



Ajoutez les chaînes ultra-courtes à votre analyse totale de PFAS

Développement de méthode par l'analyse simultanée des PFAS réglementés, alternatifs et à chaînes ultra-courtes

Par Shun-Hsin Liang et Mike Chang

Résumé

Une méthode LC-MS/MS simple, par injection directe, a été développée et évaluée pour l'analyse simultanée des PFAS (Substances Per- et PolyFluoroAlkylées) réglementés, alternatifs et à chaînes ultra-courtes dans différents types d'eaux. Cette méthode est recommandée pour les laboratoires souhaitant n'utiliser qu'une seule procédure pour analyser ces trois catégories de PFAS dans les eaux potables et non-potables.

Introduction

Les méthodes LC-MS/MS pour l'analyse des PFAS (Substances Per- et PolyFluoroAlkylées) réglementés à chaînes courtes (C4, C5) et longues (>C5), basées sur la chromatographie de phase inverse sont bien établies. Avec des modifications appropriées, ces méthodes peuvent souvent être utilisées pour l'analyse LC-MS/MS de PFAS alternatifs, tels que l'HFPO-DA (GenX) ou l'ADONA, qui sont des acides perfluoroalkyl-éther-carboxyliques utilisés comme substituts au PFOA. De la même manière, le F-53B est une alternative au PFOS, produite en Chine et qui contient deux composés polyfluoroalkyl-éther-sulfonate, le 9Cl-PF3ONS et le 11Cl-PF3OUDS, qui sont inclus dans la liste d'analytes de la méthode EPA 537.1 suite à sa dernière révision. Cependant, les méthodes LC actuelles peuvent ne pas convenir pour l'analyse des PFAS à chaînes ultra-courtes, PFAS qui suscitent de plus en plus d'intérêt, principalement en raison d'une rétention trop faible sur les colonnes usuelles de phase inverse.

Bien que l'utilisation des PFAS à chaînes courtes (PFBA et PFBS) soit intentionnelle, de nombreuses études ont montré l'omniprésence des PFAS C2 et C3 dans des échantillons environnementaux aqueux [1,2]. Ceux-ci comprennent l'acide trifluoroacétique (TFA), l'acide perfluoropropanoïque (PFPrA), le perfluoroéthane-sulfonate (PFEtS) et le perfluoropropane-sulfonate (PFPrS). Il a été démontré que le PFPrA est le PFAS prédominant (jusqu'à 45% du total des PFAS détectables) dans des échantillons de pluie et de neige prélevés aux États-Unis, en France et au Japon [3]. À ce jour, les sources de ces contaminations par les PFAS à chaînes ultra-courtes et leurs niveaux ne sont pas entièrement définis, mais une étude récente a détecté du PFEtS et du PFPrS dans des mousses filmogènes aqueuses (AFFF) et des eaux souterraines de 11 bases militaires aux États-Unis (souvent utilisées pour des exercices de formation des pompiers) [4], indiquant que ces mousses anti-incendie peuvent être une source de PFAS à chaîne ultra-courte.

Actuellement, les méthodes permettant l'analyse combinée des PFAS à chaînes ultra-courtes avec les PFAS réglementés et alternatifs sont très rares. Pour combler ce manque, nous avons développé une méthode pour la quantification simultanée d'une large gamme de longueurs de chaîne et de structures, y compris les PFAS C3, C4, C8 et alternatifs, dans différents types d'eaux.

Procédure

Préparation des échantillons

Dans un flacon en polypropylène, 250 µL d'échantillon d'eau ont été mélangés avec 250 µL d'une solution eau/méthanol 40/60 et 5 µL d'une solution de standards internes (5 ng/mL de 13C2-PFHxA, 13C2-PFOA, 13C4-PFOS dans le méthanol). Le flacon a été fermé à l'aide d'un bouchon en polyéthylène et son contenu ensuite injecté pour analyse.

