

Référentiels techniques et normatifs

Contrôle sanitaire des eaux

Christophe Rosin (ANSES - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy)

Total PFAS	0,50	µg/l	Par «Total PFAS», on entend la totalité des substances alkylées per- et polyfluorées. Cette valeur paramétrique ne s'appliquera qu'une fois que des lignes directrices techniques pour la surveillance de ce paramètre auront été élaborées conformément à l'article 13, paragraphe 7. Les États membres pourront alors décider d'utiliser l'un ou l'autre des paramètres «Total PFAS» ou «Somme PFAS», ou les deux paramètres.
Somme PFAS	0,10	µg/l	Par «Somme PFAS», on entend la somme des substances alkylées per- et polyfluorées qui sont considérées comme préoccupantes pour les eaux destinées à la consommation humaine et dont la liste figure à l'annexe III, partie B, point 3. Il s'agit d'un sous-ensemble des substances constituant le Total PFAS qui contiennent un groupement de substances perfluoroalkylées comportant trois atomes de carbone ou plus (à savoir, $-C_nF_{2n}-$, $n \geq 3$) ou un groupement de perfluoroalkyléthers comportant deux atomes de carbone ou plus (à savoir, $-C_nF_{2n}OC_mF_{2m}-$, n et $m \geq 1$).

- Adoption d'un guide technique pour la surveillance des PFAS (méthodes, limite de détection, fréquence d'échantillonnage, ...) : 12/01/2024
- 29/06/20: CEN TC 230 propose son aide à la EC/DG/ENV pour travailler sur la question de méthodes normalisées adaptées
- Publication du guide aout 2024

B - Somme de 20 PFAS (PFAA)

5 normes ou projet de norme, EDCH, ≥ 10 PFAS sur les 20 de la DWD

(18 molécules)

(25 molécules)

(30 molécules)

US EPA 537.1: 2020

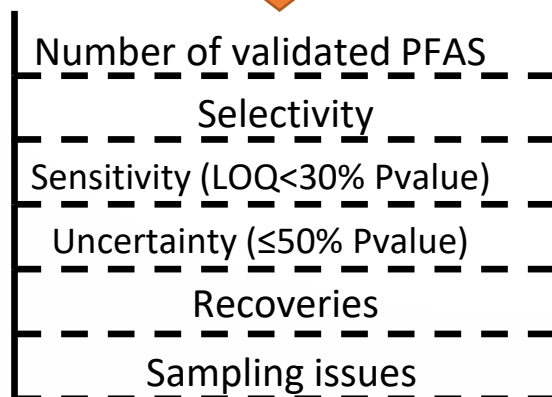
US EPA 533: 2019

ISO 21675: 2019

DIN 38407-42: 2011

prEN 17892: 2022

(30 molécules)



> 80/100

prEN 17892: 2022

Communication de la Commission

Lignes directrices techniques relatives aux méthodes d'analyse pour la surveillance des substances alkylées per- et polyfluorées (PFAS) dans les eaux destinées à la consommation humaine

Performances :

LOQ doit être < 30 % de la valeur paramétrique (directive)

=> LoQ devrait être < 30 ng/L (0,03 µg/L pour le paramètre «Somme PFAS»)

=> Enquête labos européens :

LoQ moy 1,4 ng/L (ID) -/- 1,3 ng/L SPE (possibilité atteindre 0,1 ng/L)

incertitudes 20 à 40 %

=> LOQ de 1,5 ng/L ou moins pour les différentes substances est recommandée

=> PFHxS, PFOA, PFOS et PFNA devrait être << 1,5 ng/L

Méthodes somme PFAS :

=> concerne liste de 20 molécules

=> somme de tous les isomères (inclut isomères linéaires et ramifiés)

=> Méthode : LC MSMS / possibilité inclure autres molécules (hors liste somme PFAS)

=> Méthode recommandée EN 17892 : partie A et B (ID/SPE) – ou d'autres méthodes équivalentes si respect exigences

méthodes d'analyse TOP

oxydation avec du persulfate dans une solution alcaline.

N'englobe pas tous les PFAS : ceux qui s'oxydent en acides carboxyliques perfluorés : Les composés d'éther perfluorés, et éventuellement d'autres classes, ne s'oxydent pas en acides carboxyliques perfluorés.

risques de conversion incomplète des précurseurs, et de sous-estimation du «Total PFAS».

