



**RÉPUBLIQUE  
FRANÇAISE**

*Liberté  
Égalité  
Fraternité*



*maîtriser le risque  
pour un développement durable*

# LES ENJEUX ANALYTIQUES DES PFAS

**Bénédicte Lepot, ingénieure unité ASUR  
Hugues Biaudet, responsable unité ANAE**

**RENCONTRES TECHNIQUES DU BIPEA**

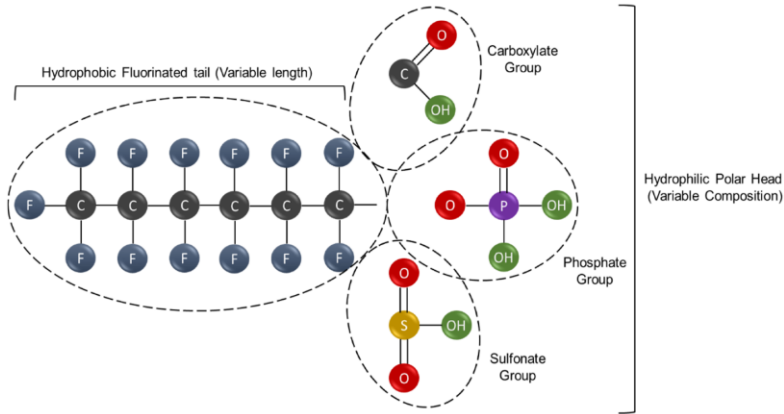
**22/11/2024**

## Les enjeux analytiques des PFAS

- Enjeux lors du prélèvement
- Enjeux analytiques au laboratoire
- Perspectives : méthodes indiciaires AOF, TOP, HRMS

- L'Ineris (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) est un EPIC (Etablissement Public à Caractère Industriel et Commercial) sous la tutelle du Ministère en Charge de l'Ecologie
- L'Ineris analyse les PFAS dans les eaux (de surface, de rejet), dans les sols, dans les prélèvements d'air à l'émission, dans les retombées atmosphériques, mais pas dans les aliments
- L'Ineris organise des comparaisons interlaboratoires (évolutions réglementaires ou normatives) :
  - dans les eaux de surface et de rejet en novembre 2023 (29 PFAS) suite à l'arrêté du 20/06/2023
  - dans les prélèvements d'air à l'émission au premier semestre 2025 (49 PFAS) selon projet de norme XP X 43-126
  - dans les eaux de surface et de rejet au second semestre 2025 (avec méthode indiciaire)

## Les PFAS : des propriétés uniques



Substances produites industriellement depuis les années 40 :

- Résistance à la dégradation et à la chaleur : emballage alimentaire...
- Résistances aux tâches : canapés, tapis, vêtements, ...
- Résistance aux graisses : emballage alimentaire
- Résistance à l'eau : chaussures et vêtements imperméables, produits imperméabilisants...
- Résistance au frottement/friction : ustensiles de cuisine et cuisson, automobile, aérospatiale, construction, électronique, chantiers ferroviaires...
- Résistance aux produits chimiques et aux solvants



## ❑ Vêtements de terrain et équipement de protection individuelle

- Porter des gants neufs en nitrile (ou des gants en latex préalablement contrôlés)
- Porter des bottes de sécurité en polyuréthane et en PVC
- Ne pas porter de vêtements ou de bottes contenant du Gore-Tex® ou du Tyvek®, préférer les vêtements en coton
- Ne pas utiliser de produits cosmétiques, crèmes hydratantes, crèmes pour les mains, de crèmes solaires le matin de l'échantillonnage, ni de répulsifs pour insectes



### Extraits de :

- **Guidance Document on Analytical Parameters for the Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Food and Feed – Version 2 – 10 September 2024**
- **Field Sampling Guidelines for PFAS – MassDEP Drinking Water Program – Boston – June 2021**
- **Surface Water PFAS Sampling Guidance – EGLE Michigan Department of Environment, Great Lakes, and Energy – October 2022**