Étalons et Échantillons CQ

Les étalons ont été préparés en dopant une eau de qualité LC-MS (Optima) avec 10 PFAS sur une gamme allant de 5 à 400 ng/L. Les solutions étalons ont ensuite été traitées comme décrit dans la procédure de préparation des échantillons.

Échantillons d'eau dopée

De l'eau du robinet de chez Restek ainsi que trois autres types d'eau différents (eau de la rivière Chicago, eau souterraine et eau de sortie d'usine de traitement public [POTW]) fournis par l'EPA des États-Unis ont été inclus dans cette étude. Chaque type d'eau a été dopé à 10 (20 ppt pour le PFPrA) et 80 ppt, en double par lot avec un total de 3 lots étant préparés et analysés à des jours différents. Les échantillons dopés et non-dopés ont été traités en suivant la procédure de préparation des échantillons, pour analyse chromatographique et quantification.

Conditions instrumentales

L'analyse simultanée des PFAS à chaînes ultra-courtes avec les PFAS réglementés et alternatifs a été réalisée à l'aide d'une colonne analytique Raptor C18 et d'une chaîne LC Shimadzu Nexera X2 couplée à une MS/MS SCIEX 4500. Une "colonne-retard" (réf. 27854) a été installée entre le mixer et l'injecteur afin d'éviter la coélation de tout PFAS provenant de l'instrument avec des PFAS présents dans l'échantillon. Les conditions instrumentales étaient les suivantes et les transitions MRM des analytes sont fournies dans le Tableau I.

Colonne analytique :	Raptor C18 2.7 µm, 3.0 mm x 100 mm (réf. 9304A1E)	Débit :	0.25 mL/min
Colonne retard :	colonne retard PFAS (réf. 27854)	Temps d'analyse :	11 min
Phase mobile A:	Acétate d'ammonium 5 mM dans l'eau	Volume d'injection :	10 µL
Phase mobile B:	Méthanol	Temp. de la colonne :	40 °C
Gradient	Time (min) %B	Mode d'ionisation :	ESI-
	0.00 20	Tension du spray :	-2000
	7.00 95	Temp. de la source :	450 °C
	9.00 95		
	9.01 20		
	11.0 20		

Table I : Transitions MRM pour l'analyse LC-MS/MS simultanée des PFAS réglementés, alternatifs et à chaînes ultra-courtes.

N° du pic	Composé	Ion Précureur (parent)	Ion Produit (fils)	Standard interne
1	PFPrA	162.9	119.0	¹³ C ₂ -PFHxA
2	PFBA	212.8	169.0	¹³ C ₂ -PFOA
3	PFPrS	248.8	79.6	¹³ C ₂ -PFHxA
4	PFBS	298.8	79.9	¹³ C ₂ -PFHxA
5	¹³ C ₂ -PFHxA	314.9	270.0	—
6	HFPO-DA	285.0	168.9	¹³ C ₂ -PFOA
7	ADONA	376.9	250.7	¹³ C ₂ -PFOA
8	PFOA	413.1	368.9	¹³ C ₂ -PFOA
9	¹³ C ₂ -PFOA	415.0	370.0	—
10	PFOS	498.8	80.0	¹³ C ₄ -PFOS
11	¹³ C ₄ -PFOS	503.0	80.0	—
12	9Cl-PF3ONS	530.8	350.7	¹³ C ₄ -PFOS
13	11Cl-PF30UDS	630.7	451.0	¹³ C ₄ -PFOS

