

Evaluation des étalons analytiques de PFAS

FORMES LINÉAIRES ET RAMIFIÉES

Juin 2025

Auteur(s)

Jean-Pierre Blanquet
Ineris
jean-pierre.blanquet@ineris.fr

Ahmad El-Masri
Ineris
ahmad.el-masri@ineris.fr

Hervé Adrien
Ineris
Herve.adrien@ineris.fr

Nina Huynh
Ineris
nina.huynh@ineris.fr

Vérification du document

Jean-Philippe Ghestem
BRGM

Les correspondants

OFB : Nicolas Gaury, nicolas.gaury@ofb.gouv.fr

Aquaref : Caroline Marchand, Ineris

Référence et droits d'usage

Référence du document : Jean-Pierre. Blanquet, Hervé Adrien, Ahmad El-Masri, Nina Huynh – Evaluation des étalons analytiques de PFAS – Rapport AQUAREF 2025

Droits d'usage : Accès libre

SOMMAIRE

1	Contexte et Objectifs	6
1.1	Problématique des composés perfluorés	6
1.2	Surveillance et règlementation	6
1.3	Enjeux analytiques pour la surveillance	7
1.4	Objectifs de l'étude	7
2	Analyse des étalons ramifiés et linéaires de PFAS	10
2.1	Sélection des solutions d'étalons à évaluer	10
2.2	Méthode analytique	11
2.3	Comparaison des solutions	11
2.3.1	PFAS linéaires vs ramifiés	11
2.3.2	Mélange technique vs étalons en mélange	13
2.3.3	Méthode de rapportage	16
3	Conclusion	18
4	Références	19
	Annexe 1 : Liste des 20 PFAS concernés par la directive EDCH et l'arrêté ICPE et des 8 complémentaires pour l'arrêté ICPE (marqué d'une *)	20
	Annexe 2 : Composition des solutions étalons étudiées dans ce rapport (selon le certificat d'analyse)	21
	Annexe 3 : Liste des autres étalons testés pour vérifier les mentions de numéro CAS	27
	Annexe 4 : Isomères ramifiés de PFAS (individuel ou en mélange) disponibles dans le catalogue BCP Instrument / Wellington (nov 2024)	28
	Annexe 5 : Chromatogramme des composés analysés dans les différentes solutions avec temps de rétention observé (min)	30

Evaluation des étalons analytiques de PFAS

Jean-Pierre Blanquet, Hervé Adrien, Ahmad El-Masri, Nina Huynh

Résumé

Les composés per- et polyfluoroalkylés (PFAS) sont des substances utilisées dans de nombreux domaines d'application en raison de leurs propriétés particulières (anti-adhésivité, anti-chaleur, imperméabilité, isolant...) qui en font des composés de choix pour l'industrie. Cette famille de composés regroupe plusieurs milliers de molécules individuelles, constituées de chaînes carbonées dans lesquelles les atomes d'hydrogène sont substitués par des atomes de fluor.

Dans les textes réglementaires, ces composés sont généralement listés uniquement sous leur forme linéaire avec, dans certains cas, quelques références qui peuvent se rapporter aux formes ramifiées. Or, de nombreuses études ont démontré la présence d'isomères ramifiés de ces PFAS dans l'environnement, avec des comportements différents et une dangerosité différente (e.g., mobilité, bioaccumulation, perturbation endocrinienne...).

La disponibilité d'étalons analytiques de PFAS est encore limitée pour de nombreux composés, mais la disponibilité d'étalons pour les formes ramifiées est encore plus limitée y compris pour les PFAS les plus surveillés. Dans ce contexte, ce rapport a pour but de faire l'état des lieux de la façon dont les formes ramifiées sont considérées dans les méthodes normalisées, présenter les différents étalons disponibles commercialement, et de proposer une méthode de rapportage pour ces composés.

Mots clés (thématique et géographique) : PFAS, étalons, isomères

Evaluation of PFAS analytical standards solutions

Jean-Pierre Blanquet, Hervé Adrien, Ahmad El-Masri, Nina Huynh

Abstract

Per- and polyfluoroalkyl compounds (PFAS) are substances used in a wide range of applications due to their diverse properties (anti-adhesion, anti-heat, impermeability, insulation, etc.), which make them compounds of choice in the industry. This family of compounds comprises several thousands of individual molecules, composed of carbon chains in which hydrogen atoms are substituted by fluorine atoms.

In regulatory texts, these compounds are generally listed only in their linear form, with some rare references to the branched forms. However, numerous studies have demonstrated the presence of branched isomers of PFAS in the environment, with different behaviors and different levels of danger (e.g. mobility, bioaccumulation, etc.).

The availability of PFAS analytical standards for analyzing and quantifying these compounds is still limited compared to the number of known individual substances, as is the number of standards for the branched forms of PFAS already known. In this context, the aim of this report is to discuss the references to these different forms of PFAS in standardized methods, to discuss the types of standards commercially available and to propose a reporting method for these compounds.

Key words (thematic and geographical area): PFAS, analytical standards, isomers

1 Contexte et Objectifs

1.1 Problématique des composés perfluorés

Les composés per- et polyfluoroalkylés (PFAS) sont des substances utilisées dans de nombreux domaines d'application en raison de leurs propriétés particulières (anti-adhésivité, anti-chaleur, imperméabilité, isolant...) qui en font des composés de choix pour l'industrie. Cette famille de composés regroupe plusieurs milliers de molécules individuelles, constituées de chaînes carbonées dans lesquelles les atomes d'hydrogènes sont substitués par des atomes de fluor.

Ces composés sont aujourd'hui présents dans tous les compartiments environnementaux. De plus en plus d'études démontrent leurs effets néfastes sur l'environnement et sur l'Homme et de nombreuses mesures sont ainsi prises par les pouvoirs publics pour tenter de limiter leur présence.

1.2 Surveillance et règlementation

D'un point de vue réglementaire, la surveillance est principalement réalisée sur des substances individuelles. Notamment, la directive EDCH 2020/2184¹ et l'arrêté relatif aux rejets d'Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) du 20 juin 2023², imposent la surveillance d'une liste de 20 composés individuels, complétés, pour l'arrêté ICPE, par une liste complémentaire de 8 composés (Annexe 1). En ce qui concerne les eaux usées, les exigences analytiques au niveau français pour la surveillance dans les eaux résiduaires visent principalement le PFOS³. De plus, quatre PFAS complémentaires (PFOA, PFHxA, PFDA, PFHxS) font partie des listes de substances pertinentes à surveiller dans les eaux de surface⁴ et des 20 PFAS mentionnés précédemment dans les eaux souterraines.

Dans les textes réglementaires, ces composés sont listés uniquement sous leur forme linéaire (n° CAS de la forme linéaire mentionné), avec, dans certains cas, des mentions telles que « *its salts and related substances* » qui peuvent se référer aux formes ramifiées, sans plus de précisions toutefois (e.g., la Directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil⁴ mentionne « Acide perfluorooctanesulfonique et ses dérivés »). Or, de nombreuses études ont démontré la présence d'isomères ramifiés de ces PFAS dans l'environnement. Notamment, il a été montré qu'il existe des différences géographiques en termes de proportion de présence entre la forme linéaire et ses congénères ramifiés, avec des études relatant un ratio 30/70 linéaires/ramifiés en Norvège pour le PFOS (Ahrens et al., 2018) contre des ratios de l'ordre de 90/10 linéaires/ramifiés en Chine (Shi et al., 2018). Par ailleurs ces différences de structure conduisent également à des différences en termes de propriétés physico-chimiques (Londhe et al., 2022) avec, en particulier, une adsorption facilitée des formes linéaires dans les sols et sédiments, une bioaccumulation préférentielle des formes linéaires chez les animaux, mais une accumulation préférentielle des formes ramifiées suspectée chez l'Homme (Schulz et al., 2020).

¹ <https://aida.ineris.fr/reglementation/directive-ue-ndeg-20202184-161220-relative-a-qualite-eaux-destinees-a-consommation>

² <https://aida.ineris.fr/reglementation/arrete-200623-relatif-a-lanalyse-substances-per-polyfluoroalkylees-rejets-aqueux>

³ <https://aida.ineris.fr/reglementation/note-technique-240322-abrogeant-circulaire-12-aout-2016-relative-a-recherche>

⁴ <https://aida.ineris.fr/reglementation/directive-ndeg-201339ue-120813-modifiant-directives-200060ce-2008105ce-concerne>

1.3 Enjeux analytiques pour la surveillance

Plusieurs méthodes sont actuellement disponibles pour l'analyse de ces composés dans différents types de matrice. Les plus couramment retrouvées pour les différents types d'eaux sont comparées dans le **Tableau 1**. Elles se distinguent principalement en termes de champs d'application et de nombre de composés couverts par la norme. Les composés y sont listés seulement sous leur forme linéaire (d'après la référence au numéro CAS quand il y figure). Cependant, il est important de mentionner qu'un paragraphe récurrent concernant les formes linéaires et ramifiées de certains PFAS existe dans ces normes, avec des indications plus ou moins précises sur la manière de traiter les différentes formes et de rendre les résultats.

Le référentiel réglementaire de l'ANSES indique de son côté qu'une attention particulière doit être apportée à la présence possible de formes ramifiées et non ramifiées qui peuvent être partiellement séparées lors de l'analyse chromatographique. La norme NF EN 17892 émet des recommandations quant à la prise en compte de ces différentes formes (**Tableau 1**).

