

# Évaluation de méthodes d'analyse dans les eaux résiduelles : composés perfluorés

Jean-Pierre Blanquet, Nina Huynh, Ahmad El Masri,  
Azziz Assoumani

Août 2023

Document final

Avec le soutien de



## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2023, au titre de l'action « thème D - Études scientifiques et techniques, développement et validation de méthodes pour l'analyse ».

Auteur (s) :

Jean-Pierre Blanquet, INERIS  
[jean-pierre.blanquet@ineris.fr](mailto:jean-pierre.blanquet@ineris.fr)

Nina Huynh  
INERIS  
[nina.huynh@ineris.fr](mailto:nina.huynh@ineris.fr)

Ahmad El Masri  
INERIS  
[Ahmad.el-masri@ineris.fr](mailto:Ahmad.el-masri@ineris.fr)

Azziz Assoumani  
INERIS  
[azziz.assoumani@ineris.fr](mailto:azziz.assoumani@ineris.fr)

---

Vérification du document :

Béatrice Lalère  
LNE  
[beatrice.lalere@lne.fr](mailto:beatrice.lalere@lne.fr)

Anne Togola  
BRGM  
[a.togola@brgm.fr](mailto:a.togola@brgm.fr)

Approbation : Document approuvé le 18/12/2023 par MORIN ANNE

## Les correspondants

---

OFB : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@ofb.gouv.fr>

INERIS : Nina Huynh, nina.huynh@ineris.fr

Référence du document : J.-P. Blanquet, N. Huynh, A. El-Masri, A. Assoumani - Évaluation de méthodes d'analyse dans les eaux résiduaires : composés perfluorés - Rapport AQUAREF 2023-28 p

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

## SOMMAIRE

---

<b>1. INTRODUCTION</b> .....	<b>7</b>
1.1 CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ÉTUDE.....	7
1.2 MÉTHODES EXISTANTES .....	8
<b>2. MATÉRIEL ET MÉTHODES</b> .....	<b>9</b>
2.1 MATÉRIEL.....	9
2.2 MÉTHODE D'EXTRACTION ET D'ANALYSE .....	10
<b>3. RÉSULTATS</b> .....	<b>12</b>
3.1 MÉTHODE PAR EXTRACTION EN PHASE SOLIDE .....	12
3.2 MÉTHODE PAR INJECTION DIRECTE .....	15
<b>4. CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS</b> .....	<b>18</b>
<b>5. REFERENCES</b> .....	<b>19</b>

### Liste des annexes :

---

Annexe 1 : Caractéristiques physico-chimiques des échantillons étudiés

Annexe 2 : Comparaison des chromatogrammes du PFBA sur les deux chaînes analytiques

Annexe 3 : Résultats bruts détaillés pour les 4 matrices synthétiques dopées

## ÉVALUATION DE MÉTHODES D'ANALYSE DANS LES EAUX RÉSIDUAIRES : COMPOSÉS PERFLUORÉS

J.-P. Blanquet, N. Huynh, A. El Masri, A. Assoumani

### RÉSUMÉ

Les composés perfluorés sont des substances utilisées dans de nombreux cas d'application, notamment pour leurs propriétés tensioactives.

Ces composés sont utilisés dans de nombreux types d'industrie (textile, peinture, chimie, agroalimentaire, papeterie...) du fait des nombreuses utilisations qui peuvent découler de leurs propriétés, ce qui explique leur présence dans tous les compartiments environnementaux.

Au niveau européen, de plus en plus de mesures sont prises pour tenter de réduire l'utilisation de ces composés très persistants dans l'environnement, notamment en limitant au maximum leur utilisation, lorsque d'autres alternatives existent. De nombreuses discussions ont actuellement lieu au niveau européen pour améliorer leur surveillance dans l'environnement. A ce jour, 5 composés perfluorés sont inclus dans les listes de surveillance réglementaire, parmi plusieurs milliers de substances.

La principale problématique liée à l'analyse des composés perfluorés à de faibles niveaux de concentration est liée à leur ubiquité. Il est ainsi difficile d'obtenir des matrices réelles exemptes de ces composés et des précautions sont nécessaires à prendre lors de l'échantillonnage, de la préparation et de l'analyse des échantillons pour éviter toute perte ou contamination pouvant provenir des matériaux employés.

Cette étude fait suite aux travaux précédemment réalisés sur les alkylphénols, les organoétains et les polybromodiphényléthers et a pour objectif de proposer des méthodes de préparation et d'analyse adaptées pour quantifier les composés perfluorés dans des matrices de type effluents industriels ou urbains.

Les différents essais menés ont montré qu'une méthode par injection directe permettait de réduire les sources de contamination et de pertes pouvant être observées pour une méthode par extraction sur phase solide. D'autre part, l'injection directe permet également de réduire le temps de manipulation et le volume d'échantillon requis. C'est donc cette méthode qui a été retenue pour l'analyse d'un ensemble de 19 composés perfluorés dans les effluents. Elle a fait l'objet d'une validation dans les eaux de surface et les eaux résiduaires selon la norme NF T 90-210 avec évaluation des incertitudes selon NF ISO 11352.

### **Mots clés** (thématique et géographique) :

Composés perfluorés, eaux de rejets, chromatographie liquide

*ÉVALUATION DE MÉTHODES D'ANALYSE DANS LES EAUX RÉSIDUAIRES : COMPOSÉS PERFLUORÉS*

J.-P. Blanquet, N. Huynh, A. El Masri, A. Assoumani

ABSTRACT

Perfluorinated compounds are used in many applications, especially for their surfactant properties.

Currently, 5 perfluorinated compounds are included in the regulatory monitoring lists, among several thousand substances indexed. At the European level, more and more measures are being taken to try to reduce the use of these very persistent compounds in the environment, notably by limiting their use as much as possible, when alternatives exist. Many discussions are currently taking place at the European level to improve the monitoring of these substances in the environment. These compounds are used in many types of industry (textile, paint, chemical, food, paper, etc.) because of the many uses that can be derived from their properties, which explains their presence in all environmental compartments.

The main issue related to the analysis of perfluorinated compounds is their ubiquity. It is therefore difficult to obtain real matrices free from these compounds and precautions must be taken during sampling, preparation and analysis of the samples to avoid any loss or contamination that could come from the materials used.

This study is in continuation with the works previously carried out on alkylphenols, organotins and polybrominated diphenyl ethers and aims to propose a preparation and analysis method suitable for the analysis of perfluorinated compounds in matrices such as industrial or urban effluents.

The various tests carried out showed that a direct injection method made it possible to reduce the sources of contamination or losses that can be observed with a solid phase extraction method. In addition, direct injection reduces the handling time and sample volume required for the analysis. This method was therefore chosen for the analysis of a set of 19 perfluorinated compounds in industrial effluents. This method was validated in surface waters and wastewaters according to the NF T 90-210 and uncertainties were evaluated according to the NF ISO 11 352.

**Key words** (thematic and geographical area):

Perfluorinated compounds, wastewater; liquid chromatography

# 1. INTRODUCTION

## 1.1 CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

Les composés poly et perfluorés (PFAS) sont une famille de plusieurs milliers de molécules, constituées de chaînes carbonées où les hydrogènes sont substitués par des atomes de fluor. La structure de ces composés leur procure des propriétés à la fois hydrophobes et lipophobes, qui sont largement exploitées dans de très nombreuses applications industrielles (e.g., imperméabilisation, anti-adhésivité, isolation électrique...). Très stables, ces composés persistent dans l'environnement et sont aujourd'hui ubiquistes. Ils se retrouvent en particulier dans l'eau qui est considérée comme un vecteur majoritaire de la dispersion de ces polluants. De ce fait, les PFAS sont désormais des substances à surveiller, notamment à cause des effets néfastes que certains d'entre eux ont sur la santé.

Parmi ces substances, l'acide perfluorooctane sulfonique (PFOS), l'acide perfluorooctanoïque (PFOA), l'acide perfluorohexane sulfonique (PFHxS), leurs sels et composés apparentés sont désormais inclus dans la liste des polluants organiques persistants de la convention de Stockholm. Bien que le PFHxS soit le composé le plus récemment inscrit dans cette liste (2022), il ne dispose d'aucune dérogation pour la production ou pour l'usage alors que c'est le cas pour le PFOA et PFOS. En effet, l'utilisation de ces derniers est encore acceptée dans certaines applications pour lesquelles aucune alternative efficace n'a été trouvée. En ce sens, l'Union Européenne a inscrit le PFOA, ses sels et autres composés apparentés, dans la liste des substances chimiques à interdire rapidement, et le PFOS dans la liste des substances pour lesquelles une restriction est imposée dans la production, l'utilisation, l'importation ou l'exportation [1], [2].

