

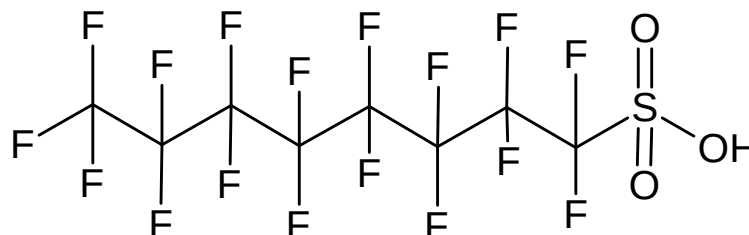
Journée technique Perfluorés



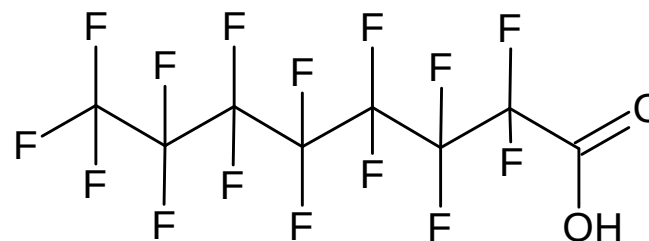
- Commencent à être produits à partir de 1947 pour le PFOA.
- Propriétés tensions actives, utilisés pour la fabrication de substances hydrofuges, oléofuges, anti-salissantes et imperméables aux graisses.
- Appliqués sur les tissus, les emballages, les tapis et les moquettes. Ils participent également à la formulation d'agents tensio-actifs, de détergents, d'émulsifiants, démouillants, de dispersants et de mousses extinctrices.

Exemple de composés perfluorés

Acide perfluoro
octanesulfonique
(PFOS)



Acide perfluoro
octanoïque (PFOA)



Exemple de composés perfluorés

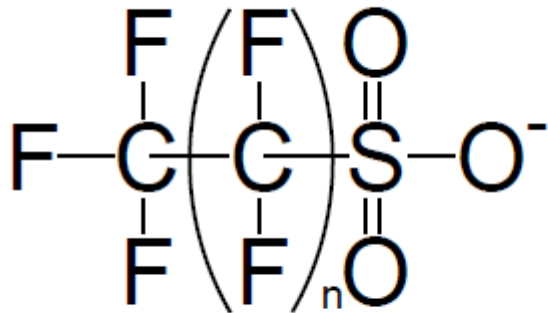
CARBOXYLATES D'ALKYLS PERFLUORES (PFCA)

Formule chimique	n	Nom	Abréviation
	1	Acide perfluoropropanoïque	PFPrA
	2	Acide perfluorobutanoïque	PFBA
	3	Acide perfluoropentanoïque	PFPeA
	4	Acide perfluorohexanoïque	PFHxA
	5	Acide perfluoroheptanoïque	PFHpA
	6	Acide perfluorooctanoïque	PFOA
	7	Acide perfluorononanoïque	PFNA
	8	Acide perfluorodécanoïque	PFDA
	9	Acide perfluoroundécanoïque	PFUnA
	10	Acide perfluorododécanoïque	PFDoA
	11	Acide perfluorotridécanoïque	PFTTrA

Source: Campagne nationale d'occurrence des composés alkyls perfluorés dans les eaux destinées à la consommation humaine, ANSES, 2011

Exemple de composés perfluorés

SULFONATES D'ALKYLS PERFLUORES (PFAS)

Formule chimique	n	Nom	Abréviation
	3	Sulfonate de perfluorobutane	PFBS
	5	Sulfonate de perfluorohexane	PFHxS
	6	Sulfonate de perfluoroheptane	PFHpS
	7	Sulfonate de perfluorooctane	PFOS
	9	Sulfonate de perfluorodécane	PFDS

Source: Campagne nationale d'occurrence des composés alkyls perfluorés dans les eaux destinées à la consommation humaine, ANSES, 2011

Formule chimique	n	p	Classe	Abréviation
$F-(CF_2)_n-(CH_2)_p-OH$	6	2	Alcools	6:2 FTOH
	8	2		8:2 FTOH
$F-(CF_2)_n-\underset{H}{\underset{ }{C}}=CH_2$	6		Oléfines	6 FTO
$F-(CF_2)_n-(CH_2)_p-I$	6	2	Iodures	6:2 FTI
$F-(CF_2)_n-(CH_2)_p-\overset{O}{\parallel}S-O^-$	6	2	Sulfonates	6:2 FTS
$F-(CF_2)_n-(CH_2)_p-O-\overset{O}{\parallel}C-\underset{H}{\underset{ }{C}}=CH_2$	6	2	Acrylates	6:2 FTA
$F-(CF_2)_n-\overset{O}{\parallel}C-CH_3$	6		Cétones	6:2 FTK
$F-\underset{F}{\underset{ }{C}}-\underset{F}{\underset{ }{C}}-\overset{O}{\parallel}S-\underset{H}{\underset{ }{N}}-CH_2-CH_2OH$			Composé à base de PFOS	FOSE
$F-\underset{F}{\underset{ }{C}}-\underset{F}{\underset{ }{C}}-\overset{O}{\parallel}S-\underset{H}{\underset{ }{N}}-CH_2-\overset{O}{\parallel}C-O^-$			Composé à base de PFOS	FOSAA
$F-\underset{F}{\underset{ }{C}}-\underset{F}{\underset{ }{C}}-\overset{O}{\parallel}S-NH_2$			Composé à base de PFOS	FOSA
$F-\underset{F}{\underset{ }{C}}-\underset{F}{\underset{ }{C}}-\overset{O}{\parallel}S-\underset{CH_3}{\underset{ }{N}}-CH_2-CH_2OH$			Composé à base de PFOS	N-MeFOSE

Formule chimique	n	p	Classe	Abréviation
$F-\underset{F}{\underset{ }{C}}-\underset{F}{\underset{ }{C}}-\overset{O}{\parallel}S-\underset{CH_2CH_2C(=O)O^-}{\underset{ }{N}}$			Composé à base de PFOS	N-EtFOSAA
$F-\underset{F}{\underset{ }{C}}-\underset{F}{\underset{ }{C}}-\overset{O}{\parallel}S-\underset{CH_3}{\underset{ }{N}}-\underset{CH_3}{\underset{ }{N}}$			Composé à base de PFOS	N,N-diMeFOSA
$F-(CF_2)_n-CH_2-\overset{O}{\parallel}C-O^-$	6		Acides saturés	6:2 FTCA
$F-(CF_2)_n-CF=CH-\overset{O}{\parallel}C-O^-$	5		Acides insaturés	6:2 FTUCA
$F-(CF_2)_n-(CH_2)_p-O-\overset{O}{\parallel}P(OH)_2$	6	2	Composés phosphorés	6:2 Mono-PAP
$F-(CF_2)_n-(CH_2)_p-O-\overset{O}{\parallel}P(OH)_2$	8	2	Composés phosphorés	8:2 Di-PAP