En ce qui concerne le domaine de l'air à l'émission, la norme française actuelle⁵ indique :

« Pour la **quantification distincte des PFAS linéaires et ramifiés**, la séparation chromatographique entre les isomères linéaires et les isomères ramifiés doit être suffisante. Pour les isomères ramifiés, la quantification est effectuée d'après la réponse de l'isomère linéaire dans les solutions d'étalonnage. Pour les isomères ramifiés, les rapports entre les transitions MRM ne correspondent pas nécessairement avec ceux des isomères linéaires, car les isomères ramifiés ne sont pas séparés les uns des autres et peuvent avoir des facteurs de réponse différents. » et recommande d'« exprimer la concentration des composés ramifiés indépendamment de celle des composés linéaires dans le rapport d'analyse, et de ne pas sommer les deux. »

A noter que la méthode américaine qui a servi de base à cette norme (OTM-45) recommande quant à elle : « Quantifier les échantillons de terrain et les échantillons de matrice fortifiés en intégrant la réponse totale, en tenant compte des pics identifiés comme isomères linéaires et ramifiés. Quantifier sur la base de l'étalon contenant uniquement l'isomère linéaire. »

Pour ce qui est du domaine alimentaire, le guide de l'analyse de PFAS⁶ propose 3 méthodes de quantification des isomères :

- Quantification des isomères ramifiés par rapport aux isomères ramifiés contenus dans une solution étalon contenant un mélange d'isomères ramifiés et linéaires dans un ratio connu ;
- Quantification des isomères ramifiés par rapport à un étalon linéaire en prenant la moyenne des deux transitions si les fragments sont habituellement utilisés pour la quantification ;
- Quantification des isomères ramifiés par rapport à un étalon linéaire en prenant l'ion parent s'il est utilisé pour la quantification.

Les résultats doivent être rendus comme « total » avec, en complément, la mention des concentrations linéaires d'une part et ramifiés d'autre part.

1.4 Objectifs de l'étude

L'objectif de cette étude est de se procurer des solutions étalons de PFAS disponibles pour différentes formes de PFAS (linéaires, ramifiés, mélanges) par rapport à quelques PFAS réglementés dans le domaine de l'eau et de les caractériser. Les différences entre les étalons individuels (linéaires ou ramifiés), les mélanges d'isomères et les mélanges techniques sont étudiées. Enfin, la manière de quantifier et de rapporter les résultats entre les formes est également discutée.

⁵ XP X43 126, décembre 2024

⁶ <https://eurl-pops.eu/news/guidance-document-pfas/guidance-document-pfas>

Tableau 1 : Comparaison de différentes méthodes de référence pour l'analyse des PFAS dans l'eau

Référence de la norme	Année de parution	Nombre de composés	Domaine d'application	Précision sur les formes ramifiées et linéaires
ISO 25101	2009	2	Eau non-filtrée (EDCH, eau souterraines et eau de surface)	Les PFOS et PFOA linéaires sont les composés ciblés de cette méthode. Certains isomères peuvent être rapportés séparément comme isomères non linéaires. La séparation du PFOS linéaire et de ses isomères ramifiés doit être démontrée.
ISO 21675	2019	30	Eau non-filtrée (EDCH, eau de surface et eaux usées avec MES < 2 g/L)	Les isomères linéaires des PFAS sont les composés ciblés par cette méthode et la séparation de ces derniers de leurs isomères ramifiés respectifs doit être démontrée. Les résultats pour les isomères ramifiés peuvent être rapportés séparément.
DIN 38407-42	2011	10	EDCH, eau souterraine, eau de surface et eau usée traitée	Etant donné que les isomères ramifiés ne peuvent être que partiellement séparés par chromatographie, la méthode décrite ici spécifie une convention pour la quantification de la somme des isomères du PFAS concernés. Ainsi, la surface totale des pics (linéaire + ramifiés) est prise en compte et la concentration résultante est déterminée par rapport à la réponse de l'isomère linéaire. L'erreur résultante de cette manière de procéder est estimée inférieure à l'erreur qui serait commise en ne prenant pas en compte les isomères ramifiés. Le résultat rapporté est la somme de tous les isomères (linéaire et ramifiés).
US EPA 533	2019	25	EDCH	Cette méthode comprend des procédures permettant d'additionner la contribution de plusieurs isomères à la concentration finale rapportée. Si les étalons contenant les isomères ramifiés et linéaires ne peuvent être achetés (c'est-à-dire que seul l'isomère linéaire est disponible), seul l'isomère linéaire peut être identifié et quantifié dans les échantillons. Pour les composés qui disposent d'un mélange technique d'isomères, le signal total (isomères ramifiés et linéaires) est intégré et quantifié par rapport à l'étalon linéaire. Pour les composés dont un étalon mélange d'isomères est disponible, les signaux doivent être intégrés et quantifiés individuellement dans les échantillons.
US EPA 8327	2021	24	Eau de surface, eau souterraine et eau résiduaire	L'étalonnage peut être réalisé en prenant en compte la somme des réponses des formes linéaire et ramifiées ou seulement la forme linéaire. Quelle que soit la manière choisie, les résultats doivent être rapportés de sorte que le destinataire des résultats puisse savoir si le résultat correspond à une forme linéaire ou à la somme des isomères et si la calibration a été réalisée sur la base de l'étalon linéaire ou d'un mélange d'isomères.

Référence de la norme	Année de parution	Nombre de composés	Domaine d'application	Précision sur les formes ramifiées et linéaires
US EPA 537	2020	18	EDCH	Les PFAS pour lesquels il existe un étalon mélange d'isomères linéaire et ramifiés doivent être étalonnés et analysés comme tels. Les PFAS pour lesquels seuls des mélanges techniques sont disponibles sont quantifiés en somme des formes par rapport à l'étalon linéaire, en utilisant le mélange technique pour déterminer les temps de rétention et les transitions des isomères ramifiés. Pour les PFAS dont ni mélange étalon des formes isomériques, ni mélange technique sont disponibles, seuls les résultats du linéaire sont rapportés.
ASTM D7979	2020	21	Eau de surface, eau souterraine et eaux usées	L'ensemble des isomères doit être quantifié. C'est l'une des raisons pour lesquelles une transition secondaire est nécessaire et permet à l'analyste d'effectuer des identifications plus précises en comparant les deux transitions. Si l'échantillon contient des isomères qui ne correspondent pas aux temps de rétention retrouvés dans le mélange d'étalon, ils peuvent ne pas être inclus dans l'intégration mais ils doivent être mentionnés dans l'exposé des faits accompagnant les données.
WAC IV A 0 25	2022	30	EDCH, eau souterraine, eau de surface et eau résiduaire	Les formes ramifiées peuvent être ou ne pas être rendues, en fonction du type d'eau et de la réglementation en place. Dans le cas de cette procédure, les résultats sont rendus sous forme de somme des formes linéaire et ramifiées, quantifiés par rapport à l'étalon linéaire.
NF EN 17892	2024	29	EDCH, applicable à eaux douces ou eaux usées traitées sous réserve de validation des performances	Pour chaque composé cible, les isomères ramifiés présents ainsi que les isomères linéaires correspondants, sont quantifiés ensemble. La quantité totale de PFAS linéaire et de leurs isomères ramifiés est déterminée en utilisant le facteur de réponse des PFAS linéaire dans les solutions d'étalonnage. Lors de la quantification des PFAS individuels, le présent document ne distingue pas les isomères linéaires des isomères ramifiés. Pour l'évaluation, l'aire totale du pic des isomères détectés pour une substance est considérée et évaluée en étalonnant le composé linéaire respectif.
US EPA 1633	2024	40	Matrice aqueuses, solides, biosolides et tissus de biotes	Lorsque des isomères linéaires et ramifiés sont présents dans l'échantillon et que des étalons qualitatifs ou quantitatifs contenant ces isomères sont disponibles dans le commerce, l'analyte PFAS est indiqué comme un résultat unique calculé à partir des réponses combinées des isomères linéaires et ramifiés. Dans les échantillons, la réponse totale ne doit comprendre que les pics des isomères qui ont été identifiés dans l'étalon quantitatif ou qualitatif. Si les étalons (quantitatifs ou qualitatifs) ne sont pas disponibles, seul l'isomère linéaire peut être identifié et quantifié dans les échantillons.

2 Analyse des étalons ramifiés et linéaires de PFAS

2.1 Sélection des solutions d'étalons à évaluer

Les solutions d'étalons étudiées dans cette étude ont été achetés chez BCP Instruments (produits par Wellington). Les références de ces solutions et leur composition telles que décrites par le fournisseur sont présentées dans le **Tableau 2**. Les structures et concentrations individuelles des différents mélanges sont détaillées en Annexe 2. Quelques solutions complémentaires provenant d'autres fournisseurs ont été testées dans cette étude afin, notamment, de vérifier que lorsque le N° CAS de la forme linéaire était mentionnée sur le catalogue ou le certificat de l'étalon, la forme linéaire était effectivement retrouvée (Annexe 3).

Il est intéressant de noter la présence d'un numéro CAS pour l'AC437 qui est un mélange technique du PFOA. Ce numéro est actuellement enregistré sous le nom commun d'« Ammonium perfluorooctanoate » ou « Ammonium pentadecafluorooctanoate » dans le CAS (appellation du PFOA linéaire en sel d'ammonium), avec un code SMILES correspondant à la forme linéaire du PFOA. Ces éléments sont donc cohérents avec ce qui est précisé sur le certificat d'analyse (CoA) (Annexe 2) : « *CAS for linear ammonium perfluorooctanoate* » mais ne correspondent donc pas à la composition théorique affichée de la solution qui est vendue comme un mélange technique contenant environ 10 isomères.

Lorsqu'il s'agit d'un isomère ramifié individuel de PFAS (e.g., AC439 et AC440), le numéro CAS associé est bien enregistré au CAS comme une molécule indépendante de son isomère linéaire.

