

Comparaison interlaboratoires sur l'analyse de 30 PFAS par méthodes ciblées sur diverses eaux

Note de synthèse

Juin 2025

En partenariat avec

Auteur(s)

Bénédicte Lepot
Ineris
Benedicte.lepot@ineris.fr

Nina Huynh
Ineris
Nina.HUYNH@ineris.fr

Vérification du document

Anne Togola
BRGM

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 : Bénédicte Lepot, Nina Huynh – Comparaison interlaboratoires sur l'analyse de 30 PFAS par méthodes ciblées sur diverses eaux – Rapport AQUAREF 2024 – 33 p.

Droits d'usage : Accès libre

SOMMAIRE

| | | |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 | Contexte..... | 6 |
| 2 | Programme technique de la CIL..... | 7 |
| 2.1 | Substances..... | 7 |
| 2.2 | Matériaux d'essai et niveaux de dopage..... | 8 |
| 2.3 | Enquête sur les pratiques..... | 9 |
| 2.4 | Approche statistique..... | 9 |
| 2.5 | Participants..... | 10 |
| 3 | Résultats – Discussion | 10 |
| 3.1 | Répartition et reconnaissance des participants..... | 10 |
| 3.2 | Performance des méthodes des laboratoires..... | 12 |
| 3.2.1 | Limites de quantification et biais liés à la contamination analytique | 12 |
| 3.2.2 | Dispersion obtenue lors de la CIL | 14 |
| 3.2.2.1 | Cohérence des valeurs de dopage ciblées (formulation) et les valeurs assignées (moyennes robustes* issues de l'ensemble des participants)..... | 14 |
| 3.2.2.2 | Résultats en termes de reproductibilité..... | 16 |
| 3.2.3 | Performance des laboratoires : score..... | 18 |
| 3.3 | Méthodes et techniques mises en œuvre | 20 |
| 3.3.1 | Référentiels et techniques analytiques | 20 |
| 3.3.2 | Solution étalon..... | 20 |
| 3.3.3 | Etalons internes..... | 21 |
| 3.3.4 | Techniques d'extraction | 23 |
| 3.3.5 | Difficultés analytiques sur l'analyse des PFAS | 23 |
| 3.3.5.1 | Difficultés analytiques durant la CIL | 23 |
| 3.3.5.2 | Difficultés analytiques annoncées par les participants lors de l'enquête et en lien avec les matrices..... | 25 |
| 3.4 | Gestion des problématiques liées aux contaminations et aux pertes..... | 26 |
| 3.4.1 | Contamination | 26 |
| 3.4.2 | Pertes..... | 27 |
| 4 | Conclusions et perspectives | 29 |

Liste des annexes

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Annexe 1 : Méthodes mises en œuvre par les participants durant la CIL PFAS | 31 |
| Annexe 2 : Valeur ciblée par dopage, valeur assignée (moyenne robuste, valeur par formulation) et incertitudes ICR obtenues sur les 3 matériaux d'essai (Solution Etalon, Eau résiduaire, Eau Naturelle) | 32 |

Résumé

Une comparaison interlaboratoires (CIL) analytique sur 30 PFAS a été organisée dans le cadre du programme scientifique et technique d'Aquaref en novembre 2023. Il s'agissait de la première CIL au niveau national sur un nombre aussi conséquent de substances per- et polyfluoroalkylées. Les PFAS visés étaient ceux de l'arrêté ministériel AM-PFAS¹ dans les rejets aqueux des installations classées pour la protection de l'environnement. A cette liste, trois autres PFAS (FOSA, 6 : 2 FTS et 8 : 2 FTS) ont été intégrés sur la base du retour d'expérience issu de la mise en œuvre des Best available techniques REFERENCE documents (BREF) et de la faisabilité analytique dans les laboratoires français.

Cette CIL, qui a rassemblé 16 laboratoires, dont certains accrédités sur certaines substances dans les matrices eaux naturelles et eaux résiduaires, a porté sur 3 matériaux d'essais (eau naturelle, eau résiduaire et solution étalon). Les niveaux de concentration visés étaient relativement élevés (2 et 4 fois la limite de quantification (LQ) réglementaire imposée pour les eaux résiduaires des installations classées pour la protection de l'environnement dans l'arrêté AM-PFAS¹).

Cette note présente les résultats en termes de performance des méthodes et de performance des laboratoires. Elle dresse également un état des lieux des pratiques des laboratoires sur l'analyse des PFAS et recense les difficultés analytiques rencontrées sur les 30 PFAS.

Des recommandations à destination des laboratoires d'analyses sont proposées ainsi que des axes d'amélioration pour les futures comparaisons interlaboratoires organisées sur ces substances.

Mots clés (thématique et géographique) : comparaison interlaboratoire, PFAS, performance, limite de quantification, contamination, perte, étalon

¹ 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

Abstract

An analytical comparison (CIL) of 30 PFAS was organised by Aquaref in November 2023. This was the first CIL at national level on such a large number of per- and polyfluoroalkyl substances. The PFAS targeted were those covered by the AM-PFAS² ministerial decree on aqueous discharges from industrial facilities classified for environmental protection. Three other PFAS (FOSA, 6:2 FTS and 8:2 FTS) were added to this list based on feedback from the implementation of the Best Available Techniques Reference Documents (BREF) and analytical feasibility in French laboratories.

This CIL, which brought together 16 laboratories, some of which are accredited for certain substances in natural water and wastewater matrices. It focused on three test materials (natural water, wastewater and standard solution). The target concentration levels were relatively high (2 and 4 times the regulatory limit of quantification (LOQ) imposed for wastewater from industrial facilities classified for environmental protection in the AM-PFAS decree).

This note presents the results in terms of method performance and laboratory performance. It also provides an overview of laboratory practices for PFAS analysis and lists the analytical difficulties encountered with the 30 PFAS.

Recommendations for analytical laboratories are proposed, as well as areas for improvement for future interlaboratory comparisons organised on these substances.

Key words (thematic and geographical area): interlaboratory comparison, PFAS, performance, limit of quantification, contamination, loss, standard

² 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

1 Contexte

La surveillance des masses d'eau, en général, et dans le contexte de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) en particulier, repose sur la qualité et la comparabilité spatio-temporelle des données. Ces deux critères reposent sur la maîtrise d'un certain nombre de paramètres entre le point d'échantillonnage et l'analyse finale, et portent aussi sur une réelle connaissance par les laboratoires prestataires de leurs performances analytiques.

Les comparaisons interlaboratoires constituent l'un des outils indispensables de cette fiabilité. Plusieurs organisateurs français sont opérateurs de ces comparaisons : BIPEA, AGLAE et Ineris. Leurs missions sont différentes. Les organisateurs BIPEA et AGLAE proposent aux laboratoires des comparaisons interlaboratoires d'aptitude récurrentes notamment en vue de l'obtention de l'agrément du Ministère en charge de l'Environnement, tandis que l'Ineris organise des comparaisons interlaboratoires ponctuelles sur les nouvelles substances d'intérêt émergent.

Ces CILs sont réalisées dans le cadre du programme de travail du laboratoire national de référence sur les milieux aquatiques (Aquaref) pour améliorer les connaissances sur la métrologie de ces substances. Au cours de ce type d'essais, l'Ineris intègre également des matériaux de type « contrôles qualité » (blanc et/ou point de contrôle) afin d'obtenir une meilleure compréhension des résultats obtenus sur les matériaux d'essai.

L'évolution réglementaire sur la surveillance des composés perfluorés dans les eaux de consommation (Directive (UE) 2020/2184), les eaux souterraines (Arrêté Surveillance³ du 26 avril 2022) et la publication récente de l'arrêté ministériel¹ (AM-PFAS) relatif à l'analyse de cette famille dans les rejets aqueux des installations classées, a conduit Aquaref⁴, à organiser en 2023 une comparaison interlaboratoires (CIL) sur trente substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS). Les PFAS visés étaient ceux de l'arrêté ministériel AM-PFAS¹ dans les rejets aqueux des installations classées pour la protection de l'environnement. A cette liste, trois autres PFAS (FOSA, 6 : 2 FTS et 8 : 2 FTS) ont été intégrés sur la base du retour d'expérience issu de la mise en œuvre des BREF et de la faisabilité analytique dans les laboratoires français.

Cette CIL analytique a été organisée sous couvert de l'accréditation Organismes de Comparaisons InterLaboratoires (OCIL) de l'Ineris⁵. Elle a été élaborée en s'appuyant sur les exigences définies dans l'AM-PFAS en termes de substances et de niveaux de concentration. Une enquête a également été diffusée aux laboratoires participants afin de connaître leurs pratiques et d'identifier leurs difficultés sur l'analyse des PFAS.

Les objectifs de cette CIL étaient multiples :

- Réaliser une cartographie des compétences analytiques actuelles concernant l'analyse de ces substances dans l'eau ;
- Évaluer la comparabilité des résultats analytiques obtenus par les laboratoires ;
- Connaître les pratiques analytiques mises en œuvre par les laboratoires ;
- Améliorer la surveillance de ces composés dans les eaux superficielles et les rejets aqueux des installations classées.

Cette note présente les résultats en termes de performance des méthodes (limite de quantification, dispersion des résultats, etc...), en termes de performance des laboratoires (score). Elle dresse également un état des lieux des pratiques des laboratoires sur l'analyse des PFAS et recense les difficultés analytiques rencontrées sur ces 30 PFAS.

3 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

4 Aquaref accessible sous <https://www.aquaref.fr/>

5 Ineris, OCIL, portée d'accréditation n°1-2291

2 Programme technique de la CIL

2.1 Substances

Les substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) étudiées lors de la comparaison interlaboratoire (CIL) sont regroupées dans le Tableau 1. Ces substances ont été classées en 3 catégories (liste obligatoire, liste optionnelle et autre). Les 2 premières catégories sont reprises de l'AM-PFAS du 20 juin 2023.

Tableau 1 : Liste des substances présentées à la CIL PFAS

| Substances | Abréviation | N° CAS | Code Sandre | AM-PFAS du 20 juin 2023 |
|-----------------------------------------------------|------------------|--------------|-------------|-------------------------|
| Perfluorobutanoic acid | PFBA | 375-22-4 | 5980 | Liste obligatoire |
| Perfluorooctanesulfonic acid | PFOS | 1763-23-1 | 6561 | |
| Perfluoroundecanoic acid | PFUnDA ; PFUnA | 2058-94-8 | 6510 | |
| Perfluoropentanoic acid | PFPeA | 2706-90-3 | 5979 | |
| Perfluoropentanesulfonic acid | PFPeS | 2706-91-4 | 8738 | |
| Perfluorohexanoic acid | PFHxA | 307-24-4 | 5978 | |
| Perfluorododecanoic acid | PFDODA | 307-55-1 | 6507 | |
| Perfluorooctanoic acid | PFOA | 335-67-1 | 5347 | |
| Perfluorodecanoic acid | PFDA | 335-76-2 | 6509 | |
| Perfluorodecanesulfonic acid | PFDS | 335-77-3 | 6550 | |
| Perfluorohexanesulfonic acid | PFHxS | 355-46-4 | 6830 | |
| Perfluorobutanesulfonic acid | PFBS | 375-73-5 | 6025 | |
| Perfluoroheptanoic acid | PFHpA | 375-85-9 | 5977 | |
| Perfluoroheptanesulfonic acid | PFHpS | 375-92-8 | 6542 | |
| Perfluorononanoic acid | PFNA | 375-95-1 | 6508 | |
| Perfluorononanesulfonic acid | PFNS | 68259-12-1 | 8739 | |
| Perfluorotridecanoic acid | PFTriDA ; PFTriA | 72629-94-8 | 6549 | |
| Perfluoroundecane sulfonic acid | PFUnDS | 749786-16-1 | 8740 | |
| Perfluorotridecane sulfonic acid | PFTriDS | 791563-89-8 | 8742 | |
| Perfluorododecane sulfonic acid | PFDODA | 79780-39-5 | 8741 | |
| Hexafluoropropylene oxide dimer acid (Gen X) | HFPO-DA (Gen X) | 13252-13-6 | 8982 | Liste optionnelle |
| Perfluorooctadécanoic acid | PFODA | 16517-11-6 | 8985 | |
| Perfluorotetradécanoic acid | PFTeA ; PFTeDA | 376-06-7 | 6547 | |
| 2-perfluorohexyl ethanol (6:2) | 6:2 FTOH ; FHET | 647-42-7 | 7997 | |
| 2-perfluorooctyl ethanol (8:2) | 8:2 FTOH ; FOET | 678-39-7 | 8000 | |
| Perfluorohexadécanoic acid | PFHxDA | 67905-19-5 | 8984 | |
| 4,8-Dioxa-3H-perfluorononanoic acid (ADONA) | DONA ; ADONA | 2250081-67-3 | 8983 | Autres |
| Perfluorooctanesulfonamide | FOSA | 754-91-6 | 6548 | |
| 6:2 Fluorotelomer sulfonic acid | 6:2 FTS | 27619-94-9 | 7893 | |
| 8:2 Fluorotelomer sulfonic acid | 8:2 FTS | 27619-96-1 | 7946 | |

Toutes les substances de l'AM Perfluorés du 20 juin 2023 ont été intégrées à la CIL sauf la substance perfluoro (5-methoxy-1,3-dioxolan-4-yl)oxy) acetic acid (C6O4) du fait de la difficulté de se procurer la solution étalon correspondante (un seul producteur et démarche administrative lourde pour justifier les raisons de l'utilisation de cet étalon).