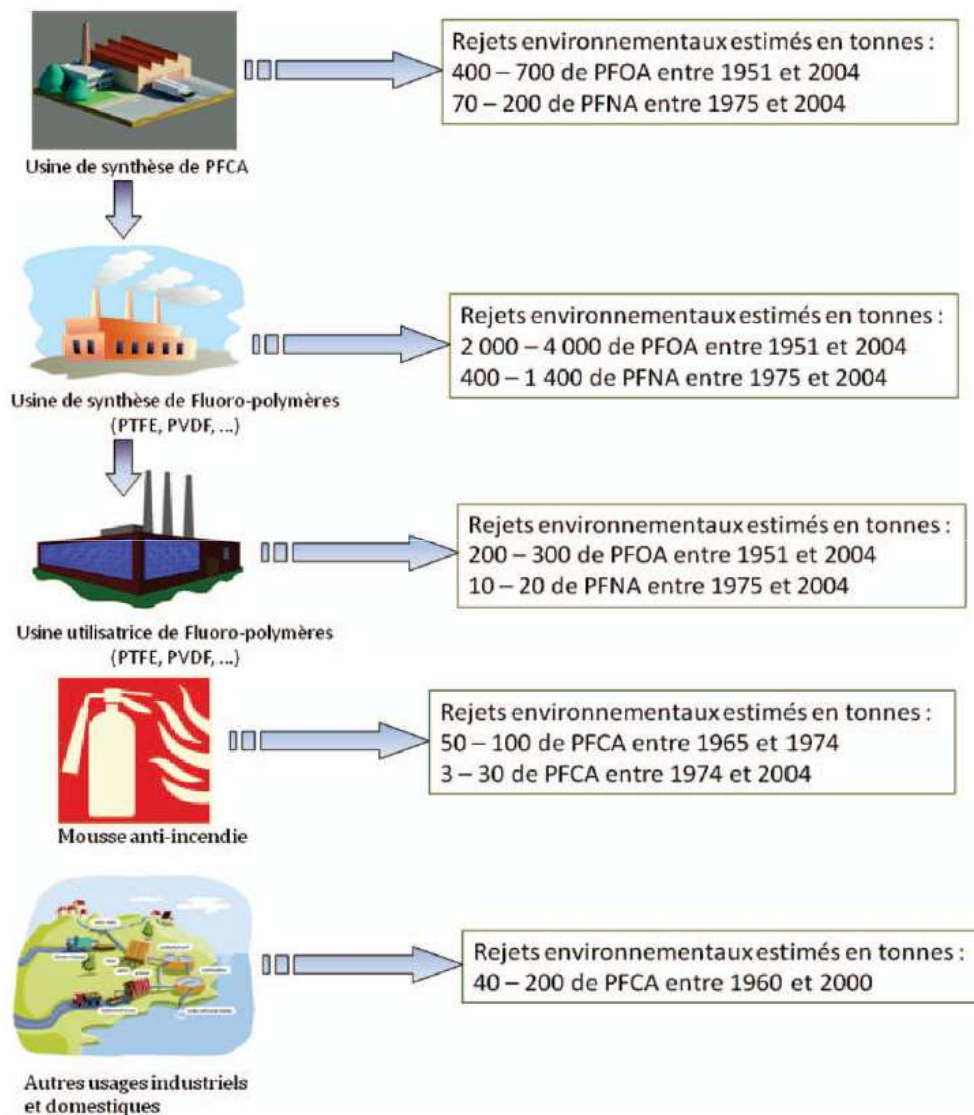
Source: Campagne nationale d'occurrence des composés alkyls perfluorés dans les eaux destinées à la consommation humaine, ANSES, 2011

Introduction dans l'environnement

PFAS

- Synthèse du PFOS arrêté en 2002.
- Présence dans
 - Mousses anti incendies (12600 tonnes pour PFOS)
 - Produits industriels et domestiques (32000 tonnes PFOS)
- Dispersion dans l'environnement estimés à
 - 75 et 299 tonnes de PFOS
 - 681 et 2600 tonnes de produits à base de PFOS

Introduction dans l'environnement



Source: Campagne nationale d'occurrence des composés alkyls perfluorés dans les eaux destinées à la consommation humaine, ANSES, 2011

Introduction dans l'environnement

- Par les rejets industriels de fabricants de composés perfluorés
- L'utilisation de mousses à incendies et lessivage de sols contaminés
- Présence dans les stations de traitement des eaux usées (STEP)
- Transport atmosphérique (détection de perfluorés dans l'arctique)

Propriétés physico chimiques

Solidité des liaisons fluor-carbone (F-C)



Résistants à l'hydrolyse acido-basique
la photolyse
la dégradation microbienne
la métabolisation par les vertébrés



Persistants dans l'environnement
et bioaccumulés par les organismes aquatiques

Effet sur l'environnement

Persistants et bioaccumulés par les organismes aquatiques



Hydrophiles et lipophiles

Liaison avec de nombreuses protéines



- Tumeur de la thyroïde et du foie
- Effets reprotoxiques
- Réduction du taux de cholestérol
- Modifications de la perméabilité des membranes cellulaires

Législation

Actuellement

Pas d'interdiction ou de texte concernant les composés
perfluorés dans les milieux aquatiques

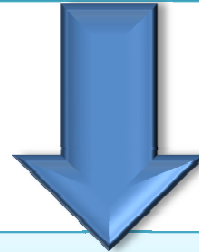


PFOS

Substance candidate à l'élargissement
de la liste des substances prioritaires de la DCE

Analyse des perfluorés

Participer à la mise en place de la surveillance des composés perfluorés, notamment le PFOS



- **Présenter des méthodes analytiques pour la mesure des perfluorés dans les différentes matrices du milieu aquatiques**
- **Examiner les sources de contamination interférants lors de la mesure des composés perfluorés**

- Comme les phtalates, très répandus dans les matériaux de prélèvement, de préparation d'échantillon et les instruments analytiques
- A la différence des phtalates, composés peu volatils, contamination par l'air ambiant moins critique
- Composés hydrophiles et hydrophobes, risques d'adsorption sur les matériaux de préparation de prélèvement (flacon), préparation d'échantillon (vial)

1. Prélèvement

2. Conservation d'échantillon

3. Préparation d'échantillon

4. Analyse chromatographique

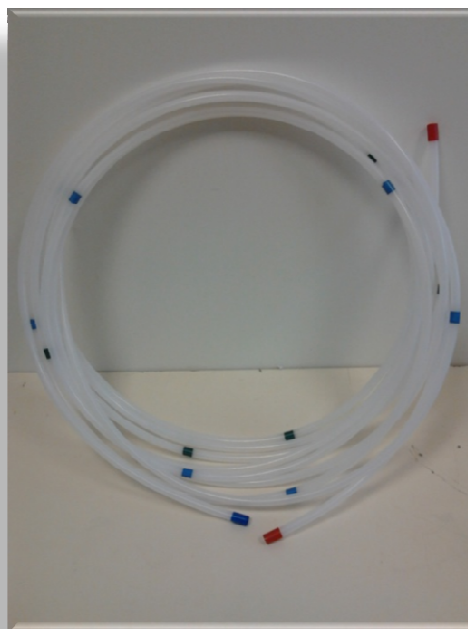
1. Prélèvement



1. Prélèvement

Matériel de prélèvement

- **Eviter les systèmes de prélèvement contenant des polymères fluorés (Ex: PTFE: polytétrafluoréthylène)**



1. Prélèvement

Matériel de prélèvement

- **Eviter les systèmes de prélèvement contenant des polymères fluorés (Ex: PTFE: polytétrafluoréthylène)**



1. Prélèvement

Matériel de prélèvement

- **Eviter les systèmes de prélèvement contenant des polymères fluorés (Ex: PTFE: polytétrafluoréthylène)**



1. Prélèvement

Matériel de prélèvement

- **Eviter les systèmes de prélèvement contenant des polymères fluorés (Ex: PTFE: polytétrafluoréthylène)**



1. Prélèvement

Nettoyage/ conditionnement du matériel de prélèvement

Avant le prélèvement:

- Calciner **toute la verrerie** nécessaire au prélèvement à 400 °C pendant 4 heures (dans un four à moufle)



1. Prélèvement

Matériel de prélèvement

Afin de minimiser les sources de contamination

- **Eviter** l'utilisation de matériels intermédiaires en PTFE: Entonnoirs, louches etc... pour le remplissage des flacons



1. Prélèvement

Matériel de prélèvement

Afin de minimiser les sources de contamination

- Utiliser du matériaux en polypropylène ou polyéthylène haute densité comme matériau de stockage.
- L'utilisation du verre a longtemps été déconseillé (phénomène d'adsorption supposé) mais de récentes études recommandent son utilisation.