Tableau 2 : Solutions d'étalons de PFAS étudiées dans ce rapport

Référence dans ce rapport	Référence Catalogue	Numéro CAS figurant sur le CoA	Description
AC434	P45DMHxS	-	Mélange de 2 isomères ramifiés PFOA et 2 isomères ramifiés PFOS
AC435	P55DMHxS	-	Mélange de 1 isomère ramifié du PFOA et 1 isomère ramifié du PFOS
AC436	br-PFHxSK	-	Mélange de 5 isomères ramifiés du PFHxS et du PFHxS linéaire
AC437	T-PFOA	3825-26-1	Mélange technique PFOA (~10 isomères dont le linéaire)
AC438	T-PFOS	-	Mélange technique PFOS (~11 isomères dont le linéaire)
AC439	ipPFNA	15899-31-7	Isomère ramifié du PFNA individuel
AC440	ipPFNS	1383788-15-5	Isomère ramifié du PFNS individuel
Etalonnage	ISO 21675 NSS	-	Mélange de 20 PFAS linéaires (dont le PFOA, PFOS, PFHxS, PFNA et PFNS) utilisé pour l'étalonnage

D'autres étalons PFAS ramifiés existent chez ce fournisseur et sont regroupés dans l'annexe 4. Dans le cadre de ce rapport, seuls les composés faisant partie des listes réglementaires dans l'eau et disponibles en isomères ramifiés ont été sélectionnés et les mélanges étalons ont été préférés aux solutions individuelles de composés ramifiés.

2.2 Méthode analytique

Dans ce rapport, les solutions de PFAS sont analysées selon une méthode développée et validée précédemment dans le cadre du précédent programme Aquaref (Blanquet et al., 2023). Elle est résumée dans le **Tableau 3**.

Une gamme d'étalonnage entre 10 et 500 ng/L a été préparée et les milieux d'injection sont composés d'un mélange eau / méthanol (20/80, v/v) contenus dans des vials en polypropylène.

Tableau 3 : Paramètres d'analyse employés

Colonne	ZORBAX Eclipse plus C18 (3.0 x 100mm ; 1,8µm) avec Delay column InfinityLab	
Température colonne	35°C	
Débit	0,5 mL/min	
Volume d'injection	50 µL	
Phase mobile	A = Eau Milli-Q + 2 mM acétate d'ammonium B = Méthanol + 2 mM acétate d'ammonium	
Gradient	Temps (min)	%B
	0,00	5
	0,50	5
	2,01	60
	13,00	95
	13,01	100
	16,00	100
	16,03	5
	21,00	5
Transition de quantification		Transition de qualification
PFOA	412,9 > 369,0	412,9 > 169,0
PFOS	498,9 > 80,2	498,9 > 99,1
PFHxS	398,9 > 80,1	398,9 > 99,1
PFNA	462,9 > 218,9	462,9 > 418,9
PFNS	548,9 > 99,1	548,9 > 80,1

2.3 Comparaison des solutions

2.3.1 PFAS linéaires vs ramifiés

Les nombreuses références aux formes ramifiées de PFAS dans la littérature précisent que la séparation sur une colonne chromatographique classique C18 conduit à une élution précoce des formes ramifiées par rapport à leurs congénères linéaire. Cette étude ne déroge pas à la règle avec des formes ramifiées sortant jusqu'à 0,63 min avant la forme linéaire correspondante (**Tableau 4**).

Pour les mélanges techniques, les formes ramifiées et linéaires correspondantes sont contenues dans la même solution et en utilisant la méthode de séparation développée initialement avec la forme linéaire en molécule cible, il est possible de voir une séparation entre la forme linéaire majoritaire et les formes ramifiées les précédant (**Tableau 4, Annexe 5**).

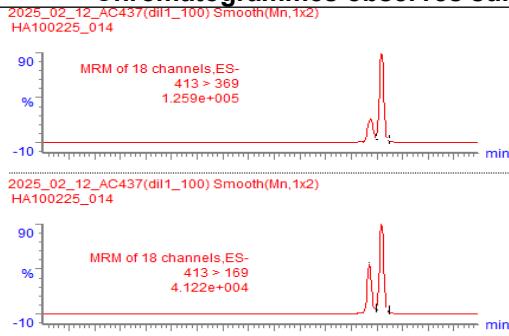
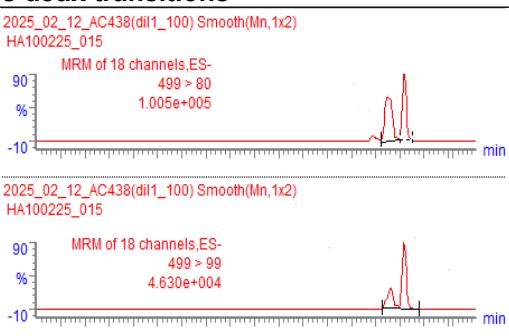
Les CoA fournis avec ces mélanges techniques montrent qu'avec une méthode chromatographique adaptée, une séparation de chaque forme contenue dans ces mélanges peut être atteinte (Annexe 2), ce qui sort du cadre de ce rapport. En effet, ce dernier a pour but de démontrer la capacité de la méthode d'analyse usuelle (i.e., celle qui a été développée pour l'analyse de PFAS dans l'eau) à quantifier de manière la plus juste possible les composés d'intérêt (i.e., forme linéaire et ramifiées) en passant soit par un rendu de résultats sous forme de somme ou de forme linéaire en opposition aux formes ramifiées.

Tableau 4 : Comparaison des composés analysés dans les différentes solutions avec Tr = temps de rétention observé en minutes (pourcentage de la surface de l'aire du pic par rapport au signal total), les chromatogrammes correspondants sont disponibles en Annexe 5

	Etalonnage	AC434	AC435	AC436	AC437	AC438	AC439	AC440
Composition théorique	Mélange d'isomères linéaires	Mélange de 2 isomères ramifiés du PFOA et 2 isomères ramifiés du PFOS	Mélange de 1 isomère ramifié du PFOA et 1 isomère ramifié du PFOS	Mélange de 5 isomères du PFHxS et du PFHxS linéaire	Mélange technique du PFOA (~10 isomères dont le linéaire)	Mélange technique du PFOS (~10 isomères dont le linéaire)	Isomère ramifié du PFNA individuel	Isomère ramifié du PFNS individuel
PFOA	1 pic Tr = 6,60	1 pic Tr = 6,18	4 pics Tr = 6,18(6%)- 6,36(13%)- 6,43(75%)- 6,62(6%)		2 pics Tr = 6,35(25%)- 6,53(75%)			
PFOS	1 pic Tr = 7,58	2 pics Tr = 7,02(67%)- 7,13(33%)	2 pics Tr = 6,90(91%)- 7,28(9%)			3 pics Tr = 7,19(15%)- 7,31(23%)- 7,53(62%)		
PFHxS	1 pic Tr = 5,73			2 pics Tr = 5,55(30%)- 5,67(70%)				
PFNA	1 pic Tr = 7,60						1 pic Tr = 7,31	
PFNS	1 pic Tr = 8,58							1 pic Tr = 8,28

Une comparaison des surfaces relatives entre formes ramifiées et linéaire pour les mélanges techniques a été réalisée afin de vérifier les informations contenues dans les CoA (**Tableau 5**).

Tableau 5 : Comparaison des aires relatives des différentes formes dans les mélanges techniques

	AC 437 (T-PFOA)			AC 438 (T-PFOS)		
	Observé* (Q)	Observé* (q)	Théorique (CoA)	Observé* (Q)	Observé* (q)	Théorique (CoA)
Linéaire	75 %	64 %	79 %	44 %	69 %	68 %
Ramifiés	25 %	36 %	21 %	56 %	31 %	32 %
Chromatogrammes observés sur les deux transitions						
						

*Observé = pourcentage de l'aire totale attribuée à la forme linéaire ou aux formes ramifiées sur (Q) la transition de quantification retenue, (q) la transition de qualification

Les résultats montrent qu'en prenant en considération la transition de quantification pour le PFOA, les résultats confirment la composition relative annoncée dans le CoA, avec une erreur relative de 12 % pour la moyenne des deux formes. En revanche, en utilisant la transition de qualification, cette erreur moyenne passe à 45 %. En ce qui concerne le PFOS, l'effet inverse est observé puisque la transition de quantification donne une erreur relative de 55 % contre 2 % pour la transition de qualification.

Cette première partie confirme donc que les formes ramifiées précèdent leurs congénères linéaires avec une méthode chromatographique classique (i.e., sur une colonne en phase inverse de type C18). Il est en revanche essentiel d'élargir les fenêtres de temps de rétention (de l'ordre de - 1 min par rapport au temps de rétention du congénère linéaire) lors de l'acquisition des données afin de s'assurer que les formes ramifiées sont bien prises en compte. Afin de déterminer cet élargissement de la plage de temps de rétention, comme mentionné dans différentes normes (**Tableau 1**), il est recommandé de se procurer un mélange technique et de l'analyser dans les conditions analytiques en place. En revanche, il est à noter qu'en fonction de la transition utilisée pour l'analyse, la répartition entre formes ramifiées et linéaire annoncée dans le CoA (déterminée par RMN) n'est pas toujours retrouvée correctement. Cette différence de réponse entre les transitions pour les formes ramifiées et linéaire, notamment pour le PFOS, ont déjà été reportée par ailleurs (Langlois and Oehme, 2006).

2.3.2 Mélange technique vs étalons en mélange

Pour les PFOA et PFOS, des mélanges techniques et des mélanges d'étalons sont disponibles commercialement. La différence entre ces deux mélanges réside dans la pureté du produit et la précision quant aux concentrations données.

Les CoA précisent que les mélanges techniques sont obtenus directement auprès d'un industriel et caractérisés par le revendeur d'étalon. Il est notamment précisé sur les CoA des mélanges techniques que la concentration de la solution est mesurée par gravimétrie pour le « Total PFOA » (ou PFOS respectivement) et la composition détaillée est donnée en pourcentage par rapport à une concentration totale, et mesurée par RMN. La pureté du produit stipule ~4 % d'impuretés pour le mélange technique de PFOA et ~20 % d'impuretés pour le mélange technique PFOS. Ainsi, le CoA ainsi que toutes les normes citées précédemment (**Tableau 1**), recommandent l'utilisation des mélanges techniques uniquement à des fins qualitatives afin de déterminer les plages de temps de rétention des différents isomères.