Trois autres substances ont été ajoutées sur la base d'une recherche bibliographique, du retour d'expérience issu de la mise en œuvre des BREF⁶ et de la faisabilité analytique dans les laboratoires français. Il s'agit des substances : FOSA, 6:2 FTS et 8:2 FTS.

L'ensemble de ces substances devait être recherché par les laboratoires dans deux matériaux d'essai « Eau naturelle », « Eau résiduaire » et dans deux matériaux d'assurance qualité « Blanc » et « Solution étalon ».

2.2 Matériaux d'essai et niveaux de dopage

Lors de cette CIL, plusieurs matériaux d'essai ont été distribués aux participants. Des matériaux d'essai préparés par l'organisateur à partir de matrices réelles ou synthétiques et des matériaux d'assurance qualité. Le Tableau 2 présente les matériaux d'essais fournis aux participants. Les niveaux de dopage visés et l'objectif de chaque matériau sont précisés.

Du fait de l'intégration toute récente de ces substances dans la surveillance, de l'absence de retours d'expériences sur ces 30 PFAS, le choix a été fait de proposer pour cette CIL des matériaux d'essais à des niveaux de concentration relativement élevés par rapport à la LQ requise dans l'arrêté. Les niveaux de dopage proposés ont pris en compte les LQ réglementaires tout récemment fournies sur la matrice eau résiduaire (soit 100 ng/L).

Tableau 2 : Matériaux d'essais, matrice utilisée, niveau de dopage visé et objectif de l'essai

| Matériau d'essai | Matrice | Niveau de dopage | Quantité - conditionnement | Objectif de l'essai |
|------------------------|-------------------------------------------------------|------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Blanc | Evian | / | 1 bouteille en verre de 1000 ml | Vérifier la maîtrise des interférences (contamination des réactifs, verrerie de laboratoire, système de mesure et défauts instrumentaux) et évaluer la limite de quantification |
| Solution étalon | Méthanol | 400 ng/L | 1 vial en plastique (PE) de 1 ml | Vérifier la capacité des participants sur une partie du processus analytique (absence de l'étape d'extraction/traitement) |
| Eau naturelle | Eau de rivière | 200 ng/L | 2 flacons en plastique (PE) de 500 ml | Vérifier la capacité des laboratoires à analyser cette famille de substances dans la matrice eau naturelle. Le niveau de dopage visé est bien au-dessus des limites de quantification des laboratoires sur les eaux naturelles. |
| Eau résiduaire | Eau résiduaire de sortie de station d'épuration mixte | 400 ng/L | 2 flacons en plastique (PE) de 500 ml | Vérifier la capacité analytique des laboratoires sur la matrice eau résiduaire et une plage de concentration plus élevée (4 fois la LQ réglementaire eau résiduaire). |

⁶ BREF : Best available techniques REference documents

2.3 Enquête sur les pratiques

Une enquête a été envoyée à tous les participants de la CIL au moment de l'envoi des matériaux d'essais. Cette enquête s'est intéressée aux pratiques des laboratoires concernant les matrices « eau naturelle » et « eau résiduaire ».

Les points abordés au sein de cette enquête portaient sur :

- La reconnaissance des participants (c'est-à-dire l'accréditation) et la performance analytique selon la substance et les matrices ;
- Les étalons analytiques utilisés ;
- La présence ou non de contrôle des étalons et si oui, les méthodes appliquées ;
- Les éventuels problèmes de contamination et les précautions prises face à ces contaminations ;
- Les éventuelles pertes de substances lors de l'analyse et les précautions prises face à ces pertes
- Les difficultés analytiques rencontrées selon les matrices et la méthodologie mises en œuvre pour s'en affranchir ;
- Le protocole analytique mis en œuvre pour l'analyse des matériaux d'essais de la CIL (filtration, extraction, dérivation, purification, technique d'analyse ...).

2.4 Approche statistique

Dans le cadre de cette comparaison, les valeurs assignées ont été définies conformément à la norme NF ISO 13528⁷ de la façon suivante (Tableau 3).

Tableau 3 : Choix des valeurs assignées – Matériaux d'essai « Solution étalon » « Eau naturelle » « Eau résiduaire »

| Matériau d'essai | Valeurs assignées |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Solution étalon | <ul style="list-style-type: none"> • La valeur assignée a été prise égale à la valeur de formulation. • L'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude σ_{pt}, choisi pour ce matériau d'essai est égal à l'écart-type robuste s^* déterminé à partir des résultats des participants en appliquant l'Algorithme A de la norme NF ISO 13528 hormis pour la substance PFHpS. • Pour la substance PFHpS, l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude σ'_{pt} est égal à l'écart-type robuste s^* déterminé à partir des résultats des participants en appliquant l'Algorithme A de la norme NF ISO 13528, auquel a été l'écart-type inter échantillon S_s. |
| Eau naturelle | <ul style="list-style-type: none"> • La valeur assignée pour l'ensemble des 28 substances (traitement statistique non réalisable pour 6:2 FTOH et 8:2 FTOH, faute de résultats) a été prise égale à la moyenne robuste des résultats fournis par les participants de la comparaison interlaboratoires. • L'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude σ'_{pt}, choisi pour ce matériau d'essai est égal à l'écart-type robuste s^* déterminé à partir des résultats des participants en appliquant l'Algorithme A de la norme NF ISO 13528, auquel a été intégré l'incertitude type associée à la valeur assignée pour l'ensemble des perfluorés sauf les 2 substances suivantes : PFUnDS et PFTriDS. • Pour les substances (PFUnDS et PFTriDS), l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude σ'_{pt} est égal à l'écart-type robuste s^* déterminé à partir des résultats des participants en appliquant l'Algorithme A de la norme NF ISO 13528, auquel ont été intégrés l'incertitude type associée à la valeur assignée (u_{x^*}) et l'écart-type inter échantillon S_s. |
| Eau résiduaire | <ul style="list-style-type: none"> • La valeur assignée a été prise égale à la moyenne robuste (x^*) des résultats fournis par les participants de la comparaison interlaboratoires. • L'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude σ'_{pt}, choisi pour ce matériau d'essai est égal à l'écart-type robuste s^* déterminé à partir des résultats des participants en appliquant l'Algorithme A de la norme NF ISO 13528, auquel a été rajouté l'incertitude type associée à la valeur assignée (u_{x^*}). |

⁷ NF ISO 13528 : Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaison interlaboratoires

2.5 Participants

Cette comparaison interlaboratoires était ouverte à tout laboratoire, organisme français ou européen réalisant des mesures dans le domaine de l'eau et/ou contribuant à la surveillance des milieux et des émissions aqueuses des installations ICPE.

17 laboratoires se sont inscrits (dont 1 étranger). 16 participants ont restitué des résultats incluant les performances de méthodes en termes de LQ et d'incertitude et ont répondu à l'enquête sur les pratiques.

3 Résultats – Discussion

3.1 Répartition et reconnaissance des participants

Les laboratoires participant à la CIL sont pour 44% des laboratoires privés et 57% des laboratoires publics ou établissements publics à caractère industriel et commercial.

Trois laboratoires sont accrédités sur l'ensemble des 20 PFAS obligatoires dans la matrice Eau Naturelle et 2 sur l'ensemble des PFAS obligatoires dans la matrice Eau Résiduaire. Ce nombre peut paraître faible mais l'exigence réglementaire de réaliser des analyses de PFAS sous accréditation est récente pour les eaux résiduaires (AM PFAS du 20 juin 2023).

Pour les eaux de surface, l'arrêté du 26 avril 2022 établissant le programme de surveillance prévoyait déjà la recherche de 2 PFAS dans les masses d'eaux. Il s'agissait du PFOA et du PFOS. De même, la réglementation sur les eaux de consommation porte sur l'analyse de ces 20 PFAS, expliquant en partie le nombre plus important de participants accrédités sur cette liste et sur la matrice Eau Naturelle.

Pour les PFAS cités dans la liste optionnelle de l'arrêté du 20 juin 2023 et les autres PFAS de cet essai, le nombre de participants accrédités selon l'ISO/CEI 17025 est beaucoup plus faible. Il est compris entre 0 participant pour les substances 6:2 FTOH, 8:2 FTOH, PFODA et 3 pour la substance FOSA.

Le Tableau 4 présente le nombre de laboratoires accrédités selon le NF EN ISO/IEC 17025 sur les 30 PFAS dans les matrices eau naturelle et eau résiduaire au moment de la CIL (novembre 2023).

Tableau 4 : Nombre de laboratoires participant à la CIL, nombre de laboratoires accrédités sur les eaux naturelles et les eaux résiduaires pour chaque substance – au moment de la CIL (Novembre 2023)

| Substances | Abréviation | Code Sandre | Matériau d'essai | Nombre de laboratoires participant à la CIL | Nbre laboratoires accrédités (novembre 2023) |
|--------------------------------------------|----------------|-------------|------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Liste obligatoire des 20 PFAS AM-PFAS-ICPE | PFBA | 5980 | Eau naturelle | 15 | 5 |
| | | | Eau résiduaire | 14 | 5 |
| | PFOS | 6561 | Eau naturelle | 16 | 6 |
| | | | Eau résiduaire | 15 | 6 |
| | PFUnDA ; PFUnA | 6510 | Eau naturelle | 15 | 5 |
| | | | Eau résiduaire | 14 | 5 |
| | PFPeA | 5979 | Eau naturelle | 16 | 5 |
| | | | Eau résiduaire | 15 | 5 |
| | PFPeS | 8738 | Eau naturelle | 16 | 4 |
| | | | Eau résiduaire | 15 | 6 |
| | PFHxA | 5978 | Eau naturelle | 16 | 6 |
| | | | Eau résiduaire | 15 | 6 |

| Substances | Abréviation | Code Sandre | Matériau d'essai | Nombre de laboratoires participant à la CIL | Nbre laboratoires accrédités (novembre 2023) |
|--------------------------------|------------------|-------------|------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------|
| | PFDoDA | 6507 | Eau naturelle | 15 | 6 |
| | | | Eau résiduaire | 14 | 6 |
| | PFOA | 5347 | Eau naturelle | 16 | 6 |
| | | | Eau résiduaire | 15 | 6 |
| | PFDA | 6509 | Eau naturelle | 15 | 6 |
| | | | Eau résiduaire | 14 | 6 |
| | PFDS | 6550 | Eau naturelle | 15 | 5 |
| | | | Eau résiduaire | 14 | 5 |
| | PFHxS | 6830 | Eau naturelle | 16 | 6 |
| | | | Eau résiduaire | 15 | 6 |
| | PFBS | 6025 | Eau naturelle | 16 | 5 |
| | | | Eau résiduaire | 15 | 5 |
| | PFHpA | 5977 | Eau naturelle | 15 | 6 |
| | | | Eau résiduaire | 14 | 5 |
| | PFHpS | 6542 | Eau naturelle | 16 | 5 |
| | | | Eau résiduaire | 15 | 6 |
| | PFNA | 6508 | Eau naturelle | 16 | 5 |
| | | | Eau résiduaire | 15 | 6 |
| | PFNS | 8739 | Eau naturelle | 15 | 4 |
| | | | Eau résiduaire | 14 | 3 |
| | PFTriDA ; PFTriA | 6549 | Eau naturelle | 15 | 4 |
| | | | Eau résiduaire | 14 | 3 |
| | PFUnDS | 8740 | Eau naturelle | 15 | 3 |
| | | | Eau résiduaire | 14 | 3 |
| | PFTriDS | 8742 | Eau naturelle | 15 | 3 |
| | | | Eau résiduaire | 14 | 3 |
| | PFDoDS | 8741 | Eau naturelle | 15 | 4 |
| | | | Eau résiduaire | 14 | 4 |
| Liste optionnelle AM-PFAS-ICPE | HFPO-DA (Gen X) | 8982 | Eau naturelle | 11 | 2 |
| | | | Eau résiduaire | 13 | 2 |
| | PFODA | 8985 | Eau naturelle | 8 | 0 |
| | | | Eau résiduaire | 9 | 0 |
| | PFTeA; PFTeDA | 6547 | Eau naturelle | 12 | 2 |
| | | | Eau résiduaire | 13 | 0 |
| | 6:2 FTOH ; FHET | 7997 | Eau naturelle | 4 | 0 |
| | | | Eau résiduaire | 4 | 0 |

| Substances | Abréviation | Code Sandre | Matériau d'essai | Nombre de laboratoires participant à la CIL | Nbre laboratoires accrédités (novembre 2023) |
|------------|-----------------|-------------|------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------|
| | 8:2 FTOH ; FOET | 8000 | Eau naturelle | 4 | 0 |
| | | | Eau résiduaire | 4 | 0 |
| | PFHxDA | 8984 | Eau naturelle | 9 | 1 |
| | | | Eau résiduaire | 10 | 1 |
| | DONA ; ADONA | 8983 | Eau naturelle | 12 | 2 |
| | | | Eau résiduaire | 13 | 2 |
| Autres | FOSA | 6548 | Eau naturelle | 6 | 3 |
| | | | Eau résiduaire | 8 | 1 |
| | 6:2 FTS | 7893 | Eau naturelle | 8 | 2 |
| | | | Eau résiduaire | 9 | 1 |
| | 8:2 FTS | 7946 | Eau naturelle | 6 | 2 |
| | | | Eau résiduaire | 7 | 1 |

Les 2 substances (2-perfluorohexyl éthanol (6:2) (6:2 FTOH) et 2-perfluorooctyl éthanol (8:2) (8:2 FTOH)) ont été très peu analysées par les participants (seulement 4 laboratoires) et sur ces 4 laboratoires, les résultats restitués sont en majorité inférieurs à la limite de quantification. Aucun traitement statistique ne peut donc être réalisé pour ces 2 substances.

