

Essais de performance de la méthode de mesure des substances organofluorées adsorbables (AOF)

Rapport final

Mars 2026

Auteur(s)

Jean-Philippe GHESTEM
BRGM
jp.ghestim@brgm.fr

Anne TOGOLA
BRGM
a.togola@brgm.fr

Vérification du document

Sébastien BRISTEAU
BRGM
s.bristeau@brgm.fr

Cécile MIEGE
INRAE
cecile.miege@inrae.fr

Nina HUYNH
INERIS
nina.huynh@ineris.fr

Bertille BONNAUD
LNE
bertille.bonnaud@lne.fr

Remerciements

Babatoundé I.T. IDJATON
Abdeljallal OUTALHA

Les correspondants

OFB : Pierre-François STAUB – pierre-francois.staub@ofb.gouv.fr

Aquaref : Jean-Philippe GHESTEM – BRGM – jp.ghestim@brgm.fr

Référence et droits d'usage

Référence du document : Jean-Philippe Ghestem, Anne Togola – Essais de performance de la méthode de mesure des substances organofluorées adsorbables (AOF) – Rapport AQUAREF 2026 – BRGM/RP-74554-FR - 22 p.

Droits d'usage : Accès libre

SOMMAIRE

1. Introduction et contexte.....	6
2. Matériels et méthodes.....	7
2.1. Appareil.....	7
2.2. Méthode.....	9
2.3. Interférence des fluorures dissous.....	9
2.3.1. Problématique.....	9
2.3.2. Méthode.....	9
2.3.3. Résultats et discussion.....	9
2.4. Interférence des chlorures dissous.....	11
2.4.1. Problématique.....	11
2.4.2. Méthode.....	11
2.4.3. Résultats et discussion.....	11
2.5. Interférence du carbone organique.....	13
2.5.1. Problématique.....	13
2.5.2. Méthode.....	13
2.5.3. Résultats et discussion.....	14
2.6. Taux de récupération des composés perfluorés à chaîne courte et ultracourte.....	15
2.6.1. Problématique.....	15
2.6.2. Méthode.....	16
2.6.3. Résultats et discussion.....	16
3. Conclusion.....	17
4. Bibliographie.....	18

Résumé

Dans les contextes sanitaires et environnementaux, la surveillance réglementaire des substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) se renforce de façon rapide aux échelles européenne et nationale. Ces composés chimiques, largement utilisés dans de nombreuses applications industrielles et domestiques en raison notamment de leurs propriétés hydrophobes, sont aujourd'hui reconnus pour leur persistance, leur bioaccumulation et leur potentiel de toxicité.

En raison du très grand nombre de substances concernées, la surveillance des PFAS nécessite de développer des méthodes qui permettent de couvrir une large gamme de substances, au-delà des listes finies des textes réglementaires. La méthode dite AOF (Adsorbable Organic Fluoride) permet une mesure de la concentration en fluor organique adsorbable sur charbon actif. Elle n'est pas spécifique de la famille PFAS mais elle prend en compte une grande partie des substances de cette famille. Elle est en cours de normalisation au niveau international.

Ce rapport présente une série d'essais destinés à mieux évaluer la robustesse de la méthode vis-à-vis de différents interférents potentiels ainsi qu'à mieux connaître ses performances sur les composés PFAS à chaîne courte ou ultracourte dont le TFA (acide trifluoroacétique).

Les principaux interférents qui ont été étudiés sont les fluorures, les chlorures et le carbone organique dissous. Compte tenu des résultats des essais et des concentrations évaluées des interférents, ces interférences ne semblent pas impacter la fiabilité des résultats à des concentrations d'interférents classiquement rencontrées. Il importe cependant que ces teneurs d'interférents soient maîtrisées ou connues et que les tests de contrôle qualité de la norme soient appliqués (capacité d'adsorption du charbon actif) notamment en contexte d'analyses d'eaux résiduelles.

Enfin, les substances les plus polaires de la famille des PFAS (PFAS en C2, C3) sont partiellement ou peu prises en compte par la méthode AOF (10% pour le TFA à titre d'exemple).

Deux « interférences » non évaluées dans ce rapport concernent d'une part, la sous-estimation potentielle des résultats en raison de pertes de fluor organique par adsorption sur les parois des flacons de prélèvement et, d'autre part, les surestimations liées à l'impact du fluor inorganique particulaire, notamment dans le contexte de rejets. Ce fluor inorganique pourrait biaiser les résultats de façon forte pour certains échantillons. L'intensité de cette interférence est pour l'instant peu documentée, mais une action Aquaref est en cours sur ce sujet. En fonction des résultats de cette action, la question de limiter la mesure AOF à la fraction dissoute pourrait se poser rapidement. Elle renverrait à une autre difficulté : celle de mesurer un indicateur de type AOF sur les matières en suspension et de façon générale sur les matrices solides (sols, sédiments, boues).

Mots clés (thématique et géographique) : PFAS, mesure globale, eau, surveillance, qualité

Abstract

In health and environmental contexts, regulatory monitoring of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) is rapidly increasing at European and national levels. These chemical compounds, widely used in many industrial and domestic applications due in particular to their hydrophobic properties, are now recognized for their persistence, bioaccumulation, and potential toxicity.

Due to the very large number of substances involved, PFAS monitoring requires the development of methods that cover a wide range of substances, beyond the finite lists in regulatory texts. The AOF (Adsorbable Organic Fluoride) method measures the concentration of organic fluoride adsorbable onto activated carbon. This measurement is not specific to the PFAS family but covers a large proportion of the substances in this family. This method is currently being standardized at the international level.

This report presents a series of tests designed to better assess the robustness of the method with regard to various potential interferences and to better understand its performance on short-, and ultra-short-chain PFAS compounds, including TFA (trifluoroacetic acid).

The main interferences studied were inorganic fluorine, chlorides, and dissolved organic carbon. Based on the test results and the evaluated concentrations of the interferences, these interferences do not appear to have a significant impact on the reliability of the results at concentrations of interferences typically encountered, provided that these interference levels are controlled or known and that the quality control tests specified in the standard are applied (adsorption capacity of activated carbon).

Concerning the recovery of ultrashort PFAS, the most polar substances in the PFAS family are partially or only slightly taken into account by the method (10% for TFA, for example).

Two "interferences" not evaluated in this report concern, on the one hand, the potential underestimation of results due to losses of organic fluorine through adsorption on the walls of the sampling bottles and, on the other hand, overestimations linked to the impact of particulate inorganic fluorine, particularly in the context of waste waters. This inorganic fluorine could potentially bias the results significantly for some samples. The intensity of this interference is currently poorly documented, but Aquaref is currently working on this issue. Depending on the results of this action, the question of limiting AOF measurement to the dissolved fraction could arise quickly. This would raise another difficulty: that of measuring an AOF-type indicator on suspended matter and, more generally, on solid matrices (soils, sediments, sludge).

Key words (thematic and geographical area): PFAS, global measurement, water, monitoring, quality



RÉPUBLIQUE
FRANÇAISE

*Liberté
Égalité
Fraternité*



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Document à accès immédiat

Essais de performance de la méthode de mesure des substances organofluorées adsorbables (AOF)

Rapport final

BRGM/RP-74554-FR

Version 0 du 9 mars 2026

Étude réalisée dans le cadre des projets d'appui aux politiques publiques

JP Ghestem, A Togola

1.89 3740.46 -625.5

Ce rapport a été vérifié le 10/11/2025 et approuvé le 16/02/2026 selon la procédure interne en vigueur au sein du BRGM, qui garantit le respect de ses engagements contractuels, de l'intégrité et de l'impartialité du contenu scientifique et technique du présent rapport, de l'éthique et de la déontologie du BRGM, ainsi que des dispositions réglementaires et législatives auquel il est soumis pour l'exercice de son activité.