Dans tous les cas éviter des bouchons contenant du PTFE

1. Prélèvement

Nettoyage/ conditionnement du matériel de prélèvement

Avant le prélèvement:

- Si du matériel contenant du PTFE doit être utilisé:

Nettoyage avant utilisation sur le terrain.

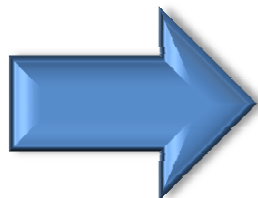
Lavage par solvant d'extraction puis séchés à l'azote

Sur site, lavage avec la même matrice que l'échantillon avant le prélèvement

1. Prélèvement

Matériel de prélèvement

- Dans tous les cas, contrôler le niveau de contamination du système de prélèvement



Effectuer des blancs du système de prélèvement

2. Conservation d'échantillon



2. Conservation d'échantillon

Recommandations

- N'ajouter aucun agent stabilisant
- Transporter dans une enceinte réfrigérée à 4 °C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) sous un délai de 24 h.
- Analyser dès que possible.
- Si le stockage est inévitable, conserver à 4°C. Analyser dans un délai de 2 semaines (norme ISO 25101:2009)
- Remettre à température ambiante en vue de l'analyse

3. Préparation d'échantillon



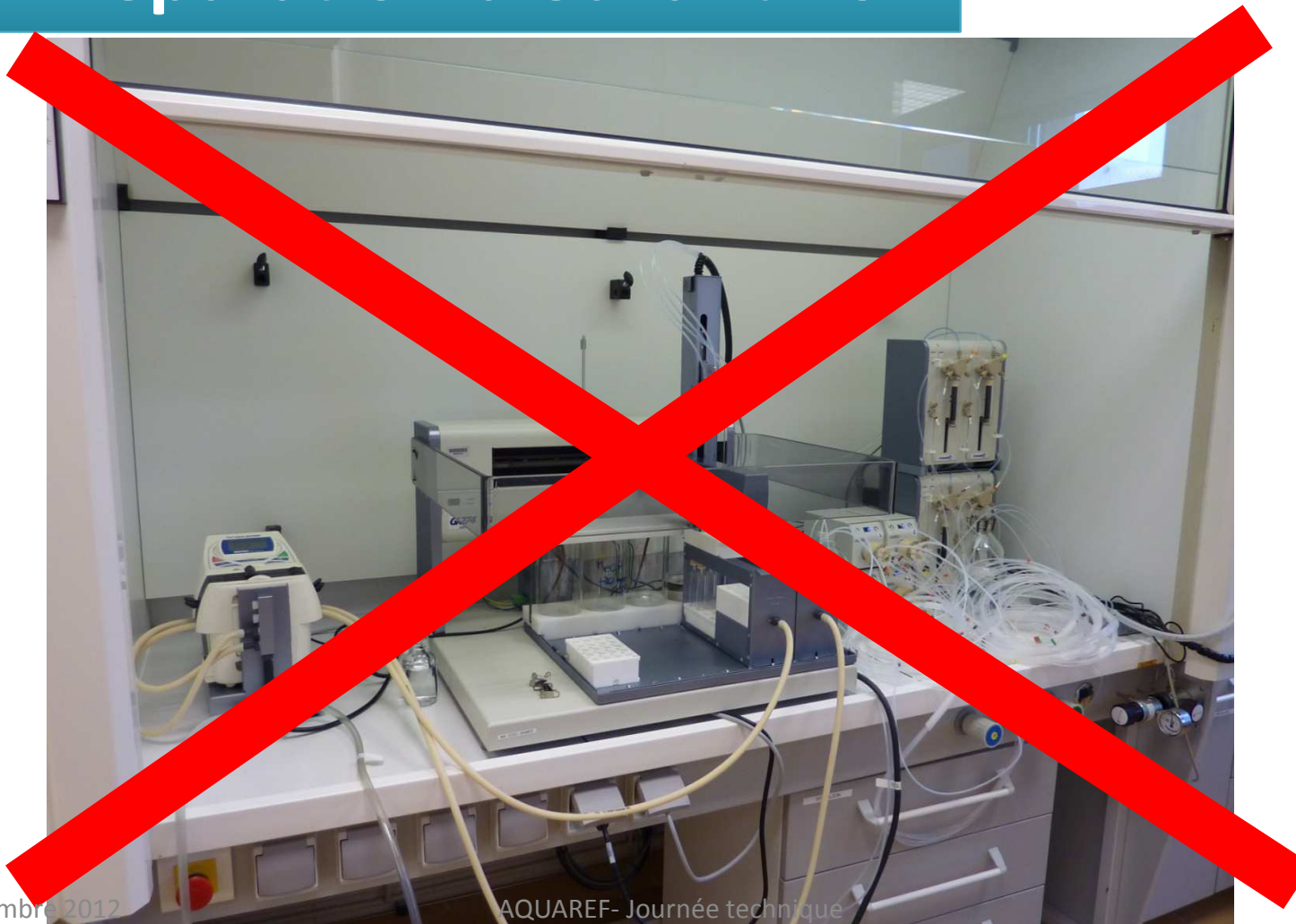
13 septembre 2012

AQUAREF- Journée technique

28

Cette photographie est montrée à titre d'illustration mais elle ne constitue pas un exemple de laboratoire type pour l'analyse des perfluorés

3. Préparation d'échantillon



3. Préparation d'échantillon

Les mêmes remarques que pour le prélèvement s'appliquent

- Eviter dans la mesure du possible, le contact avec des matériaux en PTFE, notamment les bouchons ou tubulure
- Utiliser des matériaux en polypropylène ou polyéthylène haute densité comme matériel de stockage.
- L'utilisation du verre est également possible.
- Si du matériel contenant du PTFE doit être utilisé, lavage avec le solvant d'extraction puis séchage à l'azote

3. Préparation d'échantillon

Afin de minimiser les sources de contamination

- **Eviter** l'utilisation de matériels de préparation d'échantillon en PTFE:



3. Préparation d'échantillon

- Des contaminations en composés perfluorés peuvent provenir **des flacons** utilisés pour l'analyse

Pour minimiser le risque de contamination

- Eviter flacons avec des bouchons en PTFE ou Viton®
- Préférer des bouchons en polyéthylène
- Utilisation de flacon en polypropylène possible afin de réduire les phénomènes d'adsorption

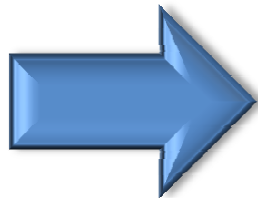
3. Préparation d'échantillon

Afin de minimiser les phénomènes d'adsorption sur les supports, Il est par ailleurs suggéré:

- De passer les échantillons aux ultrasons avant extraction
- Ajouter un peu de méthanol à l'échantillon
- de rincer le récipient avec du méthanol après extraction
- une combinaison de ces 3 procédures.