# Enjeux prélèvements : éviter les contaminations

## ❑ Equipements de terrain

- Utiliser des récipients ou matériaux en PEHD (polyéthylène haute densité), polypropylène, silicone, ou en verre vérifiés pour leur absence en PFAS (risque d'adsorption des PFAS sur le verre quand l'échantillon est en contact sur une longue période de temps)
- Ne doit pas contenir de Téflon® (PTFE) ou de polyéthylène basse densité (LDPE)
- Ne pas utiliser de support plastique ou carnet de terrain imperméable
- Ne pas utiliser de marqueurs waterproofs (préférer les stylos à bille ordinaires)
- Utiliser des blocs eutectiques exempts de PFAS



## ❑ Décontamination équipement

- Ne pas utiliser le produit de nettoyage Decon 90® mais privilégier les produits sans PFAS comme Alconox®, Liquinox®, et Citranox®
- Utiliser de l'eau déionisée exempt de PFAS



## ❑ Flaconnage

- Utiliser des flaconnages en polypropylène ou PEHD
- Les bouchons doivent être en polypropylène non revêtu de Teflon®
- Proscrire pour le prélèvement les matériaux en PTFE, PVDF, PCTFE, ETFE, FEP, FAP, PFPE



### Extraits de :

- Guidance Document on Analytical Parameters for the Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Food and Feed – Version 2 – 10 September 2024
- Field Sampling Guidelines for PFAS – MassDEP Drinking Water Program – Boston – June 2021
- Surface Water PFAS Sampling Guidance – EGLE Michigan Department of Environment, Great Lakes, and Energy – October 2022

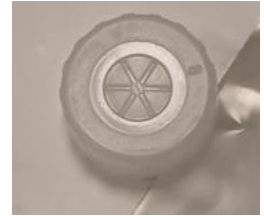
- Nombre de PFAS > 10 000, diversité de propriétés physicochimiques (longueur de chaîne, polarité, volatilité...) => pas de méthode analytique universelle (LC-MS/MS, GC-MS, ...)
- Analyses ciblées quantitatives limitées à quelques dizaines de composés => besoin de méthodes indiciaires
- Liste des PFAS recherchés variable selon les matrices
- Problèmes d'identification des composés (formes acides, salines, CAS, formes linéaires ou ramifiées)
- Absence d'étalons commercialisés pour une très grande majorité de PFAS, et plus encore d'étalons marqués => biais analytiques en l'absence d'étalon
- Coût des étalons et surtout étalons marqués
- Problèmes de contamination sur tout le process analytique (tuyaux, septum de flacon, réactifs, etc...)
- Problèmes d'adsorption sur les matériaux => pertes
- Problèmes chromatographiques pour certains composés (PFBA) ; effets matrice et suppressions du signal importants dans les matrices complexes, riches en lipides, et plus marqués pour les PFAS à chaîne courte ( $\leq C6$ )



## Enjeux analytiques : éviter les contaminations



- Contamination via des septums en PTFE (polytetrafluoréthylène) pour boucher les flacons des passeurs analytiques => utilisation de bouchons pré-perçés en forme d'étoile
- Contamination par les matériels de laboratoires contenant des tubulures ou pièces en PTFE, ou autres fluoropolymères : les systèmes d'extraction sous solvant pressurisé, les évaporateurs, chaînes chromatographiques, etc... => remplacement par des matériaux inertes : acier inoxydable, polyéthylène haute densité (PEHD), propylène, polyetheretherketone (PEEK) pour tubulures LC-MS/MS... et nettoyage par de l'eau ou des solvants exempts de PFAS
- Contamination de filtres, de résines, de réactifs, de cartouches SPE, de cônes pour pipettes => achat de réactifs et consommables spécifiques coûteux, ou étapes préalables de conditionnement/nettoyage
- Contamination par l'environnement, les poussières => espace de travail propre, limitation de l'exposition des échantillons à l'air
- Nécessité de réaliser des blancs de réactifs, des blancs analytiques, etc... et de prendre des mesures pour éviter les contaminations croisées à chaque étape du processus analytique