3.2 Performance des méthodes des laboratoires

3.2.1 Limites de quantification et biais liés à la contamination analytique

Un matériau d'essai « Eau exempte de perfluorés » a été joint à cette CIL.

Ce matériau a permis d'évaluer, pour chaque participant, la maîtrise de l'ensemble des influences suivantes : contamination des réactifs, de la verrerie de laboratoire, du système de mesure et des défauts instrumentaux. Il a permis également de connaître la limite de quantification de chaque participant pour chaque substance PFAS, lorsque le participant n'a rien quantifié dans le matériau d'essai « Eau exempte de perfluorés ».

Les résultats des limites de quantification (LQ) obtenues sur le matériau d'essai « Eau exempte de perfluorés » sont présentés dans le Tableau 5 ainsi que le nombre de participants présentant une contamination dans le processus de mesure (résultats > LQ).

Ces résultats sont discutés ci-après au regard des limites de quantification réglementaires de l'avis relatif aux LQ du 19 octobre 2019⁸ et de l'arrêté ministériel Perfluorés du 20 juin 2023 (Tableau 5).

⁸ Avis du 19/10/19 relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques

Tableau 5 : Matériau d'essai « Eau exempte de perfluorés » : Nombre de laboratoires quantifiant des substances dans le matériau, LQ des laboratoires (LQ min, LQ médiane, LQ max), LQ réglementaires (Avis LQ du 19 octobre 2019 et AM perfluorés du 20 juin 2023)

| Substances | Abréviation | Nbre de laboratoires ayant restitué des mesures | Nombre de Laboratoire(s) dont résultat est quantifié | LQ (min - médiane - max) (ng/L) | LQ réglementaires (ng/L) | |
|----------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| | | | | | Eaux Douces (Avis LQ du 19 octobre 2019), LQ à atteindre à partir du 31/12/2021 | Eaux Résiduaires (AM Perfluorés du 20 juin 2023 - Avis LQ) |
| Perfluorooctanesulfonic acid | PFOS | 16 | 2 | 1-3-100 | 2 | 100 (50 ng/L) |
| Perfluoroundecanoic acid | PFUnDA | 16 | 1 | 1-5-100 | / | 100 |
| Perfluoropentanoic acid | PFPeA | 16 | | 1-7,5-100 | / | 100 |
| Perfluoropentanesulfonic acid | PFPeS | 16 | | 1-4-100 | / | 100 |
| Perfluorohexanoic acid | PFHxA | 16 | | 1-4,5-100 | / | 100 |
| Perfluorododecanoic acid | PFDODA | 16 | 1 | 1-5-100 | / | 100 |
| Perfluorooctanoic acid | PFOA | 16 | 2 | 1-2-100 | 2 | 100 |
| Perfluorodecanoic acid | PFDA | 16 | 1 | 1-2-100 | 2 | 100 |
| Perfluorodecanesulfonic acid | PFDS | 16 | 1 | 1-3,5-100 | 2 | 100 |
| Perfluorohexanesulfonic acid | PFHxS | 16 | | 1-2-100 | 2 | 100 |
| Perfluorobutanesulfonic acid | PFBS | 16 | 1 | 1-3-100 | / | 100 |
| Perfluoroheptanoic acid | PFHpA | 16 | 1 | 1-2-100 | 2 | 100 |
| Perfluoroheptanesulfonic acid | PFHpS | 16 | 1 | 1-4-100 | / | 100 |
| Perfluorononanoic acid | PFNA | 16 | 1 | 1-3-100 | / | 100 |
| Perfluorononanesulfonic acid | PFNS | 16 | 2 | 1-3-100 | / | 100 |
| Perfluorotridecanoic acid | PFTriDA | 16 | 1 | 1-7,5-100 | / | 100 |
| Perfluoroundecane sulfonic acid | PFUnDS | 16 | 2 | 1-3,5-100 | / | 100 |
| Perfluorotridecane sulfonic acid | PFTriDS | 16 | 2 | 1-5-100 | / | 100 |
| Perfluorododecane sulfonic acid | PFDODA | 16 | 2 | 1-3,5-100 | / | 100 |
| Hexafluoropropylene oxide dimer acid (Gen X) | HFPO-DA (Gen X) | 13 | 2 | 1-10-101 | / | 100 |
| Perfluorooctadécanoic acid | PFODA | 10 | 2 | 1-10-100 | / | 100 |
| 6:2 Fluorotelomer sulfonic acid | 6:2 FTS | 9 | 1 | 1-10-20,2 | / | 100 |
| Perfluorobutanoic acid | PFBA | 16 | 2 | 1-15-125 | / | 100 |
| Perfluorotetradecanoic acid | PFTeA; PFTeDA | 14 | 1 | 1-10-100 | / | 100 |
| 8:2 Fluorotelomer sulfonic acid | 8:2 FTS | 8 | 1 | 1-10-50 | / | 100 |
| 2-perfluorohexyl ethanol (6:2) | 6:2 FTOH ; FHET | 5 | | 50-100-50000 ⁱ | / | 100 |
| 2-perfluorooctyl ethanol (8:2) | 8:2 FTOH FOET | 5 | 1 | 50-100-20000 ⁱ | / | 100 |
| Perfluorohexadecanoic acid | PFHxDA | 11 | 2 | 1-10-100 | / | 100 |
| Perfluorooctanesulfonamide | FOSA | 8 | 2 | 1-7,5-50,5 | / | 100 |
| 4,8-Dioxa-3H-perfluorononanoic acid (ADONA) | DONA ; ADONA | 13 | 3 | 1-5-100 | / | 100 |

/ : pas de LQ réglementaire définie dans l'avis LQ du 19 octobre 2019 pour les eaux douces

i : LQ max : valeur erronée, erreur unité suspectée pour un laboratoire pour les substances 6:2 FTOH ; FHET et 8:2 FTOH FOET

Il en ressort que :

- Le nombre de participants ayant analysé le matériau d'essai « Eau exempte de perfluorés » varie selon la substance. Il varie entre 5 et 16 participants. Les substances analysées systématiquement par les 16 participants sont les 20 substances de l'AM¹Perfluorés du 20 juin 2023 (liste obligatoire).
- 5 participants quantifient certains composés perfluorés dans l'eau exempte de perfluorés. Les valeurs quantifiées par ces participants sont généralement égales (ou légèrement supérieures) à la LQ du laboratoire pour la substance considérée.
- Tous les participants respectent la LQ de l'AM Perfluorés du 20 juin 2023 (100 ng/L) sauf 2 participants : 1 participant pour la substance PFBA (avec une LQ laboratoire à 125 ng/L) et 1 participant pour 2 substances (6:2 FTOH ; FHET et 8:2 FTOH FOET) avec respectivement une LQ à 5000 µg/L et à 2000µg/L, laissant supposer une erreur de saisie dans ce dernier cas.
- Les LQ médianes observées sont plus faibles que la LQ imposée par AM Perfluorés du 20 juin 2023 (100 ng/L) et se rapprochent de la LQ Agrément (Avis LQ du 19 oct. 2019) pour la matrice eau douce lorsqu'elle existe. Les laboratoires ont également pris en compte l'évolution de la LQ Agrément en date du 31/12/2021, à savoir un abaissement de la LQ de 10 ng/L à 2 ng/L.

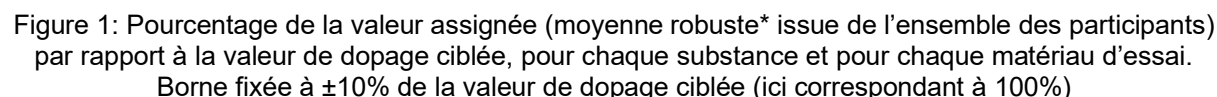
➔ **La plupart des laboratoires atteignent sans difficulté la LQ réglementaire de l'AM Perfluorés du 20 juin 2023 (100 ng/L).**

3.2.2 Dispersion obtenue lors de la CIL

Le détail des moyennes (valeur de dopage (formulation), moyenne robuste) et des intervalles de confiance de reproductibilité (IC_R) obtenu sur les trois matériaux d'essai (hors eau exempte de PFAS) est présenté en annexe 2.

3.2.2.1 Cohérence des valeurs de dopage ciblées (formulation) et les valeurs assignées (moyennes robustes* issues de l'ensemble des participants)

La Figure 1 présente graphiquement le pourcentage de concentration retrouvé par l'ensemble des participants (moyenne robuste * issue de l'ensemble des participants) par rapport à la valeur ciblée par dopage (formulation). Les valeurs de dopages et les moyennes robustes issues de l'ensemble des participants pour chaque substance et chaque matériau d'essai sont indiquées en annexe 2.



- Une bonne cohérence entre la valeur de formulation et la valeur assignée (moyenne robuste) obtenue après application des tests statistiques. La moyenne robuste x^* est en accord avec la valeur de formulation, c'est-à-dire comprise entre 90% et 110% pour la majorité des substances hormis pour les substances perfluorés suivantes dont le pourcentage est compris entre 70% et 90% : PFPeA (81%) ; PFPeS (89%) ; PFHxA (86%) ; PFOA (86%) ; PFHxS (88%) ; PFHpA (88%) ; PFHpS (89%) ; PFNA (89%) ; HFPO-DA (GenX) (80%) ; 8:2 FTS (71%) ; FOSA (82%).
- Cependant, un écart significatif est observé pour la substance PFODA (180%), écart de justesse difficilement explicable pouvant être dû à l'absence d'étalon marqué pour cette substance, à une contamination du matériau d'essai, ce qui montre qu'il est nécessaire de poursuivre les travaux d'harmonisation des pratiques de mesure sur cette substance.

- Une bonne cohérence entre les valeurs ciblées par dosage et les valeurs assignées obtenues après application des tests statistiques. Les moyennes robustes sont comprises entre 80% et 110% pour la majorité des substances hormis pour les substances perfluorées sulfonées à longues chaînes : PFTriDA, PFTriDS et PFDods (respectivement à 70% et 69%), PFUnDS (57%), PFTeDA (76%) et 8:2FTS (64%) et PFODA (135%). Ces substances ayant des masses moléculaires élevées subissent d'éventuelles pertes par adsorption sur les flacons et potentiellement sur les équipements mis en oeuvre durant le processus analytique. La pratique de rincer les flacons au solvant (méthode SPE) ou d'ajouter du solvant dans le flacon avant injection directe permet de limiter ces pertes.