Le système de management de la qualité et de l'environnement du BRGM est certifié selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.

Contact : qualite@brgm.fr

Avertissement

Ce rapport est adressé en communication exclusive au demandeur, au nombre d'exemplaires prévu contractuellement.

Le demandeur assure lui-même la diffusion qu'il souhaite des exemplaires de ce tirage initial, dont il est seul propriétaire.

La communicabilité et la réutilisation de ce rapport sont régies selon la réglementation en vigueur, ainsi que par les termes de la convention.

Les justificatifs du contrôle qualité de ce rapport (auteur, vérificateur, approbateur) peuvent être communiqués à titre confidentiel au destinataire du rapport, à sa demande et dans le strict respect de la réglementation applicable au traitement des données à caractères personnels.

Le BRGM ne saurait être tenu responsable de la divulgation du contenu total ou partiel de ce rapport à un tiers non-autorisé qui ne soit pas de son fait et des éventuelles conséquences pouvant en résulter.

Votre avis nous intéresse

Dans le cadre de notre démarche qualité et de l'amélioration continue de nos pratiques, nous souhaitons mesurer l'efficacité de réalisation de nos travaux.

Aussi, nous vous remercions de bien vouloir nous donner votre avis sur le présent rapport en complétant le formulaire accessible par cette adresse <https://forms.office.com/r/yMgFcU6Ctq> ou par ce code :



Mots clés : PFAS, mesure globale, eau, surveillance, qualité.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

JP Ghestem, A Togola 2026. Essais de performance de la méthode de mesure des substances organofluorées adsorbables (AOF). Rapport Aquaref final V0. BRGM/RP-74554-FR, 22 p.

© BRGM, 2026, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.
M-P2-12 – 13/03/2025

Synthèse

Dans les contextes sanitaires et environnementaux, la surveillance réglementaire des substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) se renforce de façon rapide aux échelles européenne et nationale. Ces composés chimiques, largement utilisés dans de nombreuses applications industrielles et domestiques en raison notamment de leurs propriétés hydrophobes, sont aujourd'hui reconnus pour leur persistance, leur bioaccumulation et leur potentiel de toxicité.

En raison du très grand nombre de substances concernées, la surveillance des PFAS nécessite de développer des méthodes qui permettent de couvrir une large gamme de substances, au-delà des listes finies des textes réglementaires. La méthode dite AOF (Adsorbable Organic Fluoride) permet une mesure de la concentration en fluor organique adsorbable sur charbon actif. Elle n'est pas spécifique de la famille PFAS mais elle prend en compte une grande partie des substances de cette famille. Elle est en cours de normalisation au niveau international.

Ce rapport présente une série d'essais destinés à mieux évaluer la robustesse de la méthode vis-à-vis de différents interférents potentiels ainsi qu'à mieux connaître ses performances sur les composés PFAS à chaîne courte ou ultracourte dont le TFA (acide trifluoroacétique).

Les principaux interférents qui ont été étudiés sont les fluorures, les chlorures et le carbone organique dissous. Compte tenu des résultats des essais et des concentrations évaluées des interférents, ces interférences ne semblent pas impacter la fiabilité des résultats à des concentrations d'interférents classiquement rencontrées. Il importe cependant que ces teneurs d'interférents soient maîtrisées ou connues et que les tests de contrôle qualité de la norme soient appliqués (capacité d'adsorption du charbon actif) notamment en contexte d'analyses d'eaux résiduaires.

Enfin, les substances les plus polaires de la famille des PFAS (PFAS en C2, C3) sont partiellement ou peu prises en compte par la méthode AOF (10% pour le TFA à titre d'exemple).

Deux « interférences » non évaluées dans ce rapport concernent d'une part, la sous-estimation potentielle des résultats en raison de pertes de fluor organique par adsorption sur les parois des flacons de prélèvement et, d'autre part, les surestimations liées à l'impact du fluor inorganique particulaire, notamment dans le contexte de rejets. Ce fluor inorganique pourrait biaiser les résultats de façon forte pour certains échantillons. L'intensité de cette interférence est pour l'instant peu documentée, mais une action Aquaref est en cours sur ce sujet. En fonction des résultats de cette action, la question de limiter la mesure AOF à la fraction dissoute pourrait se poser rapidement. Elle renverrait à une autre difficulté : celle de mesurer un indicateur de type AOF sur les matières en suspension et de façon générale sur les matrices solides (sols, sédiments, boues).

Sommaire

Table des matières

1. Introduction et contexte	7
2. Matériels et méthode AOF	8
2.1. Appareil	8
2.2. Méthode AOF	10
3. Essais de caractérisation de la méthode	10
3.1. Interférence des fluorures dissous	10
3.1.1. <i>Problématique</i>	10
3.1.2. <i>Méthode</i>	10
3.1.3. <i>Résultats et discussion</i>	11
3.2. Interférence des chlorures dissous	12
3.2.1. <i>Problématique</i>	12
3.2.2. <i>Méthode</i>	12
3.2.3. <i>Résultats et discussion</i>	12
3.3. Interférence du carbone organique	14
3.3.1. <i>Problématique</i>	14
3.3.2. <i>Méthode</i>	14
3.3.3. <i>Résultats et discussion</i>	15
3.4. Taux de récupération des composés perfluorés à chaîne courte et ultracourte	16
3.4.1. <i>Problématique</i>	16
3.4.2. <i>Méthode</i>	17
3.4.3. <i>Résultats et discussion</i>	17
4. Conclusion	18
5. Bibliographie	19

Liste des figures

Figure 1 : Module d'adsorption	8
Figure 2 : module de combustion et de chromatographie ionique de la chaîne de mesure AOF	9
Figure 3 : évaluation de la mesure AOF en fonction de la teneur en fluorures - En rouge : limite de quantification de la méthode	11
Figure 4 : chromatogrammes obtenus par la méthode AOF pour une solution de PFOA de 20 µg/L équivalent AOF et pour des concentrations de chlorures de 0 (gris) 0,5 (bleu) 2 (marron) et 5 g/L (violet).	13
Figure 5 : Variation des taux de récupération du PFOA et du PFPrS par la méthode AOF en fonction de la teneur en chlorures de l'échantillon	13
Figure 6 : évolution de la teneur en AOF d'une eau ultrapure dopée en AFFF en fonction de la teneur en COD de l'échantillon	15
Figure 7 : évolution des concentrations de deux PFAS (PFOA et PFPrS) mesurées par la méthode AOF en fonction de la teneur en carbone organique dissous	16
Figure 8 : taux de récupération de 8 PFAS à chaîne courte ou ultracourte par la méthode AOF (pour chaque PFAS, le nombre de carbone de la molécule est mentionné entre parenthèses)	18

Liste des tableaux

Tableau 1 : paramètres de combustion	9
Tableau 2 : paramètres de la chromatographie ionique.....	9
Tableau 3 : liste des composés PFAS à chaine courte et ultracourte dont les taux de récupération par la méthode AOF ont été étudiés.....	17