Par ailleurs, la Directive relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine de 2020 (EDCH-2020), définit une valeur maximale de 0,10 µg/L pour la somme des PFAS, regroupant 20 molécules différentes [3]. En ce qui concerne les eaux usées, les exigences analytiques pour la surveillance dans les eaux résiduaires visent une limite de quantification pour le PFOS à 0,10 µg/L et 0,05 µg/L respectivement en entrée et en sortie de station [4]. De plus, quatre PFAS complémentaires (PFOA, PFHxA, PFDA, PFHxS (Tableau 1)) font partie des listes de substances pertinentes à surveiller dans les eaux de surface [5]. Enfin, l'arrêté du 20 juin 2023, relatif aux rejets des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) impose la mesure de 20 PFAS et de tout autre PFAS complémentaire susceptible d'être présent dans le rejet, ainsi qu'une estimation de la quantité totale de PFAS en équivalent fluorure (méthode indiciaire) [6].

L'analyse de ces composés est problématique notamment à cause de leur caractère ubiquiste, rendant chaque étape de traitement et d'analyse susceptible d'apporter de la contamination. Ainsi, l'analyse des composés perfluorés dans les eaux de surface a précédemment fait l'objet d'une fiche méthode pour 7 PFAS, dont les 5 substances pertinentes à surveiller dans les eaux résiduaires [7].

L'objectif de cette étude est d'étendre la liste des composés perfluorés analysés et vise notamment à étudier la faisabilité analytique sur des matrices plus complexes (e.g., rejet STEU ou ICPE).

## 1.2 MÉTHODES EXISTANTES

Une précédente étude réalisée dans le cadre de travaux Aquaref a permis le développement d'une méthode d'analyse MA-74 dans l'eau de surface de 7 PFAS (dont 4 perfluorés carboxyliques et 3 perfluorés sulfoniques). Cette méthode, appliquée sur l'échantillon total (c'est-à-dire contenant des matières en suspension), s'appuie dans un premier temps sur une filtration sur un filtre en microfibre de verre, extrait au méthanol pour récupérer les potentiels PFAS adsorbés sur les matières en suspension. Par la suite, une extraction sur phase solide (SPE), utilisant une cartouche échangeuse d'anions faibles (WAX), a été utilisée pour extraire les PFAS contenus dans la phase dissoute et les PFAS récupérés précédemment par extraction du filtre. L'analyse de l'extrait est ensuite effectuée par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse. La séparation est effectuée sur une colonne C18 précédée d'une pré-colonne du même type et d'une colonne de décalage en sortie de mélangeur pour séparer les analytes des interférents issus du système analytique. Cette méthode a été validée sur un domaine de 1 à 100 ng/L selon la NF T90-210 et montre des rendements d'extraction supérieurs à 80 %.

Il existe par ailleurs différentes méthodes normalisées pour l'analyse des PFAS dans les eaux résiduaires et/ou les eaux de surface. Elles peuvent être séparées en deux catégories :

- Les méthodes par extraction sur phase solide : ISO 21675 :2019 [8] et DIN 38407-42 [9]
- Les méthodes par injection directe : US EPA SW 846 Method 8327 [10] et ASTM D7979-20 [11]

Les premières concernent respectivement 30 et 10 PFAS et utilisent une méthode similaire à celle qui a été validée dans le cadre de travaux Aquaref sur 7 substances. La seule différence notable repose sur l'extraction complémentaire du filtre réalisée dans la méthode Aquaref alors que les méthodes normalisées ne mentionnent pas d'étape de filtration. Peu d'informations sont fournies quant à la potentielle influence des matières en suspension sur le comportement des PFAS et donc, sur les rendements d'extractions observés.

Les méthodes par injection directe concernent respectivement 24 et 20 PFAS et consistent à injecter l'échantillon sans étape de préparation en amont de l'analyse ou après simple dilution de l'échantillon. Dans ces deux cas, aucune information n'est fournie quant à la prise en compte des PFAS potentiellement adsorbés sur les matières en suspension.

Enfin, différentes méthodes à l'échelle européenne sont en cours d'élaboration pour harmoniser l'analyse de ces substances dans l'eau au moment où ce rapport est rédigé :

- Un projet de norme européenne (prEN 17892:2022) pour l'analyse de 31 PFAS dans l'eau potable, dont le domaine d'application inclut également les eaux usées traitées sous réserve d'une validation. Il décrit deux méthodes possibles : par extraction sur phase solide sur une phase échangeuse d'anions faibles ou en injection directe après dilution de l'échantillon par du méthanol.
- Une méthode flamande (WAC/IV/A/025) pour l'analyse de 47 PFAS dans les eaux de consommation, de surface, souterraines et usées. Elle propose l'utilisation de l'extraction sur phase solide mais avec une méthode chromatographique différente pour certains composés de la liste.

A la lecture de ces différents éléments, il a été décidé de diriger notre étude vers l'application du projet de norme européenne (prEN 17892:2022) qui décrit les deux options (extraction SPE et injection directe), d'autant plus que la méthode par SPE est très semblable à la méthode MA 74A Aquaref précédemment validée. L'objectif de cette étude était donc d'évaluer l'applicabilité de cette méthode sur un nombre de substances plus large de PFAS, puis de vérifier que la méthode est adaptée pour des matrices plus complexes, telles que les eaux résiduaires.



## 2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

### 2.1 MATÉRIEL

#### *Composés étudiés*

La méthode Aquaref MA-74 [7] concernait 7 PFAS. Au vu de la problématique grandissante autour des PFAS, aux évolutions de la réglementation en cours ou attendues et à l'action E1e du programme Aquaref dont l'objectif est l'organisation d'une comparaison inter-laboratoire, cette étude s'est portée sur une liste élargie de composés.

Les PFAS étudiés lors de cette étude sont des acides carboxyliques perfluorés et des acides sulfoniques perfluorés ayant des chaînes carbonées comprises entre 4 et 13 carbones (Tableau 1) et correspondent aux PFAS visés par la directive EDCH de 2020 [3], par l'arrêté de surveillance des eaux souterraines de 2022 [12] et par l'arrêté de surveillance des rejets ICPE de 2023 [6].

Tableau 1 : PFAS considérés dans cette étude

Nom	Abréviation	Formule brute	Code Sandre	N° CAS
Acide perfluorobutanoïque	PFBA	C <sub>4</sub> HF <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	5980	375-22-4
Acide perfluoropentanoïque	PFPeA	C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	5979	2706-90-3
Acide perfluorohexanoïque	PFHxA	C <sub>6</sub> HF <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	5978	307-24-4
Acide perfluoroheptanoïque	PFHpA	C <sub>7</sub> HF <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	5977	375-85-9
Acide perfluorooctanoïque	PFOA	C <sub>8</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	5347	335-67-1
Acide perfluorononanoïque	PFNA	C <sub>9</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>2</sub>	6508	375-95-1
Acide perfluorodécanoïque	PFDA	C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	6509	335-76-2
Acide perfluoroundécanoïque	PFUnDA	C <sub>11</sub> HF <sub>21</sub> O <sub>2</sub>	6510	2058-94-8
Acide perfluorododécanoïque	PFDoDA	C <sub>12</sub> HF <sub>23</sub> O <sub>2</sub>	6507	307-55-1
Acide perfluorotridécanoïque	PFTTrDA	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> O <sub>2</sub>	6549	72629-94-8
Acide perfluorobutane sulfonique	PFBS	C <sub>4</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>3</sub> S	6025	375-73-5
Acide perfluoropentane sulfonique	PFPeS	C <sub>5</sub> HF <sub>11</sub> O <sub>3</sub> S	8738	2706-91-4
Acide perfluorohexane sulfonique	PFHxS	C <sub>6</sub> HF <sub>13</sub> O <sub>3</sub> S	6830	355-46-4
Acide perfluoroheptane sulfonique	PFHpS	C <sub>7</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>3</sub> S	6542	375-92-8
Acide perfluorooctane sulfonique	PFOS	C <sub>8</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>3</sub> S	6560	1763-23-1
Acide perfluorononane sulfonique	PFNS	C <sub>9</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>3</sub> S	8739	68259-12-1
Acide perfluorodécane sulfonique	PFDS	C <sub>10</sub> HF <sub>21</sub> O <sub>3</sub> S	6550	335-77-3
Acide perfluoroundécane sulfonique	PFUnDS	C <sub>11</sub> HF <sub>23</sub> O <sub>3</sub> S	8740	749786-16-1
Acide perfluorododécane sulfonique	PFDoDS	C <sub>12</sub> HF <sub>25</sub> O <sub>3</sub> S	8741	79780-39-5
Acide perfluorotridécane sulfonique	PFTTrDS	C <sub>13</sub> HF <sub>27</sub> O <sub>3</sub> S	8742	791563-89-8

Des étalons internes correspondants, marqués isotopiquement (2 µg/mL en mélange) ont été acquis (BCP Instrument), lorsqu'ils étaient disponibles, afin de prendre en compte les pertes ou autres variations éventuelles lors des différentes étapes de traitement des échantillons. En ce qui concerne les composés dont les étalons marqués n'étaient pas disponibles, les corrections ont été effectuées à l'aide d'un autre composé marqué comme décrit dans le tableau 2.