3. Préparation d'échantillon

- Dans tous les cas, contrôler le niveau de contamination lors de la préparation d'échantillon



Effectuer des blancs méthode

4. Analyse chromatographique



4. Analyse chromatographique

- Vials



Membrane avec face intérieure en PTFE

Risque de contamination

- Une seule injection par vial

- Vial sans septum avec PTFE

- Vial recouvert avec face intérieure avec aluminium (risque pollution)

4. Analyse chromatographique

- Des contaminations en composés perfluorés peuvent provenir **du système chromatographique** HPLC/UHPLC
 - Tubulure entre les flacons de la phase mobile et la pompe
 - Éléments de la pompe HPLC (vannes, joints,...)

4. Analyse chromatographique

- Des contaminations en composés perfluorés peuvent provenir **du système chromatographique** HPLC/UHPLC



Analyse en mode isocratique

La contamination est intégrée dans le bruit de fond.

4. Analyse chromatographique

- Des contaminations en composés perfluorés peuvent provenir **du système chromatographique** HPLC/UHPLC

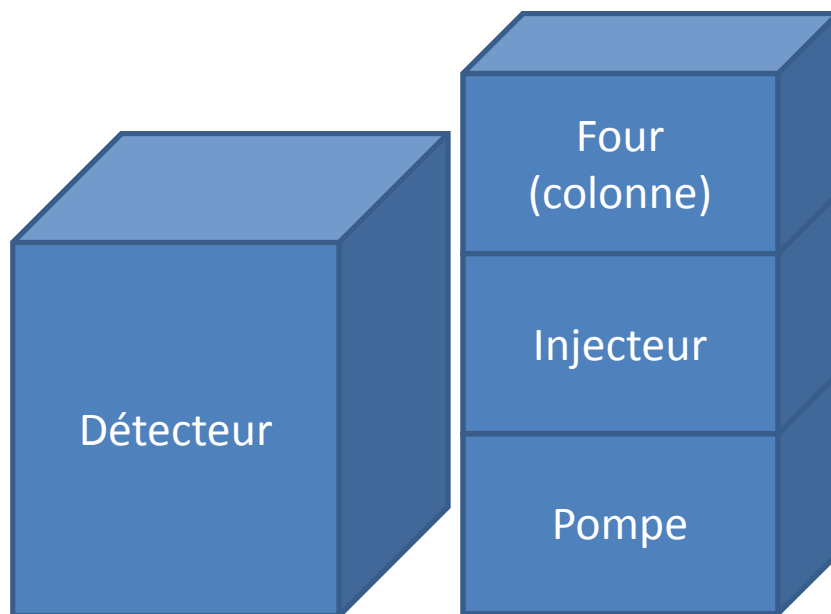


Analyse en mode gradient

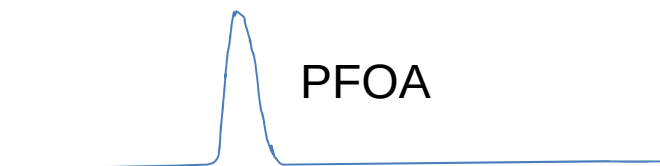
- Remplacement ou isolation des matériaux en PTFE (remplacé par de l'acier ou du PEEK, vannes en titane)
- Ajout d'une pré-colonne (ou colonne de garde) entre la pompe et l'injecteur afin de différencier la contamination du système et le composé cible.

4. Analyse chromatographique

Analyse en mode gradient.



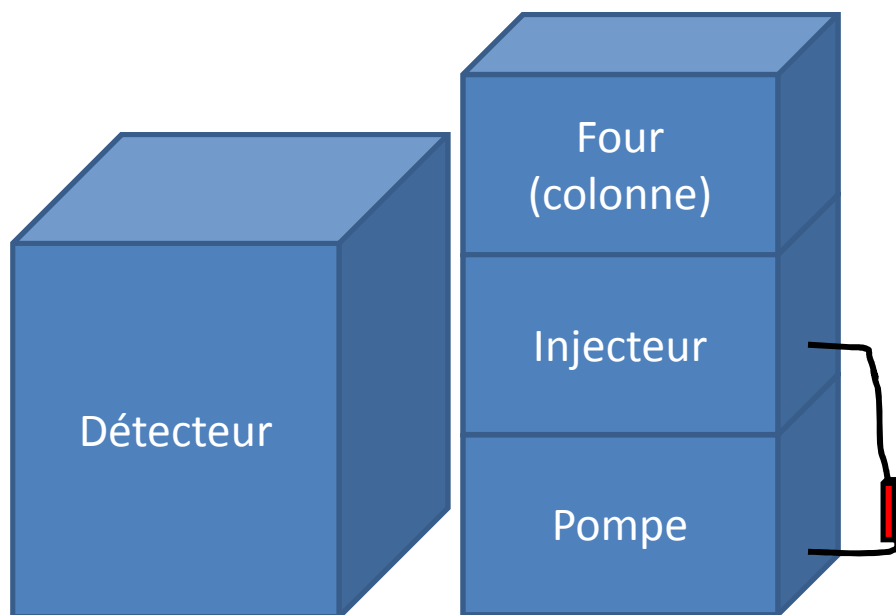
Sans pré-colonne



PFOA de l'échantillon
+
contamination du système
analytique

4. Analyse chromatographique

Analyse en mode gradient.