1. Introduction et contexte

Dans les contextes sanitaires et environnementaux, la surveillance réglementaire des substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) se renforce de façon rapide à l'échelle européenne et nationale. Ces composés chimiques, largement utilisés dans de nombreuses applications industrielles et domestiques en raison notamment de leurs propriétés hydrophobes, sont aujourd'hui reconnus pour leur persistance, leur bioaccumulation et leur potentielle toxicité. Parmi les évolutions réglementaires récentes ou à venir on peut citer :

- La directive européenne sur les eaux de consommation humaine qui liste 20 PFAS ainsi qu'un paramètre dit « PFAS total » [1].
- L'arrêté national de surveillance sur les eaux de surface et souterraine qui liste également 20 PFAS à surveiller dans les eaux souterraines et 5 dans les eaux de surface [2].
- L'arrêté de surveillance des PFAS dans les rejets aqueux dans les ICPE qui liste 28 PFAS ainsi que le paramètre indicateur global AOF (Adsorbable Organic Fluoride) [3].
- La révision en cours de la directive cadre européenne qui devrait faire référence à une somme pondérée de 24 PFAS (pondération sur la base de facteurs de toxicité) [4].
- L'arrêté sur la surveillance des rejets de stations d'épuration urbaine qui liste 22 PFAS et fait référence également au paramètre indiciaire global AOF.

Dans ce contexte d'attention croissante portée à cette famille de substances, les méthodes d'analyse doivent évoluer également rapidement en devenant plus larges en termes de composés, plus sensibles en termes de limites de quantification et plus fiables. Une des difficultés de la surveillance des PFAS réside dans le nombre très important de molécules à analyser mais également dans la très grande diversité des propriétés chimiques de ces molécules entraînant le besoin de faire appel à des approches analytiques variées pour tendre vers une vision plus réaliste de la présence de ces substances dans l'environnement.

Différentes approches analytiques ont été utilisées pour la détermination des PFAS dans diverses matrices, notamment des méthodes ciblées telles que la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC/MS-MS) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem (GC/MS-MS) pour analyser des PFAS volatils et semi-volatils (par exemple les alcools fluorotéломères, FTOH). Cependant l'utilisation de ces méthodes ciblées ne couvre qu'une partie des substances de la famille des PFAS, car, de fait, les approches quantitatives ciblées sont méthodologiquement limitées aux PFAS listés ou connus. De plus, pour de nombreux PFAS, il n'existe pas d'étalons analytiques nécessaires à leur quantification.

Parmi les approches analytiques développées pour mieux caractériser cette large famille de substances, la méthode AOF apparue il y a 5 à 6 ans comme un outil prometteur. Elle permet de quantifier le fluor organique adsorbable présent dans les échantillons d'eau, représentant ainsi une mesure globale de la pollution organique fluorée et notamment des PFAS (y compris les substances de cette famille qui ne sont pas encore ciblées analytiquement).

Dans la méthode AOF, le fluor organique est d'abord adsorbé sur du charbon actif qui est rincé pour éliminer le fluor inorganique. Le fluor total organique est ensuite mesuré par la technique CIC (combustion - chromatographie ionique) : le charbon actif est brûlé dans un four à haute température et le fluorure d'hydrogène libéré est piégé puis mesuré par chromatographie ionique.

Cette méthode est décrite dans une méthode de l'US EPA [5] et elle est en cours de normalisation au niveau international ISO [6] en déclinaison de la norme historique NF EN ISO 9562 qui permet

la mesure des halogènes organiques adsorbables (AOX) d'un échantillon d'eau [7]. Cette mesure d'AOX est intégrée dans diverses réglementations nationales dans des contextes de surveillance des rejets. La norme en préparation a l'avantage sur la norme historique, de permettre d'identifier les halogènes de façon individuelle et d'intégrer le fluor ce qui n'était pas le cas de la norme NF EN ISO 9562 [7].

Ce rapport, rédigé dans le cadre de la programmation Aquaref 2023-2026, a pour objectif de réaliser des essais de performance sur la méthode AOF afin de :

- Préciser l'importance d'interférences potentielles sur la méthode (F⁻, Cl⁻ et carbone organique dissous).
- Préciser la prise en compte ou pas de PFAS à chaîne ultracourte et notamment de l'acide trifluoroacétique (TFA).

Plusieurs essais de ce rapport sont issus du stage de Master 2 : Chimie Analytique, Chimiométrie, Qualité et Optimisation des procédés expérimentaux de Abdeljallal OUTALHA intitulé : « Essais de performance de la méthode AOF (combustion – chromatographie ionique) pour l'analyse des PFAS dans les eaux. »

Des essais concernant l'influence du COD sont extraits des travaux suivants : Babatoundé I.T. Idjaton, et al. Determination of organic fluorinated compounds content in complex samples through combustion ion chromatography methods: a way to define a "Total Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)" parameter ? *Science of the Total Environment*, 2024, 932, pp.172589. [10.1016/j.scitotenv.2024.172589](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172589). [hal-04582222](https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-04582222)

2. Matériels et méthode AOF

2.1. APPAREIL

La méthode AOF fait appel à deux modules analytiques indépendants : l'unité d'adsorption et l'unité de combustion et d'analyse CIC.

L'unité d'adsorption utilisée dans cette étude est constituée de 5 canaux (voir Figure 1). Elle est fournie par Envirosiences (Düsseldorf, Allemagne). Des colonnes prêtes à l'emploi, remplies de charbon actif (environ 50 mg × 2) (AOX Pack / Premium Pack) sont utilisées.



Figure 1 : Module d'adsorption

L'unité de combustion et d'analyse CIC utilisée dans cette étude comprend, de droite à gauche sur la Figure 2, un passeur 2700LS, un four horizontal HF-210, un module d'absorption d'échantillons GA-211 et un module de chromatographie ionique ICS 6000 (Thermo Scientific). Les paramètres du CIC utilisés pour les analyses sont présentés dans les Tableaux 1 et 2.



Figure 2 : module de combustion et de chromatographie ionique de la chaîne de mesure AOF

Tableau 1 : paramètres de combustion

Température d'entrée du four	900°C
Température de sortie du four	1000°C
Tube de pyrolyse	Tube en quartz avec insert céramique et laine de quartz
Débit d'argon	200 mL/min
Débit d'oxygène	400 mL/min
Creuset d'échantillon	Céramique
Solution d'absorption	Eau
Volume finale de la solution d'absorption	10,35 mL

Tableau 2 : paramètres de la chromatographie ionique

Pré-colonne	Dionex IonPac 2×50 mm AG20 RFIC™
Colonne	Dionex IonPac AS20 RFIC™ 2×250 mm
Température de la colonne	35 °C
Eluent	KOH gradient 15 – 80 mM
Débit	0,250 mL.min ⁻¹
Volume d'injection	100 µL
Détecteur	Conductimétrie

2.2. METHODE AOF

La méthode appliquée est la méthode décrite dans le projet de norme pr ISO 18127 [6].