Et pour le matériau d'essai « eau naturelle », les résultats montrent :

- Une bonne cohérence entre les valeurs ciblées par dopage et les valeurs assignées obtenues après application des tests statistiques. Les moyennes robustes x^* sont comprises entre 80% et 105% pour la majorité des substances (au total 18 PFAS) par rapport aux valeurs ciblées par dopage.
- Un écart plus important entre les valeurs ciblées par dopage et les valeurs assignées a été constaté pour les substances suivantes : PFDoDA (66%), 8 :2FTS (69%) et PFUnDA, PFNS, 6:2 FTS (respectivement à 75%, 77% et 79%).
- Un écart notable entre les valeurs ciblées par dopage et la valeur assignée pour les perfluorés sulfonés à longues chaînes de masse moléculaire supérieure à 650 g/mol a, en revanche, été observé pour : PFUnDS, PFDoDS, PFTriDA, PFTriDS, PFTeDA et PFHxDA. Les moyennes robustes retrouvées sont de l'ordre de 55% des valeurs ciblées par dopage alors que pour le matériau d'essai « eau résiduaire », le taux de récupération par rapport à la valeur de dopage oscillait entre 70% et 89%. Le taux de récupération plus faible (55%) pour ces substances dans le matériau d'essai « eau naturelle » est lié aux pertes par adsorption sur les flacons et sur les équipements mais également peut s'expliquer par un niveau de dopage en substances dans l'eau naturelle 2 fois plus faible que dans le matériau d'essai « eau résiduaire ».

Les écarts notables observés par rapport aux valeurs ciblées par dopage peuvent s'expliquer notamment par des difficultés liées à l'adsorption (§ 3.4.2) ou par l'absence d'étalons internes marqués (§ 3.3.3). Lors de cette CIL, les participants n'ayant pas à leur disposition (pas de fournisseur) de solutions étalons marquées spécifiques pour les substances PFDS, PFDoDS, PFHpS, PFNS, PFPeS, PFTriDS, PFTriDA, PFUnDS, PFODA et ADONA (Tableau 6) ; ils ont donc utilisé des étalons internes marqués se rapportant à une autre substance, ou ont appliqué un étalonnage externe ce qui peut induire un biais lors de l'analyse. De plus, les substances de haute masse moléculaire sont sujettes à s'adsorber sur les flacons et le matériel utilisé.

3.2.2.2 Résultats en termes de reproductibilité

La Figure 2 présente, pour chaque substance et pour chaque matériau d'essai, les intervalles de confiance de la reproductibilité obtenus. Un intervalle de confiance de la reproductibilité (IC_R) faible pour une substance donnée signifie une maîtrise du processus analytique sur la substance (écarts faibles des résultats entre les participants). Un IC_R inférieur à 40% est jugé comme satisfaisant pour ces substances, s'il est supérieur à 60%, cela signifie que des efforts sont à engager pour harmoniser les pratiques analytiques.

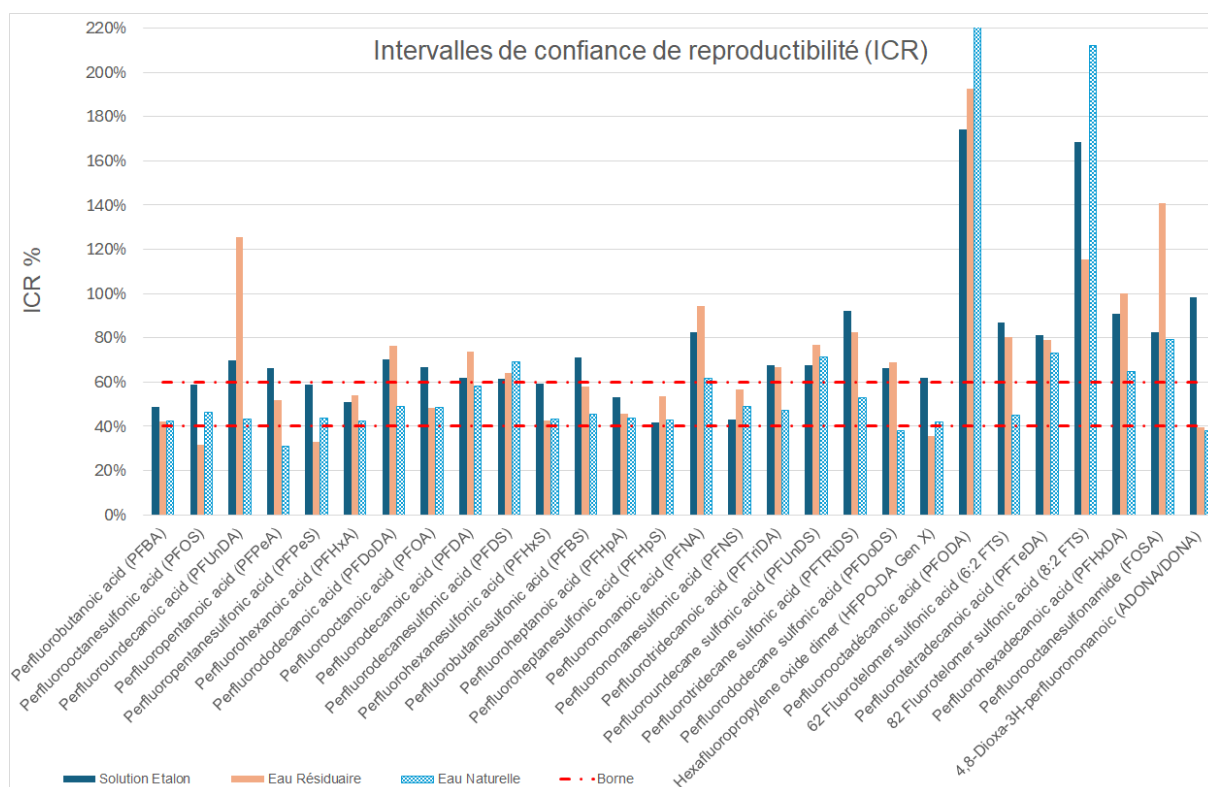


Figure 2 : Intervalle de confiance de reproductibilité (IC_R) pour chaque substance et pour chaque matériau d'essai

Pour la solution étalon :

- Les intervalles de confiance de reproductibilité (IC_R) obtenus sont relativement élevés compte tenu de l'analyse directe de la solution étalon. Ils se situent entre 42% et 174% selon la substance et sont plus élevés que lors des CILs organisées par le passé (compris entre 43% et 93% pour la CIL Alkylphénols et Bisphénol A en 2018). Les raisons sont possiblement dues à la difficulté de traiter une solution étalon par rapport à un échantillon d'eau de routine.
- Un intervalle de confiance de reproductibilité compris entre 40 et 60% a été obtenu pour 7 substances : PFBA, PFNS, PFHpS, PFOS, PFPeS, PFHxS, PFHpA.
- Pour les 22 autres substances, l'intervalle de confiance de reproductibilité est élevé (compris entre 60%-100%) voire très élevé (> 100%) pour le PFODA (174%) et le 8:2 FTS (169%) ; ce qui montre qu'il est nécessaire de poursuivre les travaux d'harmonisation sur ces substances.

Pour le matériau d'essai « eau résiduaire » :

- Un intervalle de confiance de reproductibilité (IC_R) jugé satisfaisant a été obtenu pour 4 substances (< 40%) : PFOS, PFPeS, HFPO-DA (GenX) et ADONA/DONA.
- Un intervalle de confiance de reproductibilité compris entre 40 et 60% a été obtenu pour 9 substances, ce qui reste acceptable étant donné que cela concerne les composés perfluorés tout récemment intégrés dans la surveillance des eaux : PFOA, PFHxS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFBS, PFHpA, PFHpS, PFNS.
- Pour les autres substances, l'intervalle de confiance de reproductibilité (IC_R) est élevé (> 60%). Ces intervalles se situent entre 64% et 193% (PFDS : 64% ; PFTriDA et PFDoDS (67% respectivement) ; PFDA : 74% ; PFUnDS et PFDoDA (77% respectivement) ; PFTeDA : 79% ; 6:2 FTS : 81% ; PFTriDS : 83% ; PFNA : 94% ; PFHxDA : 100% ; 8:2 FTS : 115% ; FOSA : 141% ; PFUnDA : 125% et PFODA : 193%), ce qui montre qu'il est nécessaire de poursuivre les travaux d'harmonisation sur ces substances.




Pour le matériau d'essai « eau naturelle » :

- Un intervalle de confiance de reproductibilité (IC_R) a été jugé satisfaisant pour 3 substances (< 40%) au regard du niveau de concentration visé (200 ng/L). Il s'agit des substances suivantes : ADONA/DONA ; PFPeA ; PFDoDS.
- Pour 17 substances, l'intervalle de confiance de reproductibilité était compris entre 40 et 60%, ce qui reste satisfaisant étant donné que les composés perfluorés concernés ont été tout récemment intégrés dans la surveillance des eaux.
- Pour les 8 autres substances, les intervalles de confiance de reproductibilité sont élevés. Ces intervalles se situent entre 62% et 220% (PFNA : 62% ; PFHxDA : 65% ; PFDS : 69% ; PFUnDS : 71% ; PFTeDA : 73% ; FOSA : 79% ; 8:2 FTS et PFODA avec respectivement 212% et 220%).

Ces résultats montrent qu'il est nécessaire de poursuivre les travaux d'harmonisation sur les substances pour lesquelles les intervalles de confiance de reproductibilité sont élevés (> 60%).

3.2.3 Performance des laboratoires : score

La performance des laboratoires (score) a été évaluée pour chaque substance et chaque matériau d'essai. Ces performances sont présentées par matériau d'essai sur la Figure 3 selon la légende suivante :

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | $ z' \text{ ou } z \leq 2$: performance satisfaisante |
|  | $2 < z' \text{ ou } z < 3$: performance discutable nécessitant une surveillance ou une action préventive |
|  | $ z' \text{ ou } z \geq 3$: performance insatisfaisante nécessitant une action corrective (les résultats d'analyse ne sont pas acceptables) |

Le nombre de laboratoires ayant une performance insatisfaisante est faible et oscille entre 0 et 2 selon le matériau d'essai et la substance. Il s'agit souvent du même laboratoire qui rencontre une performance insatisfaisante pour plusieurs substances sur le même matériau d'essai.

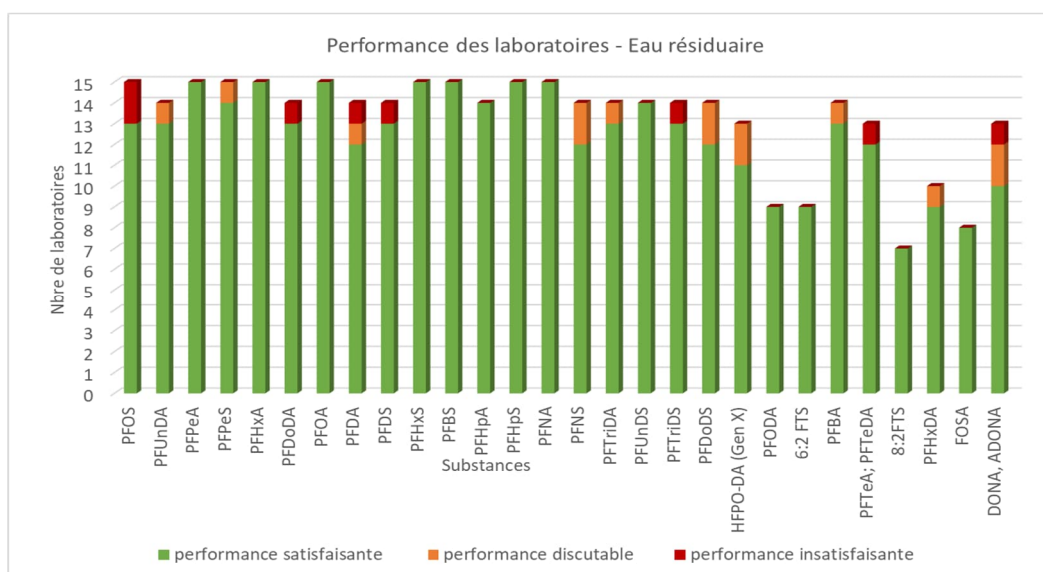
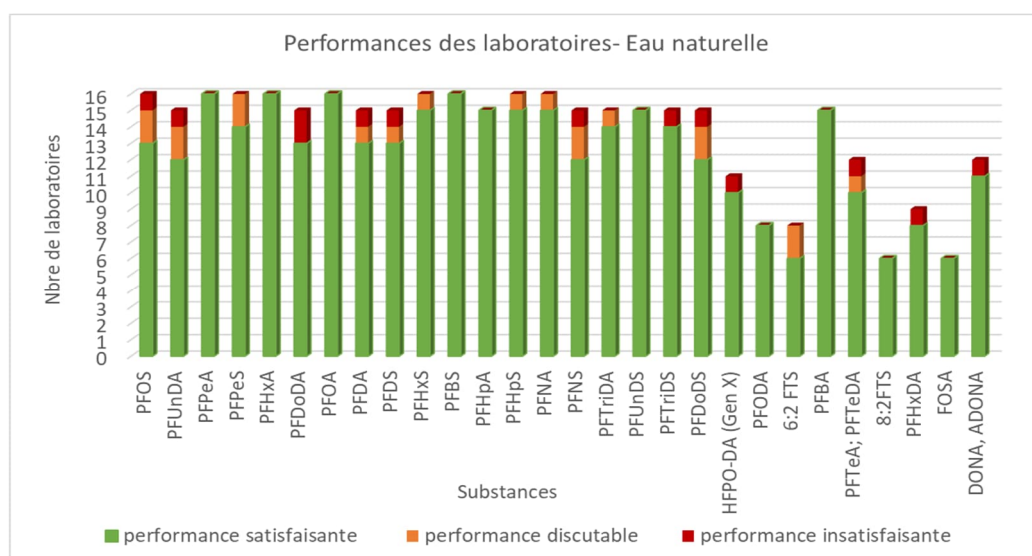
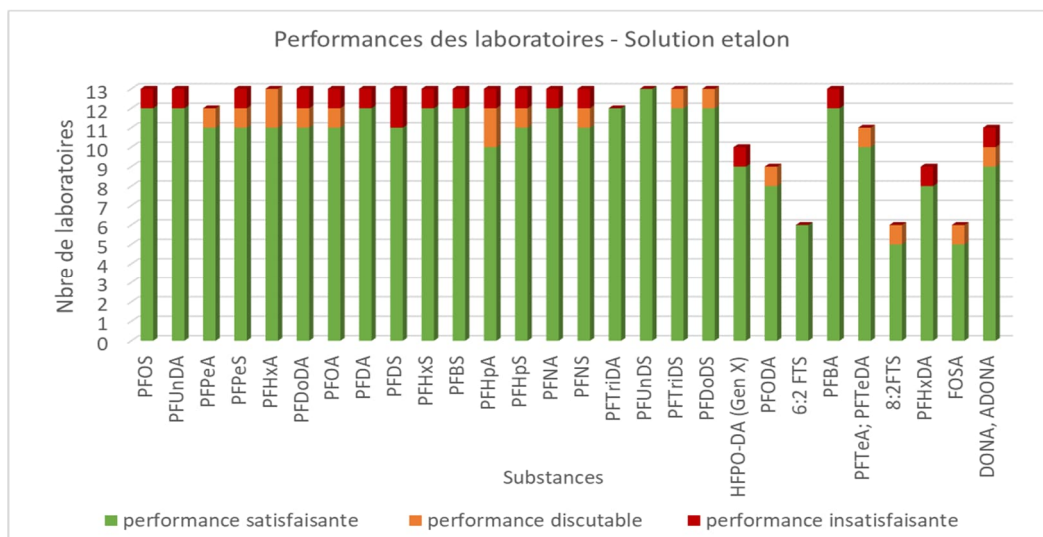


