

Apports de la CI, de la MS et
du couplage combustion-IC
pour la mesure des PFAS

AOF

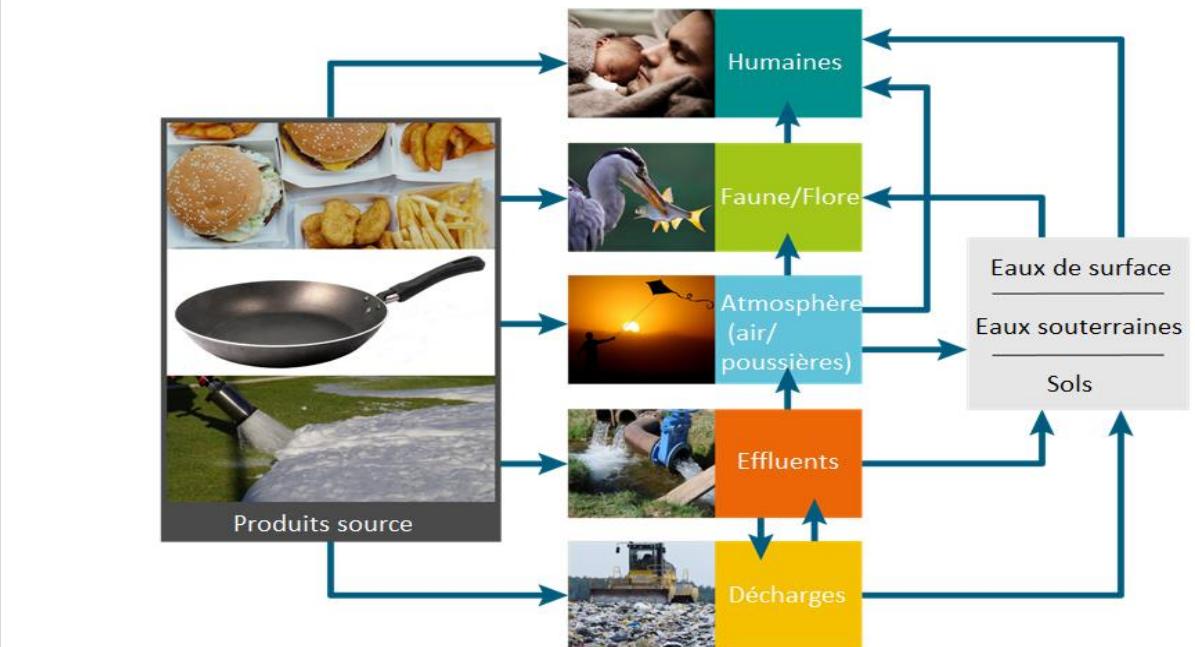
EOF

PFAS à courte chaîne

PFAS

Composés per- et polyfluorés
contenant minimum un
groupement CF₂ ou CF₃

- Propriétés physiques et chimiques : résistance à l'eau, à la température, propriétés tensioactives,...
- Ex : PFOA, PFOS
- Grande stabilité chimique => polluants organiques persistants
- Persistance dans l'environnement et bioaccumulation
- Effets sur l'environnement et la santé humaine