Résultats et Discussion

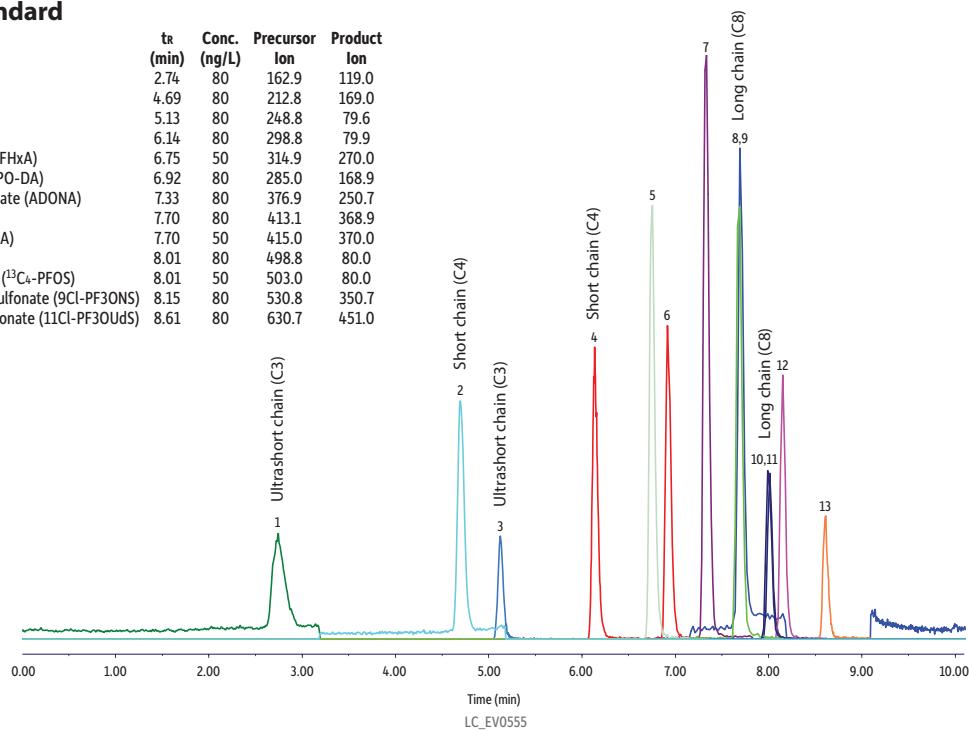
Performances chromatographiques

La forme des pics, leur rétention et leur intensité étaient similaires dans les échantillons d'eau LC-MS et ceux d'eaux de terrain. Il y avait une ligne de base plus élevée pour le signal du PFPrA dans tous les échantillons d'eaux de terrain, mais cela n'a pas eu d'impact négatif sur l'intégration et la quantification du PFPrA. Aucune interférence provenant de la matrice n'a été observée pour tous les échantillons d'eaux préparés par dilution au ½.

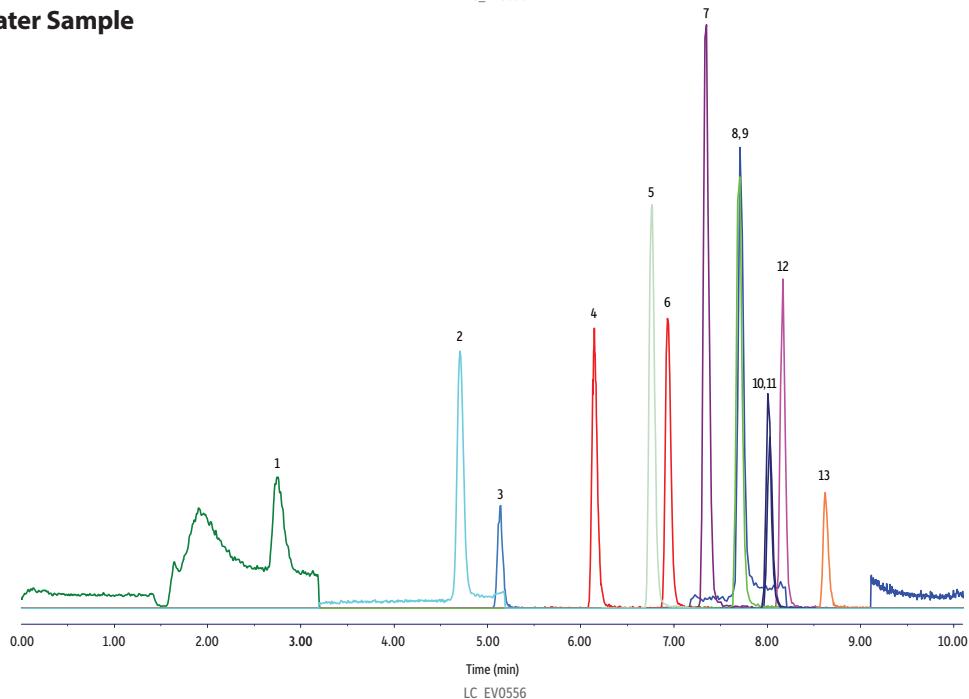
Figure 1 : Des pics très fins et des rétentions adéquates ont été obtenus pour l'analyse LC-MS/MS simultanée des PFAS à chaînes ultra-courtes avec les PFAS réglementés et alternatifs dans différents types d'eaux.