Tableau 2 : Etalon interne utilisé pour les composés ne disposant pas d'équivalent marqué isotopiquement

Composé ciblé	Etalon marqué utilisé (n° CAS)
PFTrDA	MPFDoDA (960315-52-0)
PFPeS	M3PFBS (2708218-84-0)
PFHpS	M3PFHxS (2708218-86-2)
PFNS	M8PFOS (2522762-16-7)
PFDS	M8PFOS (2522762-16-7)
PFUnDS	M8PFOS (2522762-16-7)
PFDoDS	M8PFOS (2522762-16-7)
PFTTrDS	M8PFOS (2522762-16-7)

### *Échantillons*

La méthode développée a été appliquée à différentes matrices :

- Eau résiduaire de la station de Montataire, annotée R1
- Eau résiduaire de la station de Valenton, annotée R2
- Eau de STEU synthétique, préparée selon FD T90-230 (annexe B4.1) et par la suite annotée S1
- Eau de rejet synthétique, préparée selon FD T90-230 (annexe B4.2) et par la suite annotée S2
- Effluent synthétique 1, préparé selon FD T90-230 (annexe B4.3) et par la suite annotée S3
- Effluent synthétique 2 (annexe B4.4), préparé selon FD T90-230 et par la suite annotée S4

Les matrices synthétiques ont été choisies afin de pouvoir travailler dans des matrices exemptes de PFAS et de vérifier les teneurs minimales réelles pouvant être atteintes.

Les caractéristiques physico-chimiques des matrices de travail sont présentées en Annexe 1.

## **2.2 MÉTHODE D'EXTRACTION ET D'ANALYSE**

La méthode MA-74 pour l'analyse de PFAS dans les eaux de surface brutes a été validée sur le domaine 1-100 ng/L pour 7 composés. Les exigences réglementaires actuelles pour la surveillance du PFOS dans le cadre du RSDE STEU imposent des LQ de 0,1 µg/L et 0,05 µg/L en entrée et en sortie de station, respectivement. Les LQ visées dans cette étude ont été fixées à 20 ng/L et ont été choisies conjointement avec l'action Thème E1e du programme Aquaref pour l'organisation de la comparaison inter laboratoires.

### *Dopages*

Les dopages ont été réalisés à partir d'une solution mère commerciale à 2 µg/mL comprenant tous les composés étudiés (référence EU-5813-NSS, fournisseur BCP instruments). Les échantillons ont été préparés par ajout d'un volume approprié de cette solution afin d'obtenir des concentrations de 20, 50, 100 et 400 ng/L de chaque composé dans les matrices étudiées.

### *Préparation*

#### • **Méthode par SPE**

La méthode par SPE employée est décrite en détail dans la fiche méthode Aquaref MA-74. Brièvement, l'échantillon est dans un premier temps filtré sur un filtre en fibre de verre (GF/F, Whatmann) qui est ensuite extrait par du méthanol aux ultrasons. Cet extrait est ensuite ajouté à la phase dissoute et le tout est extrait par SPE en utilisant une phase échangeuse d'anions faibles (Oasis WAX, Waters) éluée au méthanol et méthanol à pH basique. L'extrait est évaporé à sec sous flux d'azote et repris dans un mélange eau milli-Q/méthanol (50/50, v/v) pour analyse.

- **Méthode par injection directe**

La méthode par injection directe s'appuie sur la méthode décrite dans la prEN 17892:2022 et l'ASTM D7979-20. Elle consiste à prélever un aliquot de 10 mL d'échantillon qui est ensuite dilué dans 10 mL de méthanol. Le mélange est agité pendant 15 min pour extraire les PFAS des matières en suspension, puis centrifugé pendant 20 min à 20 000 g. Le surnageant est prélevé et transféré en vial pour analyse.

### Analyse

Les analyses ont été effectuées par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse, pour la méthode par SPE sur une chaîne Acquity TQD (Waters), et sur une Acquity Xevo TQ-XS (Waters) pour la méthode en injection directe. Pour les deux méthodes, la séparation est réalisée à l'aide d'une colonne Agilent ZORBAX Eclipse plus C18 (1,8 µm, 3,0 x 100 mm). De plus, une colonne de décalage InfinityLab PFC Delay Column (4,6 x 30 mm) a été placée en sortie du mélangeur afin de séparer les PFAS réellement présents dans les échantillons des PFAS provenant du système analytique. La méthode chromatographique employée dans ce travail a été modifiée par rapport à la fiche méthode MA-74 afin d'optimiser la séparation du plus grand nombre de PFAS étudiés dans les conditions d'injection directe (Tableau 3).

La méthode décrite dans ce rapport a été validée sur un domaine allant de 20 à 960 ng/L pour tous les PFAS étudiés, sauf pour le PFHpA, le PFOA et le PFTrDS qui sont validés entre 50 et 960 ng/L, dans les eaux de surface et les eaux résiduaires.

Tableau 3 : Comparaison des méthodes chromatographiques pour l'analyse des PFAS

	Méthode MA-74		Méthode actuelle	
Température colonne	40 °C		35 °C	
Débit	0,3 mL/min		0,5 mL/min	
Volume d'injection	5 µL		50 µL	
Phase mobile	A = Eau Milli-Q + 2 mM acétate d'ammonium B = Méthanol + 2 mM acétate d'ammonium		A = Eau Milli-Q + 2 mM acétate d'ammonium B = Méthanol	
Gradient	Temps (min)	%B	Temps (min)	%B
	0,0	30	0,00	5
	0,5	30	0,50	5
	10,0	98	2,01	60
	15,0	98	13,00	95
	17,0	30	13,01	100
	25,0	30	16,00	100
	-	-	16,03	5
	-	-	21,00	5

### 3. RÉSULTATS

#### 3.1 MÉTHODE PAR EXTRACTION EN PHASE SOLIDE

##### 3.1.1. Tests préliminaires

Dans un premier temps, des essais préliminaires ont été effectués en dopant de l'eau Milli-Q avec les PFAS natifs d'intérêt ainsi que les étalons interne à disposition pour déterminer les rendements d'extraction de ces composés (Figure1). Pour les composés n'ayant pas d'étalon marqué correspondant, les corrections seront faites en suivant les recommandations du projet de norme (Tableau 2).

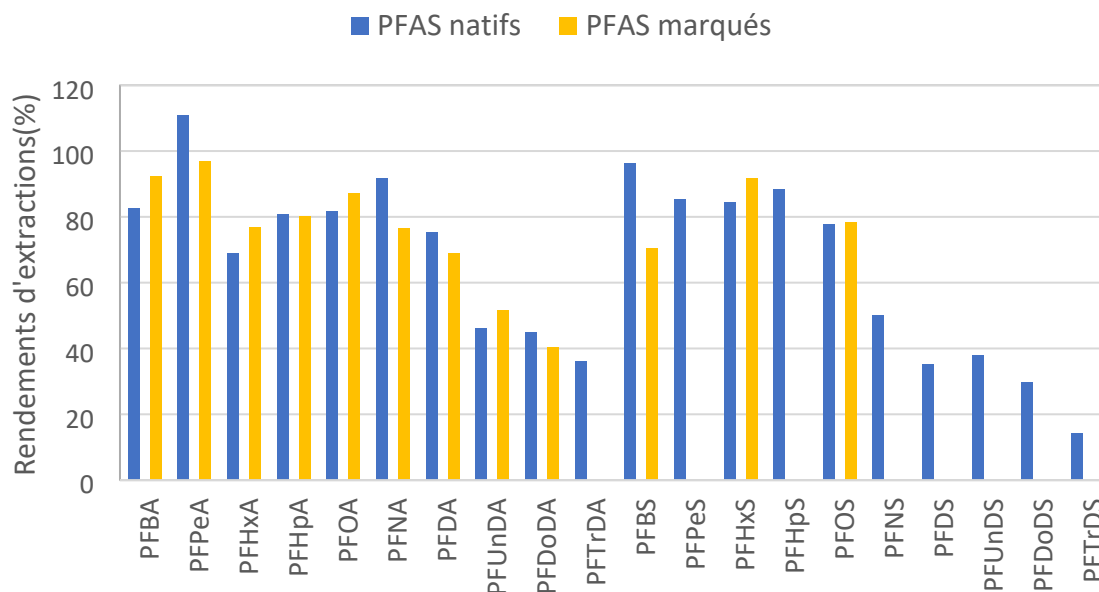


Figure 1 : Rendements d'extractions par SPE des PFAS étudiés et des étalons marqués disponibles dans l'eau Milli-Q

Ces résultats préliminaires par SPE montrent des rendements d'extraction faibles pour les PFDoDS et PFTTrDS. Le projet de norme recommande d'utiliser le M8PFOS comme étalon interne pour ces composés ne possédant pas d'équivalents marqué. Cependant, le comportement du M8PFOS diffère grandement de rendements d'extraction relevés pour ces composés. Pour ces raisons, il a été choisi de ne pas présenter les résultats SPE sur les PFDoDS et PFTTrDS pour la suite des tests SPE.