# Enjeux analytiques : différentes approches

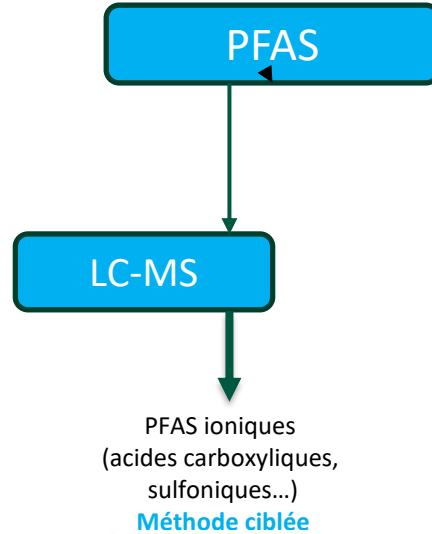
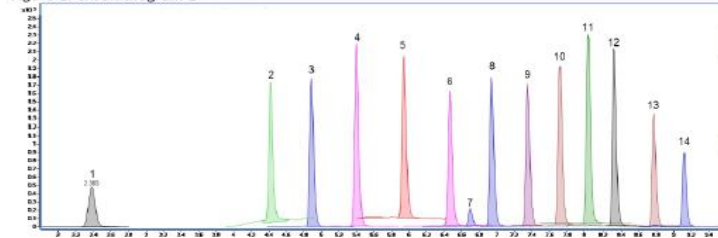
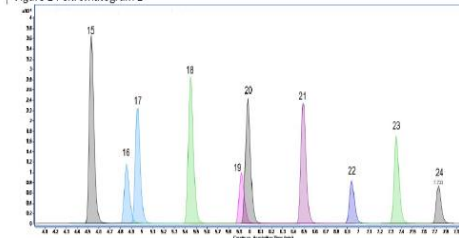


Figure 1: Chromatogram 1



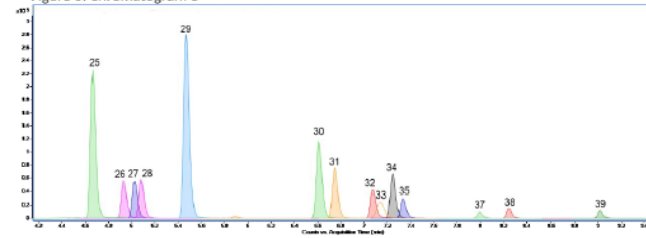
1: PFBA, 2: PFPeA, 3: PFHxA, 4: PFHpA, 5: PFOA, 6: PFNA, 7: P37DMOA, 8: PFDA, 9: PFUnDA, 10: PFDoA, 11: PFTrDA, 12: PFTeDA, 13: PFHxDA, 14: PFOcDA

Figure 2: Chromatogram 2



15: PFBS, 16: 4:2 FTS, 17: PFPeS, 18: PFHxS, 19: 6:2 FTS, 20: PFHpS, 21: PFOS, 22: 8:2 FTS, 23: PFDS, 24: 10:2 FTS

Figure 3: Chromatogram 3



25: HPFHpA, 26: PPFSA, 27: HFPO-DA, 28: MeFBsAA, 29: ADONA, 30: 8:2 FTUCA, 31: 9CI-PF3ONS, 32: H4-PFUnDA, 33: N-MeFOSAA, 34: PFOA, 35: N-EtFOSAA, 36: MeFBsA, 37: N-MeFOSA, 38: N-EtFOSA, 39: 8:2 diPAP