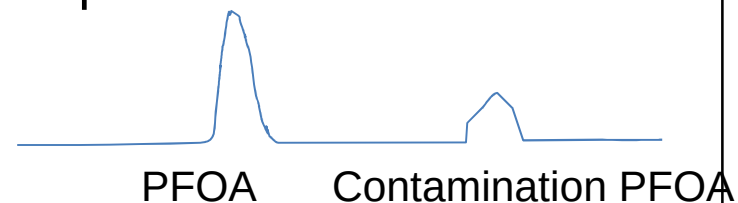


Ajout d'une pré-colonne

Sans pré-colonne

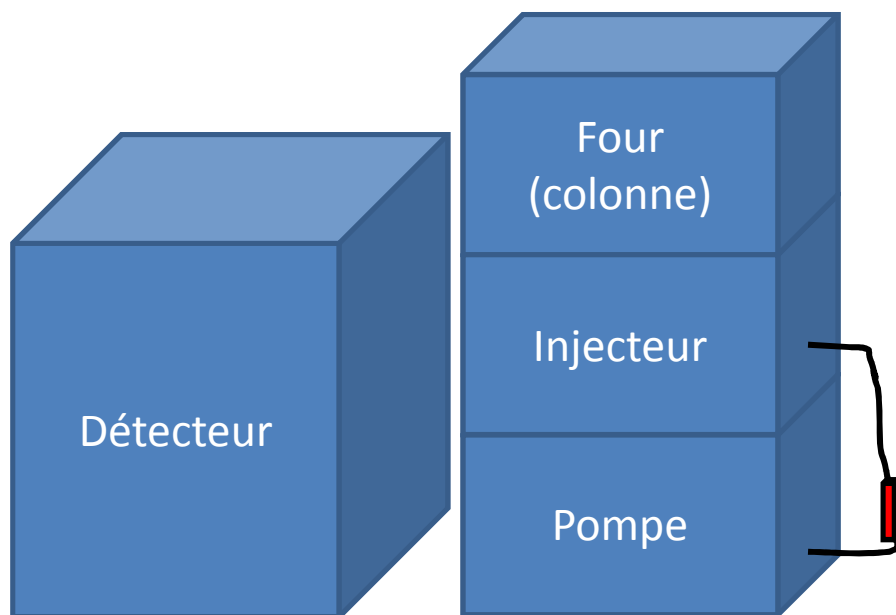


Avec pré-colonne

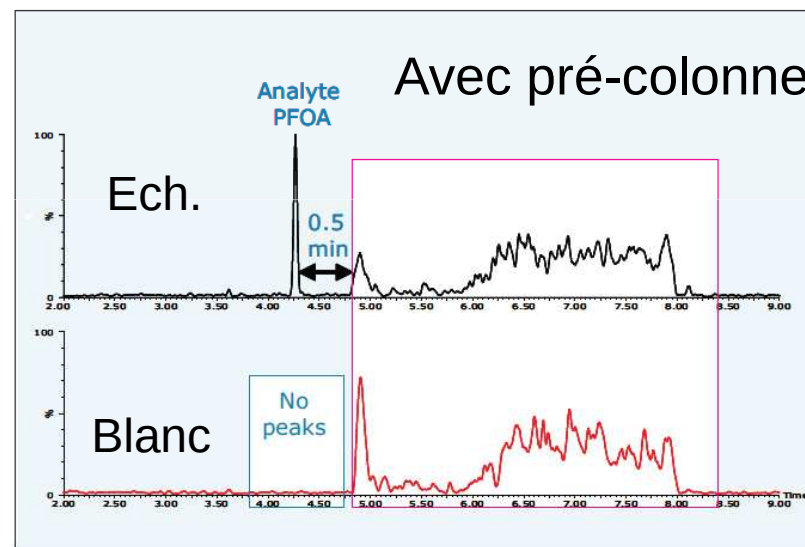


4. Analyse chromatographique

Analyse en mode gradient.



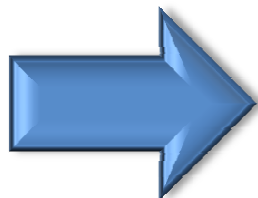
Ajout d'une pré-colonne



Source : Waters Acquity UPLC PFC Kit (Waters®)

4. Analyse chromatographique

- Dans tous les cas, contrôler le niveau de contamination du système d'analyse



Effectuer des blancs du système analytique

Contexte

Analyse dans de l'eau

Analyse des boues

Analyse des biotes

Analyse des perfluorés

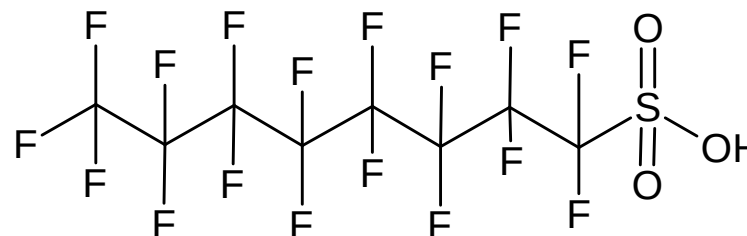
Contexte

- Détermination du taux de fluor total
- Analyse par GC/MS avec étape de dérivation
- **Depuis développement interface électrospray, analyse des perfluorés par LC/MS/MS**

Analyse des perfluorés

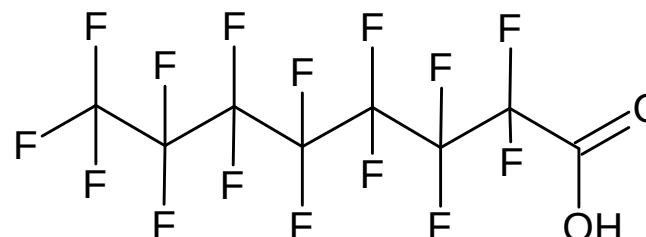
Composés perfluorés

Acide perfluoro
octanesulfonique
(PFOS)



Substance candidate DCE

Acide perfluoro
octanoïque (PFOA)



Analyse des perfluorés

Analyse de l'eau

Norme ISO 25101:2009

Qualité de l'eau – Détermination du sulfonate de perfluorooctane (PFOS) et de l'octanoate perfluoré (PFOA) – Méthode par extraction en phase solide et chromatographie liquide/spectrométrie de masse pour des échantillons non filtrés

Fiche méthode Aquaref MA-09

**Composés perfluorés PFOS/PFOA
Méthode d'analyse dans l'eau brute**

Méthode analytique

Norme ISO 25101:2009

Water quality – Determination of perfluooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) – Method for unfiltered samples using solid phase extraction and liquid/chromatography/mass spectrometry

Qualité de l'eau – Détermination du sulfonate de perfluorooctane (PFOS) et de l'octanoate perfluoré (PFOA) – Méthode par extraction en phase solide et chromatographie liquide/spectrométrie de masse pour des échantillons non filtrés

Eau potable, eau souterraine, de surface (eau douce et salée)