##### 3.1.2. Essais en matrice réelle

Dans cette partie, le protocole SPE a été mis en œuvre sur deux eaux résiduaires R1 et R2. Tout d'abord, ces matrices ont été analysées sans dopage afin de déterminer les niveaux de concentration initiaux de ces échantillons (Figure 2).

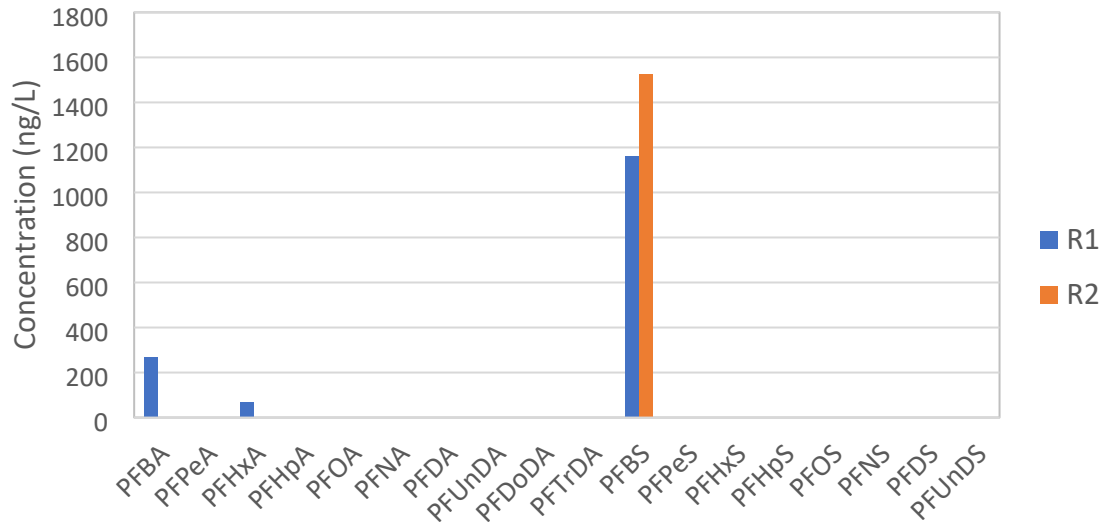


Figure 2 : Niveaux de concentration des différents PFAS dans les eaux résiduaires étudiées

Pour la majorité des composés, les concentrations initiales dans les eaux étudiées sont inférieures à la limite de quantification de 20 ng/L. Seul le PFBS est présent à des concentrations supérieures au microgramme par litre dans les deux effluents. Le PFBA et le PFHxA ont également pu être quantifiés (à 267 et 67 ng/L respectivement) dans la matrice R1.

Chaque niveau de dopage a été réalisé en duplicata et les résultats sont présentés en pourcentage de déviation par rapport à la valeur ciblée pour chaque niveau de dopage (Tableau 4).

Tableau 4 : Pourcentage de déviation pour les différents niveaux de dopage (LQ = 20 ng/L, 2LQ = 50 ng/L, 20 % = 100 ng/L, 80 % = 400 ng/L) par matrice (R1 ou R2) et par réplicat pour les essais SPE. N.C. = Non communiqué, dans le cas où les niveaux de dopages sont inférieurs aux concentrations des composés présents initialement dans la matrice, N.D. = Non détecté.

	R1		R2		R1		R2		R1		R2		R1		R2	
	LQ 1	LQ 2	LQ 1	LQ 2	2 LQ 1	2 LQ 2	2 LQ 1	2 LQ 2	20 % 1	20 % 2	20 % 1	20 % 2	80 % 1	80 % 2	80 % 1	80 % 2
PFBA	N.C.	N.C.	355,7	432,1	N.C.	N.C.	211,8	304,9	N.C.	N.C.	28,2	111,4	32,6	41,7	25,7	14,6
PFPeA	N.D.	2060,5	863	N.D.	N.D.	N.D.	277,5	N.D.	-27,9	25	349,4	26,9	-21,4	47,4	28,7	64,5
PFHxA	N.C.	N.C.	-16,7	124	N.C.	N.C.	41,7	71,4	121,3	51,8	11,7	17,2	53,3	15,2	61,8	-10,1
PFHpA	47,2	55,2	36,1	104,6	54,3	1,8	-2,8	29,1	26,9	-10,4	18,8	30,9	-23,5	-16,6	-9,8	-30,7
PFOA	66,6	59,1	38,6	5	35,6	9,2	35,4	26,5	-4,6	9,3	10,1	2,2	-5,7	0	9	3,2
PFNA	10,2	7,1	-1,2	29,8	-14,8	-2,1	-32,5	-8,8	-15,6	14,4	1,4	-10,9	10,6	-3,8	-6,3	-2,3
PFDA	-27,1	-9,8	-46,4	1,7	-8,9	-4,4	-1,1	-1,6	-5,7	7,4	-14,2	-3,4	N.D.	35	40,4	28,1
PFUnDA	-17,3	4,9	4,7	-20,3	-16	3,9	-26,1	-17,7	2,5	1,2	20,6	-8	49,1	44,3	32,3	36,5
PFDoDA	-0,3	-94,3	-35,6	-65,8	-3,2	-8,6	-21,2	1,4	9	8,6	-4,3	14,3	39,6	41,4	31,2	61
PFTTrDA	-52,4	-72,8	N.D.	N.D.	-4,2	-38	-35,2	-7,6	-24,9	-4,6	15,6	37,2	-8	3,3	-0,1	42,3
PFBS	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
PFPeS	31,5	130,9	-44,3	18,9	58	43,3	-29,9	-41,7	12,3	-12,4	84,1	57,9	23,2	6,5	20,4	120,4
PFHxS	63,6	179,1	-5,1	44,7	39,5	73,3	1,1	16,9	-2,6	3,5	-4,2	-1	-6,4	13,9	-12,4	-8,2
PFHpS	3,6	59,4	-9,1	-27,4	19,5	21	-11	28,5	-16,6	32,4	8,5	15,3	10,2	20,5	25,4	28,5
PFOS	9,2	31,4	8,2	-21,2	0	41,4	-16	-10,9	-4,2	-12,9	-6,4	10,6	28,3	14,1	23,3	16,1
PFNS	52,7	-12,5	29,7	-58,1	0,2	53,7	-17,6	-27,9	-13,6	13,6	21,3	9,3	26,9	38	26,5	47,4
PFDS	-45	-68,5	-15,7	-44,7	-19,3	16,3	-47,1	13,1	11,9	18	23	16,3	42,5	48,3	52	84,4
PFUnDS	-44,7	-66,1	-50,1	N.D.	-10	14,2	-21,6	-20,9	2,6	14,7	10,3	14,5	13,2	4,4	26,6	46,5

Afin de faciliter la lecture, le code couleur suivant a été utilisé pour les pourcentages de déviation (%d) :

- $|\%d| \leq 10$
- $10 < |\%d| \leq 30$
- $30 < |\%d| \leq 50$
- $50 < |\%d| \leq 100$
- $100 < |\%d| \leq 1000$
- $|\%d| > 1000$

Tout d'abord ces résultats montrent des problèmes analytiques pour le PFBA, le PFBS, et le PFHxA pour lesquels des concentrations non négligeables ont été mesurées dans l'échantillon non dopé. Ainsi, le choix a été fait pour ces composés de ne rapporter que les valeurs de déviation pour les niveaux de dopages au minimum égaux aux concentrations initiales mesurées dans les échantillons.

Pour le reste des substances, une première comparaison a été effectuée entre les différents niveaux de dopages. Il est intéressant de remarquer que pour la majorité des substances les dopages à 20 ng/L et 400 ng/L présentent globalement les déviations les plus importantes. En comparant les deux matrices R, il semble également y avoir de plus fortes déviations par rapport aux valeurs cibles pour la matrice R1, que pour la matrice R2.