Figure 3 : Performance des laboratoires : solution étalon (graphe en haut), eau naturelle (au centre) et eau résiduaire (en bas)

3.3 Méthodes et techniques mises en œuvre

Le détail des méthodes mises en œuvre par les participants est présenté en annexe 1.

3.3.1 Référentiels et techniques analytiques

Les référentiels mis en œuvre par les participants lors de la CIL PFAS, comme illustré en Figure 4 sont :

- le projet de norme NF EN 17892⁹ par 6 participants sur 16 (38%) ;
- la norme ISO 21675¹⁰ par 1 participant ;
- la norme ASTM D7979-20¹¹ par 1 participant.

Quant aux 8 autres laboratoires (50%), ils ont développé des méthodes internes qui sont basées sur les principes des normes citées précédemment.

Les techniques analytiques employées par l'ensemble des laboratoires est la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC/MS/MS) sauf pour 2 substances (6 : 2 FTOH et 8 : 2 FTOH) pour lesquelles la technique analytique employée est la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS).

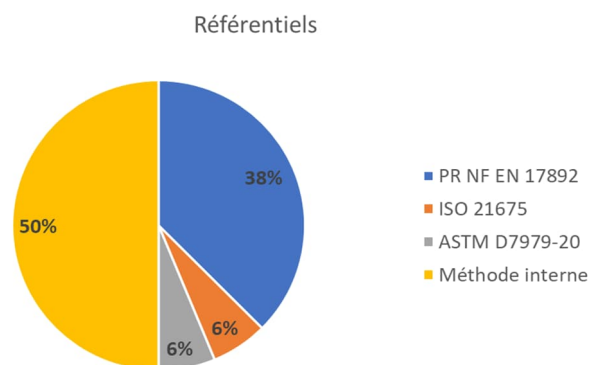


Figure 4 : Référentiels analytiques mis en œuvre par les participants

3.3.2 Solution étalon

Dans l'enquête, il était demandé aux laboratoires de préciser la référence et le code CAS de la solution étalon utilisée pour chaque substance. Sur les 16 participants, 9 participants ont complété ces informations.

D'après les réponses apportées, les fournisseurs de solutions étalons PFAS sont :

- Wellington laboratories dont les laboratoires sont basés au Canada ;
- BCP instruments revendeur français des solutions étalons de Wellington ;
- Neochema GmbH producteur et vendeur de solutions étalons en Allemagne ;
- Cambridge Isotope Laboratories ;
- Sigma Aldrich ;
- LGC Standards basé en Angleterre.

Certains laboratoires se fournissent auprès de plusieurs de ces fournisseurs.

9 PR NF EN 17892 : Qualité de l'eau - Détermination de substances per- et polyfluoroalkylées sélectionnées dans l'eau potable - Méthode par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS)

10 ISO 21675: Water quality — Determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water — Method using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)

11 ASTM D7979-20: Standard Test Method for Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Water, Sludge, Influent, Effluent, and Wastewater by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS)

Les certificats pour certaines solutions étalons peuvent exprimer la concentration de la substance sous sa forme sel et sous sa forme acide. Les laboratoires doivent être vigilants à la forme demandée par le client. En l'absence de demande précise de la part du client, le laboratoire peut rendre le résultat sous l'une des formes mais il est nécessaire de préciser laquelle.

3.3.3 Etalons internes

Un étalon interne est une substance, non contenue a priori dans un échantillon, possédant des propriétés physico-chimiques aussi proches que possible de celles de l'analyte qui doit être quantifié. Cette substance est ajoutée à l'échantillon en tout début du processus analytique dans l'objectif de corriger les pertes et les effets matrice pouvant subvenir lors de l'analyse.

Les fournisseurs proposent un choix d'étalons internes marqués. Il s'agit de formes synthétiques de la molécule native dans laquelle un ou plusieurs atomes ont été remplacés par un isotope stable. Par exemple, un atome de carbone (avec une abondance naturelle de ^{12}C) peut être remplacé par son isotope ^{13}C . Pour une même molécule, plusieurs sites (ou plusieurs atomes de cette molécule) peuvent être marqués.

Sur les 16 participants, 9 participants ont précisé la référence et le code CAS de l'étalon interne utilisé pour les 19 substances obligatoires. Ils se fournissent chez les mêmes fournisseurs que pour les solutions étalons utilisées par l'étalonnage de la chaîne analytique.

Pour les 20 PFAS présentés lors de la CIL, il existe commercialement des étalons internes marqués et les 9 laboratoires les ont utilisés. Pour les autres laboratoires, aucune information n'a été fournie (Tableau 6).

Le Tableau 6 recense pour chaque substance, la disponibilité d'étalons internes marqués et les références les plus souvent citées par les participants.

Tableau 6 : Etalon interne marqué en fonction de la substance recherchée

| Substance | Etalon interne marqué | Référence citée dans le formulaire de réponse |
|-----------|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| PFBS | Oui | $^{13}\text{C}_3$ PFBS ; $^{13}\text{C}_4$ PFBS |
| PFDA | Oui | $^{13}\text{C}_6$ PFDA ; $^{13}\text{C}_2$ PFDA ; $^{13}\text{C}_9$ PFDA |
| PFDODA | Oui | $^{13}\text{C}_2$ PFDODA ou $^{13}\text{C}_{12}$ PFDODA |
| PFHpA | Oui | Plusieurs étalons marqués existent. Les laboratoires utilisent majoritairement les étalons suivants : $^{13}\text{C}_4$ PFHpA ; $^{13}\text{C}_7$ PFHpA. |
| PFHxS | Oui | $^{13}\text{C}_3$ PFHxS ; $^{13}\text{C}_6$ PFHxS ; $^{18}\text{O}_2$ PFHxS |
| PFHxA | Oui | $^{13}\text{C}_5$ PFHxA, $^{13}\text{C}_2$ PFHxA ; $^{13}\text{C}_6$ PFHxA |
| PFNA | Oui | $^{13}\text{C}_9$ PFNA ; $^{13}\text{C}_5$ PFNA |
| PFOS | Oui | $^{13}\text{C}_8$ PFOS ; $^{13}\text{C}_4$ PFOS |
| PFOA | Oui | $^{13}\text{C}_8$ PFOA ; $^{13}\text{C}_4$ PFOA |
| PFPeA | Oui | $^{13}\text{C}_5$ PFPeA majoritairement ; 1 utilise l'étalon marqué de la substance PFHxA ($^{13}\text{C}_5$ PFHxA) et un autre $^{13}\text{C}_4$ PFOA |
| PFUnDA | Oui | $^{13}\text{C}_7$ PFUnDA ; $^{13}\text{C}_2$ PFUnDA ; $^{13}\text{C}_9$ PFUnDA |
| 6:2 FTS | Oui | Un étalon interne marqué existe pour cette substance mais seul un laboratoire sur les 4 ayant renseignés l'enquête utilise cet étalon. Il s'agit du $^{13}\text{C}_2$ 6:2 FTS |
| 8:2 FTS | Oui | 2 laboratoires sur les 4 utilisent l'étalon marqué spécifique. Il s'agit du $^{13}\text{C}_2$ 8:2 FTS |

| Substance | Étalon interne marqué | Référence citée dans le formulaire de réponse |
|------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| HPFO-DA (GenX) | Oui | Un étalon interne marqué spécifique à cette substance existe. Il est peu appliqué par les laboratoires (2 sur les 8 laboratoires). Il s'agit du $^{13}\text{C}_3$ HPFO-DA (GenX) |
| PFBA | Oui | Les laboratoires utilisent un étalon marqué adapté soit $^{13}\text{C}_4$ PFBA ou soit $^{13}\text{C}_3$ PFBA |
| PFHxDA | Oui | Il existe un étalon interne marqué mais il n'est pas utilisé par tous. Il s'agit du $^{13}\text{C}_2$ PFHxDA. Certains utilisent $^{13}\text{C}_2$ PFDODA ; $^{13}\text{C}_2$ PFTeDA ou $^{13}\text{C}_7$ PFUnDA |
| FOSA | Oui | Il s'agit du $^{13}\text{C}_8$ FOSA. Il est utilisé par la majorité des laboratoires qui ont répondu. Un laboratoire utilise quant à lui $^{13}\text{C}_8$ PFOS |
| PFTeA; PFTeDA | Oui | Il s'agit du $^{13}\text{C}_2$ PFTeA ou $^{13}\text{C}_2$ PFTeDA. Tous les laboratoires ayant répondu utilisent cet étalon interne sauf 1 qui met en œuvre $^{13}\text{C}_2$ PFDODA |
| 6:2 FTOH ; FHET | Oui | Il s'agit du $^{13}\text{C}_2$ 6 :2 FTOH. 1 seul laboratoire a répondu sur cette substance |
| 8:2 FTOH ; FOET | Oui | Il s'agit du $^{13}\text{C}_2$ 8 :2 FTOH. 1 seul laboratoire a répondu sur cette substance |
| PFDS | Non | Les laboratoires utilisent un étalon marqué proche du C_{10} tel que le PFOS (C_8), le PFUnDA (C_{11}) et PFDA (C_{10}) |
| PFDODS | Non | Les laboratoires utilisent un étalon marqué proche du C_{12} . Plusieurs ont utilisé l'étalon interne marqué $^{13}\text{C}_8$ PFOS, d'autres $^{13}\text{C}_2$ PFDODA, $^{13}\text{C}_2$ PFTeDA ou $^{13}\text{C}_2$ PFUnDA |
| PFHpS | Non | Les laboratoires utilisent un étalon marqué proche du C_7 . Plusieurs ont utilisé l'étalon interne marqué $^{13}\text{C}_8$ PFOS ; $^{13}\text{C}_3$ PFHxS ; $^{13}\text{C}_4$ ou $^{13}\text{C}_7$ PFHpA ou $^{13}\text{C}_2$ PFOA |
| PFNS | Non | Les laboratoires utilisent un autre étalon marqué. Les étalons marqués cités sont : $^{13}\text{C}_8$ PFOS ; $^{13}\text{C}_4$ PFOS ; $^{13}\text{C}_5$ PFNA ; $^{13}\text{C}_9$ PFNA |
| PFPeS | Non | Les laboratoires utilisent un étalon marqué proche du C_5 comme $^{13}\text{C}_3$ PFHxS ou $^{13}\text{C}_3$ PFBS ; $^{13}\text{C}_5$ PFHxA ; $^{13}\text{C}_6$ PFHxS ; $^{13}\text{C}_3$ PFPeA |
| PFTRiDS | Non | Les laboratoires utilisent un autre étalon marqué. Les étalons marqués cités sont : $^{13}\text{C}_8$ PFOS ; $^{13}\text{C}_2$ PFTeDA et $^{13}\text{C}_2$ PFDODA |
| PFTriDA | Non | Les laboratoires utilisent un autre étalon marqué. Les étalons marqués cités sont : $^{13}\text{C}_2$ PFTeDA ; $^{13}\text{C}_7$ PFUnDA ; $^{13}\text{C}_2$ PFDODA et $^{13}\text{C}_1$ PFDODA |
| PFUnDS | Non | Les laboratoires utilisent un autre étalon marqué. Les étalons marqués cités sont : $^{13}\text{C}_8$ PFOS ; $^{13}\text{C}_1$ PFDODA ; $^{13}\text{C}_2$ PFDODA et $^{13}\text{C}_7$ PFUnDA |
| DONA ; ADONA | Non | Les laboratoires utilisent un autre étalon marqué. Les étalons marqués cités sont : $^{13}\text{C}_4$ PFHpA ; $^{13}\text{C}_2$ PFHxA ; $^{13}\text{C}_8$ PFOS ; $^{13}\text{C}_8$ PFOA et $^{13}\text{C}_6$ PFHxS |
| PFODA | Non | Certains utilisent $^{13}\text{C}_2$ PFHxDA ; $^{13}\text{C}_2$ PFDODA ; $^{13}\text{C}_2$ PFTeDA ou $^{13}\text{C}_7$ PFUnDA |

Pour la majorité des substances, des étalons marqués existent (20 substances sur les 30 PFAS présentés lors de la CIL). Les laboratoires ayant répondu à l'enquête ont connaissance de ces étalons marqués et les utilisent lors du processus analytique.