La préparation de l'échantillon se déroule en deux étapes. Tout d'abord, 0,5 ml de nitrate de sodium 2 mol/L est ajouté pour 100 mL d'échantillon). Ensuite, un volume de 100 mL d'échantillon est chargé à 3 mL/min sur une colonne contenant deux tubes en verre de charbon actif prêts à l'emploi et connectés en série. Les cartouches de charbon actif sont ensuite rincées avec 25 mL d'une solution de nitrate de sodium à 0,01 mol/L, à un débit de 3 mL/min, afin d'éliminer le fluor inorganique (IF) adsorbé. Une fois la préparation terminée, le contenu des deux tubes de sorption (environ 100 mg de charbon actif) est extrait et placé dans une nacelle en céramique pour l'analyse par CIC. Le passeur d'échantillons transfère automatiquement cette nacelle dans le module de combustion où l'échantillon est brûlé. Le fluorure d'hydrogène formé est piégé dans une solution d'absorption (eau ultrapure). Le fluor est mesuré en tant qu'ion fluorure (F⁻) par chromatographie ionique (IC), permettant ainsi la quantification du fluor organique dans l'échantillon.

La limite de quantification de la méthode est de l'ordre de 2 µg/L dans l'échantillon d'eau. Cette valeur est élevée au regard de beaucoup de concentrations de PFAS en contexte environnemental mais peut être atteinte plus régulièrement en contexte d'analyses de rejets.

3. Essais de caractérisation de la méthode

3.1. INTERFERENCE DES FLUORURES DISSOUS

3.1.1. Problématique

La mesure par CIC ne permet pas de faire la différence entre le fluor inorganique et le fluor organique présent sur le charbon actif (dosage du fluor total adsorbé). Une étape de rinçage du charbon actif est donc prévue après le passage de l'échantillon (voir partie 2.2). L'objectif de ces essais est de connaître les teneurs en fluorures qui peuvent être éliminées par cette étape. Le projet de norme ISO donne une limite maximale de 1 mg/L alors que la norme EPA pour laquelle les conditions sont similaires indique une limite de 8 mg/L. Dans le cas où l'interférence fluorure ne serait pas maîtrisée, elle produirait une surestimation des résultats.

3.1.2. Méthode

Pour étudier l'interférence des fluorures dissous, des échantillons d'eau commerciale embouteillée (eau d'Evian faiblement concentrée en fluorures) ont été dopés à 0, 2, 5 et 10 mg/L en fluorures avant d'être analysés par la méthode AOF. Chaque essai a été réalisé en duplicat.

3.1.3. Résultats et discussion

Les résultats sont présentés sur la Figure 3. Les résultats sont fournis en dessous de la limite de quantification de 2 µg/L (en rouge) uniquement pour information et de façon qualitative. Les concentrations en AOF mesurées sont toutes inférieures à la LQ excepté pour une concentration de fluorure de 10 mg/L, un résultat est mesuré juste au-dessus de la LQ (2.1 µg/L).

Dans le contexte de réalisation de l'essai, les fluorures n'ont pas d'impact sur la mesure d'AOF au moins jusqu'à 5 mg/L. A 10 mg/L, l'interférence semble vraiment faible entraînant un léger biais de l'ordre du µg/L.

Ces résultats (absence d'impact en dessous de 5 mg/l au moins) confirment les valeurs fournies par la norme US EPA. La future norme ISO ne mentionnera qu'une valeur de 1 mg/L qui semble pouvoir être dépassée. Dans leurs validations de méthode, les laboratoires pourront soit refaire quelques essais simples équivalents à ceux de ce rapport, soit utiliser les données présentées ici. Dans un contexte d'analyses de rejets (notamment industriels) potentiellement riches en fluorures, il semble nécessaire de connaître les teneurs en fluorures de l'échantillon avant de rendre un résultat AOF afin de s'assurer de l'absence d'interférence.

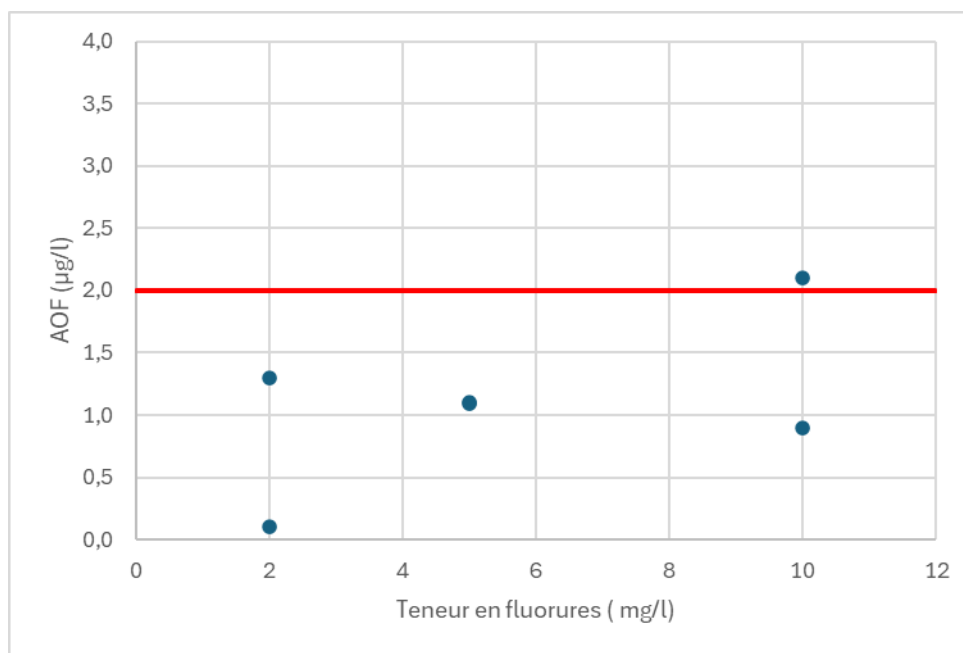


Figure 3 : évaluation de la mesure AOF en fonction de la teneur en fluorures - En rouge : limite de quantification de la méthode

La teneur de 1 mg/L mentionnée dans le projet de norme Pr ISO 18127 semble donc basse au vu de ces résultats. Il n'a pas été possible de faire relever cette valeur dans les discussions normatives au sein des comités ISO préparant la norme. Des arguments mentionnant le fait que cette valeur limite pouvait être fonction d'autres composants de la matrice de l'échantillon ont été évoqués. La vérification de l'importance des interférences pour chaque échantillon serait très consommatrice de temps et complexe au niveau méthodologique.

Enfin, cette étude ne concerne que l'impact potentiel des fluorures dissous. Les interférences concernant d'autres types de fluor inorganique dissous n'ont pas été étudiées. Par exemple, des composés comme le PF_6^- , le BF_4^- ou le SiF_6^{2-} qui ne sont pas considérés comme des PFAS et qui sont de plus en plus mentionnés dans la littérature, sont probablement en partie pris en

compte dans le paramètre AOF. Ces composés sont sans doute plus rares mais les interférences potentielles devront être étudiées dans l'avenir (les teneurs dans les échantillons de rejet notamment et également l'efficacité de leur élimination par l'étape de rinçage). Par ailleurs, l'interférence par le fluor inorganique particulaire contenue dans les matières en suspension reste une question clé encore insuffisamment documentée (car complexe à mettre en évidence) notamment en contexte de surveillance des rejets. Cette interférence est mentionnée dans le projet de norme ISO avec uniquement la proposition d'une analyse de la phase dissoute en cas de présence avérée de fluor inorganique particulaire non lessivable par la solution de NaNO_3 .