80 ppt Reagent Water Standard

Peaks	tr (min)	Conc. (ng/L)	Precursor Ion	Product Ion
1. Perfluoropropanoic acid (PFPrA)	2.74	80	162.9	119.0
2. Perfluorobutanoic acid (PFBa)	4.69	80	212.8	169.0
3. Perfluoropropanesulfonic acid (PFPrS)	5.13	80	248.8	79.6
4. Perfluorobutanesulfonic acid (PFBS)	6.14	80	298.8	79.9
5. Perfluoro-n-[1,2, ¹³ C ₂]hexanoic acid (¹³ C ₂ -PFHxA)	6.75	50	314.9	270.0
6. Hexafluoropropylene oxide-dimer acid (HFPO-DA)	6.92	80	285.0	168.9
7. Ammonium 4,8-dioxa-3H-perfluorononanoate (ADONA)	7.33	80	376.9	250.7
8. Perfluoroctanoic acid (PFOA)	7.70	80	413.1	368.9
9. Perfluoro-[1,2, ¹³ C ₂]octanoic acid (¹³ C ₂ -PFOA)	7.70	50	415.0	370.0
10. Perfluoroctanesulfonic acid (PFOS)	8.01	80	498.8	80.0
11. Perfluoro-[1,2,3,4, ¹³ C ₄]octanesulfonic acid (¹³ C ₄ -PFOS)	8.01	50	503.0	80.0
12. 9-Chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonate (9Cl-PF3ONS)	8.15	80	530.8	350.7
13. 11-Chlorocosafluoro-3-oxanonane-1-sulfonate (11Cl-PF30UDs)	8.61	80	630.7	451.0



80 ppt Fortified Groundwater Sample



Column

Dimensions: 100 mm x 3 mm ID

Particle Size: 2.7 µm

Pore Size: 90 Å

Temp.: 40 °C

Sample

Conc.: 80 ppt

Inj. Vol.: 10 µL

Mobile Phase

A: Water, 5 mM ammonium acetate

B: Methanol

Time (min)	Flow (mL/min)	%A	%B
0.00	0.25	80	20
7.00	0.25	5	95
9.00	0.25	5	95
9.01	0.25	80	20
11.0	0.25	80	20

