

Famille des Composés perfluorés PFCs

Méthode d'analyse dans les boues

Références de la méthode

La méthode qui suit est dérivée de la publication suivante	Washington, J.W. ; Ellington, J.J. ; Jenkins, T.M. ; Evans, J.J. (2007) : « Analysis of perfluorinated carboxylic acids in soils : Detection and quantitation issues at low concentrations » J.Chromatogr. A 1154 (2007) 111-120.
Norme dont est tirée la méthode	
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	Boues de stations d'épuration.
Acronyme	ESL/CLHP/SM-SM.
Principe de la méthode	Extraction solide-liquide des composés perfluorés par un mélange Eau-Méthanol, centrifugation et analyse du surnageant en CLHP/SM-SM par ionisation avec électroébulisation (<i>ElectroSpray Ionization</i> , ESI) en mode négatif.

Domaine d'application	10 à 100 ng/g poids sec.
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	Taux de matières sèches à 105°C.
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, y compris lors de la centrifugation. 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 :	Totalité de l'échantillon séché à 40 °C.
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 100 mL 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	Séchage à 40 °C à poids constant en étuve ventilée. Broyage puis tamisage à 80 µm, échantillonnage par quartage.

Analyse

Volume ou masse de la prise d'essai (mL ou mg selon la phase analysée)	1 g.
---	------

Dérivation

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

Sans objet.

Extraction

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

1. Ajouter les étalons internes, 1 mL d'eau et 2 mL de méthanol à 1 g de boue.
2. Agitation mécanique 30 mn par vortex.
3. Sonication 10 mn.
4. Centrifugation 10 mn à 4500 tr/mn.
5. Prélèvement d'1 mL de surnageant et transfert en flacon d'injection en verre.

Purification

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

Sans objet.

Conservation de l'extrait

Non testée.

Minéralisation

Sans objet.

Volume ou masse finale avant analyse :

Sans objet, car pas de concentration de l'extrait.

Nature du solvant d'injection : 1 mL mélange eau/méthanol (1/2 ; 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 (%)
0	40	60
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	0,10	20	11
		368,9 → 169,0 ^b	0,10	35	16
¹³ C ₄ -PFOA	416,9	416,9 → 371,9 ^a	0,10	10	10
		371,9 → 172,0 ^b	0,10	36	15
PFOS	498,9	498,9 → 98,9 ^a	0,10	60	45
		498,9 → 79,9 ^b	0,10	60	47
¹³ C ₄ -PFOS	502,9	502,9 → 98,9 ^a	0,10	60	37
		502,9 → 79,9 ^b	0,10	60	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).

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

Type d'étalonnage	Interne.
Modèle utilisé	Linéaire.
Etalons / Traceurs utilisés	¹³ C ₄ -PFOA : Acide perfluoro-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]octanoïque.
Domaine de concentration	¹³ C ₄ -PFOS : Perfluoro-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]octane sulfonate. De 10 à 100 µg/L (en dopants ajoutés).
Méthode de calcul des résultats	Etalonnage en matrice obtenue à partir d'un mélange de boues de STEP réelles (pas de boues de référence disponibles).
Rendement	Dans cette étude, la matrice utilisée pour l'étalonnage contient déjà des quantités importantes des composés perfluorés recherchés. La droite d'étalonnage établie sur la base des concentrations en dopants ajoutés ne passe donc pas par l'origine ($y = ax + b$ avec b positif). Pour connaître la concentration d'un échantillon inconnue en utilisant cette droite d'étalonnage, il faut donc ajouter à la concentration mesurée, établie à partir de cette droite d'étalonnage, la valeur du blanc de matrice établie lors de l'étalonnage, qui est égale à b/a. Dans cette étude, les valeurs moyennes de blanc matrice ainsi déterminées sont respectivement de 16 ng/g pour le PFOA et 140 ng/g pour le PFOS.
Blancs	

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée	NF T90-210 (2009).
Modèle utilisé	Linéaire pondéré.
Domaine de validation	De 10 à 100 ng/g poids sec (en dopants ajoutés).
Matériaux de référence certifiés utilisés	Pas de matériaux de référence disponibles.
Blancs analytiques (concentration ou résultat maximum acceptable)	Blancs analytiques (intégralité du processus analytique en l'absence de boues) inférieurs à la limite de quantification.
Rendement	Etude des rendements non réalisée : on travaille ici en gamme extraite (paragraphe 5.3 de la norme NF T90-210, 2009).
- par type de matrice	
- par niveau de concentration	
- par molécule (si moyenne préciser le nombre de répétitions et l'écart-type)	

**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 la boue (matrice reconstituée par mélange de boues de STEP réelles). Nombre d'essais : 2 répétitions/jour sur 5 jours successifs.

- $LD = 1/3 \times LQ$.

Composés	LQ* (ng/g poids sec exprimée en dopant ajouté)	LD* (ng/g poids sec exprimée en dopant ajouté)
PFOS	10	3
PFOA	10	3

- * Etant données les fortes valeurs de blanc de matrice (16 et 140 ng/g en PFOA et PFOS, respectivement) ces valeurs donnent plutôt une approche de la sensibilité de la méthode.

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 celui de la transition de quantification.

Matrice testée : mélange de boues de STEP réelles.

Incertitudes (%) sur les résultats
- par type de matrice

En cours (Essai d'intercomparaison international organisé par l'université d'Amsterdam en 2009. Matériaux testés : boues. Résultats en attente).

- par niveau de concentration
- par molécule

(reproductibilité avec méthode de détermination)

Contacts

Auteurs
Institut
Adresses mail

O. AGUERRE-CHARIOL

INERIS

olivier.aguerre-chariol@ineris.fr