3.2. INTERFERENCE DES CHLORURES DISSOUS

3.2.1. Problématique

Les chlorures contenus dans l'échantillon peuvent impacter les résultats de 2 façons :

- Ils peuvent contribuer à saturer le charbon actif et ainsi diminuer l'adsorption des molécules organiques contenant du fluor, menant à une sous-estimation de la mesure en composés organiques fluorés ;
- Sur le principe, ils pourraient également gêner l'analyse par chromatographie ionique en perturbant le pic de fluorure voisin (non-séparation des pics et coélution).

Le projet de norme ISO donne peu d'information sur cette interférence potentielle. La norme US EPA cite une valeur de 0,5 g/L comme valeur maximum pour la teneur en chlorures. A titre d'information pour les eaux environnementales la valeur de 0.5 g/L est supérieure au percentile 99 des concentrations disponibles dans la base ADES des eaux souterraines et se situe au niveau du percentile 99 pour les eaux de surface continentales dans la base Naïades). Il n'est pas possible de comparer cette valeur aux valeurs de chlorures retrouvées dans les rejets industriels car ils sont par nature très variables. Cependant il est probable que cette valeur puisse être atteinte beaucoup régulièrement que pour les eaux environnementales continentales.

3.2.2. Méthode

Les essais ont consisté à préparer quatre solutions individuelles de PFOA (substance perfluorée avec une chaîne de 8 carbones) et de PFPrS (3 carbones) de concentrations équivalentes AOF de 20 et 16,2 $\mu\text{g/L}$ respectivement. Ces solutions ont été dopées en chlorures à des concentrations de 0 ; 0,5 ; 2 et 5 g/L. Ces solutions sont ensuite analysées par la méthode AOF.

3.2.3. Résultats et discussion

Les effets des chlorures sont étudiés de deux façons : les interférences chromatographiques et les effets sur le taux de récupération.

Les premiers résultats concernent les effets potentiels d'interférences chromatographiques entre les pics fluorures et chlorures. La Figure 4 montre le profil chromatographique en fonction des teneurs en chlorures pour une même concentration en PFOA (équivalent de 20 $\mu\text{g/L}$ d'AOF). Les pics chromatographiques obtenus pour les fluorures sont bien séparés des ions chlorures, quelle que soit la concentration en chlorures. Dans les conditions de matériel et de méthodes utilisées

dans cette étude, aucune interférence chromatographique n'est attendue au moins jusqu'à 5 g/L. Ces interférences sont cependant à vérifier par chaque laboratoire. Elles sont facilement identifiables (y compris pour chaque échantillon analysé) par visualisation systématique du chromatogramme obtenu.

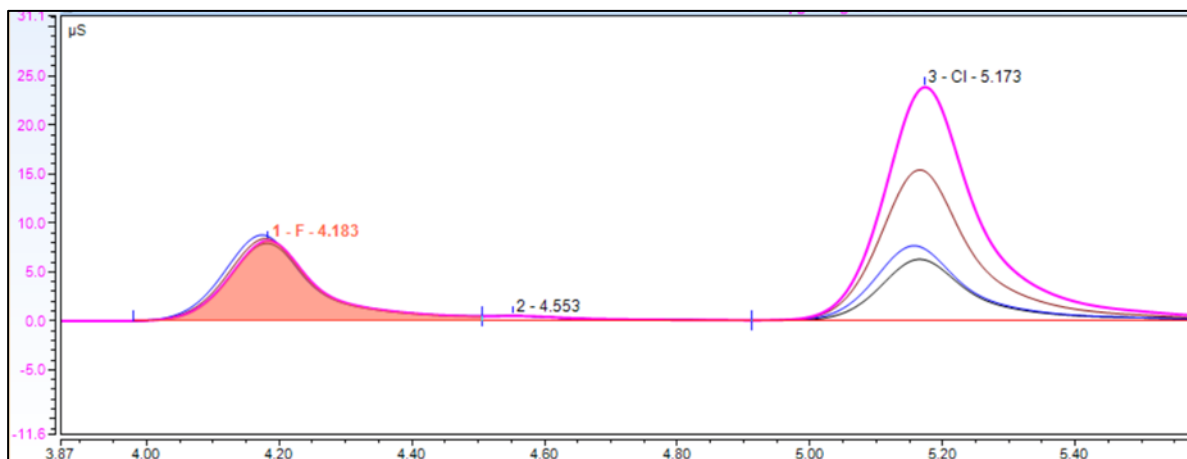


Figure 4 : chromatogrammes obtenus par la méthode AOF pour une solution de PFOA de 20 µg/L équivalent AOF et pour des concentrations de chlorures de 0 (gris) 0,5 (bleu) 2 (marron) et 5 g/L (violet).

Les résultats des essais concernant les taux de récupération du PFOA et du PFPrS sont présentés à la Figure 5. Les taux de récupérations sont similaires (de l'ordre de 85-100%) quelle que soit la concentration en chlorures. Ces résultats montrent l'absence d'effet de la concentration en chlorures que ce soit pour le PFOA mais aussi pour le PFPrS, PFAS de chaîne ultra-courte, qui, sur le principe, pourrait être plus impacté par la teneur en chlorure du fait de sa moindre capacité d'adsorption sur le charbon actif. Ces résultats sont en accord avec les valeurs citées par la norme US EPA et semblent indiquer que la valeur de 0,5 g/L peut être dépassée pour des substances ayant au moins les mêmes capacités d'adsorption que le PFOA et le PFPrS.

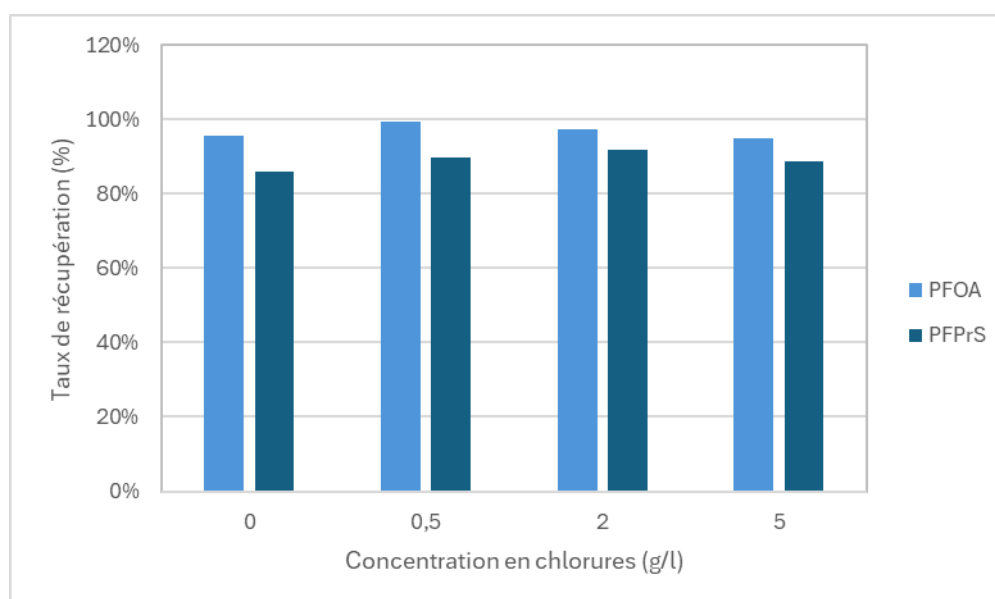


Figure 5 : Variation des taux de récupération du PFOA et du PFPrS par la méthode AOF en fonction de la teneur en chlorures de l'échantillon

Cependant, compte tenu de la diversité des substances prises en compte par la méthode AOF et notamment des PFAS et quand cela est possible, il paraît une bonne pratique de limiter (si besoin par dilution) la charge de chlorures de l'échantillon à 0,5 g/L comme indiqué dans la norme US EPA.