En ce qui concerne les différentes substances :

- Seul le PFNA montre des performances satisfaisantes quels que soient le niveau de dopage et la matrice considérée. Le PFDA semble également se rapprocher du comportement du PFNA à l'exception de certains réplicats pour un dopage à 400 ng/L
- Les PFOA, PFTrDA, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFNS, PFDS et PFUnDS montrent des performances globalement acceptables, sauf pour le dopage à 20 ng/L pour la matrice R1
- Les PFDODA et PFUnDA montrent des performances correctes sauf pour un dopage à 400 ng/L pour les deux matrices R1 et R2
- Le PFHpA montre, quant à lui, des performances acceptables seulement à partir du dopage à 50 ng/L quelle que soit la matrice considérée
- Le PFPeS montre des performances très variables, sans tendance particulière
- Le PFPeA montre quant à lui des problèmes de détection pour les dopages à 20 et 50 ng/L

Ensuite, pour certains composés, une mauvaise répétabilité a pu être remarquée. Cette variabilité peut être observée soit :

- Quel que soit le niveau de concentration et la matrice considérée (PFPeA, PFBS, PFHxA)
- Particulièrement au niveau LQ (PFPeS, PFHxS, PFNS, PFDODA)
- Particulièrement sur l'une ou l'autre des deux matrices testées (PFDS)
- De façon ponctuelle, sans tendance particulière (PFHpA, PFTrDA, PFUnDS)

Ainsi, seuls les PFOA, PFOS, PFHpS, PFNA, PFDA montrent dans les eaux résiduaire des performances acceptables en appliquant la méthode précédemment décrite pour les eaux de surface.

### 3.2 MÉTHODE PAR INJECTION DIRECTE

Au vu des résultats obtenus précédemment et des nouveaux éléments bibliographiques apparus depuis l'établissement de la fiche méthode MA-74, il a été décidé de tester une méthode par injection directe en passant sur un équipement analytique plus sensible (Acquity UPLC Xevo TQ-XS, Waters). Cette méthode a l'avantage d'être plus rapide et ne nécessite que de faibles volumes d'échantillon et de solvant. Plus encore, elle permet d'éviter des étapes supplémentaires d'extraction, de purification ou de concentration qui comportent un risque de contamination ou de perte des composés d'intérêts.

Les matrices étudiées dans la partie précédente montrant des niveaux élevés de concentrations pour certains composés d'intérêts, il a été choisi de travailler sur des matrices synthétiques afin d'avoir des eaux initiales exemptes de PFAS pour déterminer les LQs. Ces eaux synthétiques ont été préparées selon la norme FD T90-230 [13] et sont représentatives de différents types d'eaux résiduaire.

De la même manière que précédemment, l'analyse de ces eaux synthétiques non dopées a été effectuée.

Le PFBA a été retiré de cette étude à ce stade puisqu'il présente un chromatogramme difficilement exploitable sur cette chaîne analytique (Annexe 2). En revanche le PFDoDS et le PFTTrDS qui avaient été enlevés lors des essais SPE ont été inclus/remis dans la liste dans cette partie en injection directe.

Les résultats montrent, pour l'ensemble des 19 composés étudiés, des teneurs inférieures à la LQ pour l'ensemble des quatre matrices synthétiques testées. Seul un réplicat de blanc pour la matrice S3 montre la présence de certains composés d'intérêt (PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFPeS, PFHxS et PFHpS) à des concentrations quantifiables. Celles-ci restent cependant bien inférieures aux niveaux retrouvés précédemment dans les eaux réelles et laissent également penser à une contamination ponctuelle puisque l'autre duplicat de cette même matrice montre des concentrations inférieures à la LQ (20 ng/L).

De la même manière que précédemment, des dopages de ces différentes matrices ont été effectués à 4 niveaux de concentration et en duplicata.

Les résultats sont présentés en Figure 3 comme étant le rendement moyen obtenu pour les duplicats des quatre matrices étudiées, pour chaque niveau de dopage. Les résultats détaillés par matrice sont disponibles en Annexe 3.

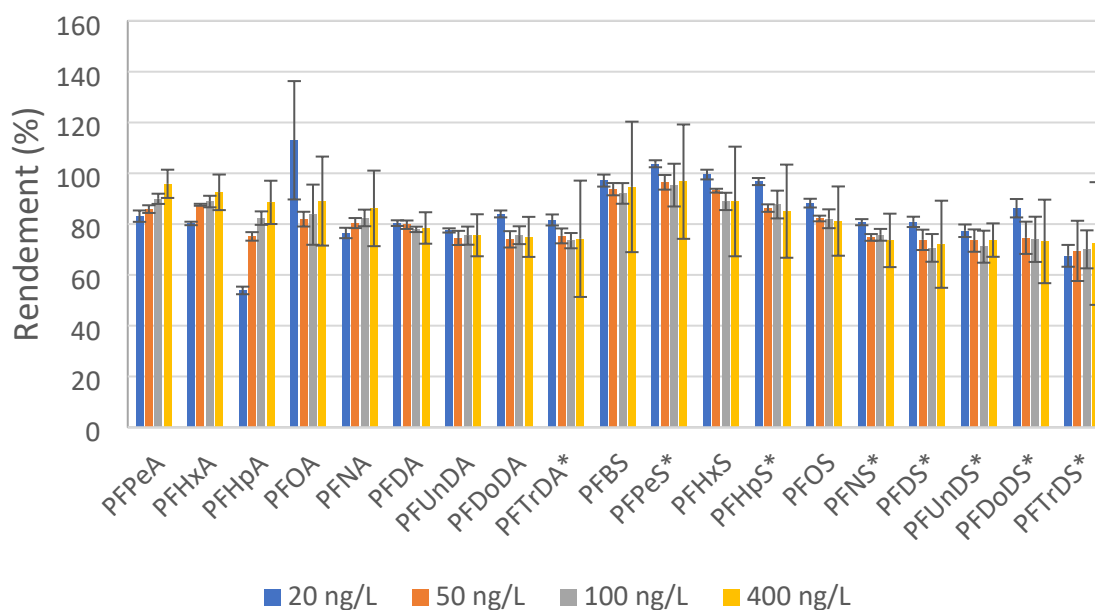


Figure 3 : Rendements moyen (n=8) de récupération des PFAS par la méthode en injection directe pour les 4 eaux synthétiques. Les substances marquées d'un astérisque (\*) ne possèdent pas d'étalon marqué correspondant.

De manière générale, les PFAS à longues chaînes (à partir de 10 carbones) présentent des rendements de récupération entre 70 et 80 %. Cette observation peut notamment s'expliquer par l'augmentation du caractère hydrophobe de ces substances dû à l'allongement de la chaîne carbonée qui peut induire leur adsorption sur la surface des différents matériaux.

Cependant, il faut noter que les PFAS sulfonés à partir de cette longueur de chaîne de carbones ne possèdent pas d'étalons marqués correspondant. Dans cette étude, ils ont été corrigés par l'étalon marqué correspondant au PFOS (8 carbones). Ainsi, on peut supposer que l'utilisation d'un autre étalon, plus adapté, pourrait également permettre d'améliorer les rendements observés. A défaut de ces étalons, les biais observés étant



homogènes sur tous les niveaux de dopages, une correction de l'exactitude d'un biais de 30 % peut être appliquée. Dans le cadre d'une validation de méthode que nous avons effectuée, cette correction a été appliquée au PFTTrDA, PFDS, PFDoDA, PFDoDS, PFUnDS et PFTTrDS.

Les résultats de cette méthode par injection directe montrent des performances plus satisfaisantes que la méthode par SPE pour tous les composés. De plus, la variabilité entre les répliqués est également plus faible (Coefficient de variation (CV) maximal observé = 28 % contre 89 % par SPE, avec 70 % des CV < 15 %, contre 21 % en SPE) que précédemment et les performances de cette méthode sont comparables pour les quatre matrices testées. L'application de cette méthode par injection directe permet donc d'inclure 12 substances complémentaires par rapport à la méthode développée précédemment pour les eaux de surface et est applicable pour l'analyse de matrices de type eau résiduaire (Tableau 5).

*Tableau 5 : Résumé des performances de deux méthodes validées pour l'analyse de PFAS dans les eaux*

	Fiche méthode MA-74 (SPE)		Méthode par injection directe	
	LQ validée (ng/L)	Incertitude (%)	LQ validée (ng/L)	Incertitude (%)
PFPeA			20	56
PFHxA	1	45	20	39
PFHpA	2	34	50	49
PFOA	2	50	50	67
PFNA			20	57
PFDA	1	45	20	48
PFUnDA			20	57
PFDoDA			20	52
PFTTrDA			20	57
PFBS			20	28
PFPeS			20	32
PFHxS	2	46	20	48
PFHpS			20	40
PFOS	2	51	20	47
PFNS			20	56
PFDS	2	80	20	54
PFUnDS			20	54
PFDoDS			20	61
PFTTrDS			50	59

#### **4. CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS**

À la suite des problèmes d'analyse connus concernant la famille des PFAS (contamination, pertes...) et en vue des évolutions attendues de la réglementation concernant ces substances, à la fois dans les eaux de surface et dans les eaux résiduaires, cette étude permet de proposer une nouvelle méthode d'analyse des PFAS adaptée aux eaux résiduaires.