En ce qui concerne les étalons en mélange, ils peuvent être :

- Un mélange de composés ramifiés spécifiques isolés à partir d'un mélange technique par le revendeur d'étalon (e.g., AC434 et AC435). Dans ce cas, les concentrations pour chaque composé individuel (en $\mu\text{g/mL} \pm 15\%$) sont déterminées par RMN puis vérifiées par LC-MS/MS avec un étalonnage interne par rapport au congénère linéaire correspondant, marqué au ^{13}C . Peu d'informations sont données quant à la pureté du produit et le revendeur recommande d'utiliser ces solutions dans un but de semi-quantification.
- Un mélange du composé linéaire et d'isomères ramifiés, le tout synthétisé et caractérisé directement par le vendeur (e.g., AC436). Dans ce cas, une concentration totale est donnée en $\mu\text{g/mL}$ (i.e., linéaire + ramifiés) et les concentrations individuelles sont exprimées en pourcentage par rapport à ce total avec mesure par RMN. La pureté du mélange et garantie $>98\%$.
- Un mélange de composés linéaires (e.g., Etalonnage), synthétisé et caractérisé directement par le vendeur. Dans ce cas, les concentrations individuelles sont données en $\text{ng/mL} \pm 5\%$ et la pureté de chaque composé individuel est garantie $>98\%$.

Afin de caractériser la différence entre ces mélanges, des dilutions des solutions commerciales dans un mélange MeOH/Eau (80/20, v/v) ont été préparées. Les concentrations théoriques des différentes formes, recalculées à partir des CoA, sont répertoriées dans le **Tableau 6**. Les concentrations mesurées, calculées à partir d'une gamme d'étalonnage effectuée avec les formes linéaires, en utilisant la méthode habituelle (i.e., avec correction par étalonnage interne et utilisation de l'ion de quantification) sont également reportées.

L'analyse des solutions AC439 et AC440 confirme que les facteurs de réponses entre la forme linéaire et une forme ramifiée sont différents et un étalon linéaire ne permet ainsi pas de quantifier de manière précise une forme ramifiée correspondante. En effet, dans ces deux cas où la solution testée est une forme ramifiée seule, la quantification par rapport à la forme linéaire induit une erreur de près de 50 % pour le PFNA et presque 70 % pour le PFNS, les deux isomères concernés ici étant ramifié sur le carbone le plus éloigné du groupe fonctionnel.

Les analyses des mélanges AC434 et AC435 montrent quant à elles que ce facteur de réponse est également différent entre différents isomères ramifiés :

- Pour l'AC434, les isomères du PFOA concernés sont des chaînes linéaires de 6 carbones, ramifiés une fois sur les carbones 2 et 4 ou 3 et 4 et une erreur de quantification de 85 % est observée. Les isomères du PFOS sont également des chaînes linéaires de 6 carbones, ramifiés une fois sur les carbones 3 et 5 ou 4 et 5 et pour lesquels une erreur de 48% est observée.
- Pour l'AC435 il s'agit d'une chaîne linéaire de 4 carbones ramifié 3 fois sur le dernier carbone et pour lequel une erreur de 97 % est observée avec une quantification à partir de la forme totalement linéaire. En ce qui concerne le PFOS, l'isomère est une chaîne linéaire de 6 carbones, ramifié 2 fois sur le carbone 5 et pour lequel une erreur de +22 % est observée.

Ces analyses n'ont pour le moment pas mis en évidence de tendance particulière en termes d'erreur de quantification en fonction du nombre ou du positionnement de la ramifications. En revanche, il semble qu'un étalon ramifié seul ne permettra pas non plus d'obtenir une meilleure quantification d'un groupement d'isomères ramifiés, par rapport à un étalon linéaire puisque le facteur de réponse est différent entre les formes. Ceci peut notamment s'expliquer par le fait que les transitions sélectionnées sur la base des formes linéaires ne sont pas adaptées pour les différentes ramifications. Cette hypothèse est vérifiée rien qu'en comparant les réponses différentes des formes ramifiées sur les deux transitions (quantification et qualification) utilisée pour l'analyse des formes linéaire (**Tableau 5**).

En revanche, les analyses des solutions AC437, AC438 et AC436 confirment que l'étalon linéaire permet de quantifier de manière assez juste la proportion de la forme linéaire dans un mélange, et qu'en intégrant la totalité du signal (linéaire + ramifié), la quantification est meilleure que la quantification d'un ramifié seul, ce qui s'explique notamment par une présence majoritaire de la forme linéaire dans ces mélanges qui permettent donc de réduire le biais lié à la quantification des formes ramifiées.

Tableau 6 : Quantification des composés dans les différentes solutions par rapport à un étalonnage avec l'isomère linéaire, sur la base de la totalité du signal détecté sur la transition de quantification validée pour la forme linéaire (vert : entre 70-130 %, orange : entre 40-70 % ou entre 130-160 %, rouge : en dessous de 40 % ou au-dessus de 160 %)

	AC434			AC435			AC437			AC438		
	Mélange de 2 isomères ramifiés du PFOA et 2 isomères ramifiés du PFOS			Mélange de 1 isomère ramifié du PFOA et 1 isomère ramifié du PFOS			Mélange technique du PFOA (.10 isomères dont le linéaire)			Mélange technique du PFOS (.10 isomères dont le linéaire)		
	Théorique ng/mL	Mesurée ng/mL	Récupération %	Théorique ng/mL	Mesurée ng/mL	Récupération %	Théorique ng/mL	Mesurée ng/mL	Récupération %	Théorique ng/mL	Mesurée ng/mL	Récupération %
PFOA	453,3	65,7	15 %	487,5	14,3	3 %	500	485,9	97 %			
							Dont 19% de ramifiés	121,5	128 %			
PFOS	375,0	554,8	148 %	250,0	305,9	122 %				500	543,4	109 %
										Dont 32 % de ramifiés	206,5	129 %

	AC436			AC439			AC440		
	Mélange de 5 isomères du PFHxS et du PFHxS linéaire			Isomère du PFNA individuel			Isomère du PFNS individuel		
	Théorique ng/mL	Mesurée ng/mL	Récupération %	Théorique ng/mL	Mesurée ng/mL	Récupération %	Théorique ng/mL	Mesurée ng/mL	Récupération %
PFHxS	500,0	228,2	46 %						
	Dont 59 % de ramifiés	159,1	23 %						
PFNA				250,0	134,8	54 %			
PFNS							250,0	86,6	35 %

2.3.3 Méthode de rapportage

En fonction des domaines et des matrices, le paragraphe 1.3 montre que les pratiques diffèrent selon les méthodes quant à la méthode de calcul et de rendu de résultat sur ces formes ramifiées de PFAS.

Toutes s'accordent cependant sur certains points :

- 1) Le nombre de solutions étalons ramifiés de PFAS disponible commercialement est très faible par rapport à ce qui est connu et détecté dans l'environnement ;
- 2) Les isomères ramifiés peuvent avoir des facteurs de réponse différents entre eux et différents par rapport à l'isomère linéaire ;
- 3) A défaut d'avoir les étalons ramifiés, les formes ramifiées peuvent être quantifiées par rapport à l'étalon linéaire correspondant en assumant un biais lié à la différence de sensibilité analytique entre les formes ramifiées et les formes linéaires.

En revanche, c'est sur ce dernier point que les avis et recommandations divergent. Là où certaines méthodes préconisent d'intégrer la totalité du signal (linéaire + ramifié), d'autres recommandent de distinguer le signal correspondant à la forme linéaire du signal correspondant aux isomères ramifiés.

Le **Tableau 6** montre assez clairement que quantifier de manière classique (i.e., avec la transition de quantification de l'isomère linéaire) un mélange ne contenant que des isomères ramifiés conduit à des résultats très différents de ce qui est attendu. Cette manière de quantifier semble ainsi peu fiable. En revanche, pour un mélange technique où la forme linéaire est très majoritaire, intégrer le signal complet et le quantifier par rapport à l'étalon linéaire permet de rendre des résultats convenables ce qui montre que la fiabilité du résultat global dépendra ainsi du pourcentage relatif de la forme linéaire dans l'échantillon. Les premières observations dans les échantillons environnementaux (eau, sol) montrent pour le moment que la forme linéaire est effectivement majoritaire, mais ces observations réalisées sur un nombre encore très restreint d'échantillon nécessitent d'être confirmées au fil du temps.

Afin d'aller plus loin, la méthode proposée dans le domaine alimentaire a été testée, à savoir : Quantifier des isomères ramifiés par rapport à un étalon linéaire en prenant la moyenne des deux transitions (**Tableau 7**). Cette méthode a été testée lors d'une étude comparative en 2023 pour l'analyse du PFOS dans le foie de porc et a montré de meilleurs résultats que la quantification par rapport à l'une des 2 transitions de l'isomère linéaire⁷.

Dans notre étude, les résultats montrent, dans la grande majorité des cas, que la transition de quantification initialement sélectionnée semble donner de meilleurs résultats que la transition de qualification et qu'effectuer la moyenne des réponses des deux ne permet pas d'améliorer le résultat. L'analyse du mélange AC434 est le seul cas où la prise en compte de la transition de qualification permet d'améliorer la quantification.