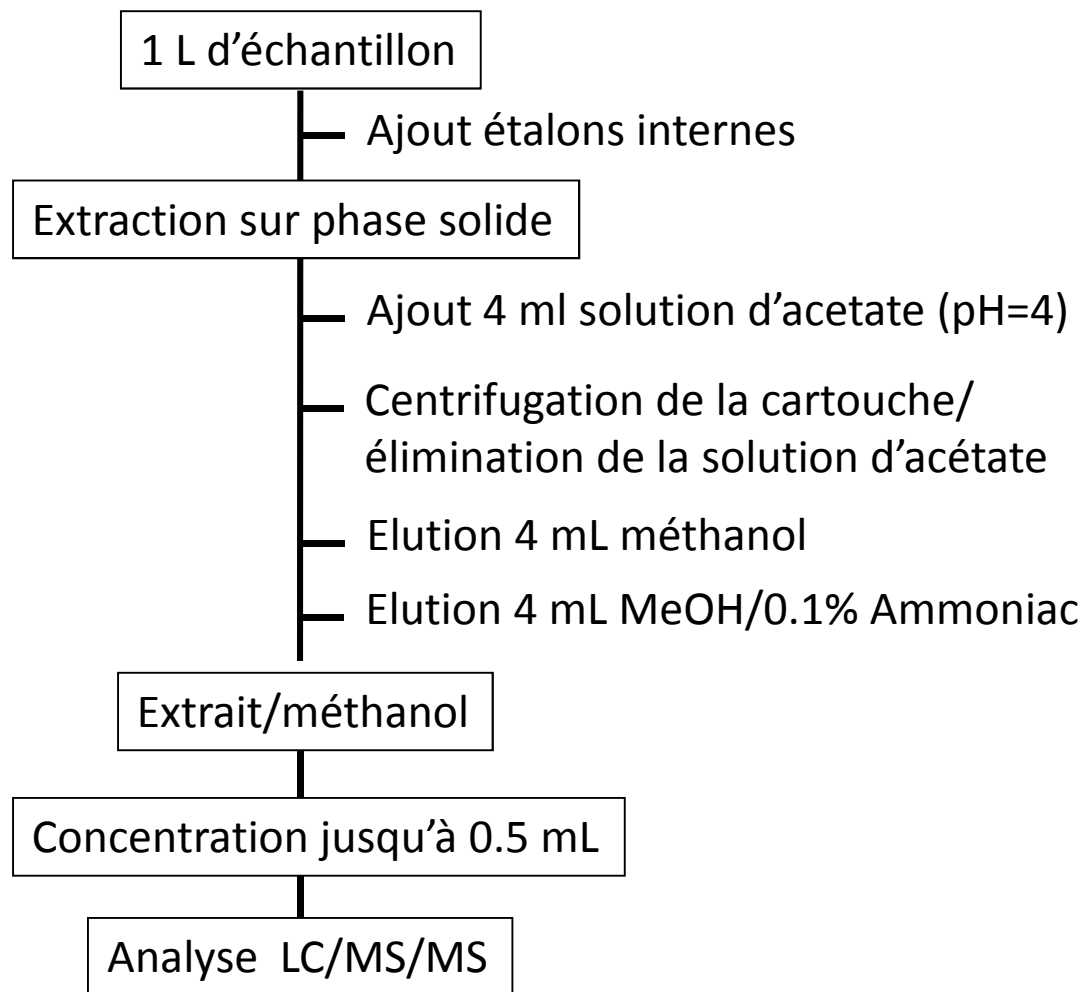
Gamme d'application

PFOS: 2 - 10000 ng/L

PFOA: 10 - 10000 ng/L

Analyse des perfluorés

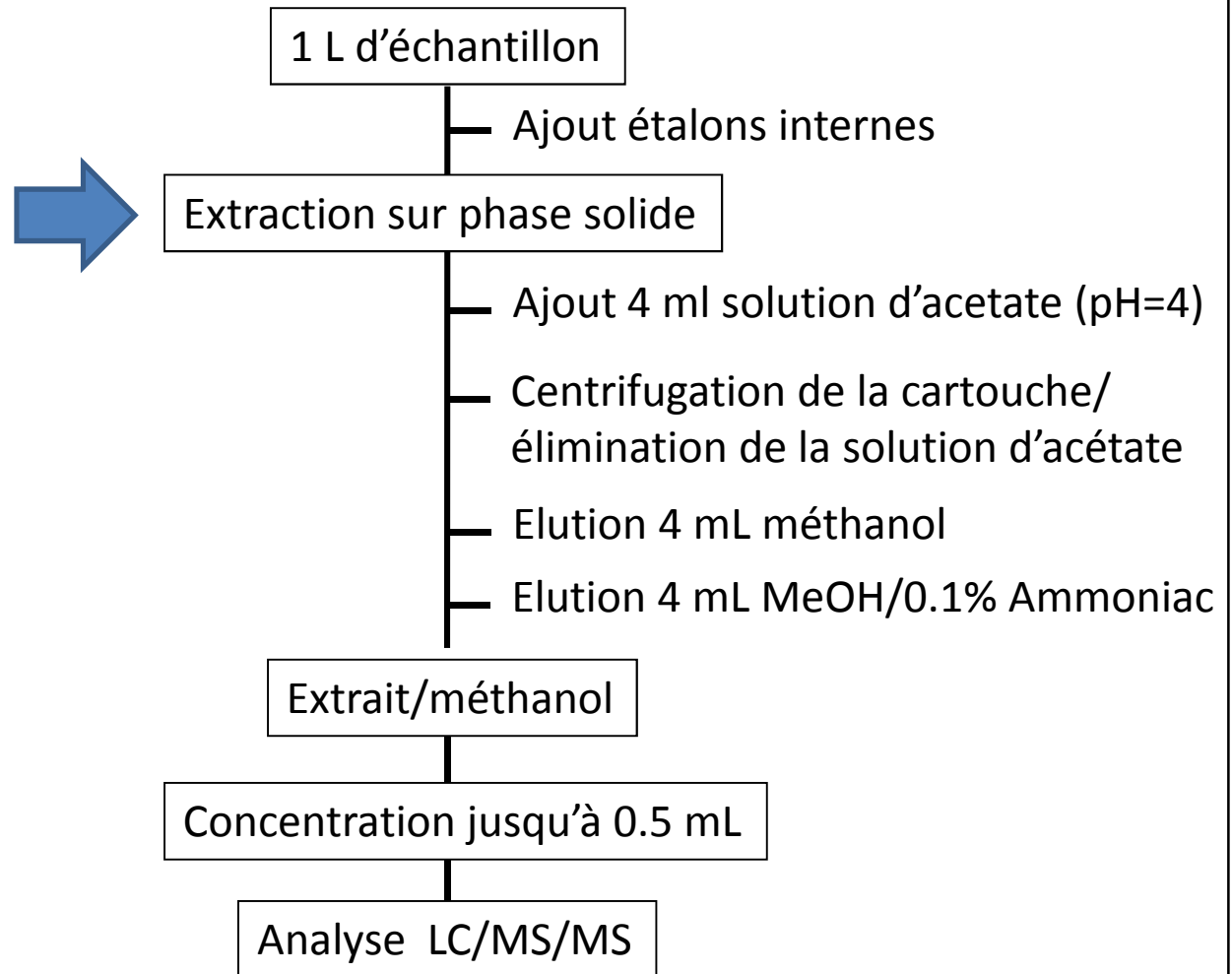
Norme ISO 25101



Norme ISO 25101

Recommandation de la norme

- Bouteille et flacon en polypropylène (polyéthylène)
- Vérification des rendements d'extraction sur chaque batch SPE
- cartouche en plastique non relarguant (polypropylène)