Par rapport à la précédente méthode Aquaref pour les eaux de surface (MA-74), une méthode par injection directe permet l'analyse de 12 substances supplémentaires en réduisant le temps de manipulation et les sources éventuelles de contaminations ou de pertes de composés d'intérêt. Elle consiste en une dilution de l'échantillon dans un volume équivalent de méthanol, suivie d'une agitation et centrifugation avant injection sur l'appareil d'analyse. Cette méthode permet ainsi d'obtenir des rendements de récupération des composés d'intérêts satisfaisants et répétables pour les eaux résiduaires, permettant ainsi de répondre à l'objectif initial de cette étude.

Cette méthode par injection directe a donc été retenue dans le cadre de ce rapport. En effet, elle permet de gagner du temps en évitant une étape d'extraction et de réduire en partie les effets matrices par grâce à la dilution. Cependant, elle requiert un couplage analytique plus sensible en fonction de l'objectif des études menées afin de s'assurer que les exigences en termes de limite de quantification peuvent être atteintes et elle ne peut pas être applicable dans le cas où les eaux résiduaires seraient trop chargées.

## 5. REFERENCES

- [1] Règlement délégué (UE) 2020/784 de la Commission du 8 avril 2020 modifiant l'annexe I du règlement (UE) 2019/1021 du Parlement européen et du Conseil aux fins d'y inscrire l'acide perfluorooctanoïque (PFOA), ses sels et les composés apparentés au PFOA (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE), vol. 188l. 2020. Consulté le: 15 juin 2022. [En ligne]. Disponible sur: [http://data.europa.eu/eli/reg\\_del/2020/784/oj/fra](http://data.europa.eu/eli/reg_del/2020/784/oj/fra)
- [2] Règlement (UE) 2019/1021 du Parlement européen et du Conseil du 20 juin 2019 concernant les polluants organiques persistants (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE.), vol. 169. 2019. Consulté le: 15 juin 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://data.europa.eu/eli/reg/2019/1021/oj/fra>
- [3] Directive (UE) n° 2020/2184 du 16/12/20 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (refonte) | AIDA. 2020. Consulté le: 19 septembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://aida.ineris.fr/reglementation/directive-ue-ndeg-20202184-161220-relative-a-qualite-eaux-destinees-a-consommation>
- [4] Note technique du 12 août 2016 relative à la recherche de micropolluants dans les eaux brutes et dans les eaux usées traitées de stations de traitement des eaux usées et à leur réduction - Légifrance. 2016. Consulté le: 15 juin 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.legifrance.gouv.fr/circulaire/id/41230>
- [5] A. Assoumani et M. Salomon, « Substances Pertinentes à Surveiller (SPAS) dans les eaux de surface : Bilan des données de surveillance acquises de 2016 à 2018 pour l'eau et le sédiment », Rapport Aquaref 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/Substances%20Pertinentes%20C3%A0%20Surveiller%20%28SPAS%29%20v3.pdf>
- [6] 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 - Légifrance. Consulté le: 16 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000047739535>
- [7] J. Beaumont, A. El Masri, et F. Lestremay, « Fiche méthode Aquaref : MA-74 - Composés Perfluorés PFCs », 2018. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.aquaref.fr/composes-perfluores-pfcs>
- [8] ISO Normes, « ISO 21675:2019 », ISO. Consulté le: 9 décembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.iso.org/fr/standard/71338.html>
- [9] AFNOR, « DIN 38407-42 », Afnor EDITIONS. Consulté le: 9 décembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://m.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/din-3840742/methodes-normalisees-allemandes-pour-lanalyse-des-eaux-des-eaux-residuaires/eu112344/164407>
- [10] O. US EPA, « SW-846 Test Method 8327: Per-and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS) ». Consulté le: 2 mai 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-8327-and-polyfluoroalkyl-substances-pfas-liquid-chromatographytandem>
- [11] ASTM, « 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) ». Consulté le: 9 décembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.astm.org/d7979-20.html>
- [12] 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. 2022. Consulté le: 29 juillet 2022. [En ligne]. Disponible sur: [https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/article\\_jo/JORFARTI000045780080](https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/article_jo/JORFARTI000045780080)
- [13] « FD T90-230 », Afnor EDITIONS. Consulté le: 8 février 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/fd-t90230/qualite-de-leau-caracterisation-des-methodes-danalyses-guide-pour-la-select/fa182577/46180>

## **Annexe 1**

---

### **Caractéristiques physico-chimiques des échantillons étudiés**

Tableau A : Caractéristiques physico-chimiques des eaux étudiées

Eau	pH (à 25 °C)	Conductivité (µS/cm à 25 °C)	MES (mg/L)	COT (mg/L)	COD (mg/L)	CL- (mg/L)	PO4- (mg/L)	SO4- (mg/L)	NO3- (mg/L)	NH4+ (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)
S1	4,69	1877	235	1784	1735	520	27,0	72,6	1,03	<0,02	274	39,8	36,9	13,6
S2	7,53	674	253	76,1	3,02	25,5	1,98	33,1	24,6	0,76	12,6	3,88	11,8	102
S3	6,44	122	338	73,8	8,46	18,1	21,2	1,8	<0,05	0,13	2,95	8,25	2,56	7,89
S4	6,37	164	38,0	196	177	21,0	27,8	16,2	<0,05	1,40	9,38	10,9	2,54	6,73

## **Annexe 2**

---

### **Comparaison des chromatogrammes du PFBA sur les deux chaînes analytiques**

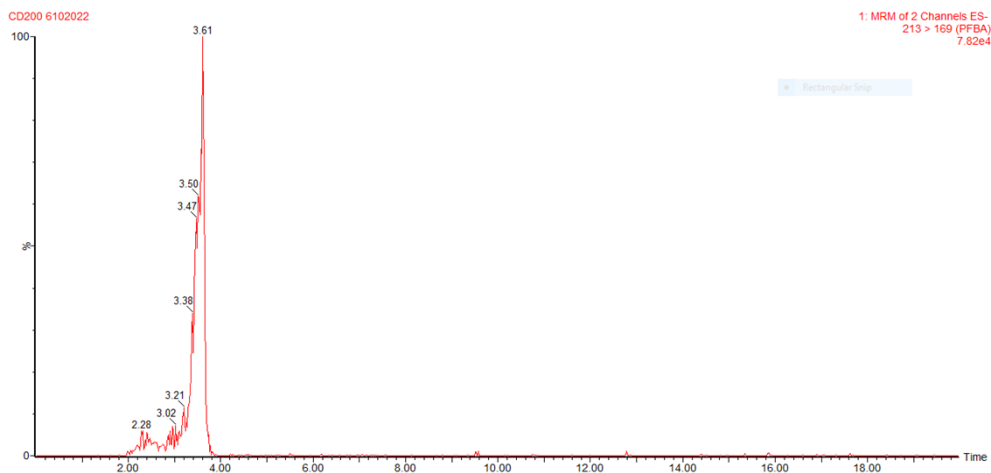


Figure A : Chromatogramme PFBA sur Acquity TQD, Waters

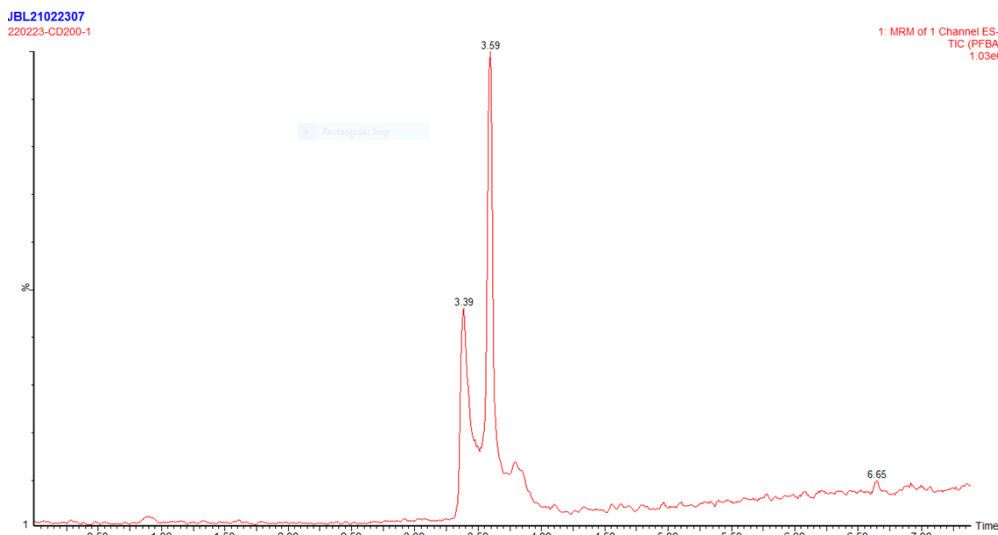


Figure B : Chromatogramme PFBA sur Acquity XEVO TQ-XS, Waters

La figure C montre une dissociation du pic du PFBA sur la seconde chaîne analytique. Elle résulte du décalage de la pollution du système grâce à la colonne de décalage. Cependant, ce décalage n'est pas assez élevé pour distinguer correctement les deux pics, ne serait-ce qu'avec l'injection d'une solution étalon. Ce problème n'avait pas été observé sur la chaîne TQD (Figure B) qui est moins sensible et ne permet donc vraisemblablement pas de voir ce type de pollution.