⁷ https://eurl-pops.eu/user/pages/05.news/eurl-comparative-study-br-pfos-2023/Comparative%20Study_br-PFOS_2023.pdf?g=97b04736

Tableau 7 : Quantification des isomères (linéaire+ramifiés) dans les mélanges en utilisant différentes transitions (¹quantification, ²qualification, ³moyenne des deux précédentes) par rapport à un étalonnage avec le linéaire (vert : entre 70-130 %, orange : entre 40-70 % ou entre 130-160 %, rouge : en dessous de 40 % ou au-dessus de 160 %)

	AC434			AC435			AC437			AC438		
	Mélange de 2 isomères ramifiés du PFOA et 2 isomères ramifiés du PFOS			Mélange de 1 isomère ramifié du PFOA et 1 isomère ramifié du PFOS			Mélange technique du PFOA (~10 isomères dont le linéaire)			Mélange technique du PFOS (~10 isomères dont le linéaire)		
	Théorique ng/mL	Mesurée ng/mL	Récupération %	Théorique ng/mL	Mesurée ng/mL	Récupération %	Théorique ng/mL	Mesurée ng/mL	Récupération %	Théorique ng/mL	Mesurée ng/mL	Récupération %
PFOA (413>369) ¹	453,25	65,7	14 %	487,5	14,3	3 %	500	485,9	97 %			
PFOA (413>169) ²	453,25	215	47 %	487,5	8,8	2 %	500	547,8	110 %			
PFOA³	453,25	140,35	31 %	487,5	11,55	2 %	500	516,85	103 %			
PFOS (499>80) ¹	375	554,8	148 %	250	305,9	122 %				500	543,4	109 %
PFOS (499>99) ²	375	18,3	5 %	250	33	13 %				500	367,2	73 %
PFOS³	375	286,55	76 %	250	169,45	68 %				500	455,3	91 %

	AC436			AC439			AC440		
	Mélange de 5 isomères du PFHxS et du linéaire			Isomère du PFNA individuel			Isomère du PFNS individuel		
	Théorique ng/mL	Mesurée ng/mL	Récupération %	Théorique ng/mL	Mesurée ng/mL	Récupération %	Théorique ng/mL	Mesurée ng/mL	Récupération %
PFHxS (399>80) ¹	500	228,2	46 %						
PFHxS (399>99) ²	500	209	42 %						
PFHxS³	500	218,6	44 %						
PFNA (463>219) ¹				250	134,8	54 %			
PFNA (463>419) ²				250	87,7	35 %			
PFNA³				250	111,25	45 %			
PFNS (549>99) ¹							250	86,6	35 %
PFNS (549>80) ²							250	98,5	39 %
PFNS³							250	92,55	37 %

3 Conclusion

Cette étude confirme que le manque d'étalons pour les formes ramifiées de PFAS connus, et, de manière plus globale pour les PFAS, reste un frein pour l'analyse de ces composés. Différentes solutions commerciales se développent chez les différents fournisseurs avec :

- Des mélanges techniques, recommandés à des fins qualitatives pour identifier les fenêtres de temps de rétention à prendre en compte pour couvrir les formes ramifiées
- Des mélanges d'étalons de formes différentes (linéaires, linéaire + ramifiés, ramifiés), pouvant servir comme étalon pour quantifier un ensemble de formes en somme
- Des étalons ramifiés individuels, pouvant servir comme étalon pour quantifier la forme ramifiée correspondante.

A ce stade, il n'existe pas de pratique harmonisée entre les différentes méthodes existantes et les différentes matrices, avec une description précise de la manière de quantifier les formes linéaires et les formes ramifiées des PFAS ou de la manière dont les résultats doivent être rendus. Dans le domaine de l'eau et à ce stade, c'est l'approche de la norme NF EN 17892 qui est privilégiée. Elle recommande de rapporter les quantités d'isomères ramifiés et non ramifiés d'une substance sous forme de somme. Pour cela, l'aire totale du signal est considérée et évaluée en étalonnant le composé non ramifié respectif. Elle précise entre autres que « *Pour les isomères, les rapports entre les transitions MRM mutuelles ne doivent pas nécessairement correspondre avec ceux des étalons de référence, car les isomères ramifiés ne sont pas séparés les uns des autres et peuvent avoir des facteurs de réponse différents. Des exemples de transitions pour lesquelles la plupart des isomères ont un facteur de réponse égal acceptable sont 499 > 80 pour le PFOS et 413 > 369 pour le PFOA. Pour cette raison, il convient d'utiliser ces transitions à des fins de quantification.* »

En ce qui concerne la codification des molécules, les CAS mentionnés commercialement sont généralement ceux des formes linéaires et l'analyse de la solution correspondante confirme la nature du composé (i.e., linéaire). Lorsque les composés ramifiés existent en solutions individuelles, le CAS reporté est différent et correspond bien à une forme ramifiée enregistrée dans le CAS. En ce qui concerne les mélanges, il n'est généralement pas fait mention de numéro CAS, à juste titre, ou le CAS de l'isomère linéaire est mentionné à titre indicatif mais la dénomination commerciale fait bien mention de la présence de composés ramifiés dans le mélange. Enfin, concernant la codification SANDRE, en attente de plus de données et d'étalons disponibles, il a été décidé pour le moment de conserver uniquement le code SANDRE de la forme linéaire afin d'éviter une rupture dans les codes et les difficultés associées qui en découlent. Ce code SANDRE, en accord avec les recommandations de l'approche de la norme NF EN 17892, est ainsi utilisé pour bancariser les formes totales (i.e., linéaire et ramifiés). Il reste cependant difficile de savoir ce qui a été bancarisé jusqu'à présent, et à partir de quel moment les formes ramifiées ont été incluses dans le rapportage, et se pose donc la question de la comparabilité des données.

A la lumière des résultats de cette étude, il apparaît que la quantification des formes ramifiées par une forme linéaire ne permet pas d'avoir une quantification fiable (généralement sous-estimée dans cette étude) et que la quantification d'une forme ramifiée par une autre forme ramifiée ne semble pas non plus appropriée. Cependant, en l'absence d'étalons analytiques de formes ramifiées disponibles, il est désormais établi qu'il reste préférable d'avoir une estimation de la concentration des formes ramifiées, via l'étalon linéaire, plutôt que d'omettre complètement cette partie ramifiée. Le biais résultant sera d'autant plus fort lorsque la proportion de la forme linéaire sera faible par rapport aux formes ramifiées. Face à ce constat, il paraît important de pouvoir fournir des informations :

- Sur la part relative des formes ramifiées par rapport au linéaire dans les échantillons. Ceci permettrait ainsi de pouvoir évaluer le biais résultant.
- Sur la nature des étalons et transitions utilisés pour la quantification.

Ces informations permettraient ainsi d'évaluer progressivement les erreurs commises, la part de formes ramifiées effectivement retrouvée dans les échantillons environnementaux par rapport à la forme linéaire et ainsi d'éventuellement revoir les conditions de surveillance et de bancarisation des données en fonction de ces données et du développement de futures solutions étalons.

4 Références

- Ahrens, L., Vogel, L., Wiberg, K., 2018. Analysis of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and phenolic compounds in Swedish rivers over four different seasons (Report).
- Beaumont, J., El Masri, A., Lestremau, F., 2018. Fiche méthode Aquaref : MA-74 - Composés Perfluorés PFCs.
- Blanquet, J.-P., Huynh, N., Masri, A.E., Assoumani, A., 2023. Évaluation de méthodes d'analyse dans les eaux résiduaires : composés perfluorés.
- Langlois, I., Oehme, M., 2006. Structural identification of isomers present in technical perfluorooctane sulfonate by tandem mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 20, 844–850. <https://doi.org/10.1002/rcm.2383>
- Londhe, K., Lee, C.-S., McDonough, C.A., Venkatesan, A.K., 2022. The Need for Testing Isomer Profiles of Perfluoroalkyl Substances to Evaluate Treatment Processes. *Environ. Sci. Technol.* 56, 15207–15219. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c05518>
- Schulz, K., Silva, M.R., Klaper, R., 2020. Distribution and effects of branched versus linear isomers of PFOA, PFOS, and PFHxS: A review of recent literature. *Sci. Total Environ.* 733, 139186. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139186>
- Shi, Y., Vestergren, R., Nost, T.H., Zhou, Z., Cai, Y., 2018. Probing the Differential Tissue Distribution and Bioaccumulation Behavior of Per- and Polyfluoroalkyl Substances of Varying Chain-Lengths, Isomeric Structures and Functional Groups in Crucian Carp. *Environ. Sci. Technol.* 52, 4592–4600. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06128>
- Togola, A., 2023. Note d'information sur les enjeux analytiques concernant le paramètre « Total PFAS ».

Annexe 1 : Liste des 20 PFAS concernés par la directive EDCH et l'arrêté ICPE et des 8 complémentaires pour l'arrêté ICPE (marqué d'une *)