Il est toutefois souligné que certains laboratoires limitent le nombre d'étalons internes et utilisent le même étalon interne pour plusieurs PFAS alors qu'il existe des étalons spécifiques pour ces substances. L'utilisation d'un étalon interne différent de la substance d'intérêt peut produire un biais significatif pour la détermination de la concentration. En effet, pendant les étapes spécifiques de prétraitement des échantillons, l'ajustement du volume d'extrait final et/ou les effets de matrice dans l'échantillon, un étalon interne différent de la substance peut agir différemment de la substance cible à déterminer.

Dans l'ensemble, les laboratoires travaillent avec des étalons internes marqués ce qui est pertinent vis-à-vis de la représentativité des substances recherchées. Les étalons cités par les participants figurent parmi ceux définis dans la norme NF EN 17892.

Il est important de privilégier des étalons marqués avec un enrichissement maximal pour augmenter l'abondance de la molécule marquée et minimiser l'abondance de la molécule native (sans marquage) et un taux de marquage important pour augmenter sa sélectivité (contribution spectrale) et la robustesse en spectrométrie de masse.

3.3.4 Techniques d'extraction

Les informations sur le prétraitement de l'échantillon à réception et sur la technique d'extraction n'ont pas toujours été renseignées de façon explicite. Il en ressort que 3 méthodes semblent avoir été appliquées : l'injection directe, l'injection directe après ajout de solvant et l'extraction solide/liquide avec solvant.

Il est rappelé que la méthode « injection directe » sans ajout de solvant ne permet pas de quantifier la concentration totale de PFAS dans l'eau brute, car dans ce cas, seule la phase dissoute lors de cette méthode est prise en considération, ni de quantifier les perfluorés sulfonés à longues chaînes de masse moléculaire adsorbés sur la paroi interne des flacons (phénomène d'adsorption).

3.3.5 Difficultés analytiques sur l'analyse des PFAS

3.3.5.1 Difficultés analytiques durant la CIL

Durant la CIL, il a été observé une distribution bimodale du jeu de données pour les matériaux d'essais « Eau Naturelle » et « Eau Résiduaire ».

Pour le matériau d'essai « Eau Naturelle », une distribution bimodale a été mise en évidence pour les substances suivantes : PFOS, PFOA, PFUnDA, PFDoDA, PFDA, PFDS, PFNS, GEN X, PFHxDA et DONA. Les causes de cette bimodalité sont difficiles à identifier (peu de participants, métadonnées liées au processus d'analyse parfois non détaillé) mais pourraient être liées à la technique analytique mise en œuvre (injection directe versus extraction phase solide (SPE)/dilution isotopique). En effet, les participants mettant en œuvre la SPE semblent se retrouver au sein de la seconde distribution. Un exemple de bimodalité est présenté en Figure 5 pour la substance PFOS.

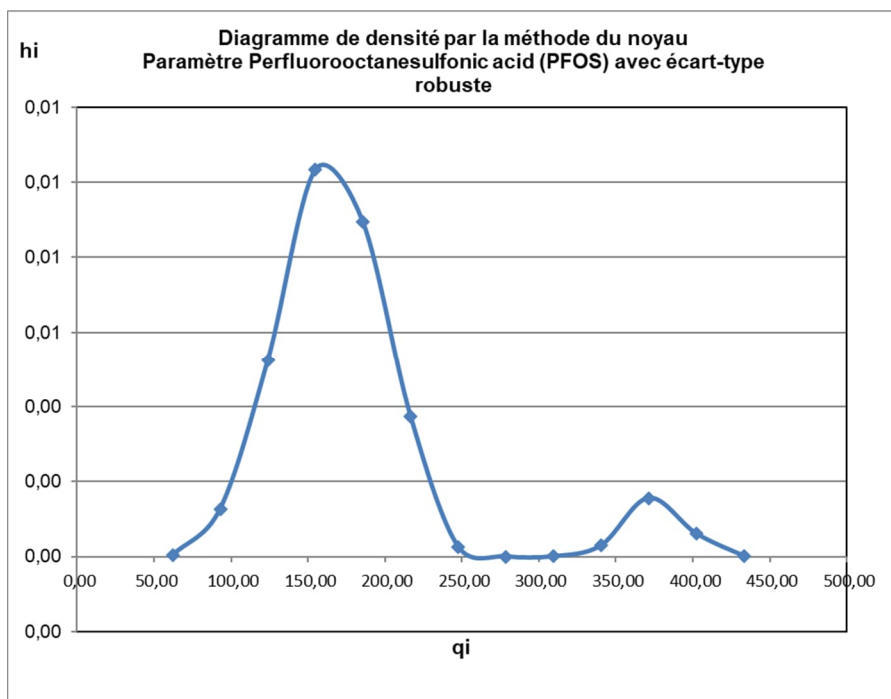


Figure 5 : diagramme de densité par la méthode du noyau selon la norme ISO 13528 – distribution bimodale – PFOS, avec h_i : densité par méthode du noyau et q_i : position du participant recalculée en fonction de l'étendue q_{min} et q_{max} des données

Le même constat a été observé pour le matériau d'essai « Eau Résiduaire » pour les substances suivantes : PFOS, PFUnDA, PFDoDA, PFDA, PFDS, PFTriDA, PFBA, PFTeDA et DONA. Un exemple est présenté en Figure 6 pour le PFDoDA.

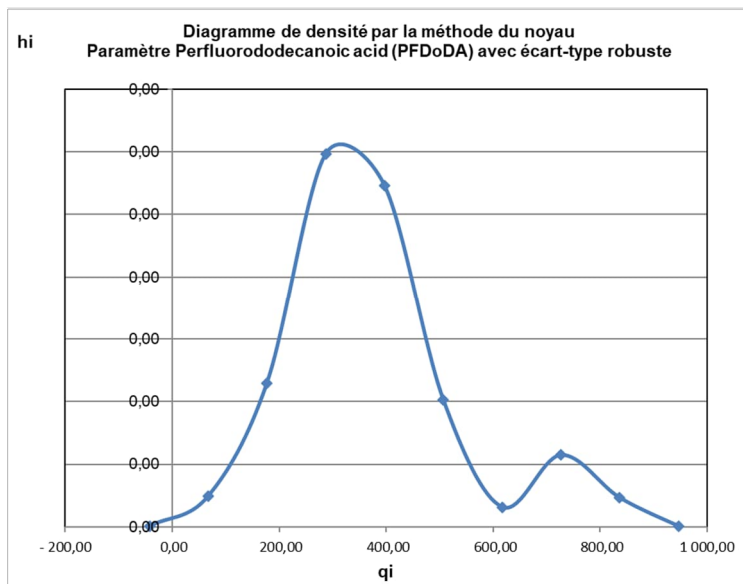


Figure 6 : diagramme de densité par la méthode du noyau selon la norme ISO 13528 – distribution bimodale – PFDoDA, avec h_i : densité par méthode du noyau et q_i : position du participant recalculée en fonction de l'étendue q_{min} et q_{max} des données

Les causes possibles de l'influence des méthodes mises en œuvre peuvent être la technique analytique (processus d'extraction présent versus absent) mais cela nécessiterait d'être confirmé à l'avenir. Au regard du faible nombre de participants à cette comparaison, un traitement spécifique dépendant de la technique analytique n'était pas envisageable, surtout que l'information sur la technique de préparation/prétraitement/extraction n'a pas toujours été renseignée par les participants. De ce fait, les valeurs assignées (moyenne robuste et écart type robuste) ont été déterminées en prenant en considération l'ensemble des données quelle que soit la technique analytique utilisée et non déterminées selon la technique analytique mise en œuvre.

Pour les futures comparaisons interlaboratoires, il conviendrait de renforcer les informations à demander afin de confirmer ou d'infirmer ce constat.

3.3.5.2 Difficultés analytiques annoncées par les participants lors de l'enquête et en lien avec les matrices

L'enquête réalisée en complément de la CIL s'est intéressée au recensement des difficultés analytiques rencontrées par les participants selon les matrices. 50% des laboratoires (soit 8 sur les 16 participants) ont annoncé rencontrer des difficultés analytiques selon la matrice analysée. Les difficultés analytiques concernent surtout les matrices eaux résiduaires (eau de sortie/eau d'entrée de station d'épuration et eau de rejet industriel) (Figure 7).

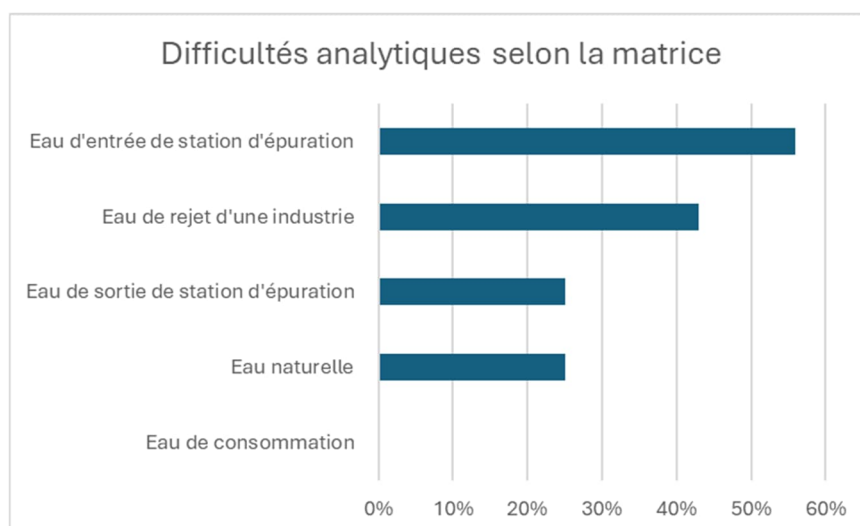


Figure 7 : Répartition des difficultés analytiques des laboratoires selon la matrice analysée

D'après l'enquête, 19% des laboratoires (3 sur les 16) annoncent rencontrer des difficultés analytiques pour la majorité des perfluorés (Figure 8). Les substances posant le plus de difficultés analytiques sont :

- Le PFBA (6 participants sur les 16) ;
- Le 8 : 2 FTOH et le 6 : 2 FTOH (soit 5 laboratoires sur les 16) ;
- Le PFOS, le PFPeA, le PFBS, le HPFO-DA (Gen X) et le PFODA (soit 4 laboratoires sur les 16).