Ce problème avec le PFBA a déjà été reporté par ailleurs, certaines notes d'application constructeur recommandent l'utilisation d'autres types de colonnes de décalage ou l'utilisation de l'acide formique en complément dans la phase mobile pour permettre la différenciation de ces pics.

## **Annexe 3**

---

### **Résultats bruts détaillés pour les 4 matrices synthétiques dopées**



Tableau B : Résultats des essais de dopage (valeurs données avec prise en compte de la dilution de l'échantillon pour faciliter la lecture du tableau qui donne les teneurs mesurées) sur la matrice S1 avec la méthode par injection directe

Name	blanc	blanc	10 ng/L - 1		10 ng/L - 2		25 ng/L - 1		25 ng/L - 2		50 ng/L - 1		50 ng/L - 2		200 ng/L - 1		200 ng/L - 2	
	1	2	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev
PFOA			4,4	-53,7	4,9	-49,4	16,7	-30,2	16,3	-31,9	41,2	-14,2	38,7	-19,4	168	-12,5	176	-8,3
PFOS	1,2	1,3	8,7	-9,4	9,1	-5,6	17,1	-28,6	18,4	-23,2	36,4	-24,3	41,4	-13,8	150,3	-21,7	144,7	-24,6
PFPeA			8,6	-10,5	11,1	15,6	23,3	-3	23,6	-1,8	48,6	1,2	48,7	1,4	197,4	2,8	199,4	3,8
PFBS	1	1,2	10,2	6,7	10,7	11,6	23,8	-0,7	25,1	4,6	47	-2,2	45,1	-6	188,2	-2	184,7	-3,8
PFHxA			7,7	-19,7	8,6	-10,2	22	-8,3	22	-8,4	45,5	-5,2	44,6	-7,1	183,1	-4,6	191,4	-0,3
PFPeS	1,5	1,4	11,5	19,7	11,6	20,3	24,8	3,1	22,9	-4,5	46,5	-3,1	43,9	-8,5	192,2	0,1	183,7	-4,3
PFHxS	1,3	1,2	9,7	0,7	9,9	3,6	24,1	0,3	23,7	-1,4	44,6	-7,1	44,8	-6,6	171,8	-10,5	197,6	2,9
PFHpA			5,5	-42,4	5,1	-46,5	19,3	-19,6	18,5	-23	42,3	-11,9	43,5	-9,4	186,5	-2,8	182,7	-4,9
PFHpS	0,7	0,6	9,4	-1,8	8,4	-12,8	20,2	-16	21,3	-11,4	48,6	1,2	46,5	-3,1	164,3	-14,4	174,2	-9,3
PFUnDS	2,4	2,5	7,5	-22,4	6,1	-36,5	14,2	-40,7	16,2	-32,7	28,1	-41,5	31,1	-35,1	107,6	-43,9	109,8	-42,8
PFNA			7,4	-22,4	7,9	-18,1	19,9	-16,9	20,2	-15,8	42,7	-11,1	44,1	-8,1	175,2	-8,7	169,5	-11,7
PFNS	0,8	1,1	6,4	-33,6	7	-26,6	16,6	-30,7	16,4	-31,6	35,2	-26,6	35,3	-26,5	129,3	-32,7	123,2	-35,9
PFDA	1,8	1,6	9	-6,2	8,2	-14,8	18,1	-24,8	20,1	-16,4	38,5	-19,7	37,3	-22,3	139,1	-27,5	142,3	-25,9
PFDS			8,2	-14,4	8	-17,2	14,1	-41,2	15,8	-34,3	30,7	-36	30,6	-36,2	114	-40,6	114,2	-40,5
PFUnDA	1,9	2	8,1	-15,5	7,8	-18,3	17,8	-25,6	14,4	-39,8	34	-29,1	34	-29,1	124,6	-35,1	120,7	-37,1
PFDoDA	1,9	1,9	7,7	-20,1	7,1	-26,2	13,5	-43,9	14,9	-37,9	30,6	-36,2	30,7	-36,1	115	-40,1	111,7	-41,8
PFTriDA	2,5	1,5	6,4	-33,5	7,7	-19,7	16,6	-30,7	14,4	-40,1	28,9	-39,7	30,4	-36,7	107,5	-44	117	-39,1
PFDoDS	2,2	1,7	6,8	-29,2	9	-6,5	18,3	-23,9	14,3	-40,5	29	-39,6	34,9	-27,2	113,7	-40,8	123,5	-35,7
PFTrDS	2,5	1,9	10,1	5,6	7,6	-21,3	23,3	-2,9	13,6	-43,4	33,9	-29,3	38,4	-19,9	111,7	-41,8	131,7	-31,4

Tableau C : Résultats des essais de dopage (valeurs données avec prise en compte de la dilution de l'échantillon pour faciliter la lecture du tableau qui donne les teneurs mesurées) sur la matrice S2 avec la méthode par injection directe

Name	blanc	blanc	10 ng/L - 1		10 ng/L - 2		25 ng/L - 1		25 ng/L - 2		50 ng/L - 1		50 ng/L - 2		200 ng/L - 1		200 ng/L - 2	
	1	2	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev
PFOA			2,6	-73,1	2,8	-70,8	16,7	-30,3	17,2	-28,3	35,5	-26	37,8	-21,3	171,4	-10,7	178,9	-6,8
PFOS	1,8	1,6	8,7	-9,8	6,6	-31,2	18,4	-23,1	19,2	-20	39,9	-17	39,7	-17,2	142,1	-26	146,6	-23,6
PFPeA			10,1	4,8	9	-5,8	23,9	-0,4	23,7	-1,2	46	-4,2	47,5	-1	193,7	0,9	195,4	1,8
PFBS			10,7	11,9	9,9	3,4	24,1	0,2	22	-8,4	47,6	-0,8	49,1	2,2	180,9	-5,8	206,5	7,6
PFHxA			8,7	-9,7	8,7	-9,2	22,6	-5,8	23,1	-3,5	46,1	-4	46,2	-3,7	187,8	-2,2	189,6	-1,2
PFPeS	0,4	0,7	10,6	10,5	9	-6,2	20,7	-13,7	22,8	-5,2	43,9	-8,5	52,1	8,6	176,9	-7,9	198,6	3,4
PFHxS	0,4	0,5	9,7	0,6	9,8	1,8	23,1	-3,7	23,8	-0,7	45,6	-5	41	-14,6	167,1	-13	177,2	-7,7
PFHpA			4,3	-54,8	5,6	-41,5	19,2	-20,2	18,2	-24	41,1	-14,3	43	-10,3	176,4	-8,1	180,9	-5,8
PFHpS	1,3	1,2	9,2	-3,8	9,7	0,7	21,7	-9,7	21,2	-11,9	41,6	-13,3	41,5	-13,5	162	-15,6	157,8	-17,8
PFUnDS		1,3	7,8	-19,1	7	-27,1	16,8	-30	16,9	-29,4	32,6	-32,1	36,1	-24,9	135,3	-29,5	133,2	-30,6
PFNA	0,2	0,3	7,2	-24,8	8,9	-7,3	19,7	-18	18,7	-22,1	38,5	-19,7	40,1	-16,4	155,7	-18,9	160,8	-16,2
PFNS	0,6	0,8	6,8	-29,6	7,7	-19,5	15,6	-34,8	16,9	-29,5	31,9	-33,5	30,5	-36,5	116,2	-39,5	120,4	-37,3
PFDA	1,1	1	7,4	-22,8	6,5	-32,2	17,1	-28,9	17,8	-25,7	35,8	-25,4	36,4	-24,1	134,1	-30,1	134,7	-29,9
PFDS			6,8	-28,7	6,6	-30,8	14,7	-38,7	17,1	-28,9	29,6	-38,4	32	-33,4	115,1	-40,1	115,5	-39,8
PFUnDA	1,4	1,5	6,5	-31,9	6,9	-28	15,7	-34,4	15	-37,6	30,2	-37,1	31,7	-34,1	110	-42,7	120,1	-37,4
PFDoDA	1	0,7	6,6	-31,1	7,7	-20,3	16,1	-32,7	16,9	-29,6	35,2	-26,6	34,8	-27,4	124,6	-35,1	124,2	-35,3
PFTriDA	0,6	1,5	7,3	-24,1	8,9	-7,5	15,3	-36,3	17,1	-28,8	33,9	-29,3	34,4	-28,4	142	-26	125	-34,9
PFDoDS	1,3	1,5	9,2	-4,4	8,8	-8,2	16,4	-31,8	19,4	-19,3	34,4	-28,3	39,6	-17,5	152,2	-20,7	140,4	-26,9
PFTTrDS	1,7	3,2	6,4	-33	9,9	2,8	17	-29,1	20,8	-13,4	36,6	-23,7	39,2	-18,4	140	-27,1	121,5	-36,7