Nom	Abréviation	Formule brute	Code Sandre	N° CAS
Acide perfluorobutanoïque	PFBA	C ₄ HF ₇ O ₂	5980	375-22-4
Acide perfluoropentanoïque	PFPeA	C ₅ HF ₉ O ₂	5979	2706-90-3
Acide perfluorohexanoïque	PFHxA	C ₆ HF ₁₁ O ₂	5978	307-24-4
Acide perfluoroheptanoïque	PFHpA	C ₇ HF ₁₃ O ₂	5977	375-85-9
Acide perfluorooctanoïque	PFOA	C ₈ HF ₁₅ O ₂	5347	335-67-1
Acide perfluorononanoïque	PFNA	C ₉ HF ₁₇ O ₂	6508	375-95-1
Acide perfluorodécanoïque	PFDA	C ₁₀ HF ₁₉ O ₂	6509	335-76-2
Acide perfluoroundécanoïque	PFUnDA	C ₁₁ HF ₂₁ O ₂	6510	2058-94-8
Acide perfluorododécanoïque	PFDoDA	C ₁₂ HF ₂₃ O ₂	6507	307-55-1
Acide perfluorotridécanoïque	PFTrDA	C ₁₃ H ₂₅ O ₂	6549	72629-94-8
Acide perfluorobutane sulfonique	PFBS	C ₄ HF ₉ O ₃ S	6025	375-73-5
Acide perfluoropentane sulfonique	PFPeS	C ₅ HF ₁₁ O ₃ S	8738	2706-91-4
Acide perfluorohexane sulfonique	PFHxS	C ₆ HF ₁₃ O ₃ S	6830	355-46-4
Acide perfluoroheptane sulfonique	PFHpS	C ₇ HF ₁₅ O ₃ S	6542	375-92-8
Acide perfluorooctane sulfonique	PFOS	C ₈ HF ₁₇ O ₃ S	6561	1763-23-1
Acide perfluorononane sulfonique	PFNS	C ₉ HF ₁₉ O ₃ S	8739	68259-12-1
Acide perfluorodecane sulfonique	PFDS	C ₁₀ HF ₂₁ O ₃ S	6550	335-77-3
Acide perfluoroundécane sulfonique	PFUnDS	C ₁₁ HF ₂₃ O ₃ S	8740	749786-16-1
Acide perfluorododécane sulfonique	PFDoDS	C ₁₂ HF ₂₅ O ₃ S	8741	79780-39-5
Acide perfluorotridécane sulfonique	PFTrDS	C ₁₃ HF ₂₇ O ₃ S	8742	791563-89-8
Acide perfluorotetradécanoïque*	PFTeDA	C ₁₄ HF ₂₇ O ₂	6547	376-06-7
Acide perfluorohexadecanoïque*	PFHxDA	C ₁₆ HF ₃₁ O ₂	8984	67905-19-5
Acide perfluorooctadecanoïque*	PFODA	C ₁₈ HF ₃₅ O ₂	8985	16517-11-6
Ammonium perfluoro (2-methyl-3-oxahexanoate)*	HFPO-DA	C ₆ HF ₁₁ O ₃	8982	13252-13-6
4,8-Dioxa-3H-perfluoromonanoic acid*	ADONA	C ₇ H ₂ F ₁₂ O ₄	8983	919005-14-4
Perfluoro([5-methoxy-1,3-dioxolan-4-yl]oxy) acetic acid*	C6O4	C ₆ H ₄ F ₉ NO ₆	8981	1190931-27-1
2-perfluorohexyl ethanol (6 : 2)*	6:2 FTOH	C ₈ H ₅ F ₁₃ O	7997	647-42-7
2-perfluoroctyl ethanol (8 : 2)*	8:2 FTOH	C ₁₀ H ₅ F ₁₇ O	8000	678-39-7

Annexe 2 : Composition des solutions étalons étudiées dans ce rapport (selon le certificat d'analyse)

AC434



**WELLINGTON
LABORATORIES**

**CERTIFICATE OF ANALYSIS
DOCUMENTATION**

P45DMHxS

Solution/Mixture of

Sodium perfluoro-4,5-dimethylhexanesulfonate,
Sodium perfluoro-3,5-dimethylhexanesulfonate,
Perfluoro-4,5-dimethylhexanoic acid, and
Perfluoro-3,5-dimethylhexanoic acid

PRODUCT CODE:

P45DMHxS

LOT NUMBER:

P45DMHxS0308

SOLVENT(S):

Methanol/Water (<1%)

DATE PREPARED: (mm/dd/yyyy)

03/10/2008

LAST TESTED: (mm/dd/yyyy)

09/01/2021

EXPIRY DATE: (mm/dd/yyyy)

09/01/2026

RECOMMENDED STORAGE:

Store ampoule in a cool, dark place



Standards for Testing - MS & Chromatography Supplies

Tel +33 (0)4 72 49 72 65

contact@bcp-instruments.com

www.bcp-instruments.com

DESCRIPTION:

P45DMHxS is a solution/mixture of sodium perfluoro-4,5-dimethylhexanesulfonate and perfluoro-4,5-dimethylhexanoic acid, as well as sodium perfluoro-3,5-dimethylhexanesulfonate and perfluoro-3,5-dimethylhexanoic acid. The full name, acronym, structure, and concentration for each of the components are given in Table A.

Table A: P45DMHxS; Components and Concentrations ($\mu\text{g/mL}$, $\pm 15\%$ in methanol/water (<1%))

Compound	Acronym	Structure	Concentration ($\mu\text{g/mL}$)	
Compound	Acronym	Structure	as the salt	as the acid
Perfluoro-3,5-dimethylhexanoic acid	P35DMHxA		0.593	
Perfluoro-4,5-dimethylhexanoic acid	P45DMHxA		1.22	
Sodium perfluoro-3,5-dimethylhexanesulfonate	P35DMHxS		0.500	0.479
Sodium perfluoro-4,5-dimethylhexanesulfonate	P45DMHxS		1.00	0.958

P55DMHxS

Solution/Mixture of
Sodium perfluoro-5,5-dimethylhexanesulfonate
and Perfluoro-5,5-dimethylhexanoic acid

PRODUCT CODE: P55DMHxS
LOT NUMBER: P55DMHxS0308
SOLVENT(S): Methanol/Water (<1%)
DATE PREPARED: (mm/dd/yyyy) 03/10/2008
LAST TESTED: (mm/dd/yyyy) 02/02/2022
EXPIRY DATE: (mm/dd/yyyy) 02/02/2027
RECOMMENDED STORAGE: Store ampoule in a cool, dark place



Standards for Testing - MS & Chromatography Supplies

Tel +33 (0)4 72 49 72 65

contact@bcp-instruments.com

www.bcp-instruments.comDESCRIPTION:

P55DMHxS is a solution/mixture of sodium perfluoro-5,5-dimethylhexanesulfonate and perfluoro-5,5-dimethylhexanoic acid. The full name, acronym, structure, and concentration for each of the components are given in Table A.

Table A: P55DMHxS; Components and Concentrations ($\mu\text{g/mL}$, $\pm 15\%$ in methanol/water (<1%))

Compound	Acronym	Structure	Concentration ($\mu\text{g/mL}$)	
Perfluoro-5,5-dimethylhexanoic acid	P55DMHxA		1.95	
Compound	Acronym	Structure	Concentration ($\mu\text{g/mL}$)	
Sodium perfluoro-5,5-dimethylhexanesulfonate	P55DMHxS		1.00	0.958

**br-PFHxSK**

Potassium Perfluorohexanesulfonate
Solution/Mixture of Linear and
Branched Isomers

PRODUCT CODE:

br-PFHxSK

LOT NUMBER:

brPFHxSK0124

CONCENTRATION:

50.0 ± 2.5 µg/mL (total K salt)

45.6 ± 2.3 µg/mL (total PFHxS acid)

45.5 ± 2.3 µg/mL (total PFHxS anion)

SOLVENT(S):

Methanol

DATE PREPARED: (mm/dd/yyyy)

01/17/2024

LAST TESTED: (mm/dd/yyyy)

01/18/2024

EXPIRY DATE: (mm/dd/yyyy)

01/18/2029

RECOMMENDED STORAGE:

Store ampoule in a cool, dark place

DESCRIPTION:

The chemical purity has been determined to be ≥98% perfluorohexanesulfonate linear and branched isomers. The full name, structure, and percent composition for each of the identified isomeric components are given in Table A.

Table A: br-PFHxSK; Isomeric Components and Percent Composition (by $^{19}\text{F-NMR}$)*

Isomer	Compound	Structure	Percent Composition by $^{19}\text{F-NMR}$
1	Potassium perfluoro-1-hexanesulfonate	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{SO}_3^- \text{K}^+$	81.1
2	Potassium perfluoro-1-methyl-1-pentanesulfonate**	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CFSO}_3^- \text{K}^+ \quad \begin{matrix} \text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_3 \end{matrix}$	2.9
3	Potassium perfluoro-2-methyl-1-pentanesulfonate	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CFCF}_2\text{SO}_3^- \text{K}^+ \quad \begin{matrix} \text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_3 \end{matrix}$	1.4
4	Potassium perfluoro-3-methyl-1-pentanesulfonate	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3^- \text{K}^+ \quad \begin{matrix} \text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_3 \end{matrix}$	5.0
5	Potassium perfluoro-4-methyl-1-pentanesulfonate	$\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^- \text{K}^+ \quad \begin{matrix} \text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_3 \end{matrix}$	8.9
6	Potassium perfluoro-3,3-dimethyl-1-butanesulfonate	$\text{CF}_3 \quad \begin{matrix} \text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_3 \text{C}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3^- \text{K}^+ \\ \\ \text{CF}_3 \end{matrix}$	0.2
7	Other Unidentified Isomers		0.5

* Percent of total perfluorohexanesulfonate isomers only.

** Systematic Name: Potassium perfluoro-2-hexanesulfonate.



Standards for Testing - MS & Chromatography Supplies

Tel +33 (0)4 72 49 72 65

contact@bcp-instruments.com

www.bcp-instruments.com

PRODUCT CODE:

T-PFOA

COMPOUND:

Ammonium perfluoroctanoate (Technical Grade)

STRUCTURE:

(see Table A)

LOT NUMBER:

TPFOA0224

CAS #:3825-26-1
(for linear ammonium
perfluoroctanoate)MOLECULAR FORMULA: $C_{15}F_{31}O_2NH_3$ CONCENTRATION:

50.0 ± 2.5 µg/mL (gravimetric)

CHEMICAL PURITY:

Technical material

SOLVENT(S):

Methanol/Water (<1%)

LAST TESTED: (mm/dd/yyyy)

02/21/2024

EXPIRY DATE: (mm/dd/yyyy)

02/21/2029

RECOMMENDED STORAGE:

Store ampoule in a cool, dark place



Standards for Testing - MS & Chromatography Supplies

Tel +33 (0)4 72 49 72 65

contact@bcp-instruments.com

www.bcp-instruments.comDOCUMENTATION/ DATA ATTACHED:

Table A: Isomeric Components and Percent Composition

Figure 1: LC/MS Data (Full Scan and Mass Spectrum)

Figure 2: LC/MS Data (SIR)

Figure 3: LC/MS/MS Data (Selected MRM Transitions)

Figure 4: LC/MS Elution Profile of the Perfluoroctanoic Acid Isomers

Table A: T-PFOA; Isomeric Components and Percent Composition (by ^{19}F -NMR)*

Isomer	Compound	Structure	Percent Composition by ^{19}F -NMR
1	Ammonium perfluoro-n-octanoate		79
2	Ammonium 6-trifluoromethylperfluoroheptanoate		
3	Ammonium 5-trifluoromethylperfluoroheptanoate		
4	Ammonium 4-trifluoromethylperfluoroheptanoate		
5	Ammonium 3-trifluoromethylperfluoroheptanoate		
6	Ammonium 2-trifluoromethylperfluoroheptanoate		
7	Ammonium 5,5-bis(trifluoromethyl)perfluorohexanoate		
8	Ammonium 4,4-bis(trifluoromethyl)perfluorohexanoate		
9	Ammonium 4,5-bis(trifluoromethyl)perfluorohexanoate		
10	Ammonium 3,5-bis(trifluoromethyl)perfluorohexanoate		

* Percent Composition was determined by ^{19}F -NMR. The percentages displayed are of total ammonium perfluoroctanoate isomers only (isomers are labelled in Figure 4).