Il convient de quantifier tous les produits d'oxydation

méthodes EOF-CIC

inclusives et quantitatives pour le «Total PFAS » faible risque de sous-estimation de la charge des PFAS

incluent des substances autres que les PFAS, comme les substances inorganiques et des groupes CF, par exemple PF6 - , BF4 - , . Les résultats quantitatifs donnent des concentrations de fluor extractible (ng/l F) qui doivent être converties en approximation de la concentration massique de PFAS (en équivalents masse du PFOA facteur de conversion PFOAeq 1,45

Analyse LC-HRMS :

ne dépend pas de la disponibilité de standards analytiques: détection d' un nombre de composés nettement plus important

approche efficace pour détecter une contamination inconnue : résultats semi-quantitatifs.

Processus non ciblé complexe

Besoin d'un protocole cadré (conditions opératoires, QA/QC), exhaustivité sélectivité/expression des résultats

*limites de quantification **cibles** de 1,5 ng/L par substance.*

Performances très contraignantes à atteindre pour l'ensemble des molécules au regard de l'état de l'art de la profession

Priorité aux performances des molécules à chaîne courte (présentant une plus grande probabilité de présence dans les eaux de consommation)

Une grande vigilance aux risques de contaminations croisées et de perte par adsorption (longues chaînes carbonées).

Précautions pour limiter les risques d'adsorption des longues chaînes sur les parois des flacons :

- Sur un volume fixe s'échantillon (tube gradué par exemple) avec ajout de méthanol dans le flacon de prélèvement à l'arrivée au laboratoire*
- Sur un flacon complètement rempli en transvasant la totalité du volume dans un autre récipient puis en rinçant la flacon de prélèvement avec un volume connu de méthanol, reversé ensuite dans l'autre récipient.*
- Sur un flacon complètement rempli avec élimination d'une petite fraction de l'échantillon à l'arrivée au laboratoire et ajout d'un volume fixe de méthanol dans le flacon de prélèvement.*

Mêmes ratios eau / méthanol pour les échantillons et la gamme d'étalonnage

Analyse de blancs réactifs après étalonnage et dans la séquence analytique nécessaire.

Norme NF EN 17892 :

- *critères de gestion et d'interprétation des blancs*
- *dilution isotopique doit être privilégiée.*
- *présence possible de formes ramifiées et non ramifiées qui peuvent être partiellement séparées lors de l'analyse chromatographique. recommandations quant à la prise en compte de ces différentes formes.*

En l'état actuel des connaissances le paramètre PFAS total n'est pas préconisé dans le cadre du contrôle sanitaire des eaux.

- Norme 17892 : domaine d'application EDCH
 - | *L'applicabilité de la méthode à d'autres types d'eau tels que les eaux douces (par exemple, eau souterraine, eau de surface) ou les eaux usées traitées, peut être validée séparément pour chaque cas individuel.*
 - | 2 méthodes : ID **avec ajout de solvant** et SPE
- Position Aquaref concernant les matrices eaux résiduaires (et ESU)
 - | Injection directe de l'échantillon sans aucune méthode de préparation de celui-ci en amont pour prendre en compte la phase particulaire
 - | Injection directe avec ajout de solvant (au minimum 30%)
- Création code SANDRE méthode **ID solvant – LCMSMS** en cours

Non accepté

Autorisé en absence de données montrant un effet méthode significatif (EIL, retours laboratoires, études Aquaref, ...)

Référentiels technique et normatif

Norme AOF

Jean-Philippe Ghestem (Aquaref - BRGM)

Water quality — Determination of adsorbable organically bound fluorine, chlorine, bromine and iodine (AOF, AOCl, AOBr, AOI) — Method using combustion and subsequent ion chromatographic measurement

Qualité de l'eau — Dosage du fluor, du chlore, du brome et de l'iode adsorbables liés organiquement (AOF, AOCl, AOBr, AOI) — Méthode en utilisant la combustion et la mesure ultérieure par chromatographie ionique