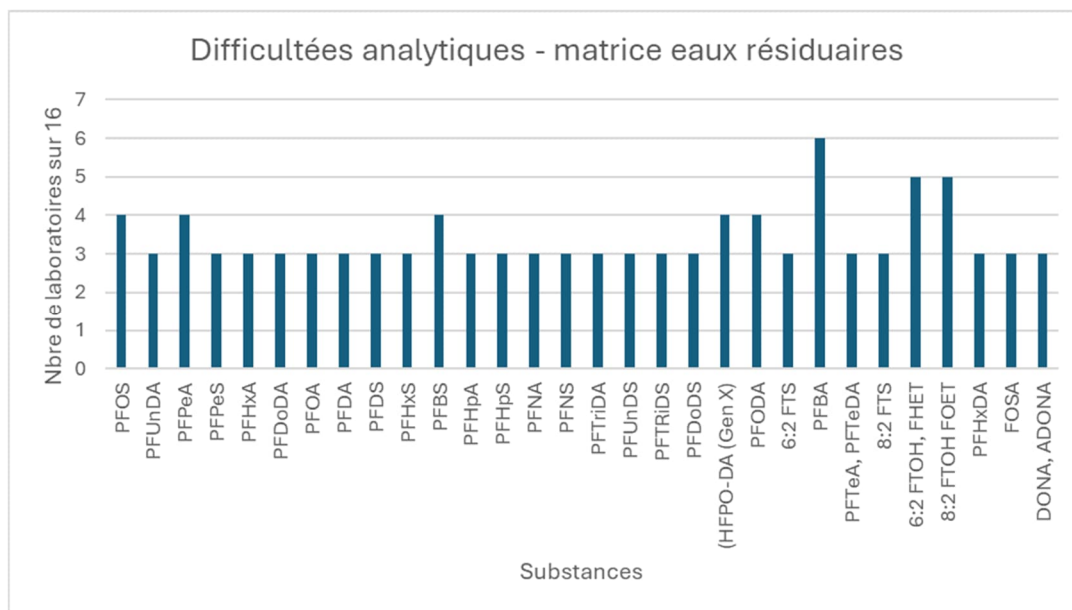


Figure 8 : Substances sur lesquelles les laboratoires déclarent rencontrer des difficultés analytiques sur les eaux résiduaires urbaines ou industrielles

Les difficultés soulevées lors de l'analyse de ces substances dans les matrices eaux résiduaires sont :

- Bouchage de la cartouche SPE par les échantillons chargés ;
- Elévation de la LQ du fait de la nécessité de diluer les échantillons au préalable pour pouvoir réaliser l'analyse de ces échantillons ;
- Dégradation du pic chromatographique pour la substance PFBA.

3.4 Gestion des problématiques liées aux contaminations et aux pertes

3.4.1 Contamination

Lors de l'enquête, les participants déclarent rencontrer des problèmes de contamination pour l'analyse de certains PFAS. Les substances identifiées par les participants présentant des risques de contamination sont présentées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Substances pour lesquelles des risques de contamination ont été rencontrés par les participants

| Substances | Nombre de participants sur les 16 |
|------------------|-----------------------------------|
| PFBA | 6 |
| PFHpA | 1 |
| 8:2 FTOH FOET | |
| PFOS | |
| PFOA | |
| PFDA | |
| PFODA | |
| 6:2 FTS | |
| 6 :2 FTOH ; FHET | |
| FOSA | |
| ADONA, DONA | |

Le PFBA est la substance la plus souvent citée par les participants (6) et rejoint les résultats obtenus sur le matériau d'essai « Eau exempte de perfluorés ». Pour cette substance, 2 participants ont quantifié une concentration dans le matériau d'essai et la dispersion des LQ des participants est plus importante que celle observée sur les autres substances (LQmin : 1ng/L, LQ médiane : 15 ng/L et LQ max : 125ng/L).

Des sources de contamination ont été identifiées par les laboratoires. Ils déclarent que les contaminations proviennent principalement :

- Des consommables (frittés, tuyaux, joints, solvants, cartouche d'extraction) pour l'analyse des PFOS, PFOA, PFODA ;
- Des récipients utilisés (flacons d'échantillonnage, verrerie, etc.) pour l'analyse des PFDA, 6 :2 FTS ; 8 :2 FTOH FOET, FOSA, ADONA/DONA ;
- Des récipients ou des équipements utilisés pour le PFHpA ;
- De plusieurs sources (récipients, consommables, équipements, lave-vaisselle) pour l'analyse du PFBA.

10 participants sur les 16 ont pris des précautions pour limiter la contamination. Les actions engagées par ces 10 participants sont :

- Basculement sur des flacons et des vials en polypropylène pour toutes les étapes du processus de mesure ;
- Remplacement des consommables : bouchons, tubulures en téflon par des tubulures en polyétheréthercétone (peek) pour la chaîne LC-MS/MS ;
- Utilisation d'eau ultra pure du fournisseur Biolsove, de solvants et réactifs de qualité pour application chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (ULC/MS) ;
- Mise en place d'une pré-colonne de décalage de pollution ;
- Renforcement des contrôles qualité : vérification des lots avec des contrôles Perfluorés en amont, vérification des appareils de prélèvements ;
- Salle dédiée à la préparation et/ou l'analyse des PFAS ;
- Basculement de méthode analytique au regard des pollutions observées avec la technique extraction SPE ((Autotrace et/ou cartouches SPE).

Ces réponses montrent donc que la contamination est prise en compte mais une prochaine diminution des LQ pourrait poser des problèmes pour la quantification de ces substances.

3.4.2 Pertes

Les participants déclarent également rencontrer des problèmes de pertes lors de l'analyse de certains PFAS. Les substances concernées sont présentées dans la Figure 9.

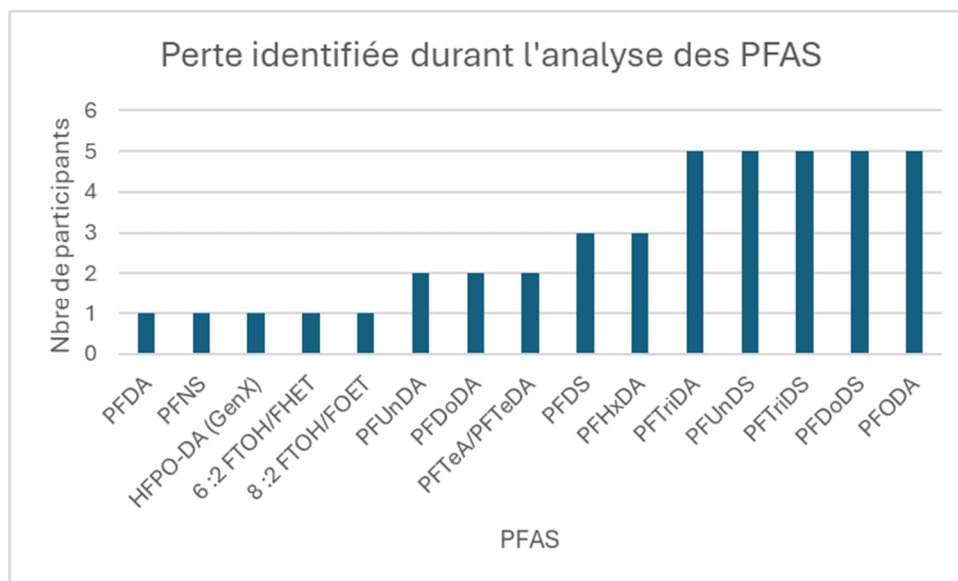


Figure 9 : Substances pour lesquelles des pertes ont été identifiées par des participants

Les substances concernées par des pertes sont essentiellement les substances ayant des poids moléculaires les plus élevés (> 550 g/mol) : PFODA, PFTrIDS, PFDoDS, PFTrIDA, PFUnDS, PFHxDA et PFDS.

Les origines des pertes ont été identifiées par les laboratoires. Ils déclarent que les pertes proviennent principalement de l'adsorption des substances dans les récipients (flacons), sur les consommables (matériel utilisé lors de l'extraction SPE).

Des précautions ont été mises en place par les participants afin de réduire ces pertes. Les actions engagées par les participants sont :

- Changement et adaptation des consommables pour 4 participants : basculement sur du consommable en PP, changement de solvant et de vials/bouchons du fait de la volatilité des substances et du solvant, recherche de cartouches SPE adaptées aux PFAS ;
- Adaptation du processus analytique : rinçage des flacons d'échantillonnage (cf EN 17892) ; abandon de l'extraction SPE et correction des biais analytiques, réduction du délai stabilité et travail en gamme extraite sur flaconnage client, stabilisation des échantillons avec du solvant pour éviter l'adsorption des composés sur les récipients.

Ces réponses montrent que les risques de pertes sont connus et que les laboratoires recherchent les meilleurs matériaux et adaptent leurs pratiques pour les limiter.

4 Conclusions et perspectives

Une comparaison interlaboratoires (CIL) analytique sur 30 PFAS a été organisée dans le cadre du programme scientifique et technique d'Aquaref en novembre 2023. Les PFAS visés étaient ceux de l'arrêté ministériel AM-PFAS¹ dans les rejets aqueux des installations classées pour la protection de l'environnement. A cette liste, trois autres PFAS (FOSA, 6 : 2 FTS et 8 : 2 FTS) ont été intégrés sur la base du retour d'expérience issu de la mise en œuvre des BREF et de la faisabilité analytique dans les laboratoires français.

Cette CIL, qui a rassemblé 16 laboratoires, a porté sur 3 matériaux d'essais (eau naturelle, eau résiduaire et solution étalon). Les niveaux de concentration visés étaient relativement élevés (2 et 4 fois la limite de quantification (LQ) réglementaire imposée dans l'arrêté AM-PFAS¹).

Les principaux enseignements de cette comparaison interlaboratoires sont les suivants :

- Les LQ médiane observées sont plus faibles que la LQ imposée par AM Perfluorés du 20 juin 2023 (100 ng/L pour les eau résiduaires) et se rapprochent de la LQ Agrément (Avis LQ du 19 oct. 2019) pour la matrice eau naturelle lorsqu'elle existe. Les laboratoires ont également pris en compte l'évolution de la LQ Agrément en date du 31/12/2021 concernant la matrice eau naturelle à savoir un abaissement de la LQ de 10 ng/L à 2 ng/L.
- L'identification de 2 populations distinctes pour les substances PFOS, PFUnDA, PFDoDA, PFDA, PFDS, PFNS, GEN X, PFHxDA et DONA sur le matériau d'essai « Eau naturelle », également identifié pour les substances PFOS, PFUnDA, PFDoDA, PFDA, PFDS, PFTriDA, PFBA, PFTeDA et DONA sur le matériau d'essai « Eau résiduaire ». Les causes pourraient être liées à la technique analytique mise en œuvre (injection directe versus extraction phase solide (SPE) /dilution isotopique). Ce phénomène est à confirmer lors de futures CIL.
- Deux substances (2-perfluorohexyl éthanol (6:2) (6:2 FTOH) et 2-perfluorooctyl éthanol (8:2) (8:2 FTOH)) faisant partie de la liste optionnelle de l'arrêté AM-PFAS ICPE ont été très peu analysées par les participants (seulement 4 laboratoires) et sur ces 4 laboratoires, les résultats restitués sont en majorité inférieurs à leur limite de quantification. Ce qui met en évidence qu'en 2023, les laboratoires n'étaient pas encore en capacité de les analyser.
- Les intervalles de confiance de reproductibilité (ICR) obtenus pour les matériaux d'essai « Solution Etalon », quelle que soit la substance, sont relativement élevés. Ils oscillent entre 42% (PFHpS) et 174% (PFDOA). Ce constat rejoint les observations faites par le passé sur les CIL analytiques déjà organisées par l'Ineris sur des substances problématiques telles que les Alkylphénols). Les raisons sont possiblement dues à la difficulté de traiter une solution étalon par rapport à un échantillon d'eau de routine.
- Les intervalles de confiance de reproductibilité obtenus sont jugés :
 - o Satisfaisants ($IC_R < 40\%$) pour quelques substances : PFOS, PFPeS, HFPO-DA (GenX) et ADONA/DONA pour le matériau d'essai « Eau résiduaire » ; ADONA/DONA ; PFPeA ; PFDoDS pour le matériau d'essai « Eau naturelle » ;
 - o Relativement élevés mais restent acceptables (compris entre 40% et 60%) pour 9 substances du matériau d'essai « Eau résiduaire » et pour 17 substances du matériau d'essai « Eau naturelle » ;
 - o Très élevés et supérieurs à 100%, pour le PFODA et le 8:2FTS pour les deux matériaux d'essais « Eau naturelle et Eau résiduaire ». Les intervalles de confiance élevés mettent bien en évidence la difficulté et la complexité à analyser ces substances.
- Et les substances pour lesquelles des scores (discutables ($2 < \text{score} < 3$) et insatisfaisants ($\text{score} \geq 3$)) sont par ordre décroissant : le PFNS (7 scores discutables ou insatisfaisants) ; le PFOS, le PFDoDS et le DONA/ADONA (avec 6 scores discutables ou insatisfaisants ainsi que le PFUnDA, le PFPeS, le PFDoDA, le PFDA et le PFDS avec 5 scores discutables ou insatisfaisants).