WELLINGTON LABORATORIES

**CERTIFICATE OF ANALYSIS
DOCUMENTATION**

PRODUCT CODE: T-PFOS LOT NUMBER: TPFOS0521
COMPOUND: Potassium perfluorooctanesulfonate (Technical Grade)

STRUCTURE: CAS #: Not available
(see Table A)

<u>MOLECULAR FORMULA:</u>	C ₈ F ₁₇ SO ₃ K
<u>CONCENTRATION:</u>	50.0 ± 2.5 µg/mL (gravimetric)
	40.0 ± 2.0 µg/mL (PFOSK isomers)
<u>CHEMICAL PURITY:</u>	Technical material
<u>SOLVENT(S):</u>	Methanol
<u>LAST TESTED:</u> (mm/dd/yyyy)	07/12/2021
<u>EXPIRY DATE:</u> (mm/dd/yyyy)	07/12/2026
<u>RECOMMENDED STORAGE:</u>	Store ampoula in a cool, dark place



DOCUMENTATION/ DATA ATTACHED:

Table A: Isomeric Components and Percent Composition
 Figure 1: LC/MS Data (Full Scan)
 Figure 2: LC/MS Data (SIR)
 Figure 3: LC/MS/MS Data (Selected MRM Transitions)

Table A: T-PFOS; Isomeric Components and Percent Composition*

Isomer	Compound	Structure	Percent Composition by $^{19}\text{F-NMR}$
1	Potassium perfluoro-1-octanesulfonate	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{K}^+$	68.3
2	Potassium 1-trifluoromethylperfluoroheptanesulfonate**	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFSO}_3\text{K}^+$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CF}_3$	1.2
3	Potassium 2-trifluoromethylperfluoroheptanesulfonate	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFCF}_2\text{SO}_3\text{K}^+$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CF}_3$	1.6
4	Potassium 3-trifluoromethylperfluoroheptanesulfonate	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{K}^+$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CF}_3$	4.9
5	Potassium 4-trifluoromethylperfluoroheptanesulfonate	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{K}^+$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CF}_3$	4.5
6	Potassium 5-trifluoromethylperfluoroheptanesulfonate	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{K}^+$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CF}_3$	7.0
7	Potassium 6-trifluoromethylperfluoroheptanesulfonate	$\text{CF}_3\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{K}^+$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CF}_3$	10.9
8	Potassium 5,5-bis(trifluoromethyl)perfluorohexanesulfonate	CF_3 $\text{CF}_3\text{CCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{K}^+$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CF}_3$	0.3
9 - 11	Mixture of 3 isomers	CF_3 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{K}^+$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CF}_3$	1.3
		CF_3 $\text{CF}_3\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{K}^+$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CF}_3$	
		CF_3 $\text{CF}_3\text{CFCF}_2\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{K}^+$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CF}_3$	

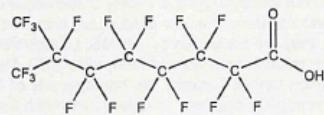
* Percent Composition determined by ¹⁹F-NMR. Percent of total perfluorooctanesulfonate isomers only. Isomers are labelled in Figure 2.

** Systematic name: Potassium perfluorooctane-2-sulfonate.

AC439

PRODUCT CODE: ipPFNA
COMPOUND: Perfluoro-7-methyloctanoic acid

STRUCTURE:



LOT NUMBER: ipPFNA0922

CAS #: 15899-31-7



Standards for Testing - MS & Chromatography Supplies

Tel +33 (0)4 72 49 72 65

contact@bcp-instruments.com

www.bcp-instruments.com

MOLECULAR FORMULA: C₉H₁₇F₁₇O₂

CONCENTRATION: 50.0 ± 2.5 µg/mL

CHEMICAL PURITY: >98%

LAST TESTED: (mm/dd/yyyy) 10/04/2022

EXPIRY DATE: (mm/dd/yyyy) 10/04/2027

RECOMMENDED STORAGE: Store ampoule in a cool, dark place

MOLECULAR WEIGHT: 464.08

SOLVENT(S): Methanol

Water (<1%)

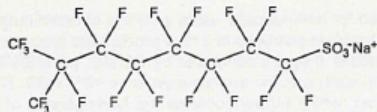
AC440

PRODUCT CODE: ipPFNS
COMPOUND:

Sodium perfluoro-7-methyl-1-octanesulfonate

LOT NUMBER: ipPFNS0223

STRUCTURE:



CAS #: 1383788-15-5



Standards for Testing - MS & Chromatography Supplies

Tel +33 (0)4 72 49 72 65

contact@bcp-instruments.com

www.bcp-instruments.com

MOLECULAR FORMULA: C₉F₁₉SO₃Na

CONCENTRATION: 50.0 ± 2.5 µg/mL (Na salt)

48.1 ± 2.4 µg/mL (ipPFNS acid)

48.0 ± 2.4 µg/mL (ipPFNS anion)

CHEMICAL PURITY: >98%

LAST TESTED: (mm/dd/yyyy) 03/02/2023

EXPIRY DATE: (mm/dd/yyyy) 03/02/2028

RECOMMENDED STORAGE: Store ampoule in a cool, dark place

MOLECULAR WEIGHT: 572.12

SOLVENT(S): Methanol

Annexe 3 : Liste des autres étalons testés pour vérifier les mentions de numéro CAS

Nom commercial (référence)	Fournisseur	Conditionnement du produit	Numéro CAS
PFOS-Technical mixture (F-53B)	TECHLAB - ACCUSTANDARD	100 µg/mL dans méthanol	-
Heptadecafluoroctanesulfonic acid solution (33607)	Sigma	100 µg/mL dans méthanol (1 mL)	1763-23-1
Pentadecafluoroctanoic acid (93973)	Sigma	25 mg	335-67-1
Pentadecafluoroctanoic acid solution (33603)	Sigma	100 µg/mL dans méthanol (1 mL)	335-67-1
Perfluorononanoic acid (91977)-	Sigma	50 mg	375-95-1

Annexe 4 : Isomères ramifiés de PFAS (individuel ou en mélange) disponibles dans le catalogue BCP Instrument / Wellington (nov 2024)

Isomères d'acides sulfoniques perfluorés

NATIVE BRANCHED PERFLUOROALKANESULFONATES

Catalogue Number	Product (methanol solution)	Qty/Conc	
br-PFHxSK	L-PFHxS with branched isomers (Potassium Salt)	1.2 mL	50.0 µg/mL
br-PFOSK	L-PFOSK with branched isomers (Potassium Salt)	1.2 mL	50.0 µg/mL
T-PFOS	Potassium perfluoroctanesulfonate (Technical Grade)	1.2 mL	50.0 µg/mL
NaP3MHpS	Sodium perfluoro-3-methylheptanesulfonate	1.2 mL	50.0 µg/mL
NaP6MHpS	Sodium perfluoro-6-methylheptanesulfonate	1.2 mL	50.0 µg/mL
ipPFNS	Sodium perfluoro-7-methyloctanesulfonate	1.2 mL	50.0 µg/mL

Isomères d'acides carboxyliques perfluorés

NATIVE BRANCHED PERFLUOROALKYLCARBOXYLIC ACIDS

Catalogue Number	Product (methanol solution)	Qty/Conc	
T-PFOA	Ammonium perfluoroctanoate (Technical Grade)	1.2 mL	50.0 µg/mL
P3MHpA	Perfluoro-3-methylheptanoic acid	1.2 mL	50.0 µg/mL
P4MOA	Perfluoro-4-methyloctanoic acid	1.2 mL	50.0 µg/mL
ipPFNA	Perfluoro-7-methyloctanoic acid	1.2 mL	50.0 µg/mL
P355TMHxA	Perfluoro-3,5,5-trimethylhexanoic acid	1.2 mL	50.0 µg/mL
P37DMOA	Perfluoro-3,7-dimethyloctanoic acid	1.2 mL	50.0 µg/mL

