

Composés perfluorés PFCs

Méthode d'analyse dans les boues.

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)]	Boue d'épuration : 31
Principe de la méthode	Extraction solide-liquide (ESL) des composés perfluorés par un mélange Eau/Méthanol, centrifugation et analyse du surnageant en CLHP/ SM-SM par ionisation avec électro-ébulisisation (ElectroSpray Ionization, ESI) en mode négatif.
Acronyme	ESL/CLHP/ SM-SM.
Domaine d'application	10 à 100 ng/g masse sèche.
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	Taux de matière sèche à 105°C.
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 flaconnages en polymères fluorés qui peuvent contenir des traces de PFOA et/ou PFOS. La méthode 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 (opercules de flaconnage, par exemple) qui peuvent contenir des traces de PFOA et/ou PFOS. Matrices testées : Eau de source en contact avec ces polymères (opercule de flaconnage), test réalisé dans une étude précédente.

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 :	Matière sèche de boue de station d'épuration : 134
Conditionnement et conservation des échantillons - Protocole : - Nature du contenant de stockage : - Lavage du contenant : - Résultats de l'étude de stabilité :	Flacon de 100 mL 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 opercules 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	Séchage de la totalité de l'échantillon à 40°C, en étuve thermostatée et ventilée, jusqu'à masse constante. Broyage puis tamisage à 80µm, échantillonnage par quartage.

Analyse

Volume ou masse de la prise d'essai (mL or mg selon la phase analysée)	Masse sèche de boue de station d'épuration : 1 g.														
Dérivation	Sans objet.														
Extraction - Liquide / Liquide (préciser la nature et le volume du solvant)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ajout des étalons internes. 2. Ajouter 1mL d'eau et 2 mL de méthanol à 1 g d'échantillon. 3. Agitation mécanique 30 min par vortex 4. Sonication 10 min. 5. Centrifugation 10 min à 4500 tr/min 6. Prélèvement du surnageant et transfert en flacon. 														
Purification	Sans objet														
Conservation de l'extrait	Conservation à +4°C.														
Volume ou masse finale avant analyse :	Sans objet car pas d'étape de concentration de l'extrait. Nature du solvant d'injection : mélange Eau/MeOH (1 :2 ; v/v)														
Méthode analytique utilisée :	<ul style="list-style-type: none"> • Conditions chromatographiques : <ol style="list-style-type: none"> 1. Colonne : XBridge C18 (50 mm x 2,1 mm-2,5 µm ; Waters), thermostatée à 50 °C. 2. Méthode d'élution en mode isocratique : <table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Temps (min.)</th> <th>Solvant A :</th> <th>Solvant B :</th> <th rowspan="2">Débit (mL/min)</th> </tr> <tr> <th>H₂O à 20 mM d'acétate d'ammonium (%)</th> <th>MeOH à 20 mM d'acétate d'ammonium (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>40</td> <td>60</td> <td>0,4</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>40</td> <td>60</td> <td>0,4</td> </tr> </tbody> </table>	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
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

**Equipement¹
(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

10 à 100 ng/g de boue d'épuration sèche

Méthode de calcul des résultats

Rendement

Etalonnage en matrice obtenue à partir d'un mélange de boues de STEU réelles (pas de boues de référence disponibles).

Sans objet

Dans cette étude, la matrice utilisée pour l'étalonnage contient déjà des quantités importantes des composés perfluorés recherchés. La droite d'étalonnage établie sur la base des concentrations en dopants ajoutés ne passe donc pas par l'origine ($y = ax + b$ avec b positif). Pour connaître la concentration d'un échantillon inconnu en utilisant cette droite d'étalonnage, il faut donc ajouter à la concentration mesurée, établie à partir de cette droite d'étalonnage, la valeur du blanc de matrice établie lors de l'étalonnage, qui est égale à b/a . Dans cette étude, les valeurs moyennes de blanc matrice ainsi déterminées sont respectivement de 16 ng/g pour le PFOA et 140 ng/g pour le PFOS.

Blancs

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

Références de la méthode

La méthode est dérivée de la publication suivante	Washington, J.W. ; Ellington, J.J. ; Jenkins, T.M. ; Evans, J.J. (2007) : « Analysis of perfluorinated carboxylic acids in soils : Detection and quantitation issues at low concentrations » J.Chromatogr. A 1154 (2007) 111-120.
Norme dont est tirée la méthode	
Niveau de validation selon Norman	Niveau 1

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée	NF T90-210 (2009)									
Domaine de validation	10 à 100 ng/g de masse sèche de boue d'épuration.									
Matériaux de référence utilisés	Pas de matériau de référence disponible.									
Blancs analytiques (concentration ou résultat maximum acceptable)	Blancs analytiques : intégralité du processus analytique en l'absence de boues. Inférieurs à la limite de détection.									
Rendement - par type de matrice - par niveau de concentration - par molécule	-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)	-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 x LQ <table border="1" data-bbox="762 1370 1267 1485"> <thead> <tr> <th>Substances</th> <th>LQ (µg/L)</th> <th>LD (µg/L)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PFOA</td> <td>10</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>PFOS</td> <td>10</td> <td>3</td> </tr> </tbody> </table>	Substances	LQ (µg/L)	LD (µg/L)	PFOA	10	3	PFOS	10	3
Substances	LQ (µg/L)	LD (µg/L)								
PFOA	10	3								
PFOS	10	3								
Incertitudes (%) sur les résultats - par type de matrice - par niveau de concentration - par molécule	Données non disponibles									

Contacts

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