L'enquête sur les pratiques a également pu mettre en évidence que :

- Les laboratoires se sont appuyés sur le projet de norme NF EN 17892 ou sur des normes internationales (ISO 21675 et ASTM D7979-20). Les techniques analytiques employées sont la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC/MS/MS) sauf pour 2 substances (6 : 2 FTOH et 8 : 2 FTOH) pour lesquelles la technique analytique employée est la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS).
- Les informations sur le processus d'analyse (prétraitement de l'échantillon, technique d'extraction, etc.) n'ont pas été renseignées de façon explicite lors de l'enquête. Aquaref rappelle que la méthode « injection directe » sans ajout de solvant ne permet pas de quantifier la concentration totale de PFAS dans l'eau brute, seule la phase dissoute lors de cette méthode est prise en considération, ni de quantifier les perfluorés sulfonés à longues chaînes de masse moléculaire potentiellement adsorbés sur la paroi interne des flacons (phénomène d'adsorption).
- Les laboratoires se sont fournis en solutions étalons auprès principalement de Wellington Laboratories ou de ses revendeurs mais également auprès de Neochema, Cambridge Isotope Laboratories, Sigma Aldrich et LGC Standards. Les certificats pour certaines solutions étalons peuvent exprimer la concentration de la substance sous sa forme sel ou sous sa forme acide. Aquaref recommande aux laboratoires d'être vigilants lors de la restitution des résultats en fonction de la forme demandée par le client. En l'absence de demande précise de la part du client, les laboratoires doivent préciser la forme sous laquelle ils rendent les résultats.
- Les laboratoires ont connaissance des étalons internes marqués et les ont utilisés dans leur processus d'analyse lorsqu'ils existaient. C'est le cas globalement pour 20 substances sur les 30 PFAS présentés lors de la CIL. Les 10 PFAS pour lesquels aucun étalon marqué existait lors de la CIL sont : PFDS, PFDoDA, PFHpS, PFNS, PFPeS, PFTrIDS, PFTrIDA, PFUnDS, DONA/ ADONA et PFODA. Certains laboratoires ont limité le nombre d'étalons internes en utilisant le même étalon interne pour plusieurs PFAS. Aquaref recommande d'utiliser les étalons marqués spécifiques à une substance lorsqu'il existe. L'étalon interne marqué devra être sélectionné en prenant en considération les points suivants : un enrichissement maximal pour augmenter l'abondance de la molécule marquée et minimiser l'abondance de la molécule native (sans marquage) et un taux de marquage important pour augmenter sa sélectivité (contribution spectrale) et la robustesse en spectrométrie de masse.
- Les laboratoires ont indiqué rencontrer des difficultés lors de la validation de la méthode des PFAS. Ces difficultés sont : des problèmes de contamination pour l'analyse de certains PFAS et principalement pour le PFBA ou des problèmes de pertes. Les pertes identifiées concernent essentiellement les substances ayant des poids moléculaires les plus élevés (> 550 g/mol) : PFODA, PFTrIDS, PFDoDS, PFTrIDA, PFUnDS, PFHxDA et PFDS. Les sources de contaminations et de pertes ont été identifiées par les laboratoires et maîtrisées. Des précautions ont été mises en place comme le changement des consommables et l'adaptation du processus analytique.

Les résultats de la CIL sur les 30 PFAS ont permis d'identifier plusieurs axes d'amélioration pour les futurs essais :

- Améliorer la comparabilité des résultats de la mesure des PFAS et plus particulièrement sur les substances pour lesquelles l'intervalle de confiance de reproductibilité (ICR) est élevé (> 60%) voire très élevé (> 100%). Il s'agit pour le matériau d'essai « Eau Résiduaire » des substances : PFUnDA, PFDODA, PFDA, PFDS, PFNA, PFTrIDA, PFUnDS, PFTrIDS, PFDoDS, PFODA, 6 :2 FTS, PFTeDA, 8 :2 FTS, PFHxDA et FOSA et pour le matériau d'essai « Eau Naturelle » des substances : PFDS, PFNA, PFUnDS, PFODA, PFTeDA, 8 :2 FTS, PFHxDA et FOSA.
- Proposer des CIL à des niveaux de concentrations plus faibles afin d'intégrer les évolutions réglementaires tels que le futur arrêté PFAS sur les rejets des stations de traitement des eaux usées et de vérifier les capacités analytiques des laboratoires sur une gamme de mesure plus basse (autour de 50-100 ng/L au lieu de 200-400 ng/L).
- Exiger la collecte des informations sur le processus analytique (technique d'extraction) afin de confirmer ou d'infirmer l'effet méthode potentiellement mis en évidence (2 populations distinctes).

Annexe 1 : Méthodes mises en œuvre par les participants durant la CIL PFAS

| Processus analytique | | | Pratiques mises en œuvre par les laboratoires lors de la CIL Perfluorés Nombre de participants ayant rendu des résultats : 16 | | | | |
|---------------------------------------|------------------------|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------|
| Conservation | A l'abri de la lumière | | | Température | | | |
| | Oui | Non | Commentaires | Oui | Non | Commentaires | |
| | 13 | 3 | / | 16 | 0 | Entre 2 et 6°C | |
| Technique analytique | LC-MS-MS | GC-MS | Commentaires | Injection directe | Extraction SPE | Dilution Isotopique | Commentaires |
| | 16 | 2 | 16 : LC-MS/MS pour 28 molécules 2 : GC-MS pour les 2 substances : 6:2 FTOH et 8:2 FTOH | 3 : pour les 2 matériaux d'essais (EN et ER) + 2 : uniquement pour EN | 3 : pour les 2 matériaux d'essais (EN et ER) 1 : uniquement pour ER | 1 | / |
| Etalonnage | Type | | | En | | | |
| | Interne | Externe | Commentaires | Solvant | Matrice | Commentaires | |
| | 16 | 0 | | 10 | 6 | | |
| Prise en compte dans le Résultat | Rendement extraction | | | Blanc analytique | | | |
| | Oui | Non | Commentaires | Oui | Non | Commentaires | |
| | 9 | 7 | | 7 | 9 | | |
| Référentiel – caractérisation méthode | Validation | | | Incertitude | | | |
| | NF T 90-210 | Autre | Commentaires | ISO 11352 | GUM | Commentaires | |
| | 15 | 1 | 1 : non précisé | 14 | 2 | | |
| Norme utilisée | Pr NF EN 17892 | ISO 21675 | ASTM D7979-20 | Autre | Commentaires | | |
| | 6 | 1 | 1 | 8 | 8 : Méthode interne | | |

Annexe 2 : Valeur ciblée par dopage, valeur assignée (moyenne robuste, valeur par formulation) et incertitudes ICR obtenues sur les 3 matériaux d'essai (Solution Etalon, Eau résiduaire, Eau Naturelle)

| Substances (ng/l) | Solution Etalon – Hors portée accréditation | | | Eau Résiduaire – Hors portée d'accréditation | | | Eau Naturelle sous accréditation hormis les substances ayant le symbole \emptyset | | |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------|------------------------|----------------------------------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------|
| | Valeur assignée X_{pt} (Formulation) | Moy. robuste x^* | IC _R (%) | Valeur ciblée dopage | Moy. robuste x^* | IC _R (%) | Valeur ciblée dopage | Moy. robuste x^* | IC _R (%) |
| Perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) | 383,2 | 347,81 | 59% | 383,2 | 364,33 | 32% | 191,6 | 169,05 | 46% |
| Perfluoroundecanoic acid (PFUnDA) | 400 | 370,53 | 70% | 400 | 384,84 | 125% | 200,0 | 150,95 | 43% |
| Perfluoropentanoic acid (PFPeA) | 400 | 324,36 | 66% | 400 | 384,94 | 52% | 200,0 | 180,61 | 31% |
| Perfluoropentanesulfonic acid (PFPeS) | 376 | 336,77 | 59% | 376 | 338,17 | 33% | 188,0 | 166,76 | 44% |
| Perfluorohexanoic acid (PFHxA) | 400 | 343,16 | 51% | 400 | 362,81 | 54% | 200,0 | 167,81 | 43% |
| Perfluorododecanoic acid (PFDoDA) | 400 | 365,60 | 70% | 400 | 352,71 | 76% | 200,0 | 132,78 | 49% |
| Perfluorooctanoic acid (PFOA) | 400 | 342,18 | 67% | 400 | 386,04 | 48% | 200,0 | 171,37 | 48% |
| Perfluorodecanoic acid (PFDA) | 400 | 364,15 | 62% | 400 | 381,80 | 74% | 200,0 | 166,96 | 58% |
| Perfluorodecanesulfonic acid (PFDS) | 385,6 | 396,00 | 62% | 385,6 | 321,45 | 64% | 192,8 | 158,29 | 69% |
| Perfluorohexanesulfonic acid (PFHxS) | 379,2 | 333,50 | 59% | 379,2 | 372,57 | 42% | 189,6 | 164,98 | 43% |
| Perfluorobutanesulfonic acid (PFBS) | 355,2 | 322,08 | 71% | 355,2 | 328,41 | 58% | 177,6 | 156,50 | 45% |
| Perfluoroheptanoic acid (PFHpA) | 400 | 352,39 | 53% | 400 | 383,73 | 46% | 200,0 | 177,56 | 44% |
| Perfluoroheptanesulfonic acid (PFHpS) | 381,6 | 341,16 | 42% | 381,6 | 377,45 | 54% | 190,8 | 169,04 | 43% |
| Perfluorononanoic acid (PFNA) | 400 | 357,74 | 83% | 400 | 400,72 | 94% | 200,0 | 174,26 | 62% |
| Perfluorononanesulfonic acid (PFNS) | 384,4 | 347,80 | 43% | 384,8 | 313,73 | 57% | 192,4 | 148,73 | 49% |
| Perfluorotridecanoic acid (PFTriDA) | 400 | 404,86 | 67% | 400 | 281,38 | 67% | 200,0 | 109,58 | 47% |
| Perfluoroundecane sulfonic acid (PFUnDS) | 387,2 | 350,31 | 67% | 387,2 | 219,83 | 77% | 193,6 | 104,93 | 71% |
| Perfluorotridecane sulfonic acid (PFTRiDS) | 388,8 | 371,61 | 92% | 388,8 | 271,05 | 83% | 194,4 | 107,66 | 53% |
| Perfluorododecane sulfonic acid (PFDoDS) | 388 | 378,93 | 66% | 388 | 265,94 | 69% | 194,0 | 104,25 | 38% |
| Hexafluoropropylene oxide dimer (HFPO-DA Gen X) \emptyset | 400 | 319,07 | 62% | 400 | 378,41 | 36% | 200,0 | 173,54 | 42% |
| Perfluorooctadécanoic acid (PFODA) \emptyset | 400 | 721,55 | 174% | 400 | 538,84 | 193% | 200,0 | 210,65 | 220% |
| 62 Fluorotelomer sulfonic acid (6:2 FTS) \emptyset | 380,8 | 344,43 | 87% | 380,8 | 349,33 | 81% | 190,4 | 151,95 | 45% |
| Perfluorobutanoic acid (PFBA) \emptyset | 400 | 397,00 | 49% | 400 | 439,73 | 42% | 200,0 | 183,44 | 43% |
| Perfluorotetradecanoic acid (PFTeDA) \emptyset | 400 | 402,19 | 81% | 400 | 304,06 | 79% | 200,0 | 107,06 | 73% |
| 82 Fluorotelomer sulfonic acid (8:2 FTS) \emptyset | 384 | 272,49 | 169% | 384 | 245,57 | 115% | 192 | 131,72 | 212% |

| Substances (ng/l) | Solution Etalon – Hors portée accréditation | | | Eau Résiduaire – Hors portée d'accréditation | | | Eau Naturelle sous accréditation hormis les substances ayant le symbole \emptyset | | |
|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------|---------------|----------------------------------------------|-----------------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---------------|
| | Valeur assignée X_{pt} (Formulation) | Moy. robuste x^* | IC_R (%) | Valeur ciblée dopage | Moy. robuste x^* | IC_R (%) | Valeur ciblée dopage | Moy. robuste x^* | IC_R (%) |
| Perfluorohexadecanoic acid (PFHxDA) \emptyset | 400 | 419,37 | 91% | 400 | 356,22 | 100% | 200,0 | 109,72 | 65% |
| Perfluorooctanesulfonamide (FOSA) \emptyset | 400 | 328,77 | 82% | 400 | 343,97 | 141% | 200,0 | 182,48 | 79% |
| 4,8-Dioxa-3H-perfluorononanoic (ADONA/DONA) \emptyset | 378,4 | 414,89 | 98% | 378,4 | 412,49 | 40% | 189,2 | 188,80 | 38% |

① : Au cours de cette CIL, certaines substances et matrice ne sont pas couvertes par l'accréditation. Elles sont identifiées au sein du tableau par le symbole ① et/ou avec la mention « Hors portée d'accréditation ».