- Projet de norme ISO (chef de projet : Allemagne)
- Objectif de cohérence avec la méthode historique AOX : organo halogénés adsorbables NF EN ISO 9562
 - | Limites de la norme 9562 : pas d'identification des halogènes – pas adapté aux composés fluorés
- **Pas ciblé PFAS au démarrage – Pas spécifique des PFAS, pas développé pour les PFAS**
- Principe
 - | Extraction sur charbon actif
 - | Combustion du charbon actif et piégeage des halogènes
 - | Analyse en chromatographie ionique

- Norme au stade FDIS (plus de commentaires techniques)
- Juste avant publication probable 2^{ème} semestre 2025.
- Très nombreux commentaires sur la version DIS
 - | Près de 170 commentaires !
 - | **Dont 35% de commentaires français** (!) en lien avec la pratique des laboratoires pour la campagne ICPE PFAS
- Des améliorations mais des difficultés demeurent malheureusement...
- Besoin de retours d'expériences des laboratoires à porter en commission AFNOR T91B
 - | Si besoin note/CR AFNOR pour préciser le texte ?

- *Les composés inorganiques halogénés particuliers avec un point de fusion inférieur à 1000°C peuvent entraîner un biais positif. Ceci peut être évité en filtrant l'échantillon*
 - | Commentaire important du paragraphe interférence. La France voulait ajouter ce commentaire dans le « Domaine d'application ». On manque d'information à ce stade sur l'intensité de cette interférence...
- Duplicats / dilutions (notamment pour vérifier l'efficacité de l'adsorption sur CA)
 - | Des améliorations mais encore des imprécisions de rédaction
- Ajouts non acceptés d'informations plus précises sur les teneurs de F, COD qui peuvent impacter les résultats (sur le modèle de la norme EPA)
- Décalage entre partie AOF et parties AOCl/AOBr, AOI





- Précision dans le domaine d'application du taux de recouvrement incomplet pour
 - Composés polaires / hydrophiles (ex : TFA)
 - Composés volatils
- Restructuration partielle de la norme mais insuffisant (norme compliquée à lire et potentiellement source d'hétérogénéité dans l'application – à discuter en commission T91B)
- Suppression du délai d'analyse de 24h « en cas de présence de composés volatils »
- Quelques éléments de description de méthodes en cas d'analyse séparée dissous-particulaire (mais l'interférence potentielle fluor inorganique particulaire reste)
- Suppression du délai d'analyse de 24h « en cas de présence de composés volatils ». Sinon 4 semaines (**mais attention adsorption et question du type de flacon ?**).
- Acceptation d'écarts de 20% pour test adsorption pour rejets industriels mais rédaction imprécise de la norme
- Mention de la prise en compte de la dilution pour le calcul de la LOQ (si dilution notamment pour adsorption incomplète)

Référentiels technique et normatif

Autres matrices

Ahmad El-Masri, Hervé Adrien, Jean-Pierre Blanquet, Claudine Chatellier, Nina Huynh (Ineris)

- Sols



- Air





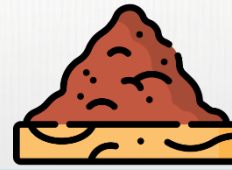
CEN/TC444 WG2

Analysis of PFAS in soil, sediment, sludge and waste by HPLC and mass spectrometry
EN ISO 25652

Analyse des PFAS dans les sédiments, le sol, les boues et les déchets

Travaux commencer en 2020
Comparaison interlaboratoire lancée en 2023

Le projet est adopté comme un EN ISO par l'ISO/TC190/SC3
Couvre 50 PFAS dont 9 (isomères linéaires et branches)



CEN/TC444 WG2
Comparaison interlaboratoire 2023
(12/2023 – 06/2024)

6 échantillons (Riv Clay, 2 sédiments, déchet, sol, boue):

- 3 échantillons réels (WEPAL )
- 3 échantillons dopés (VITO )

16 laboratoires participants:

- 8 laboratoires Publique
- 8 laboratoires privés
- 6 pays      

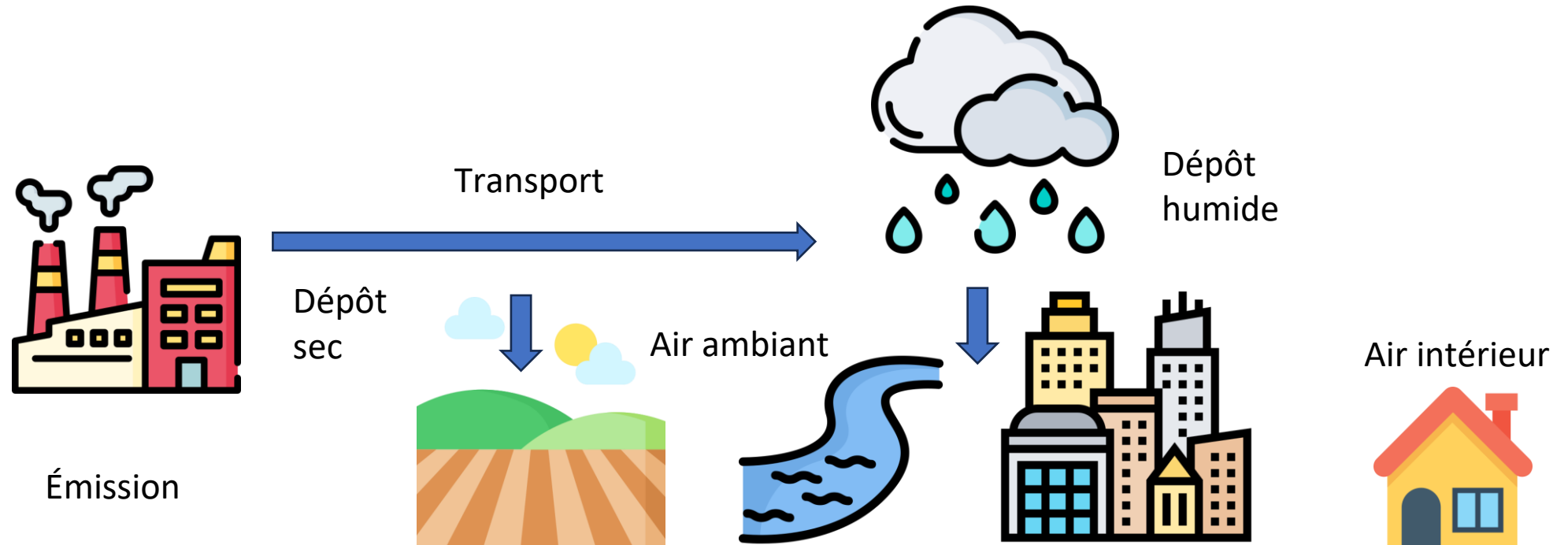
50 PFAS, tous les composés sont validés sauf 5:

- dont 4 à cause de la dispersion des résultats CVR>50%
(PFPeA, PFTTrDS, 6:2 diPAP et 8:2 diPAP)
- PFMBA non rendu

Financement de la CIL 50% des participants et 50% Dutch Ministry I&W (Infrastructure and Water works).

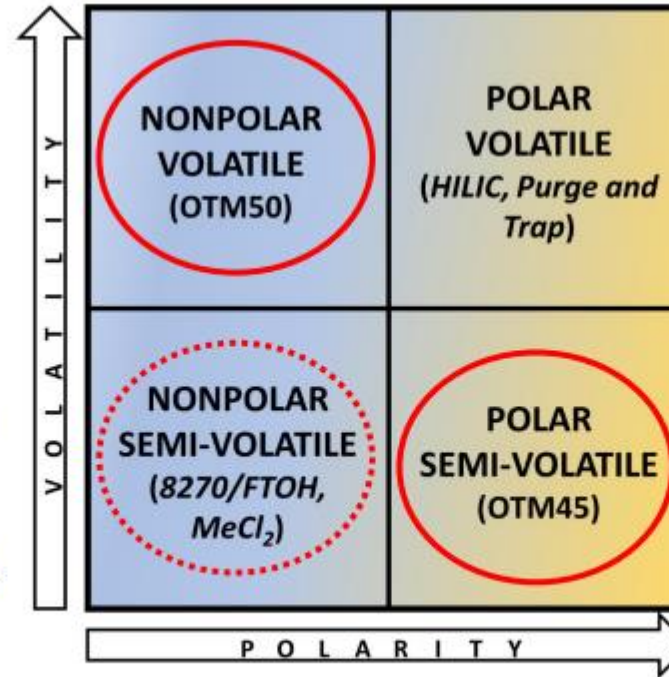
- Air







- **Canister sampling (OTM-50) with GC-MS analysis**
- 30 targeted volatile fluorocarbons
- Primarily known PICs (products of incomplete combustion), some industrial PFAS
- **Method 0010 sampling with 8270 GC-MS analysis (future OTM-55)**
- Targeted analysis for fluorotelomer alcohols (FTOHs), select 8270 compounds and potential PICs
- Includes potential compounds of concern



