

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

Généralités

Nom de la famille de substances	Composés perfluorés (chaîne linéaire en C8)
Nom des substances individuelles	Acide perfluorooctanoïque (PFOA). Perfluorooctane sulfonate (PFOS).
Code SANDRE des substances individuelles	Acide perfluoro-octanoïque : 5347 Perfluorooctane sulfonate : 6561
Matrice analysée [code SANDRE du (des) support(s)]	Eau : 3
Principe de la méthode	Extraction liquide-liquide (ELL) des composés perfluorés par le Méthyl-TertioButyl Ether (MTBE). Concentration de l'extrait puis analyse en CLHP/ SM-SM par ionisation avec électronebulisation (ElectroSpray Ionization, ESI) en mode négatif.
Acronyme	ELL/CLHP/ SM-SM.
Domaine d'application	2 à 120 ng/L d'eau brute.
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	MES (matières en suspension)
Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode	Tous les réactifs doivent être de qualité « pour analyse de résidu ». Proscrire tous les flacons en polymères fluorés qui peuvent contenir des traces de PFOA et/ou PFOS. La méthode par chromatographie isocratique présentée ici permet de s'affranchir des relargages de substances perfluorées observés lors de la mise en œuvre des méthodes chromatographiques de type gradient. Aucune précaution particulière n'est donc nécessaire au niveau des tubulures de la partie chromatographique.
Interférents (préciser la matrice)	Interférents identifiés : les polymères fluorés qui peuvent contenir des traces de PFOA et/ou PFOS. Matrices testées : Eau de source en contact avec ces polymères (opercule de flacon). L'influence des MES sur la mesure a fait l'objet d'une étude (rapport INERIS (IA02_DRC_12_118929_01419A)) démontrant que cette méthode est applicable jusqu'à 0,3 g/L de MES.

AVERTISSEMENT : Il convient que l'utilisateur de cette méthode connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. Cette méthode n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité et de s'assurer de la conformité à la réglementation nationale en vigueur. Certains des solvants utilisés dans le mode opératoire sont toxiques et dangereux. Les manipuler avec précaution.

Il est absolument essentiel que les essais conduits conformément à cette méthode soient exécutés par du personnel ayant reçu une formation adéquate.

Protocole analytique

Prétraitement

Fraction analysée :	Eau brute : 23 Pas d'influence des MES si MES < 0,3 g/L
Conditionnement et conservation des échantillons - Protocole : - Nature du contenant de stockage : - Lavage du contenant : - Résultats de l'étude de stabilité :	Flacon de 1 L en verre ambré ou protégé de la lumière par une feuille d'aluminium. Bouchon à visser ; opercule en aluminium entre le col du flacon et le bouchon. Flacons et opercule calcinés 8 heures à 500 °C. Pour cette étude, les échantillons ont été conservés à 4°C immédiatement après leur préparation, pendant un délai maximum de 6 heures.
Filtration :	Pas de filtration.
Pré-traitement des échantillons liquide ou solide	Aucun.

Analyse

Volume de la prise d'essai (mL)	Eau brute : 1 000 mL
Dérivation	Sans objet.
Extraction - Liquide / Liquide (préciser la nature et le volume du solvant)	<p>•Avant extraction :</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Ajout des étalons internes. 2. Ajouter 40 g de NaCl dans chaque échantillon à extraire. 3. Ajuster le pH à 4 avec de l'acide sulfurique pur. <p>•Extraction :</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Solvant : MTBE, 2. Volume : 1 x 50 mL (10min.) puis 2 x 25 mL (10 min. /cycle). <p>•Concentration :</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Concentrer l'extrait à environ 0,2 mL sous léger flux d'azote, à 35° C, 2. Compléter l'extrait avec du MeOH à volume final de à 1 mL.
Purification	Sans objet
Conservation de l'extrait	Conservation à +4°C.
Volume ou masse finale avant analyse :	1 mL de MTBE/MeOH (20 :80 ; v/v)

● Conditions chromatographiques :

1. Colonne : XBridge[®] C18 (50 mm x 2,1 mm-2,5 µm ; Waters), thermostatée à 50 °C.
2. Méthode d'éluion en mode isocratique :

Temps (min.)	Solvant A :	Solvant B :	Débit (mL/min)
	H ₂ O à 20 mM d'acétate d'ammonium (%)	MeOH à 20 mM d'acétate d'ammonium (%)	
0	40	60	0,4
3	40	60	0,4

3. Volume d'injection : 10 µL.

● Conditions spectrométriques :