Un retour d'expérience sur ce point en commission AFNOR T91B (en 2026-2027 après parution de la norme début 2026) sera important afin de vérifier si l'application de la norme est harmonisée et si elle garantit des résultats fiables. Il permettra notamment de faire le point avec les laboratoires sur les méthodes proposées par la norme pour vérifier l'adsorption complète sur le charbon actif. La norme propose 2 méthodes principalement :

- L'analyse séparée des 2 cartouches de charbon actif mises en série afin de vérifier que la teneur en fluor sur la 2^{ème} cartouche ne dépasse pas 10% de la teneur sur la première cartouche.
- Des analyses sur des prises d'essai différentes de l'échantillon afin de vérifier que les résultats sont identiques dans une marge de 10% (ou 20% pour les échantillons de rejets ICPE).

Les discussions en commission pourront concerner le retour d'expérience des laboratoires pratiquant la vérification séparée des 2 cartouches pour savoir si les cas de non-conformités sur la 2^{ème} cartouche ont pu être corrélés à des teneurs élevées en chlorures et pour quelles concentrations.

3.3. INTERFERENCE DU CARBONE ORGANIQUE

3.3.1. Problématique

Le carbone organique contenu dans l'échantillon peut impacter les résultats en contribuant à saturer le charbon actif et en diminuant ainsi l'adsorption des molécules organiques dont les molécules fluorées sur le charbon actif.

Le projet de norme ISO cite cette interférence potentielle mais ne donne pas d'information sur les concentrations de carbone organique pouvant impacter les résultats. La norme US EPA cite une valeur de 140 mg/L comme valeur maximale en carbone organique.

3.3.2. Méthode

Deux types d'essai ont été réalisés.

Ajout de carbone organique dissous (COD) dans une eau ultrapure

Du carbone organique dissous sous forme d'acide humique a été ajouté à un échantillon d'eau ultrapure dopé avec un mélange technique d'émulseur fluoré (AFFF, aqueous film forming foam), produit utilisé pour la lutte contre les incendies et contenant en majorité les substances 6:2 FTSA et 6:2 FTAB (3 g/L de 6:2 FTAB, 1,7 g/L de 6:2 FTSA, 0,5 g/L de 6:2 FTSaAM, ...). Du COD a été ajouté à des concentrations de 0, 30, 50 et 150 mg/L. Dans cet essai, il n'est pas possible d'avoir une valeur de référence de la teneur attendue en AOF. Les interprétations se feront donc de façon relative en fonction des teneurs en COD de l'échantillon.

Dilutions et dopage d'un échantillon d'entrée de station d'épuration urbaine

Un échantillon d'eau d'entrée de station d'épuration urbaine chargé en carbone organique dissous a été centrifugé afin d'éliminer les matières en suspension et ne pas perturber l'étude de l'influence du carbone organique dissous. Sa teneur en COD a ensuite été mesurée (1900 mg/L). Cet échantillon a été dilué d'un facteur 2, 5 et 20. Les teneurs en COD de ces 3 sous échantillons sont de 950, 380 et 95 mg/L. Chaque solution a été dopée avec 2 PFAS de longueur de chaîne différente : PFOA (8) et PFPrS (3). Le PFPrS est classé comme un PFAS à chaîne ultra-courte. Les échantillons ont été dopés à une concentration équivalente à 20 µg/L d'AOF. Lors de ces essais quelques difficultés d'étalonnage de l'appareil sont apparues et le contrôle qualité de 20 µg/L a été analysé à 16 µg/L. Cette sous-estimation a été prise en compte dans l'exploitation des résultats.

3.3.3. Résultats et discussion

Ajout de carbone organique dissous (COD) dans une eau ultrapure

Les résultats sont présentés en Figure 6. Jusqu'à une teneur de 150 mg/L, les concentrations en AOF sont équivalentes. L'effet de la teneur en COD est négligeable, ce qui confirme *a minima* l'ordre de grandeur proposé par la norme US EPA et non repris dans le projet de norme ISO.

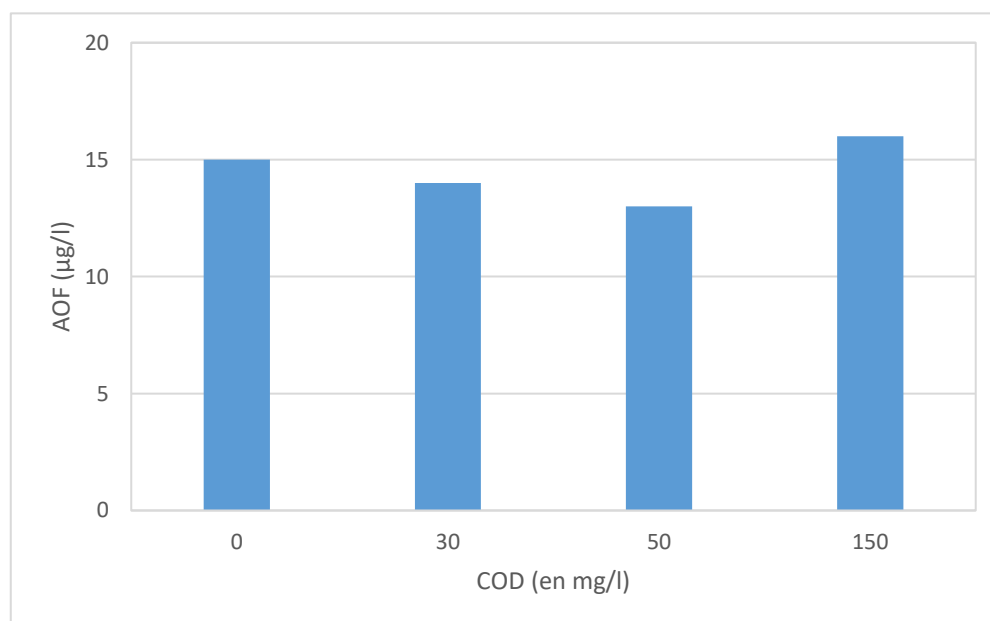


Figure 6 : évolution de la teneur en AOF d'une eau ultrapure dopée en AFFF en fonction de la teneur en COD de l'échantillon

Dilutions et dopage d'un échantillon d'entrée de station d'épuration urbaine

Les résultats sont présentés en Figure 7. Pour le PFOA (dopage à 20 µg/L d'équivalent AOF) le taux de récupération est de l'ordre de 75%, mais cela est à mettre en lien avec les difficultés

d'étalonnage rencontrées lors de la séquence : l'étalon de contrôle a été mesuré à 16 µg/L au lieu de 20 µg/L également. Il n'a pas été possible de refaire l'analyse. En corrigeant ce biais dû à l'analyse, le taux de récupération est de l'ordre de 90%. Dans tous les cas, la principale observation concerne l'absence d'évolution significative du taux de récupération du PFOA dans cet échantillon de rejet pour des teneurs en COD allant de 100 à 1000 mg/L environ.