Isomères d'acides sulfonamidoacétiques perfluorés

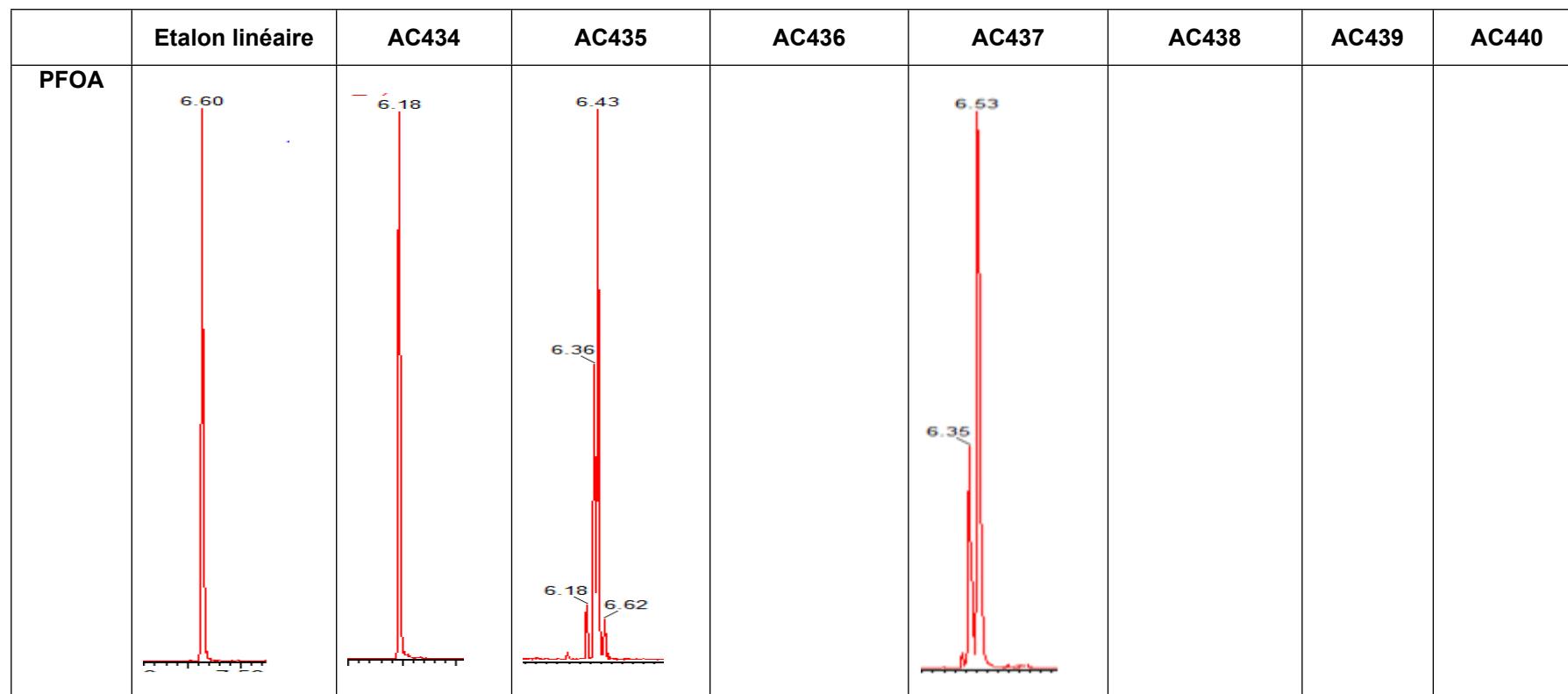
br-NMeFOSAA	N-methylperfluoroctanesulfonamidoacetic acid isomeric mix	1.2 mL	50.0 µg/mL
br-NEtFOSAA	N-ethylperfluoroctanesulfonamidoacetic acid isomeric mix	1.2 mL	50.0 µg/mL

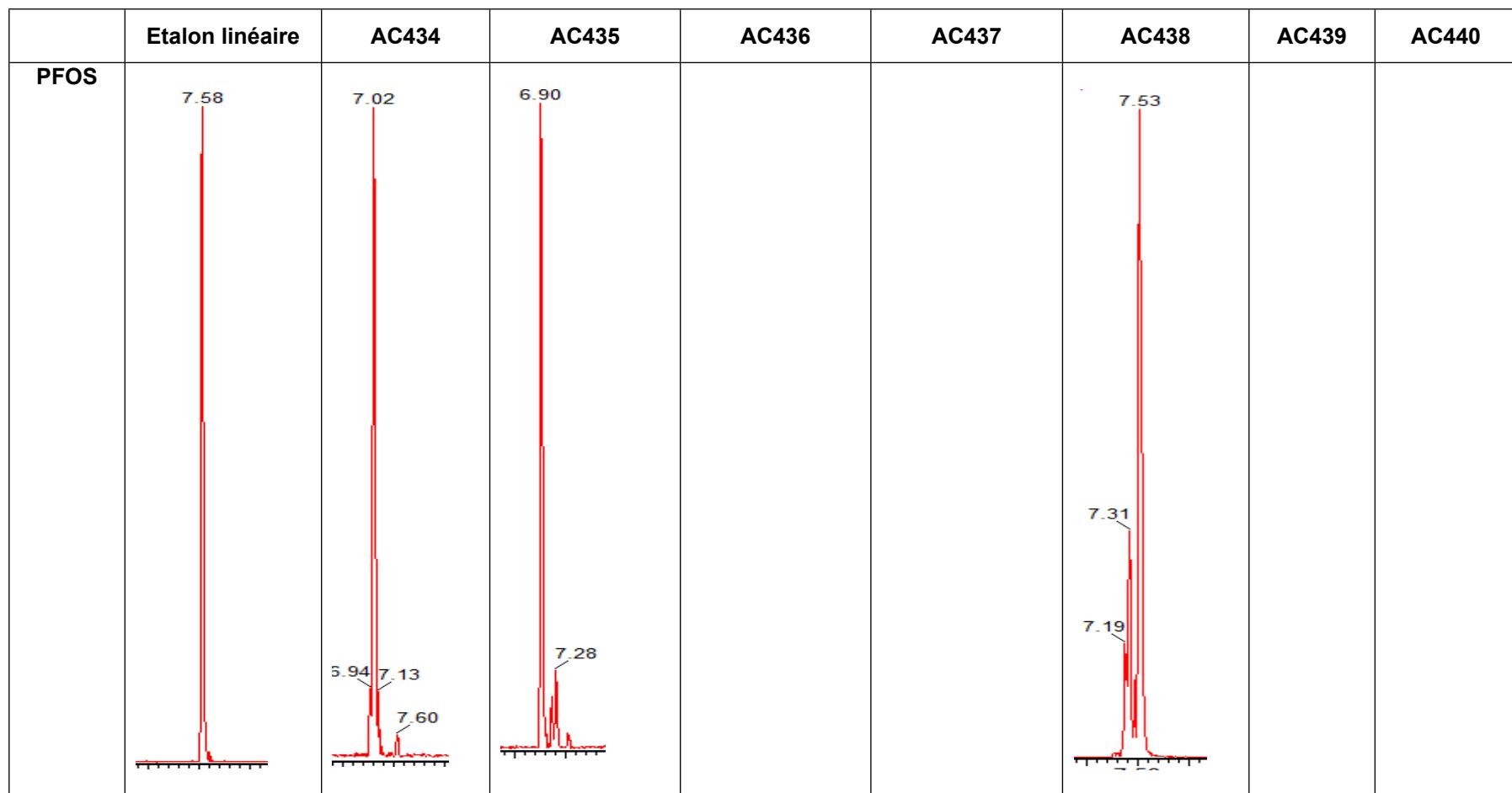
Isomères de PFOA et PFOS

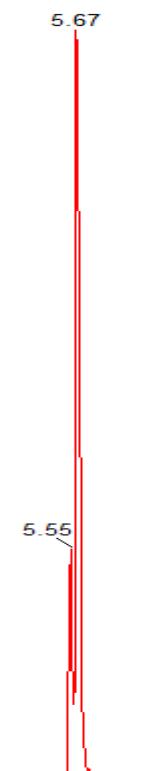
PFOS/PFOA ISOMERS

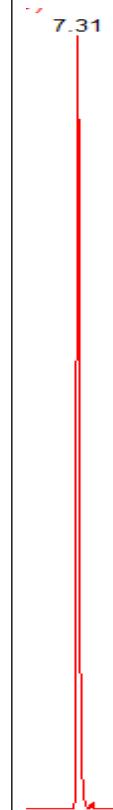
Catalogue Number	Product (methanol solution)	Qty/Anion Conc
P1MHpS	Sodium Perfluoro-1-methylheptanesulfonate	200 µL 1.00 µg/mL
P3MHpS	Sodium Perfluoro-3-methylheptanesulfonate Perfluoro-3-methylheptanoic acid	200 µL 1.00 µg/mL 1.90 µg/mL
P4MHpS	Sodium Perfluoro-4-methylheptanesulfonate Perfluoro-4-methylheptanoic acid	200 µL 1.00 µg/mL 2.20 µg/mL
P5MHpS	Sodium Perfluoro-5-methylheptanesulfonate Perfluoro-5-methylheptanoic acid	200 µL 1.00 µg/mL 1.96 µg/mL
P6MHpS	Sodium Perfluoro-6-methylheptanesulfonate Perfluoro-6-methylheptanoic acid	200 µL 1.00 µg/mL 3.10 µg/mL
P55DMHxS	Sodium Perfluoro-5,5-dimethylhexanesulfonate Perfluoro-5,5-dimethylhexanoic acid	200 µL 1.00 µg/mL 1.95 µg/mL
P45DMHxS	Sodium Perfluoro-4,5-dimethylhexanesulfonate Perfluoro-4,5-dimethylhexanoic acid Sodium Perfluoro-3,5-dimethylhexanesulfonate Perfluoro-3,5-dimethylhexanoic acid	200 µL 1.00 µg/mL 1.22 µg/mL 0.50 µg/mL 0.60 µg/mL

Annexe 5 : Chromatogramme des composés analysés dans les différentes solutions avec temps de rétention observé (min)





	Etalon linéaire	AC434	AC435	AC436	AC437	AC438	AC439	AC440
PFHxS	 <p>5.73</p>			 <p>5.67 5.55</p>				

	Etalon linéaire	AC434	AC435	AC436	AC437	AC438	AC439	AC440
PFNA								

	Etalon linéaire	AC434	AC435	AC436	AC437	AC438	AC439	AC440
PFNS	 8.58							 8.28