Time (min) Flow (mL/min) %A %B

0.00 0.25 80 20

7.00 0.25 5 95

9.00 0.25 5 95

9.01 0.25 80 20

11.0 0.25 80 20

Detector

Ion Mode: ESI-

Mode: MRM

Instrument: UHPLC

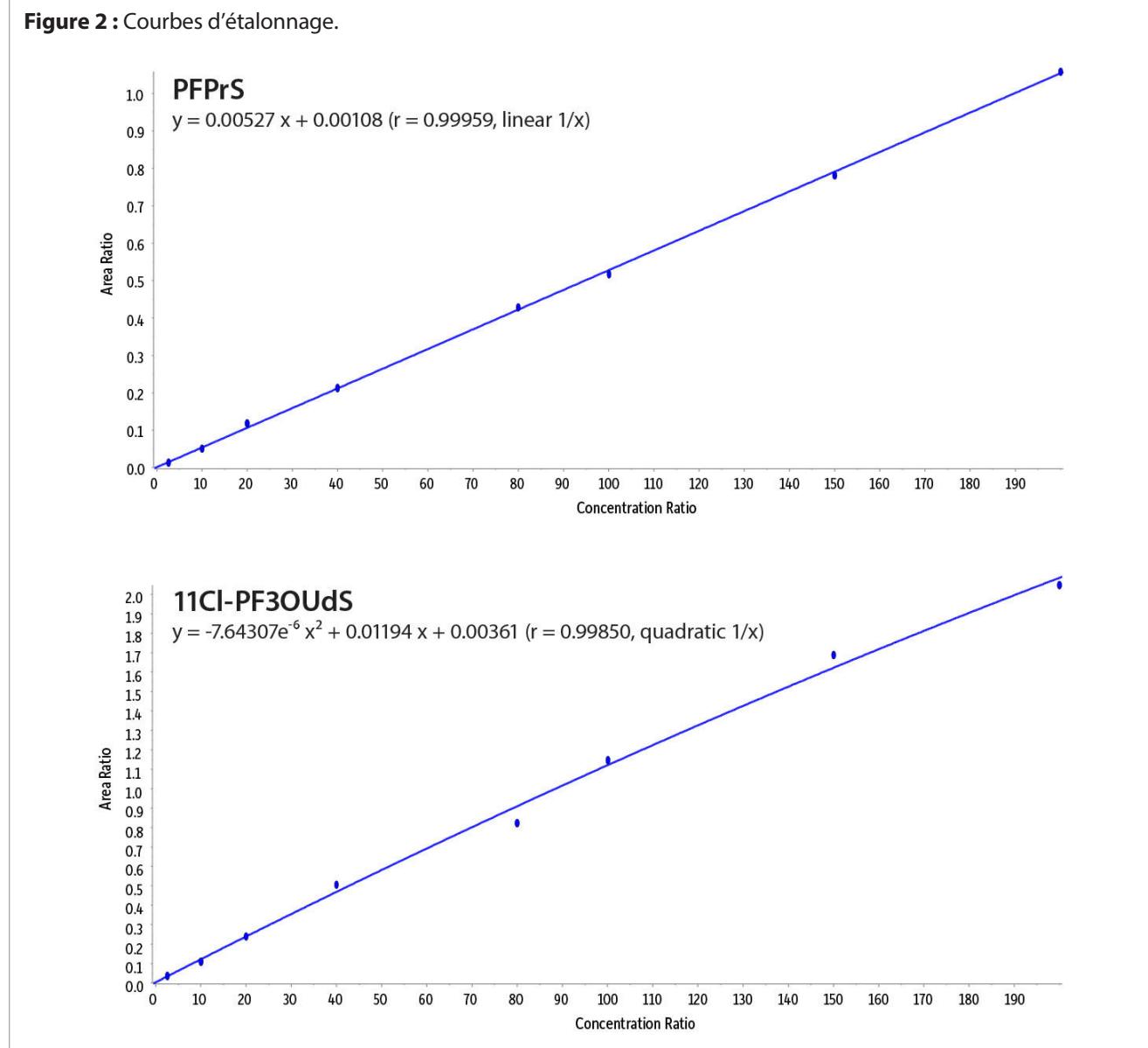
Notes: A PFAS delay column (cat.# 27854) was installed between the pump mixer and the injector.

In a polypropylene vial, 250 µL of ground water sample (fortified at 80 ppt) was mixed with 250 µL of 40:60 reagent water:methanol and 5 µL of internal standard solution (5 ng/mL of ¹³C₂-PFHxA, ¹³C₂-PFOA, ¹³C₄-PFOS in methanol). The vial was capped with a polyethylene cap prior to analysis.