À l'inverse, pour le PFPrS, PFAS à chaîne ultra-courte et donc moins retenu par le charbon actif, l'effet négatif de la présence de carbone organique est nettement visible : le taux de récupération varie d'un facteur 3 entre 95 et 950 mg/L de COD. En tenant compte du biais d'étalonnage observé pour cette série, le taux de récupération est proche de 100% pour une teneur en COD de 95 mg/L, alors qu'il n'est plus que de 68% pour une teneur en COD de 380 mg/L. Là encore, la teneur de 150 mg/L citée par la norme US EPA semble un ordre de grandeur cohérent pour une valeur limite d'impact du carbone organique dissous.

Ces résultats montrent que le carbone organique impacte d'autant plus les composés fluorés les plus faiblement retenus, notamment aux chaînes carbonées les plus courtes. Il est également intéressant de constater que l'effet du COD semble « plus important » que celui des chlorures (aux concentrations testées pour ces 2 interférents).

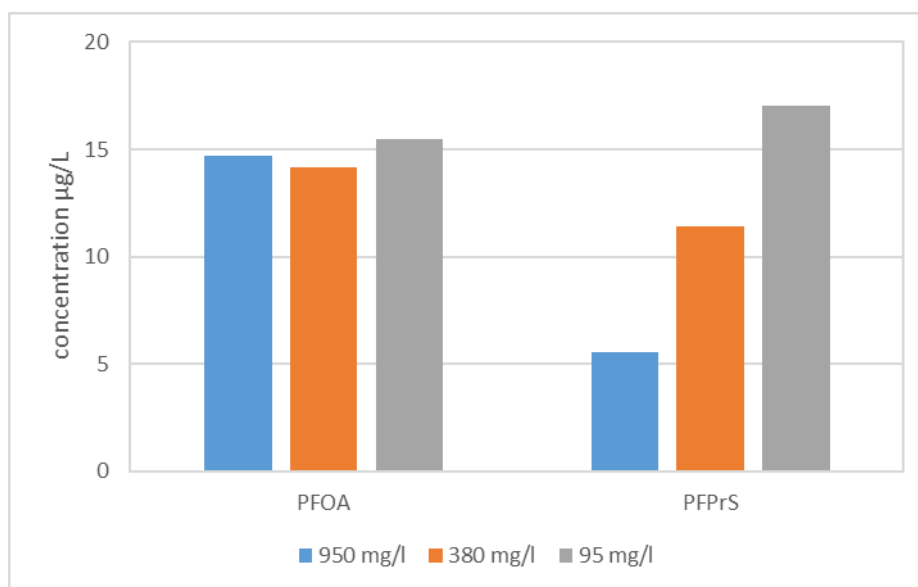


Figure 7 : évolution des concentrations de deux PFAS (PFOA et PFPrS) mesurées par la méthode AOF en fonction de la teneur en carbone organique dissous

3.4. TAUX DE RECUPERATION DES COMPOSES PERFLUORES A CHAINE COURTE ET ULTRACOURTE

3.4.1. Problématique

Les PFAS les plus étudiés jusqu'à présent, du fait de leur présence dans les listes réglementaires [1][2][3] sont les 20 PFAS de chaînes carbonées comprises entre C4 et C20 (familles des acides sulfoniques et carboxyliques). Les PFAS à chaînes courtes et ultracourtes (<C4) sont moins étudiés car ils sont plus polaires et nécessitent souvent une méthode d'analyse dédiée. L'objectif de la méthode AOF est de permettre une estimation la plus complète possible des PFAS

présents. Il est donc important de mieux connaître les capacités de cette méthode sur les PFAS les plus polaires et donc potentiellement les moins bien retenus sur le charbon actif. Les essais suivants ont donc pour objectif de tester les taux de récupération de 8 composés PFAS à chaîne courte ou ultracourte (listés dans le Tableau 3). À l'exception du LiTFSi, ces PFAS ont fait l'objet d'un développement de méthode par le BRGM au sein d'Aquaref (fiche méthode MA90.1¹)

3.4.2. Méthode

La mesure AOF a été appliquée à une solution d'eau ultrapure dopée avec les 8 composés listés dans le Tableau 3. Le dopage a été effectué à une concentration équivalente AOF de 20 µg/L.

SANDRE	Nom	Abréviation	CAS	Nombre de carbone
9119	Acide trifluorométhanesulfonique	TFMSA	1493-13-6	1
9120	Acide trifluorométhanesulfonique	TFSH	34642-42-7	1
so	bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium	LiTFSi	90076-65-6	2
8858	Acide Trifluoroacétique	TFA	76-05-1	2
9123	Acide perfluoroéthanesulfonique	PFEtS	354-88-1	2
9121	Acide perfluoropropanoïque	PFPrA	422-64-0	3
9122	Acide perfluoropropanesulfonique	PFPrS	423-41-6	3
6025	Acide perfluorobutane sulfonique	PFBS	375-73-5	4

Tableau 3 : liste des composés PFAS à chaîne courte et ultracourte dont les taux de récupération par la méthode AOF ont été étudiés.

3.4.3. Résultats et discussion

Les taux de récupération de chaque PFAS sont obtenus par rapport à la valeur ciblée de 20 µg/L. Les résultats sont présentés en Figure 8. Les PFAS sont classés par longueur croissante de chaîne carbonée sur l'axe des abscisses. Les résultats obtenus permettent de montrer que la longueur de la chaîne carbonée impacte les taux de récupération : ceux-ci sont d'autant plus faibles en général, pour une même famille de PFAS, que la chaîne carbonée est courte et donc que la molécule est plus polaire. Cette différence est cependant peu marquée entre PFEtS (2), PFPrS (3) et PFBS (4). Elle est plus nette entre PFPrA (3) et TFA (2). Par ailleurs, les acides sulfoniques sont globalement mieux retenus que les acides carboxyliques, avec par exemple les taux de récupération du TFMS (CF₃SO₃H) et du TFSH (CF₃SO₂H) supérieurs à celui du TFA (CF₃CO₂H). Cette dernière substance, particulièrement surveillée en ce moment, montre des taux de récupération très faibles par la méthode AOF (de l'ordre de 10%). Elle est donc peu prise en compte par cette méthode. Néanmoins, les concentrations mesurées étant de l'ordre du µg/L (dans l'environnement) à plusieurs centaines de µg/L (contexte industriel /rejets), sa contribution au paramètre AOF n'est potentiellement pas négligeable même avec ces faibles taux de récupération.