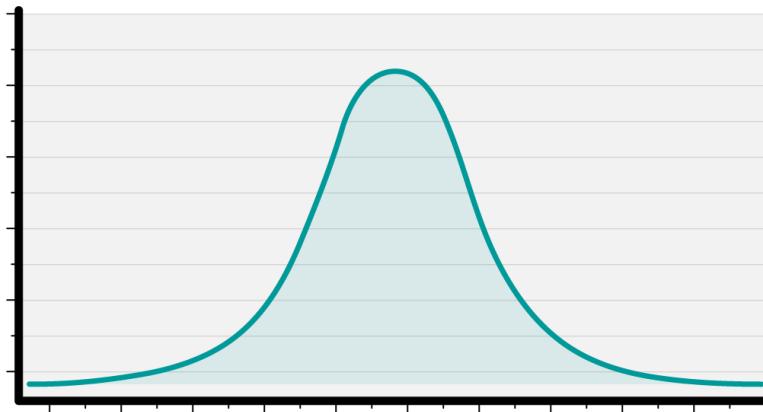


REGLEMENTATION

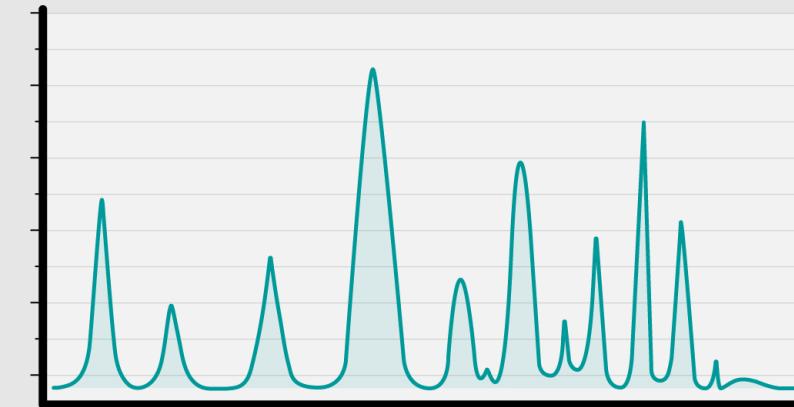
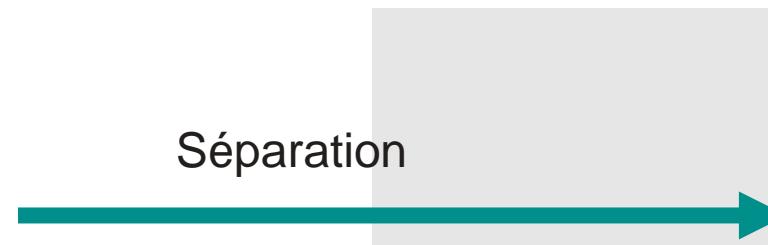
- Convention de Stockholm 2001
- Directive européenne du 16/12/2020 pour les EDCH : Σ 20 PFAS ciblés < 0,1 μ g/L
- PFAS (totaux) < 0,5 μ g/L

LC-MS/MS : 20-40 composés ciblés parmi plus de 10000 !

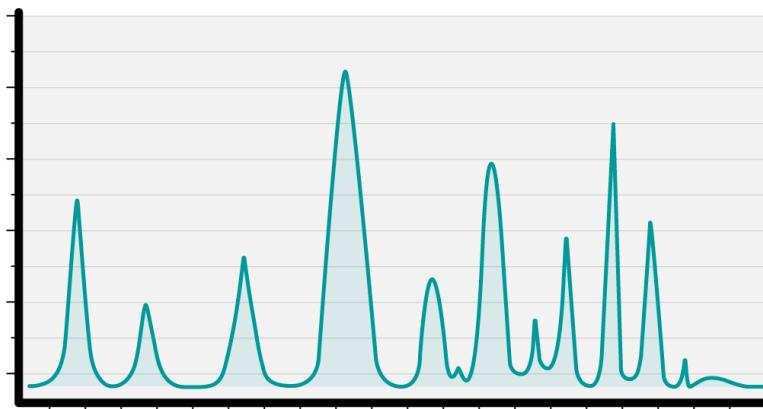
Isoler des PFAS ciblés dans les échantillons



Séparation



Utilisation d'étalons onéreux pour quantifier une liste réduite de composés par LC MS/MS



Quantification



Analyte	Recovery
PFBS	...
PFHxS	...
PFOS	...
PFBA	...
PFOA	...
PFNA	...

Approches pour mesurer les PFAS

Analyse ciblée :

- Mesure de composés PFAS sélectionnés par des méthodes spécifiques
- Application à un nombre réduit de composés (< 100)
- Technique usuelle : LC-MS/MS



Analyse non-ciblée :

- Evaluation des risques plus en adéquation avec l'impact global sur l'environnement
- Mesure de fluor organique
- Technique émergente : Combustion IC / EOF-AOF



AOF



100mL d'échantillon percole à travers des cartouches remplies de charbon actif, qui adsorbe les molécules organiques halogénées



Lavage avec 25mL de 10mM NaNO₃ pour éliminer le F inorganique

Analyse de chaque cartouche en CIC

AOF-CIC: LOD 0.5 µg/L F

TF = Fluor Total

TOF = Fluor Organique Total

AOF = Fluor Organique Adsorbable (dont certains composés ≠ PFAS)

EOF = Fluor Organique Extractible (dont certains composés ≠ PFAS)

PFAS totaux <> Fluor Organique

PFAS ciblés

TIF = Fluor Inorganique Total

NORMES EN CIC POUR LA MESURE D'AOF DANS LES ÉCHANTILLONS AQUEUX:

- DIN 38409-59
- ISO DIS 18127
- US EPA – méthode 1621

Fluor Organique Adsorbable (AOF)

100mL d'échantillon percole à travers des cartouches remplies de charbon actif, qui adsorbe les molécules organiques halogénées