Linéarité

Dans cette méthode LC-MS/MS pour l'analyse simultanée des PFAS à chaînes ultra-courtes avec les PFAS réglementés et alternatifs, la gamme d'étalonnage allait de 10 à 400 ppt pour le PFPrA et de 5 à 400 ppt pour tous les autres analytes. Tous les composés ont montré une linéarité acceptable avec des valeurs de $r \geq 0.999$ et des écarts relatifs <20%. Le 11Cl-PF3OUDS est le seul analyte qui a été quantifié en utilisant une courbe d'étalonnage à régression quadratique (pondérée 1/x). Tous les autres analytes ont été quantifiés en utilisant une régression linéaire pondérée 1/x (Figure 2).

Figure 2 : Courbes d'étalonnage.



Exactitude et Précision

Les échantillons d'eaux non-dopés ont montré (présentaient ?) différents niveaux de PFAS en C3, C4 et C8 mais sans PFPrS, ADONA, HFPO-DA, 9Cl-PF3ONS et 11Cl-PF3OUdS détectables (Tableau II). Pour le calcul de l'exactitude (% rendement), la quantité mesurée d'analyte dans l'échantillon dopé a été ajustée en fonction de la concentration de l'échantillon non-dopé. Le Tableau III montre les résultats d'exactitude et de précision calculés pour les trois lots de données. L'exactitude de la méthode a été démontrée par les valeurs des rendements qui se trouvaient à +/- 20% de la concentration nominale pour les deux niveaux de dopage ainsi que pour le standard préparé dans l'eau LC-MS ayant pour concentration la limite basse de quantification (LLOQ). L'écart-type relatif était <15%, indiquant une précision acceptable de la méthode.

Table II : Concentrations des PFAS dans les échantillons d'eau non-dopés.

	Concentration DéTECTÉE (ng/L)										
	PFPrA	PFBA	PFPrS	PFBS	HFPO-DA	ADONA	PFOA	PFOS	9Cl-PF3ONS	11Cl-PF3OUdS	
Eau du robinet	ND	1.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Eau de rivière	ND	1.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Eaux souterraines	9.0	3.4	ND	2.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Eaux usées	11.7	10.6	ND	3.0	ND	ND	15.0	6.0	ND	ND	

Table III : Exactitude et Précision.

Conc. (ng/L)	Average %Recovery (%RSD)								
	Eau du robinet		Eau de rivière		Eau souterraine		Eaux usées		Eau réactive
	10*	80	10*	80	10*	80	10*	80	5** (LLOQ)
PFPrA	96.9 (11.0)	105 (3.91)	105 (6.57)	95.4 (6.84)	92.0 (9.54)	99.4 (7.40)	94.2 (5.29)	87.2 (8.18)	103 (10.9)
PFBA	99.3 (9.19)	108 (1.81)	108 (5.20)	110 (1.70)	104 (8.21)	108 (6.68)	108 (8.12)	97.1 (8.17)	97.9 (12.0)
PFPrS	100 (4.24)	107 (3.14)	103 (6.71)	105 (2.64)	105 (8.48)	109 (6.68)	109 (5.65)	103 (9.28)	99.1 (8.59)
PFBS	101 (5.20)	106 (1.84)	99.7 (7.54)	105 (2.10)	100 (6.57)	106 (2.82)	103 (1.93)	97.8 (5.85)	96.0 (8.75)
HFPO-DA	96.2 (7.86)	102 (4.64)	96.2 (4.99)	105 (3.94)	95.0 (3.59)	101 (8.92)	92.9 (4.87)	90.3 (7.77)	99.3 (8.54)
ADONA	101 (6.23)	106 (3.82)	97.6 (6.36)	106 (2.32)	98.4 (2.68)	105 (4.08)	98.2 (7.09)	98.2 (7.09)	102 (10.3)
PFOA	105 (8.65)	105 (3.70)	108 (12.1)	107 (3.63)	108 (9.66)	105 (5.26)	99.9 (10.5)	94.5 (7.24)	100 (9.05)
PFOS	99.3 (2.10)	108 (4.24)	112 (1.87)	107 (4.93)	101 (2.96)	102 (2.31)	104 (4.46)	98.3 (5.82)	94.3 (8.85)
9Cl-PF3ONS	95.6 (4.60)	106 (5.93)	105 (5.37)	110 (8.20)	97.2 (4.52)	107 (7.41)	101 (6.52)	99.8 (4.89)	98.8 (5.47)
11Cl-PF3OUdS	114 (8.78)	112 (8.91)	102 (15.0)	91.5 (2.34)	96.7 (5.99)	105 (15.2)	115 (2.67)	103 (8.45)	105 (8.04)