# Enjeux analytiques : différentes approches

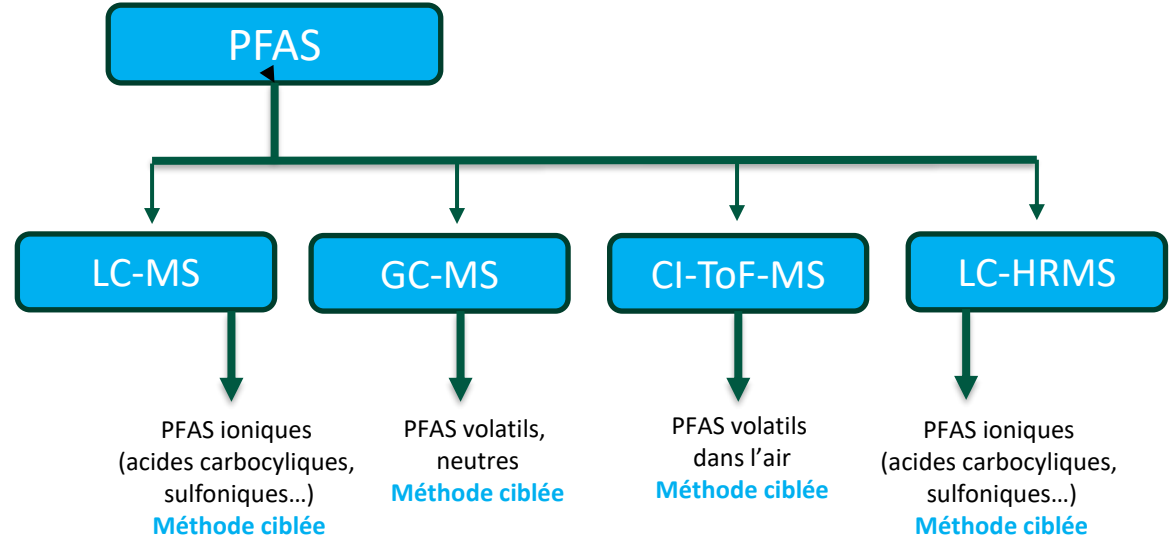
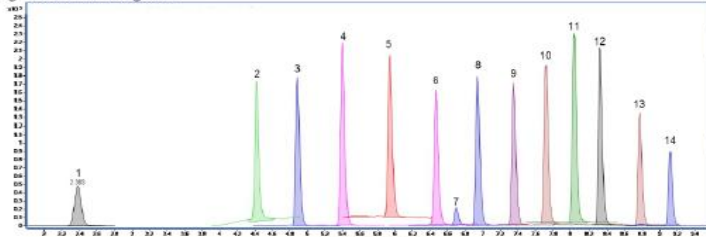
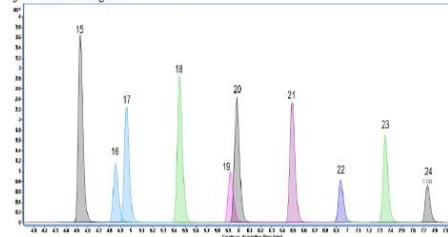


Figure 1: Chromatogram 1



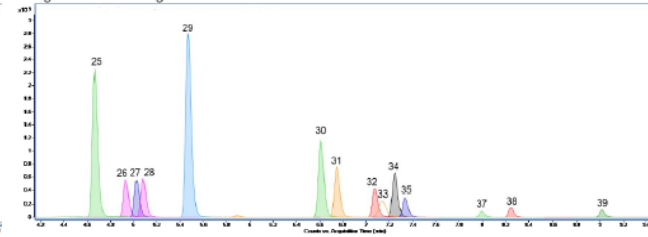
1: PFBA, 2: PFPeA, 3: PFHxA, 4: PFHpA, 5: PFOA, 6: PFNA, 7: P37DMOA, 8: PFDA, 9: PFUnDA, 10: PFDoA, 11: PFTrDA, 12: PFTeDA, 13: PFHxDA, 14: PFCoDA

