

Composés perfluorés PFCs

Méthode d'analyse dans l'eau brute

Références de la méthode

La méthode qui suit est dérivée de la publication suivante	González-Barreiro C., Martínez-Carballo E., Sitka A., Scharf S., Gans O. (2006) Method optimization for determination of selected perfluorinated alkylated substances in water samples. 386 : 2123-2132.
Norme dont est tirée la méthode	La norme ISO 25101 :2009 Qualité de l'eau - Détermination du sulfonate de perfluorooctane (PFOS) et de l'octanoate perfluoré (PFOA) - Méthode par extraction en phase solide et chromatographie liquide/spectrométrie de masse pour des échantillons non filtrés a été évaluée. La méthode présentée ici (extraction liquide-liquide) lui a été préférée en raison de difficultés de maîtrise de l'extraction SPE.
Niveau de validation selon Norman	Niveau 1.
Code SANDRE de la méthode (suivant niveau de validation)	

Généralités

Nom de la famille de substances	Composés perfluorés (Chaîne linéaire en C8).
Nom des substances individuelles	Acide perfluorooctanoïque (PFOA). Perfluorooctane sulfonate (PFOS).
Code(s) SANDRE des substances individuelles	PFOA : 5347 PFOS : 6561
Matrice analysée	Eau douce de surface. Eau souterraine.
Acronyme	ELL/CLHP/ SM-SM.
Principe de la méthode	Extraction liquide-liquide (ELL) des composés perfluorés par le Méthyl-TertioButyl Ether (MTBE), concentration de l'extrait puis analyse en CLHP/ SM-SM par ionisation avec électronébulisation (<i>ElectroSpray Ionization</i> , ESI) en mode négatif.
Domaine d'application	2 à 120 ng/L.
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	

Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode

Tous les réactifs doivent être de qualité « pour analyse de résidu ».

Proscrire tous les flacons en polymères fluorés qui peuvent contenir des traces de PFOA et/ou PFOS.

La méthode isocratique présentée ici permet de s'affranchir des relargages de substances perfluorées observés lors de la mise en œuvre des méthodes chromatographiques de type gradient. Aucune précaution particulière n'est donc nécessaire au niveau des tubulures de la partie chromatographique.

AVERTISSEMENT : Il convient que l'utilisateur de cette méthode connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. Cette méthode n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité et de s'assurer de la conformité à la réglementation nationale en vigueur. Certains des solvants utilisés dans le mode opératoire sont toxiques et dangereux. Les manipuler avec précaution.

Il est absolument essentiel que les essais conduits conformément à cette méthode soient exécutés par du personnel ayant reçu une formation adéquate.

Protocole analytique

Prétraitement

Fraction analysée :

Eau brute. L'influence de la teneur en MES n'a pas été testée.

Conditionnement et conservation des échantillons

- Protocole :
- Nature du contenant de stockage :
- Lavage du contenant :
- Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température,...) :

Flacon de 1 L en verre ambré ou protégé de la lumière avec bouchon à visser ; opercule en aluminium entre le col du flacon et le bouchon.

Flacons et opercule calcinés 8 heures à 500°C.

Pour cette étude, les échantillons ont été conservés à 4°C immédiatement après leur préparation, pendant un délai maximum de 6 heures.

Filtration :

- Type de filtre et méthode de nettoyage :
- Type de support de filtration :

Pré-traitement des échantillons liquide ou solide

Aucun.

Analyse

Volume ou masse de la prise d'essai (mL ou mg selon la phase analysée)

Eau douce de surface : 1 000 mL.

Eau souterraine : 1 000 mL.

Dérivation

- Conditions (réactifs, solvants, pH, température et durée)

Sans objet.

Extraction

- Liquide / Liquide (préciser la nature et le volume du solvant)

- Avant extraction :

1. Ajout des étalons internes.
2. Ajouter 40 g de NaCl dans chaque échantillon à extraire.
3. Ajuster le pH à 4 avec de l'acide sulfurique pur.

- Extraction :

1. Solvant : MTBE,
2. Volume : 1 x 50 mL (10min.) puis 2 x 25 mL (10 min./cycle).

- Concentration :

1. Concentrer l'extrait à environ 0,2 mL sous léger flux d'azote, à 35°C,
2. Reconstituer l'extrait à 1 mL avec du MeOH.

Purification

(type de purification, paramètres de purification, méthode de concentration)

Sans objet.

Conservation de l'extrait

Non testée.

Minéralisation

Volume ou masse finale avant analyse :

Sans objet.

1 mL.

Le solvant d'injection est MTBE/MeOH (20/80 ; v/v).

Méthode analytique utilisée

Indiquer les paramètres complets de la méthode (exemple pour la chromatographie : gradient, phase mobile, débit, T °C, colonne, mode de détection) Pour la détection par masse : mode d'ionisation et ions de quantification et de confirmation

• Conditions chromatographiques :

1. Colonne : XBridge C18 (50 mm x 2,1 mm-2,5 µm ; Waters), thermostatée à 50 °C.
2. Phase mobile : mélange binaire, H₂O (Solvant A) et MeOH contenant chacun 20 mM d'acétate d'ammonium (Solvant B).
3. Méthode isocratique :

Temps (minutes)	Solvant A (%)	Solvant B (%)
3	40	60
4. Débit : 0,4 mL/min.
5. Volume d'injection : 10 µL.