Test Norme ISO 25101

Problèmes de maîtrise de l'extraction SPE

**Fiche méthode MA-09 (Aquaref)**

<http://www.aquaref.fr/matrice/eaux/eau-douce/perfluores-dans-les-eaux>

**Composés perfluorés PFCs
Méthode d'analyse dans l'eau brute**

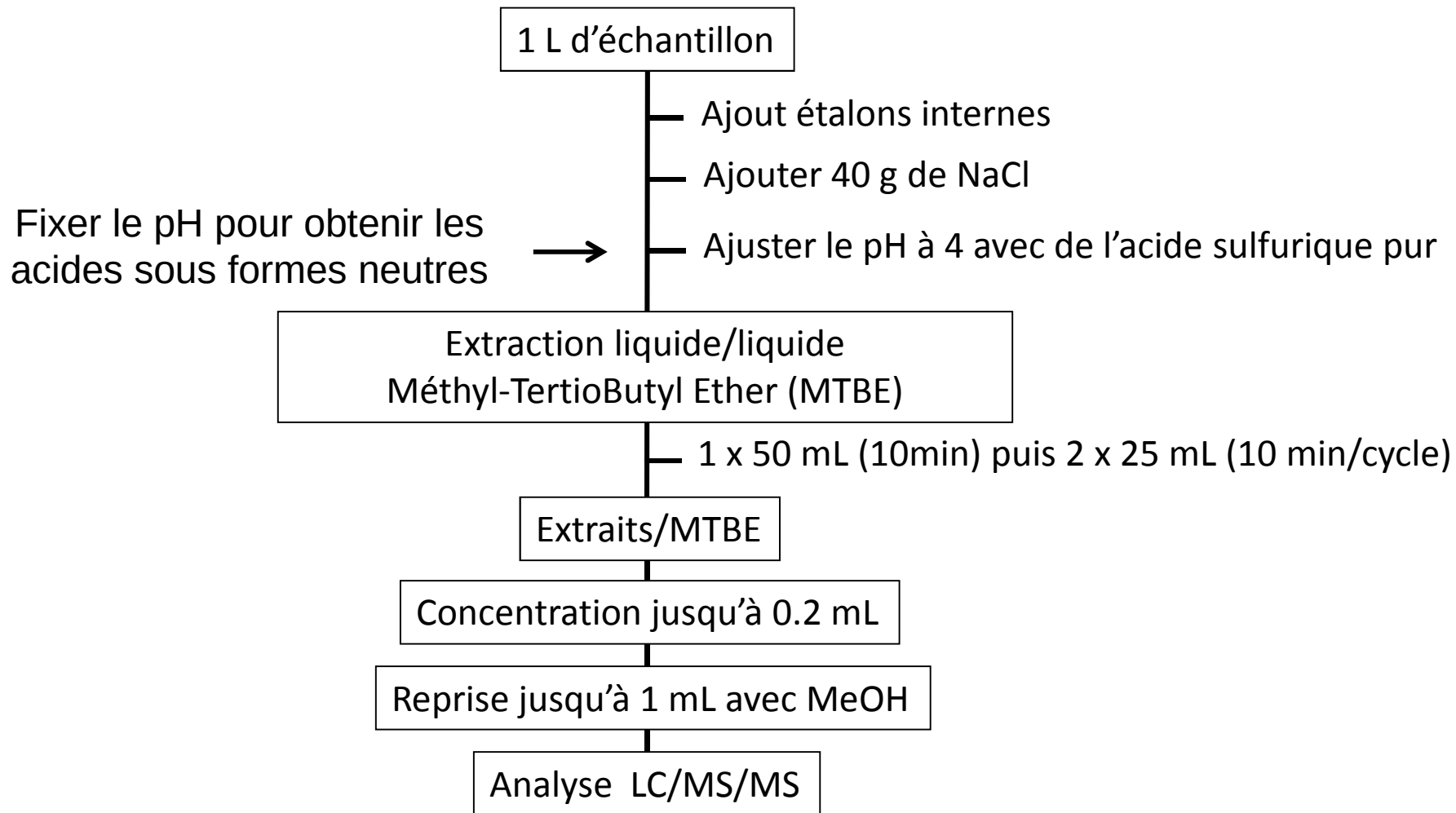
Eau douce de surface.

Eau souterraine.

Gamme de concentration: 2 à 120 ng/L.

Analyse des perfluorés

MA-09



Conditions chromatographiques

Colonne: C18 (50 mm x 2,1 mm-2,5 μ m)

Température colonne: 50 °C.

Phase mobile : mélange binaire, H₂O (Solvant A) et MeOH contenant chacun 20 mM d'acétate d'ammonium (Solvant B).

Méthode isocratique

Temps (minutes)	Solvant A (%)	Solvant B (%)
3	40	60

Débit : 0,4 mL/min.

Volume d'injection : 10 μ L.

Conditions spectrométriques

Mode d'ionisation: ESI (-)

Composés	Ions précurseurs (m/z)	Transitions (m/z)	D.t. ^c (s)	T.C. ^a (V)	E.C. ^e (eV)
PFOA	412,9	412,9 → 368,9 ^a	0,10	20	11
		368,9 → 169,0 ^b	0,10	35	16
¹³ C ₄ -PFOA	416,9	416,9 → 371,9 ^a	0,10	10	10
		371,9 → 172,0 ^b	0,10	36	15
PFOS	498,9	498,9 → 98,9 ^a	0,10	60	45
		498,9 → 79,9 ^b	0,10	60	47
¹³ C ₄ -PFOS	502,9	502,9 → 98,9 ^a	0,10	60	37
		502,9 → 79,9 ^b	0,10	60	36

^a Transition de quantification,

^b Transition de confirmation,

^c Dwell time,

^d Tension de cône,

^e Energie de collision.

Méthode EPA 537

DETERMINATION OF SELECTED PERFLUORINATED ALKYL ACIDS IN **DRINKING WATER** BY SOLID PHASE EXTRACTION AND LIQUID CHROMATOGRAPHY/TANDEM MASS SPECTROMETRY (LC/MS/MS)

<u>Analyte</u>	<u>Acronym</u>	<u>Chemical Abstract Services Registry Number (CASRN)</u>
N-ethyl perfluorooctanesulfonamidoacetic acid	NEtFOSAA	—
N-methyl perfluorooctanesulfonamidoacetic acid	NMeFOSAA	—
Perfluorobutanesulfonic acid	PFBS	375-73-5
Perfluorodecanoic acid	PFDA	335-76-2
Perfluorododecanoic acid	PFD _o A	307-55-1
Perfluoroheptanoic acid	PFH _p A	375-85-9
Perfluorohexanesulfonic acid	PFH _x S	355-46-4
Perfluorohexanoic acid	PFH _x A	307-24-4
Perfluorononanoic acid	PFNA	375-95-1
Perfluorooctanesulfonic acid	PFOS	1763-23-1
Perfluorooctanoic acid	PFOA	335-67-1
Perfluorotetradecanoic acid	PFTA	376-06-7
Perfluorotridecanoic acid	PFT _r DA	72629-94-8
Perfluoroundecanoic acid	PFUnA	2058-94-8