- **Not a current focus**
- Impinger sampling?
- LC analysis?
- Limited number of PFAS in this class
- **OTM-45 sampling with LC-MS/MS analysis**
- Currently includes 49 targeted analysis (and standards) largely related to drinking water methods 533 & 537.1, 1633
- PFAS (C4 and larger)

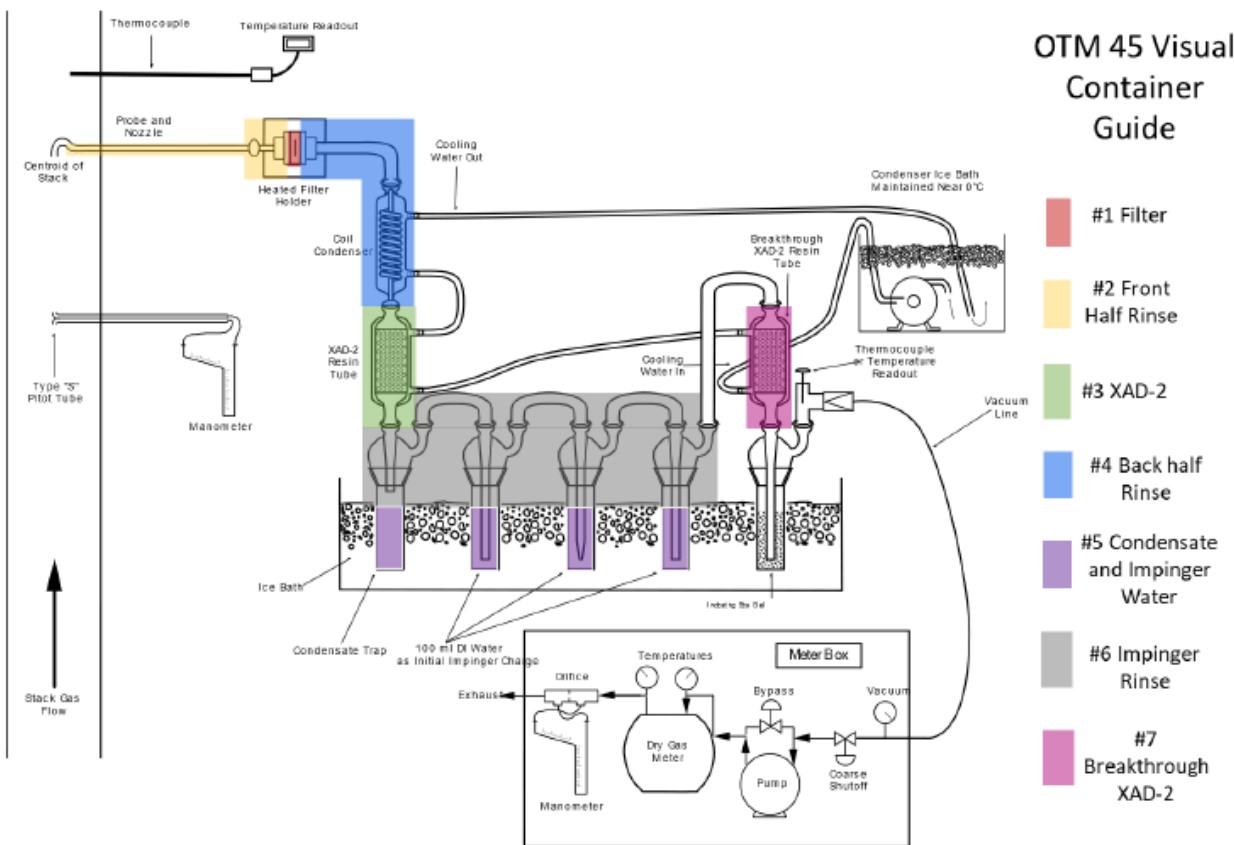
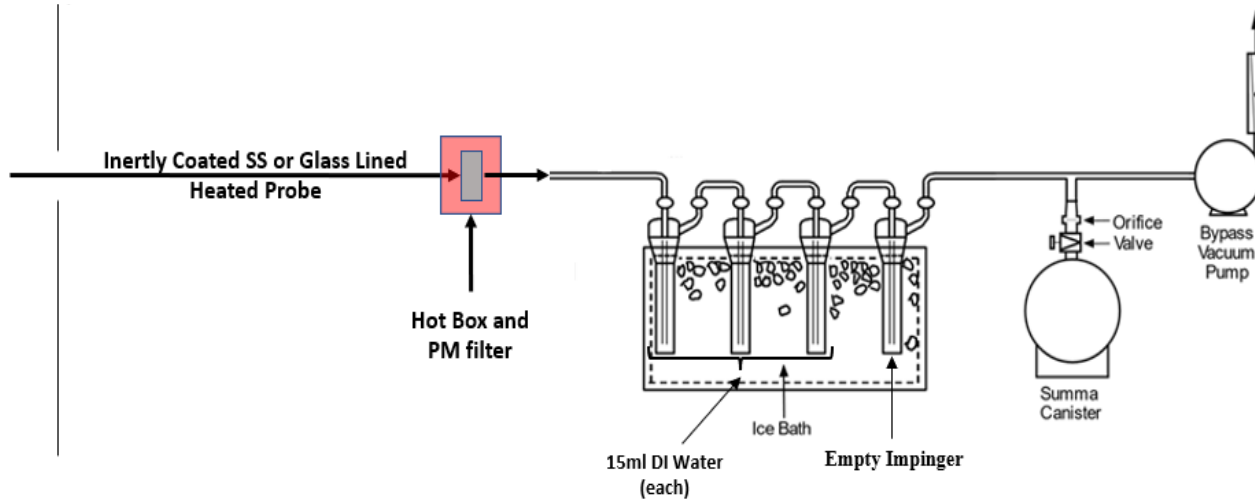