• Conditions spectrométriques (sur le matériel utilisé pour cette étude, voir ci-dessous) :

1. Mode d'ionisation : ESI(-),
2. Tension du capillaire : 3 kV,
3. Température de la source : 150 °C,
4. Température du gaz de désolvatation (N₂) : 400 °C,
5. Débit en gaz de désolvatation (N₂) : 800 L/h,
6. Débit en gaz rideau (N₂) : 50 L/h,
7. Mode d'acquisition : MRM (Multiple Reaction Monitoring),
8. Débit en gaz de collision (Argon) : 0,17 mL/min.

Composés	Ions précurseurs (m/z)	Transitions (m/z)	D.t. ^c (s)	T.C. ^d (V)	E.C. ^e (eV)
PFOA	412,9	412,9 → 368,9 ^a 368,9 → 169,0 ^b	0,10 0,10	20 35	11 16
¹³ C ₄ -PFOA	416,9	416,9 → 371,9 ^a 371,9 → 172,0 ^b	0,10 0,10	10 36	10 15
PFOS	498,9	498,9 → 98,9 ^a 498,9 → 79,9 ^b	0,10 0,10	60 60	45 47
¹³ C ₄ -PFOS	502,9	502,9 → 98,9 ^a 502,9 → 79,9 ^b	0,10 0,10	60 60	37 36

^a Transition de quantification,

^b Transition de confirmation,

^c Dwell time,

^d Tension de cône,

^e Energie de collision.

Equipement ¹(modèles utilisés) :

Chromatographe : Alliance 2795 (WATERS).
Spectromètre de masse : Triple quadripôle, ACQUITY TQD (WATERS).

Type d'étalonnage

Interne.

Modèle utilisé Etalons / Traceurs utilisés

Linéaire.

¹³C₄-PFOA : Acide perfluoro-n-[1,2,3,4-¹³C₄]octanoïque.

¹³C₄-PFOS : Perfluoro-n-[1,2,3,4-¹³C₄]octane sulfonate..

¹ Les matériels cités ici constituent des exemples d'application satisfaisante. Ces mentions ne constituent pas une recommandation exclusive, ni un engagement quelconque de la part du rédacteur ou d'AQUAREF

Domaine de concentration	De 2 à 120 µg/L.
Méthode de calcul des résultats	Etalonnage en matrice (eau de source).
Rendement	Sans objet
Blancs	Blanc analytique (eau de source sans ajout de PFOA/PFOS) inférieurs à la limite de quantification.

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée	NF T90-210 (2009).									
Modèle utilisé	Linéaire.									
Domaine de validation	De 2 à 120 ng/L.									
Matériaux de référence certifiés utilisés	Pas de matériaux de référence disponibles.									
Blancs analytiques (concentration ou résultat maximum acceptable)	Blanc analytique (eau de source sans ajout de PFOA/PFOS) inférieurs à la limite de quantification.									
Rendement - par type de matrice - par niveau de concentration - par molécule (si moyenne préciser le nombre de répétitions et l'écart-type)	Eau de source. - Etude des rendements non réalisée : on travaille ici en gamme extraite (paragraphe 5.3 de la norme NF T 90–210, 2009)									
Limite de détection (LD) Limite de quantification (LQ) (indiquez la méthode de détermination en précisant la matrice testée)	- LQ : Détermination suivant NF T90-210 (2009) réalisée par ajout d'une quantité connue de chacun des 2 composés dans de l'eau de source, extraction liquide-liquide, concentration puis analyse). Nombre d'essais : 2 répétitions/jour sur 5 jours successifs. - LD = 1/3 x LQ <table><tr><th>Composés</th><th>LQ (ng/L)</th><th>LD (ng/L)</th></tr><tr><td>PFOS</td><td>2</td><td>0,6</td></tr><tr><td>PFOA</td><td>2</td><td>0,6</td></tr></table>	Composés	LQ (ng/L)	LD (ng/L)	PFOS	2	0,6	PFOA	2	0,6
Composés	LQ (ng/L)	LD (ng/L)								
PFOS	2	0,6								
PFOA	2	0,6								
Spécificité de la méthode (préciser la matrice)	Méthode par nature spécifique : chaque molécule étant identifiée par son temps de rétention et par 2 MRM (transitions ions-père → ions-fils). Le rapport d'intensité entre la transition de quantification et la transition de confirmation n'est pas constant sur l'intégralité du domaine de validation. Ceci est dû au faible facteur de réponse de la transition de confirmation par rapport à la transition de quantification. Matrice testée : eau de source.									
Incertitudes (%) sur les résultats - par type de matrice	Méthode d'évaluation : Facteur d'élargissement : k = 2. En cours.									

- par niveau de concentration
- par molécule
(reproductibilité avec méthode de détermination)

Contacts

Auteurs	O. AGUERRE-CHARIOL
Institut	INERIS
Adresses mail	olivier.aguerre-chariol@ineris.fr