Figure 2: Chromatogram 2



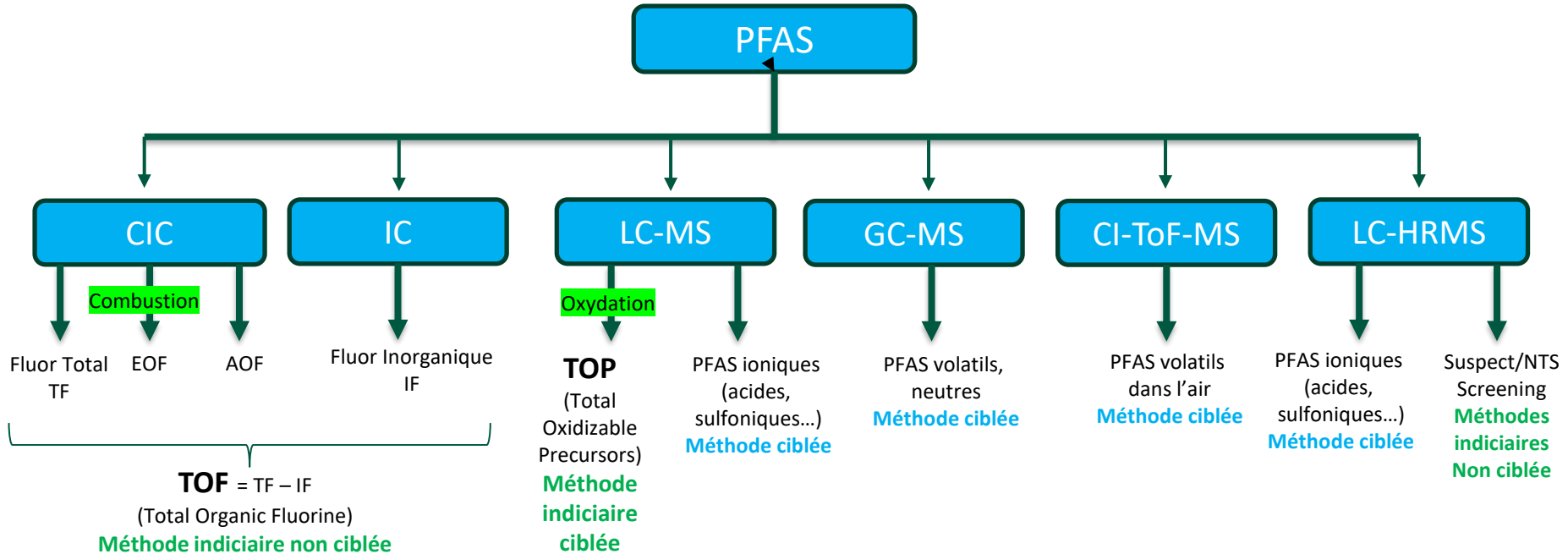
15: PFBS, 16: 4:2 FTS, 17: PFPeS, 18: PFHxS, 19: 6:2 FTS, 20: PFHpS, 21: PFOS, 22: 8:2 FTS, 23: PFDS, 24: 10:2 FTS

Figure 3: Chromatogram 3



25: HPFHpA, 26: PFPSA, 27: HFPO-DA, 28: MeFBSAA, 29: ADONA, 30: 8:2 FTUCA, 31: 9Cl-PF3ONS, 32: H4-PFUnDA, 33: N-MeFOSAA, 34: PFOA, 35: N-EtFOSAA, 36: MeFBSA, 37: N-MeFOSA, 38: N-EtFOSA, 39: 8:2 diPAP

# Enjeux analytiques : différentes approches



CIC : Combustion Ion Chromatography - EOF : Extractable Organic Fluorine (extraction préalable par un solvant) - AOF : Adsorbable Organic Fluorine

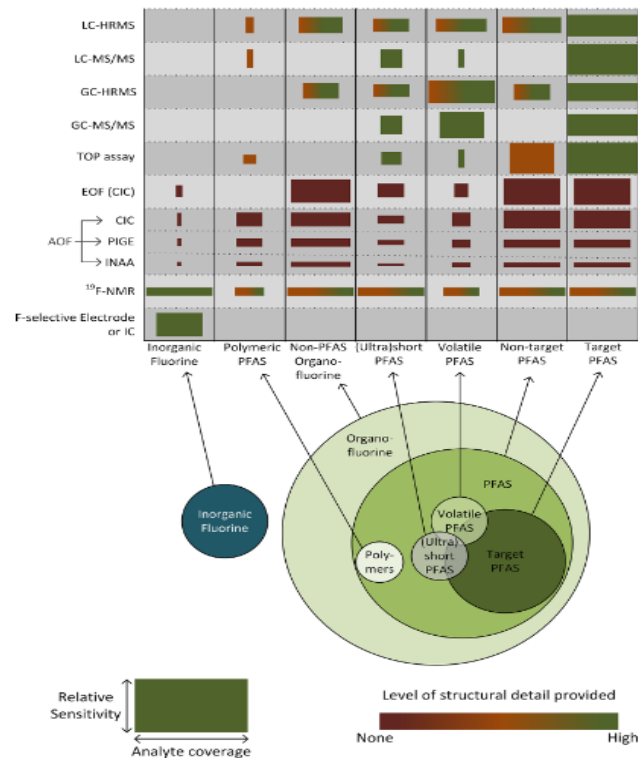
- PFAS = Composés per et polyfluoroalkylés > 10 000 composés individuels

