap type:	quartz wool
Temperature:	-120°C (0.0 min); 12°C/sec; 275°C (5 min)

# Resultados

**GERSTEL**

MAKING LABS WORK

## Calibración- Linearidad y Precision

Dopaje directamente en el tubo

Compound	0.050	0.10	0.20	0.40	1.0	2.0	5.0	Avg RRF	%RSD
C4 PFCA	2.8772	2.2921	2.0194	2.1319	1.7526	1.9321	2.0950	2.1572	16.7
C5 PFCA	1.1390	1.0744	1.0734	1.1855	0.9366	1.0332	1.1177	1.0800	7.5
C6 PFCA	0.4569	0.5136	0.4782	0.4345	0.3852	0.4158	0.4579	0.4489	9.3
C7 PFCA	1.6250	1.7614	1.8320	1.4994	1.4313	1.5030	1.6528	1.6150	9.1
C8 PFCA	2.4755	2.6920	2.4202	2.5319	1.9345	1.9227	1.8475	2.2606	15.4
8:2 FTOH	0.0282	0.0364	0.0277	0.0293	0.0226	0.0224	0.0210	0.0268	19.9
MeFOSA		0.2036	0.2298	0.2551	0.1900	0.1913	0.1784	0.2081	13.9
EtFOSA	0.5239	0.6944	0.7114	0.7061	0.5396	0.5511	0.5130	0.6056	15.3

- Se utilizaron Patrones Interos para corregir las respuestas, por lo que se evaluaron los factores de respuesta relativa (RRF).
- Todos cumplen el requisito < 30%
- La linealidad para PFAS es generalmente buena

# Resultados

## Calibración - LOD

Compound	0.050	0.10	0.20	0.40	1.0	2.0	5.0	Avg RRF	%RSD
C4 PFCA	2.8772	2.2921	2.0194	2.1319	1.7526	1.9321	2.0950	2.1572	16.7
C5 PFCA	1.1390	1.0744	1.0734	1.1855	0.9366	1.0332	1.1177	1.0800	7.5
C6 PFCA	0.4569	0.5136	0.4782	0.4345	0.3852	0.4158	0.4579	0.4489	9.3
C7 PFCA	1.6250	1.7614	1.8320	1.4994	1.4313	1.5030	1.6528	1.6150	9.1
C8 PFCA	2.4755	2.6920	2.4202	2.5319	1.9345	1.9227	1.8475	2.2606	15.4
8:2 FTOH	0.0282	0.0364	0.0277	0.0293	0.0226	0.0224	0.0210	0.0268	19.9
MeFOSA		0.2036	0.2298	0.2551	0.1900	0.1913	0.1784	0.2081	13.9
EtFOSA	0.5239	0.6944	0.7114	0.7061	0.5396	0.5511	0.5130	0.6056	15.3

- Excepto para MeFOSA, el punto bajo de la curva del resto de compuesto es 50 pg, por lo que el LOD es < 50 pg.
- Si se muestrea 50 L → LOD < 10 ng/m<sup>3</sup>

# MUCHAS GRACIAS

.... POR VUESTRA ATENCIÓN