*20 ng/L for PFPrA
**10 ng/L for PFPrA

Conclusion

Une méthode LC-MS/MS robuste, pour quantifier une large gamme de PFAS de longueurs de chaînes et structures différentes, et utilisant une approche simple d'injection directe, a été évaluée avec succès dans différents types d'eaux. À l'aide d'une colonne Raptor C18 3.0 x 100 mm (2.7 µm) et d'une "colonne-retard" PFAS, la méthode analytique s'est avérée rapide, robuste et sensible avec une exactitude et une précision acceptables. Cette méthode convient aux laboratoires devant analyser une liste étendue de PFAS, incluant les PFAS à chaînes ultra-courtes, dans les eaux potables et non-potables.

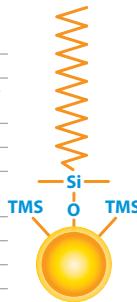
Références

- [1] S. Taniyasu, K. Kannan, L.W.Y. Yeung, K.Y. Kwok, P.K.S Lam, N. Yamashita, Analysis of trifluoroacetic acid and other short-chain perfluorinated acids (C2-C4) in precipitation by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: comparison to patterns of long-chain perfluorinated acids (C5-C18), *Anal. Chim. Acta*. 619 (2008) 221-230.
- [2] J. Janda, K. Nodler, H.-J. Brauch, C. Zwienen, F.T. Lange, Robust trace analysis of polar (C2-C8) perfluorinated carboxylic acids by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: method development and application to surface water, groundwater, and drinking water, *Environ. Sci. Pollut. R.* 26 (2018) 7326-7336.
- [3] K.Y. Kwok, S. Taniyasu, L.W.Y. Yeung, M.B. Murphy, P.K.S. Lam, Y. Horii, K. Kannan, G. Petrick, R.K. Sinha, N. Yamashita, Flux of perfluorinated chemicals through wet deposition in Japan, the United States, and other countries, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 7043-7049.
- [4] K.A. Barzen-Hanson, J.A. Field, Discovery and implications of C2 and C3 perfluoroalkyl sulfonates in aqueous film-forming foams and groundwater, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 5 (2015) 95-99.



Caractéristiques :

Type de phase : C18, octadécyle silane (L1)
Type de ligand : C18 "endcappée"
Particules : silice de 1.8 µm, 2.7 µm, ou 5 µm superficiellement poreuse ("SPP" or "core-shell")
Porosité : 90 Å
Taux de carbone : 9% (1.8 µm), 7% (2.7 µm), 5% (5 µm)
Surface spécifique : 125 m ² /g (1.8 µm), 130 m ² /g (2.7 µm) et 100 m ² /g (5 µm)
Conditions d'utilisation :
Gamme de pH : 2.0–8.0
Température max. : 80 °C
Pression max : 1,034 bar/15,000 psi* (1.8 µm), 600 bar/8,700 psi (2.7 µm); 400 bar/5,800 psi (5 µm)



* Pour une durée de vie optimisée, la pression maximale recommandée pour les particules de 1.8 µm est de 830 bars (12,000 psi).