1. Mode d'ionisation : ESI(-),
2. Tension du capillaire : 3 kV,
3. Température de la source : 150° C,
4. Température du gaz de désolvatation (N₂) : 400° C,
5. Débit en gaz de désolvatation (N₂) : 800 L/h,
6. Débit en gaz rideau (N₂) : 50 L/h,
7. Mode d'acquisition : MRM (Multiple Reaction Monitoring),
8. Débit en gaz de collision (Argon) : 0,17 mL/min

Composés	Ion précurseur (m/z)	Transition (m/z)	Dwell Time (s)	Tension de cône (V)	Energie de collision (eV)
PFOA	412,9	412,9 > 368,9 ^a	0,1	20	11
		368,9 > 169 ^b	0,1	35	16
¹³ C ₄ -PFOA	416,9	416,9 > 371,9 ^a	0,1	10	10
		371,9 > 172,0 ^b	0,1	36	15
PFOS	498,9	498,9 > 98,9 ^a	0,1	60	45
		498,9 > 79,9 ^b	0,1	60	47
¹³ C ₄ -PFOS	502,9	502,9 > 98,9 ^a	0,1	60	37
		502,9 > 79,9 ^b	0,1	60	36

^a : Transition de quantification

^b : Transition de confirmation

Méthode analytique utilisée :

**Equipement ¹
(modèles utilisés) :**

Chromatographe : Alliance[®] 2795 (WATERS).
Spectromètre de masse : Triple quadripôle, ACQUITY TQD[®] (WATERS).

Type d'étalonnage

Interne

Modèle utilisé

Linéaire

Etalons / Traceurs utilisés

¹³C₄-PFOA : Acide perfluoro-n-[1,2,3,4-¹³C₄]octanoïque.
¹³C₄-PFOS : Perfluoro-n-[1,2,3,4-¹³C₄]octane sulfonate.

Domaine de concentration

2 à 120 µg/L en matrice dopée.

¹ Les matériels cités ici constituent des exemples d'application satisfaisante. Ces mentions ne constituent pas une recommandation exclusive, ni un engagement quelconque de la part du rédacteur ou d'AQUAREF

Méthode de calcul des résultats	Etalonnage en matrice dopée (eau de source).
Rendement	Sans objet
Blancs	Blanc analytique (eau de source sans ajout de PFOA/PFOS) inférieurs à la limite de détection. Soustraction du blanc : Non (si [blanc] > LD alors la LQ est multipliée par 3)

Références de la méthode

La méthode est dérivée de la publication suivante	González-Barreiro C., Martínez-Carballo E., Sitka A., Scharf S., Gans O. (2006) Method optimization for determination of selected perfluorinated alkylated substances in water samples. 386 : 2123-2132.
Norme dont est tirée la méthode	La 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 a été évaluée. La méthode présentée ici (extraction liquide-liquide) lui a été préférée en raison de difficultés de maîtrise de l'extraction SPE
Niveau de validation selon Norman	Niveau 1

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée	NF T90-210 (2009)									
Domaine de validation	2 à 120 ng/L d'eau brute.									
Matériaux de référence utilisés	Pas de matériau de référence disponible.									
Blancs analytiques	Blanc analytique (eau de source sans ajout de PFOA/PFOS) inférieurs à la limite de quantification.									
Rendement	- Etude des rendements non réalisée : on travaille ici en gamme extraite dans l'eau de source (paragraphe 5.3 de la norme NF T 90-210, 2009)									
Limite de quantification(LQ) Limite de détection (LD) (indiquez la méthode de détermination en précisant la matrice testée)	- LQ : Détermination suivant NF T90-210 (2009) réalisée par ajout d'une quantité connue de chacun des 2 composés dans de l'eau de source, extraction liquide-liquide, concentration puis analyse). Nombre d'essais : 2 répétitions/jour sur 5 jours successifs. - $LD = 1/3 \times LQ$									
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Substances</th> <th>LQ (µg/L)</th> <th>LD (µg/L)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PFOA</td> <td>2</td> <td>0,6</td> </tr> <tr> <td>PFOS</td> <td>2</td> <td>0,6</td> </tr> </tbody> </table>	Substances	LQ (µg/L)	LD (µg/L)	PFOA	2	0,6	PFOS	2	0,6
Substances	LQ (µg/L)	LD (µg/L)								
PFOA	2	0,6								
PFOS	2	0,6								
Incertitudes (%) sur les résultats	Données non disponibles									

Contacts

Auteurs	Claudine CHATELLIER ; Olivier DIAGO, Olivier AGUERRE-CHARIOL
Institut	INERIS
Contact	claudine.chatellier@ineris.fr ; Francois.lestremau@ineris.fr