Tableau D : Résultats des essais de dopage (valeurs données avec prise en compte de la dilution de l'échantillon pour faciliter la lecture du tableau qui donne les teneurs mesurées) sur la matrice S3 avec la méthode par injection directe

Name	blanc	blanc	10 ng/L - 1		10 ng/L - 2		25 ng/L - 1		25 ng/L - 2		50 ng/L - 1		50 ng/L - 2		200 ng/L - 1		200 ng/L - 2	
	1	2	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev
PFOA	71,2		51,5	436,2	18,6	94	31,7	32,2	27,8	16	58	20,9	45	-6,2	208,4	8,5	187,7	-2,2
PFOS	38	0,5	9,4	-1,8	10,5	9,7	24,1	0,3	24,2	0,9	48,3	0,5	47,8	-0,4	190,9	-0,6	196,5	2,4
PFPeA	13,6		6,3	-34,3	6,2	-35,3	18,3	-23,7	20,4	-15,1	42,4	-11,6	44,6	-7	191,8	-0,1	191,4	-0,3
PFBS	18,8		11,6	20,6	8,4	-12,4	25,3	5,4	23,9	-0,3	49	2	50,5	5,3	197	2,6	200,5	4,4
PFHxA	23,4		7,9	-17,4	8,2	-15,1	22	-8,2	22,2	-7,5	44,2	-8	47,2	-1,7	184,1	-4,1	184	-4,1
PFPeS	46,4		10,5	9,7	9,4	-2,5	25,6	6,6	28,4	18,2	52,8	10	52,2	8,7	210,7	9,8	197,1	2,7
PFHxS	70	0,7	9,9	2,9	11,3	18,2	24,9	3,8	25	4,1	50,3	4,8	49	2	192,8	0,4	192,6	0,3
PFHpA	50,3		6,9	-28,2	6,4	-33,5	20,4	-14,8	19,6	-18,5	42,1	-12,3	42,5	-11,4	182,1	-5,2	182,8	-4,8
PFHpS	54,5	0,8	12,2	27,6	10,7	11,7	26,8	11,6	25,1	4,6	52,4	9,1	45	-6,3	197,9	3,1	198,1	3,2
PFUnDS	2,3	0,3	7,7	-19,7	8,6	-10,5	19,4	-19	18,7	-22	39,2	-18,4	37,2	-22,6	172,7	-10,1	169,1	-11,9
PFNA	27,4		10,1	4,9	8	-17,1	21,6	-9,8	24,2	0,6	48,5	1	44,5	-7,4	186,2	-3	200,4	4,4
PFNS	17,9		9	-6,5	9,2	-4,6	19,8	-17,7	20,4	-15,2	45	-6,2	47	-2	174,3	-9,2	182,7	-4,8
PFDA	11		9,1	-5,5	8,6	-10,2	22,7	-5,3	23,6	-1,5	44,6	-7,2	44,6	-7,2	187,8	-2,2	195,4	1,8
PFDS	4,7		9,1	-4,9	7,2	-25,3	18,8	-21,6	21	-12,7	38,2	-20,4	43	-10,4	170,7	-11,1	173,1	-9,9
PFUnDA	3,2	0,6	7,4	-22,5	8	-16,9	21,3	-11,2	19,2	-20,1	38,2	-20,4	43,9	-8,6	174,6	-9,1	178,7	-6,9
PFDoDA	2,5	0,4	9,4	-1,6	9,4	-2,5	19,6	-18,2	21,9	-8,6	39	-18,8	39,6	-17,6	170,6	-11,2	172,5	-10,2
PFTriDA	1,5	0,9	8,1	-16	8,7	-9,2	20,5	-14,6	21,1	-12	38,4	-20	39,8	-17,1	168,9	-12	172,9	-9,9
PFDoDS	2,8	1,7	8,2	-14,6	8,4	-12,6	20,4	-15	16,7	-30,6	37,6	-21,7	41,5	-13,6	163,7	-14,7	165,6	-13,7
PFTriDS			6,5	-32,1	5	-47,8	21,7	-9,7	16	-33,5	38,1	-20,6	42,3	-11,8	177,8	-7,4	179,9	-6,3

Tableau E : Résultats des essais de dopage (valeurs données avec prise en compte de la dilution de l'échantillon pour faciliter la lecture du tableau qui donne les teneurs mesurées) sur la matrice S4 avec la méthode par injection directe

Name	blanc		10 ng/L - 1		10 ng/L - 2		25 ng/L - 1		25 ng/L - 2		50 ng/L - 1		50 ng/L - 2		200 ng/L - 1		200 ng/L - 2	
	1	2	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev	ng/L	%Dev
PFOA	6,8	2,2	3,7	-61,2	1,9	-79,8	19,3	-19,7	18,2	-24,2	44,3	-7,8	34,3	-28,6	171,3	-10,8	163,2	-15
PFOS	0,7	0,6	8,6	-10,2	9	-6,7	21,3	-11,1	21,7	-9,6	36,7	-23,6	38,2	-20,4	155,4	-19,1	172,4	-10,2
PFPeA			8,4	-12,5	6,8	-29,2	19,2	-19,9	19,4	-19,3	40,5	-15,6	41,5	-13,6	186	-3,1	178,6	-7
PFBS	1,4	0,5	8,8	-8,6	8,6	-9,9	20,7	-13,7	22,6	-5,8	37,5	-21,9	42,5	-11,4	165,6	-13,8	190,9	-0,6
PFHxA			7,1	-26,5	7,3	-24,1	20,7	-13,7	20,6	-14	41,2	-14,1	40,5	-15,6	182,6	-4,9	177,5	-7,6
PFPeS	5,2	5,9	10,1	5,7	10,3	7,8	24,3	1,3	23,4	-2,4	40,9	-14,8	49,1	2,2	185,6	-3,4	202,5	5,5
PFHxS	0,9	1	8,5	-11,6	10,8	13	20,5	-14,7	21,2	-11,8	40,5	-15,5	39,9	-16,8	155,3	-19,1	168,1	-12,5
PFHpA			4,8	-50	4,5	-53,3	17,9	-25,3	17,2	-28,2	36,8	-23,4	38,1	-20,6	159,7	-16,8	165,7	-13,7
PFHpS	1,3	1,4	9,2	-3,9	8,6	-10,5	18,1	-24,7	18,2	-24	38	-20,8	37,2	-22,4	141,7	-26,2	165,3	-13,9
PFUnDS	0,7	0,5	9,4	-2,4	7,8	-18,4	20,5	-14,7	24,3	1,1	38,2	-20,4	41,9	-12,7	173,5	-9,6	178	-7,3
PFNA			5,4	-44	6,3	-33,9	18,2	-24,1	18,3	-23,9	36,1	-24,8	35,2	-26,6	158,8	-17,3	172,3	-10,3
PFNS	1,2	0,9	9,9	2,9	8,6	-10,2	21,3	-11,2	22,5	-6,1	38	-20,9	40,2	-16,2	160,7	-16,3	170,5	-11,2
PFDA	0,3	0,4	7,3	-23,7	8,2	-14,9	20,3	-15,6	19,8	-17,6	37,6	-21,7	36,9	-23	159,6	-16,9	162,5	-15,4
PFDS			9,7	1,4	9,1	-5,6	22,3	-6,9	23,8	-0,7	38,9	-19	39,5	-17,8	166,8	-13,1	183,6	-4,4
PFUnDA	0,8	0,7	7,7	-19,7	7,9	-17,2	21,8	-9,2	20,7	-13,8	40,4	-15,8	42,8	-10,8	165	-14,1	175,9	-8,4
PFDoDA	0,9	1	9,4	-2,2	9,9	2,9	21,8	-9,1	23,3	-2,9	44,6	-7,1	48	0,1	193,8	0,9	187	-2,6
PFTriDA	0,5	0,5	9,1	-5	9,1	-4,8	22,9	-4,4	22,8	-4,9	45,1	-6	43	-10,5	182,5	-4,9	171,6	-10,6
PFDoDS	1,3	1,6	7,9	-18	10,7	11,8	22,3	-7,1	21,4	-11	39,1	-18,5	39,9	-16,9	158,4	-17,5	153,3	-20,1
PFTTrDS	1,6	0,8	6,3	-34	8	-17,2	17	-29,3	17,4	-27,5	33,3	-30,6	33,1	-31	164,7	-14,2	167,1	-13