Avantages :

- Compatibles avec une large gamme de phases mobiles modérément acides à neutres (pH 2 à 8).
- Analyses rapides et fiables pour les applications les plus variées (sécurité, alimentaire, environnementales, cliniques).

La phase C18 s'impose :

- pour toutes les analyses courantes en phase inverse.
- lorsqu'une forte rétention hydrophobe est recherchée.

Colonnes LC Raptor C18 (USP L1)

Propriétés chromatographiques

Lorsque vous avez besoin d'une colonne LC à usage général, ne vous contentez pas de n'importe quel C18. Choisissez la vitesse, l'efficacité et la robustesse durable du Raptor C18. Ce C18 traditionnel à extrémité fermée offre la rétention hydrophobe la plus élevée de toutes les phases Raptor et est compatible avec une large gamme de phases mobiles allant de modérément acide à neutre (pH 2–8). Qu'il s'agisse de sécurité alimentaire, d'analyses environnementales ou bioanalytiques, cette phase offre constamment une excellente qualité de données en moins de temps dans une myriade d'applications, de matrices et de classes de composés en phase inversée. Pour réduire les coûts et améliorer la rentabilité, vous avez besoin de colonnes qui durent plus longtemps, de données reproductibles et d'instruments HPLC et UHPLC existants qui fonctionnent plus rapidement. Allez-y avec le seul C18 à usage général qui vous offre une sélectivité accélérée.

Longueur	2.1 mm Réf.	3.0 mm Réf.	4.6 mm Réf.
Particules de 1.8 µm			
DI 30 mm	9304232	—	—
DI 50 mm	9304252	930425E	—
DI 100 mm	9304212	930421E	—
DI 150 mm	9304262	—	—
Particules de 2.7 µm			
DI 30 mm	9304A32	9304A3E	9304A35
DI 50 mm	9304A52	9304A5E	9304A55
DI 100 mm	9304A12	9304A1E	9304A15
DI 150 mm	9304A62	9304A6E	9304A65
Particules de 5 µm			
DI 30 mm	—	930453E	—
DI 50 mm	9304552	930455E	9304555
DI 100 mm	9304512	930451E	9304515
DI 150 mm	9304562	930456E	9304565
DI 250 mm	—	—	9304575



Caractéristiques :

Particules :
5 µm, sphérique, entièrement poreux
Gamme de pH : 2.5 à 8
Température max. : 80 °C
Pression max. : 1,034 bar/15,000 psi

"Colonne-retard" PFAS

Propriétés chromatographiques

Les substances alkyles per- et polyfluorées (PFAS) constituent un groupe de composés industriels largement utilisés qui résistent à la dégradation et sont devenus omniprésents dans l'environnement et dans les échantillons humains du monde entier. En raison de leur inertie, les PFAS sont utilisés dans les tubes et autres parties en contact avec le liquide d'un système HPLC, où ils peuvent s'infiltrent dans la phase mobile et interférer avec l'analyse des échantillons. Cette contamination est particulièrement problématique lors de l'analyse à des niveaux traces, comme aux niveaux d'avis sanitaire ppt pour l'eau potable. Alors que de nombreux laboratoires analysent à des niveaux ppt à un chiffre et s'efforcent de détecter des niveaux inférieurs au ppt, la contamination par les PFAS provenant des composants HPLC peut empêcher une identification et une quantification précises des PFAS dans les échantillons. Pour éliminer ce problème, la nouvelle colonne de retard PFAS de Restek piége et « retard » les PFAS liés au système, les empêchant d'interférer avec l'analyse des échantillons. Cette colonne à retard est une solution universelle qui peut être utilisée avec tout type de système HPLC ou UHPLC jusqu'à 15 000 psi (1 034 bar) et avec n'importe quelle colonne analytique (entièremment poreuse ou superficiellement poreuse).

Longueur	DI 2.1 mm réf.
Particules de 5 µm	
50 mm	27854