Figure OTM-45-1. Sampling Train

Transposition en norme française – X43B GEPFAS

- XP X43-126 : Emissions de sources fixes - Prélèvement et analyse de composés per- et polyfluoroalkylés (PFAS) semi-volatils polaires (publiée fin 2024)
- 49 composés ciblés (dont 13 PFCA, 9 PFSA, 13 FASA et dérivés, 4 FTSA, 8 FTCA, 7 autres)
- Analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS)
- Exigence LQ analytique = 15 - 30 ng selon les composés pour la somme des fractions analysées hors résine « de garde »
=> Soit une LQ de mesure de 5 – 10 ng/m₀³ si volume de gaz échantillonné de 3 m₀³ (volume minimum requis pour le prélèvement) ; LQ pouvant être abaissée en augmentant le volume d'air prélevé



Transposition en norme française – X43B GEPFAS

- Pr XP X43-128 : lancé en 2025 (18 mois), prévue pour publication fin 2026
- 30 composés ciblés (dont 9 FC, 12 HFC, 2 CFC et 7 autres)
- Analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)
- Manque de REX des laboratoires pour fixer dans l'immédiat dans le projet de norme un critère de LQ analytique déterminée selon la NF T 90-210
OTM-50 indique des « Quantitative Reporting Limits » de 0,1 à 0,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ($\neq$ LQ selon NF T 90-210)

Retombées atmosphériques

- Démarrage en 2025 de travaux à l'AFNOR au sein de la commission X43D « Air ambiant »
- Proposition d'une méthode de prélèvement en collecteur cylindrique type Bergerhoff sans entonnoir (Adapté NF X 43-01) et analyse par LC-MS/MS (après SPE ou en injection directe).



Proposition de créer un groupe CEN TC 264/WG48 PFAS

- REX / travaux normatifs français et flamands pour les rejets à l'atmosphère : présentés au Comité technique 264 « Qualité de l'air » de la Commission Européenne de Normalisation (CEN) en juin 2024
- Mise en place d'un groupe de travail au CEN (TC264/WG48) en 2025 qui réunira experts des rejets à l'atmosphère et de l'air ambiant dans un premier temps