- Adsorbable Organic Fluorine (AOF)**

- En cours de normalisation ISO 18127
- Imposée dans l'arrêté surveillance des rejets ICPE (20/06/2023)
- Méthode indiciaire non ciblée : non spécifique des PFAS
- Les PFAS à chaînes courtes (ex TFA) ne sont pas retenues
- Limite de quantification de l'ordre du µg/L

- Total Oxidizable Precursors (TOP)**

- Méthode indiciaire ciblée plus spécifique des PFAS
- Quantification finale de l'ordre du ng/L
- Impossibilité de remonter à l'identité et la concentration des précurseurs
- Taux de conversion des précurseurs variable et non connu pour tous les précurseurs
- Les PFAS à chaîne courte (< C4) non analysés => sous-estimation de la valeur « Total PFAS »
- Besoin d'homogénéisation des pratiques



## Analyses par LC-HRMS non quantitatives

### Approche par analyses suspectes

- Comparaison des masses exactes et profils isotopiques, des formules moléculaires et des données MS/MS par rapport à des bibliothèques
- Essais inter-laboratoire menés en 2023 : Recherche en analyses suspectes des 4700 PFAS possédant un numéro CAS dans des échantillons d'eau
- Résultats en cours d'exploitation pour comparaison du pourcentage de faux positifs/négatifs en termes d'identification

S89/PRORISKPFAS List of PFAS Compiled from NORMAN SusDat



NORMAN Database System

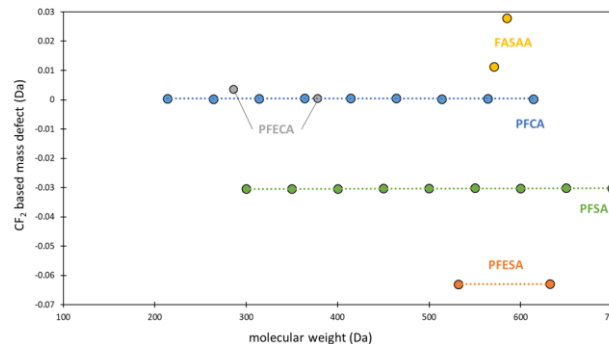
### Approche par analyses non-ciblées (défaut de masse)

$$KM_{m/z} = m/z \times \frac{50,0000}{49,9968}$$

KM : Kendrick mass

$$KMn_{m/z} = \text{round}(KM_{m/z})$$

$$KMD_{m/z} = KMn_{m/z} - KM_{m/z}$$



- Développement de méthodes par GC-MS pour les familles de PFAS les plus volatils
- Développement de méthodes par CI-ToF-MS pour l'analyse en ligne des PFAS dans l'air