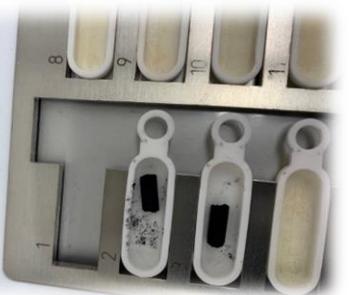
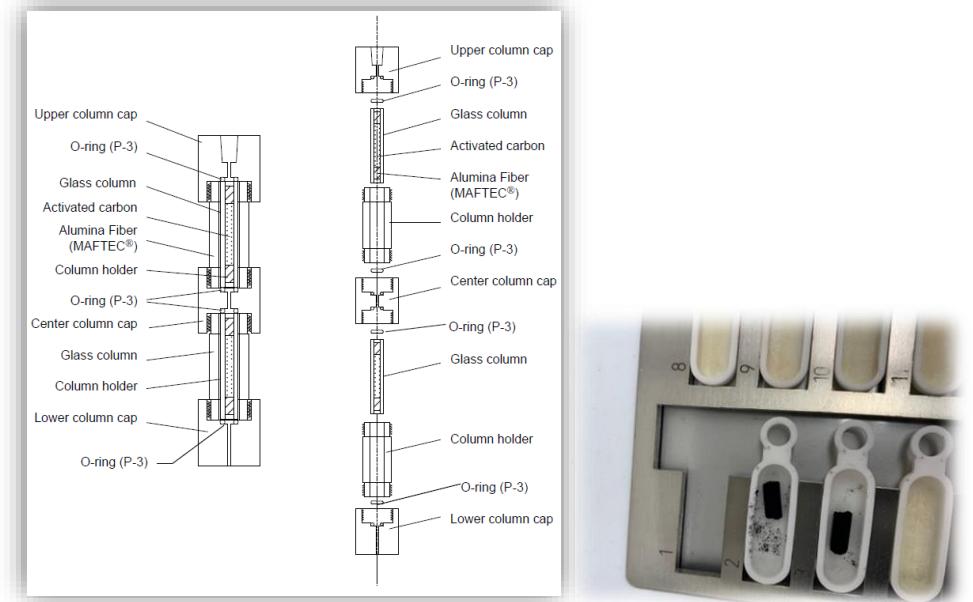


Lavage avec 25mL de 10mM NaNO₃ pour éliminer le F inorganique



Analyse de chaque cartouche en CIC

Système d'extraction



Fluor Organique Adsorbable (AOF)



Injection et analyse en CI

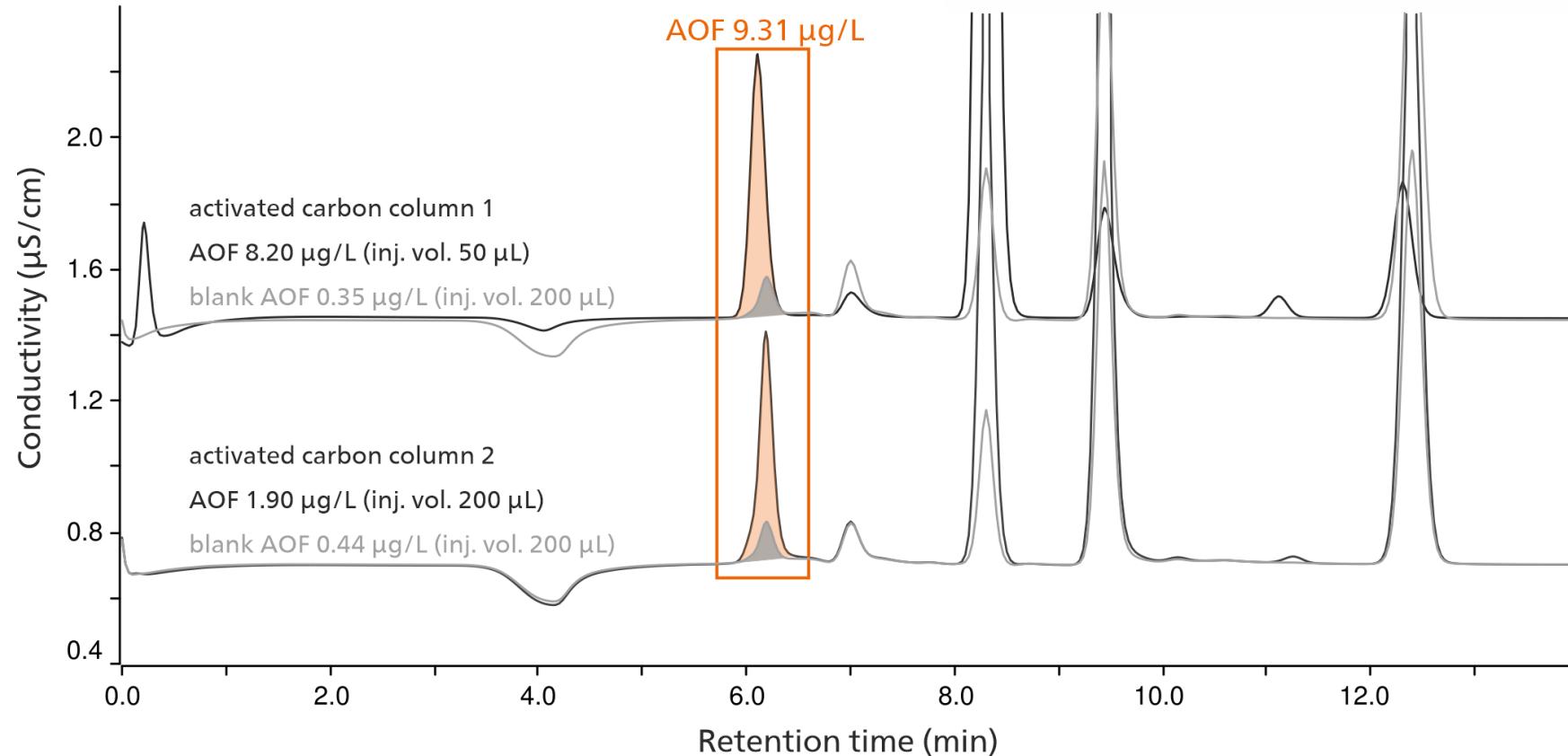
Collecte des gaz de combustion (HF) dans de l'eau ultrapure