¹ https://www.aquaref.fr/system/files/Aquaref_2025_D1.1c_Fiche_Methode_Analytique_MA-90.1_VF.pdf

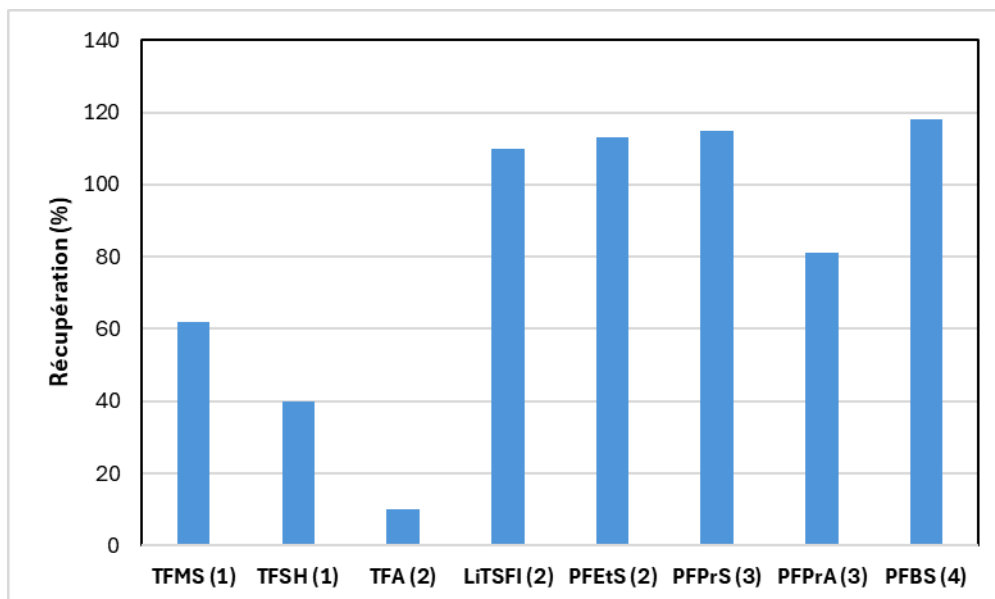


Figure 8 : taux de récupération de 8 PFAS à chaîne courte ou ultracourte par la méthode AOF (pour chaque PFAS, le nombre de carbone de la molécule est mentionné entre parenthèses)

4. Conclusion

Cette étude a permis de réaliser des essais en laboratoire afin de mieux connaître les capacités, les limites de la méthode AOF. Cette méthode permet une mesure globale de la teneur en composés organiques fluorés d'un échantillon d'eau, prenant en compte notamment une grande partie des composés PFAS. Elle est en cours de normalisation au niveau international ISO (pr ISO 18127).

Les essais ont consisté principalement à étudier les principaux risques d'interférences mais aussi les capacités de la méthode à prendre en compte les substances PFAS les plus polaires. Les interférences suivantes ont été étudiées :

- Fluorures : il semble que des teneurs en fluorures dissous n'interfèrent pas sur la méthode jusqu'à des niveaux de l'ordre de 5 mg/l au moins. Dans les laboratoires, l'information de la teneur en fluorure de l'échantillon (particulièrement pour les eaux résiduaires) semble nécessaire pour garantir la fiabilité de la mesure AOF notamment en contrôlant que cette limite n'est pas dépassée. Un point important non évalué dans cette étude mais qui sera abordé dans une prochaine étude Aquaref sur les rejets, concerne les interférences liées au fluor inorganique particulaire. Il n'existe pas d'étude ayant évalué de façon claire les interférences potentielles de cette fraction. Si des données concernant l'importance de cette interférence sur les données AOF ne sont pas disponibles rapidement, la question de mesures d'AOF uniquement sur échantillons dissous devra être posée. Les résultats seraient plus faciles à interpréter et moins sources de biais liés à ces matières en suspension. Ceci renverrait cependant au besoin de quantifier de façon fiable les AOF (ou paramètre équivalent) dans la phase particulaire.
- Chlorures : les chlorures peuvent à la fois limiter l'adsorption sur le charbon actif et interférer sur le signal chromatographique. Les essais réalisés montrent que pour des

composés comme PFOA et PFPrS, des teneurs jusqu'à 5 g/L n'impactent pas les résultats. Cependant compte tenu de la diversité des substances et des différences de comportements des PFAS (polarité par exemple), il semble pertinent de limiter ces teneurs en chlorures (de l'ordre de 0,5 g/L). Les tests de vérification de l'adsorption décrits dans la norme permettent également de contrôler l'impact, de façon spécifique pour l'échantillon considéré et pour le type de PFAS présents.

- Carbone organique dissous : des teneurs en COD de l'ordre de 100-150 mg/L semblent acceptables pour éviter une diminution des capacités d'adsorption du charbon actif. Comme pour les chlorures, les tests de vérification d'adsorption décrits dans la norme devraient permettre de contrôler ces effets.

Enfin, les taux de récupération évalués sur 8 PFAS à chaînes courtes ou ultracourtes ont montré des résultats allant au-delà de 80% pour 5 d'entre eux (chaîne carbonée au-delà de 2 carbones). La longueur de la chaîne carbonée n'est pas le seul paramètre à influencer sur le rendement. En effet, les composés à groupements sulfoniques sont plus retenus que ceux à groupements carboxyliques. Par exemple, le TFA (2 carbones) est très peu retenu (de l'ordre de 10%) en comparaison à des composés à 1 carbone mais à groupements sulfoniques (TFSH et TFMS) qui ont des taux de récupération compris entre 40 et 60%.

En conclusion, la méthode AOF présente l'avantage de permettre une évaluation globale de la teneur en fluor organique d'un échantillon d'eau, information utile dans un contexte de surveillance des PFAS. Elle présente également l'avantage, par rapport aux autres méthodes de ce type, d'être en voie de normalisation. Les principales difficultés résident dans l'absence de spécificité de la méthode pour les substances de la famille des PFAS (d'autres molécules organiques fluorées sont incluses dans la mesure) mais aussi dans le besoin de maîtriser les interférences potentielles. Compte tenu des teneurs évaluées, ces interférences ne semblent pas impacter de façon forte la fiabilité des résultats, pour autant que les teneurs des interférents soient maîtrisées ou connues et que les tests de contrôle qualité de la norme soient appliqués (capacité d'adsorption du charbon actif).

Deux points délicats non évalués dans ce rapport concernent d'une part, la sous-estimation potentielle des résultats en raison de pertes de fluor organique par adsorption sur les parois des flacons de prélèvement (notamment pour les PFAS à chaînes longues au-delà de C10 environ) et d'autre part les surestimations potentielles liées à l'impact du fluor inorganique particulaire notamment dans le contexte de rejets. Ce fluor inorganique pourrait biaiser les résultats de façon forte pour certains échantillons. L'intensité de cette interférence est pour l'instant peu documentée mais une action Aquaref est en cours sur ce sujet. En fonction des résultats de cette action, la question de limiter la mesure AOF à la fraction dissoute pourrait se poser rapidement. Elle renverrait à une autre difficulté : celle de mesurer un indicateur de type AOF sur les matières en suspension et de façon générale sur les matrices solides (sols, sédiments, boues).

5. Bibliographie

[1] Directive (UE) 2020/2184 du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2020 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine

[2] Arrêté du 26 avril 2022 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement

[3] Arrêté du 20 juin 2023 relatif à l'analyse des substances per- et polyfluoroalkylées dans les rejets aqueux des installations classées pour la protection de l'environnement relevant du régime de l'autorisation

[4] Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy, Directive 2006/118/EC on the protection of groundwater against pollution and deterioration and Directive 2008/105/EC on environmental quality standards in the field of water policy – 19/06/2024

[5] Method 1621 Determination of Adsorbable Organic Fluorine (AOF) in Aqueous Matrices by Combustion Ion Chromatography (CIC) – Janvier 2024

[6] Pr ISO 18127 (2024) : 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

[7] NF EN ISO 9562 - Qualité de l'eau - Dosage des halogènes des composés organiques adsorbables (AOX) – Mars 2005



**RÉPUBLIQUE
FRANÇAISE**

*Liberté
Égalité
Fraternité*

Centre scientifique et technique

3, avenue Claude-Guillemin

BP 36009

45060 – Orléans Cedex 2 – France

Tél. : 02 38 64 34 34



Géosciences pour une Terre durable

brgm

www.brgm.fr