Analyse des perfluorés

Analyse des boues

Fiche méthode Aquaref MA-28

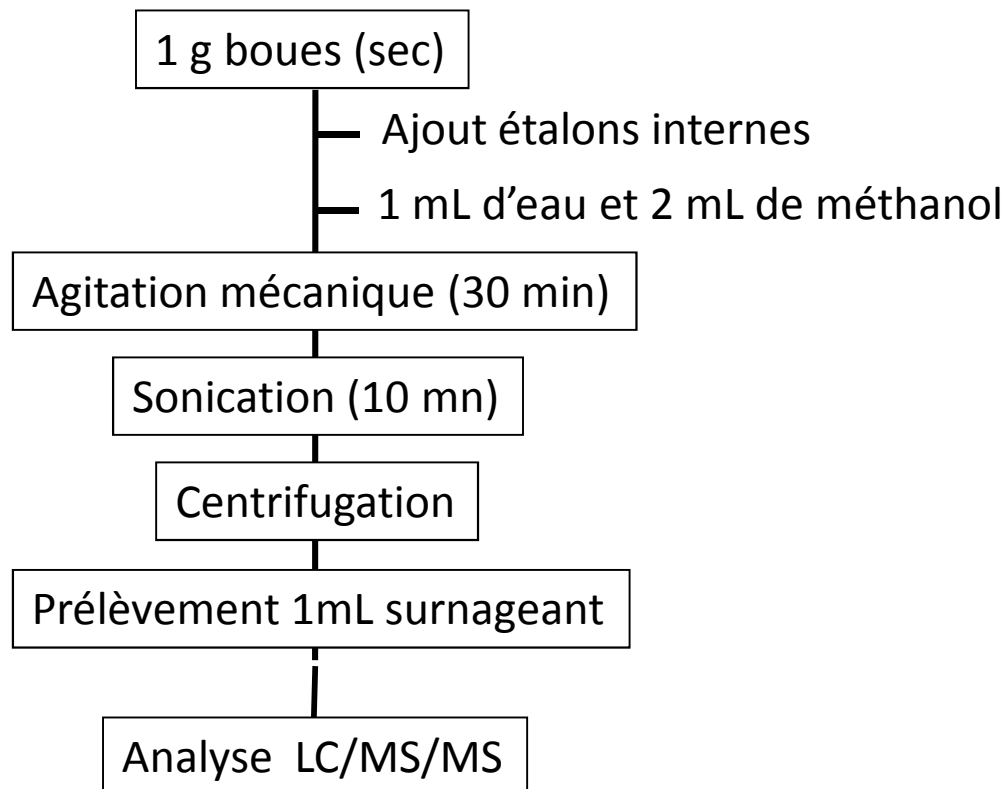
Composés perfluorés PFCs

Matrice: Boues de stations d'épuration.

Gamme d'application: 10 à 100 ng/g poids sec.

Analyse des perfluorés

MA-28



Fiche méthode Aquaref MA-46

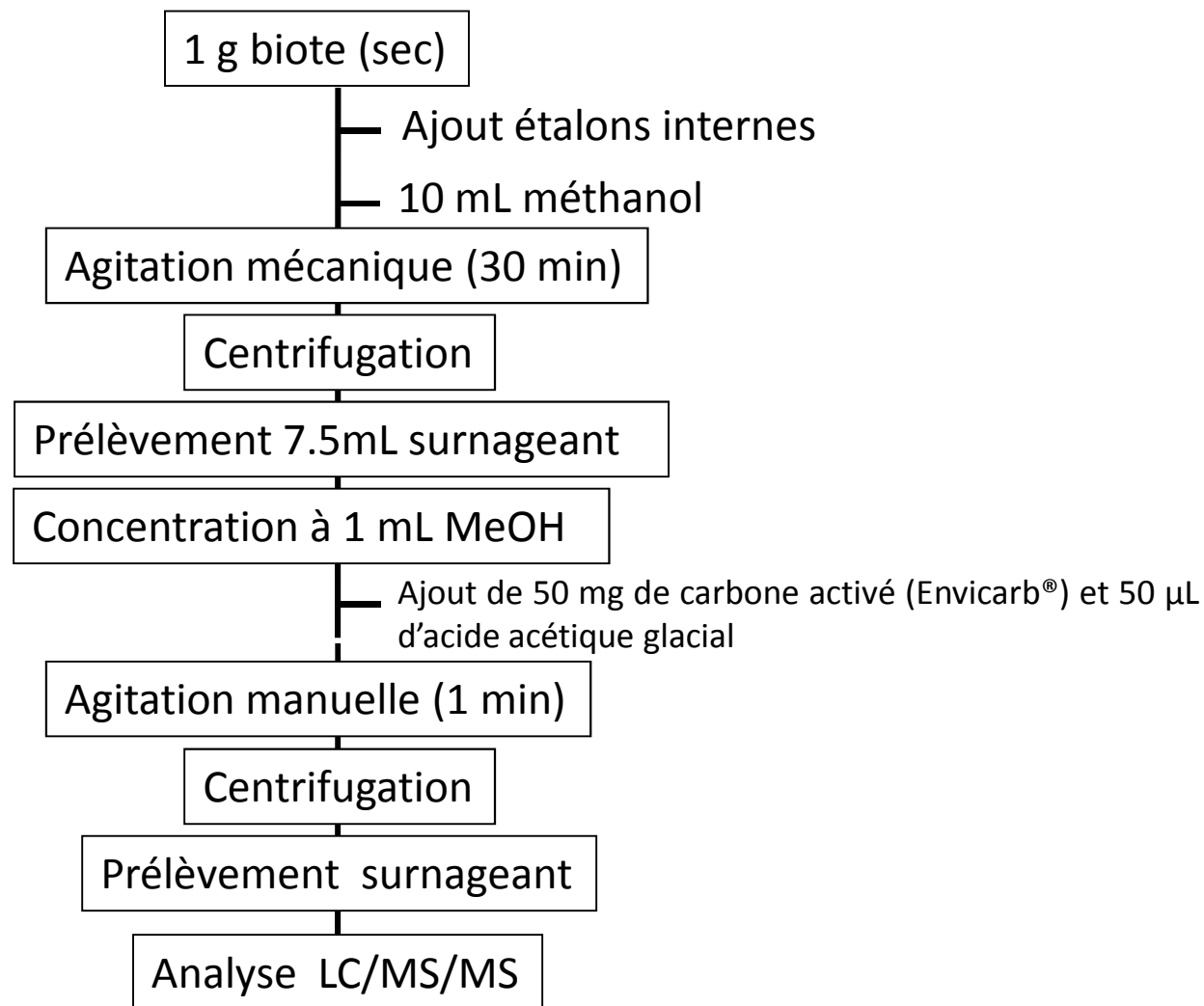
Composés perfluorés PFCs
Méthode d'analyse dans les biotes

Matrice: Muscle (truite)

Gamme d'application: 5 à 200 ng/g poids sec

Analyse des perfluorés

MA-46



Analyse des biotes

Modification du gradient HPLC

Problème d'encrassement de la colonne

Séquence de lavage de la colonne plus important

Temps (minutes)	Solvant A (%)	Solvant B (%)	Étape
0	40	60	Élution des composés d'intérêt
6	40	60	
7	5	95	Rinçage de la colonne de chromatographie
11	5	95	
11.1	40	60	
16	40	60	

5. Bilan et conclusion

- Eviter d'utiliser des matériaux contenant des polymères fluorés pour le prélèvement et l'analyse
- Contrôler la contamination et ses sources:

Effectuer des blancs

- Prélèvement
- Prétraitement d'échantillon
- Système chromatographique

5. Bilan et conclusion

- Méthode d'analyse par LC/MS/MS
 - Eaux
 - Boues
 - Biotes

- Attention aux pics systèmes lors de l'analyse chromatographique

- Aquaref : Fiche méthode MA-09 : Composés perfluorés PFCs
Méthode d'analyse dans l'eau brute
<http://www.aquaref.fr/matrice/eaux/eau-douce/perfluores-dans-les-eaux>
- Aquaref : Fiche méthode MA-28 : Composés perfluorés PFCs
Méthode d'analyse dans les boues
<http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/famille-des-pfcs-methode-analyse-dans-les-boues>
- Aquaref : Fiche méthode MA-46 : Composés perfluorés PFCs
Méthode d'analyse dans les biotes
- Norme ISO 25101:2009 - Qualité de l'eau – Détermination du sulfonate de perfluorooctane (PFOS) et de l'octanoate perfluoré (PFOA) – Méthode par extraction en phase solide et chromatographie liquide/spectrométrie de masse pour des échantillons non filtrés
- Anses – Campagne nationale d'occurrence des composés alkyls perfluorés dans les eaux destinées à la consommation humaine - 2011
- EPA – method 537 - Determination of selected perfluorinated alkyl acids in drinking water by solid phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC/MS/MS)