| PFAS Chemicals                | EI  | PCI | NCI | Any Mode | n  | PFAS Chemicals              | EI  | PCI | NCI | Any Mode | n |
|-------------------------------|-----|-----|-----|----------|----|-----------------------------|-----|-----|-----|----------|---|
| Acrylate                      | 100 | 83  | 100 | 100      | 6  | Ether/Carboxylic Acid/Amine | 0   | 0   | 0   | 0        | 1 |
| Alcohol                       | 94  | 100 | 100 | 100      | 18 | Ether/Ester/Alkene          | 100 | 100 | 100 | 100      | 1 |
| Alcohol/Amine                 | 100 | 100 | 100 | 100      | 1  | Ether/Epoxy                 | 100 | 100 | 100 | 100      | 1 |
| Alcohol/Sulfonamide           | 100 | 100 | 100 | 100      | 2  | Ether/Ketone                | 0   | 0   | 0   | 0        | 2 |
| Aldehyde                      | 100 | 100 | 100 | 100      | 2  | Ether/Sulfonate             | 0   | 0   | 0   | 0        | 1 |
| Alkane                        | 0   | 0   | 0   | 0        | 2  | Halogenated (Cl, Br, I)     | 43  | 29  | 29  | 43       | 7 |
| Alkene                        | 0   | 0   | 0   | 0        | 6  | Ketone                      | 33  | 67  | 67  | 67       | 3 |
| Alkene/Carboxylic Acid        | 0   | 0   | 0   | 0        | 1  | Ketone/Halogen (Cl)         | 0   | 0   | 0   | 0        | 1 |
| Amide                         | 80  | 80  | 80  | 80       | 5  | Ketone/Thiol                | 100 | 100 | 100 | 100      | 1 |
| Amine/Carboxylic Acid         | 0   | 0   | 0   | 0        | 1  | Meta-acrylate               | 100 | 100 | 100 | 100      | 3 |
| Amine/Halogen (I)/Sulfonamide | 100 | 100 | 100 | 100      | 1  | Methoxy                     | 100 | 100 | 100 | 100      | 1 |
| Amines                        | 20  | 20  | 20  | 20       | 5  | OCF                         | 0   | 0   | 0   | 0        | 1 |
| Carboxylic Acid               | 39  | 33  | 56  | 56       | 18 | Phosphate                   | 0   | 0   | 0   | 0        | 2 |
| Cyclic                        | 0   | 0   | 0   | 0        | 2  | Silane                      | 0   | 0   | 0   | 0        | 1 |
| Cyclic /Acetone               | 0   | 0   | 0   | 0        | 1  | Silane/Halogen (Cl)         | 0   | 0   | 0   | 0        | 1 |
| Cyclic/Alkene                 | 0   | 0   | 0   | 0        | 1  | Silane/Methoxy              | 100 | 100 | 100 | 100      | 1 |
| Cyclic/Amine/Ether            | 0   | 0   | 0   | 0        | 1  | Sulfonamide                 | 100 | 100 | 100 | 100      | 4 |
| Epoxy                         | 100 | 100 | 100 | 100      | 1  | Sulfonamide/Amine           | 100 | 100 | 100 | 100      | 1 |
| Ester                         | 0   | 0   | 0   | 0        | 1  | Sulfonate                   | 11  | 0   | 11  | 11       | 9 |
| Ether                         | 0   | 0   | 0   | 0        | 5  | Sulfonate/Potassium         | 0   | 0   | 0   | 0        | 3 |
| Ether/Alcohol                 | 100 | 100 | 100 | 100      | 2  | Sulfonyl Chloride           | 0   | 0   | 100 | 100      | 1 |
| Ether/Alkene                  | 0   | 0   | 0   | 0        | 2  | Sulfonyl Fluoride           | 0   | 0   | 0   | 0        | 2 |
| Ether/Carboxylic Acid         | 33  | 0   | 33  | 44       | 9  | Thiol                       | 100 | 100 | 100 | 100      | 1 |

**Percent Observed**

0% 50% 100%

JS Casey et al 2023 - The use of gas chromatography – high resolution mass spectrometry for suspect screening and non-targeted analysis of per- and polyfluoroalkyl substances

## Merci pour votre attention !

### Pour en savoir plus :



- Journée technique AQUAREF : « Echantillonnage : prévenir les risques de contamination et retours d'expériences sur de nouveaux composés » le 23 janvier 2025 (9h00 – 16h00), inscription gratuite avant le 1<sup>er</sup> décembre 2024  
Lieu : LNE Paris  
Contact : benedicte.lepot@ineris.fr
- Journée technique AQUAREF « Analyses PFAS », en mars 2025, inscription gratuite  
Lieu : LNE Paris  
Contact : nina.huynh@ineris.fr