Combustion à 900-1050°C

Dépôt des cartouches de CA directement dans les nacelles

AOF dans les eaux

selon DIN 38409-59



-> LOQ ~ 0,2 à 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ AOF pour 500mL à 100mL d'eau chargée sur CA

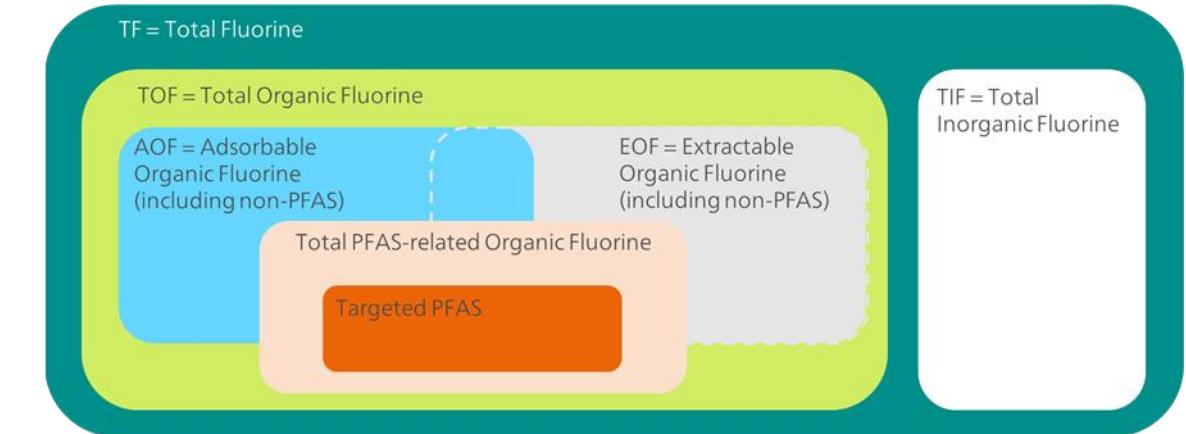
Interférences (volume de 100mL préconcentré)

Selon EPA 1621

Interférence possible	Mesure	Valeur limite acceptable
Matières en suspension	Double pesée sur filtre quartz	<100mg/L
pH	Papier pH	≥ 5
Chlore	Kit DPD ou bandelettes de test de chlore	absence
Fluorure	CI ou ISE	<8mg/L
Chlorure	CI ou titrage	<500mg/L
Carbone Organique Dissous	TOCmètre	<140mg/L

EOF

- EOX = Halogènes Organiques Extractibles
- EOF: les échantillons solides ou liquides sont extraits puis récupérés dans 1mL maximum de MeOH
- Echantillons environnementaux (sol, boues, eaux chargées), aliments (poissons,...), matériaux (textiles, emballages alimentaires) ou fluides humains (sérum, sang)



REGLEMENTATION, RECOMMANDATIONS & NORMES:

- Aucune en cours à ce jour

Différentes extractions possibles, calquées sur la mesure en LC-MSMS

- Eaux potables
 - préconcentration de 1,2L d'eau sur un automate d'extraction (type Promochrom) avec cartouches SPE (IEX SPE) -> 1mL extrait dans MeOH – 150µL d'extrait passé en Combustion-IC
- EPA 533 :
 - 100–250 mL d'échantillon filtré sur SPE (PS-DVB chargé de ligand diaminés).
 - Rinçage avec acetate d'ammonium aqueux puis MeOH (élimination du F inorganique)
 - Elution par MeOH-NH₄OH
 - Extrait concentré à sec sous N2 dans un bain d'eau chaude
 - Reprise dans 1mL Eau/MeOH (80/20)
- EPA 537.1 :
 - 250 mL d'échantillon filtré sur SPE (PS-DVB).
 - Elution par MeOH
 - Extrait concentré à sec sous N2 dans un bain d'eau chaude
 - Reprise dans 1mL Eau/MeOH (4/96)
- Solides : idem avec un échantillon de 5g



Fluor Organique Extractible (EOF)



Injection et analyse en CI

Collecte des gaz de combustion (HF) dans de l'eau ultrapure

Combustion à 900-1050°C

Dépôt des cartouches de CA directement dans les nacelles

Points clé CIC

Facile à prendre en main pour des utilisateurs de CI



Un seul logiciel de contrôle pour tout le système

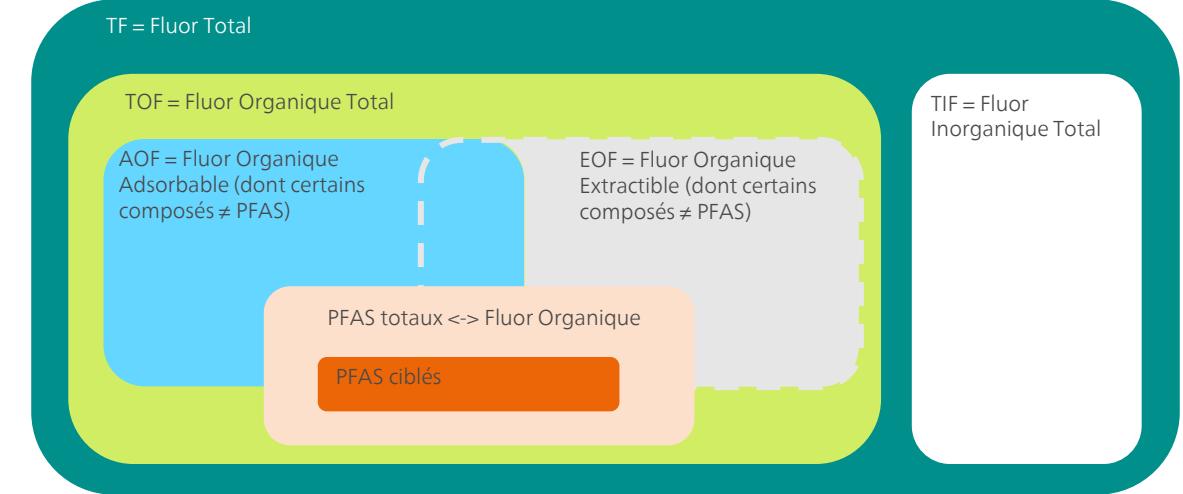
Automatisation et gain de temps

Capteur de flamme : travailler sur toutes les matrices sans développement de méthode

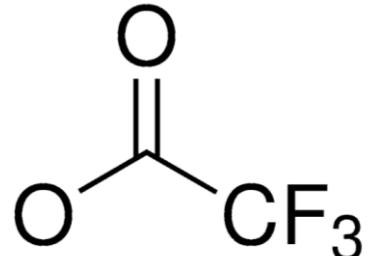
Possibilité de nombreuses applications différentes avec tube en quartz ou céramique

Tout le support Metrohm avec une expertise du système complet

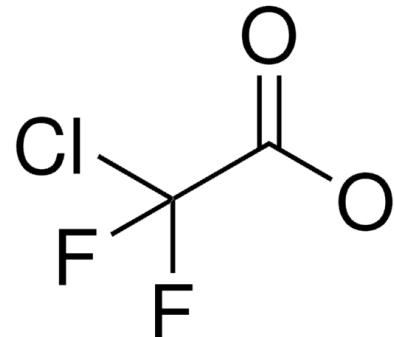
PFAS à courtes chaînes



Exemples de PFAS à courte chaîne

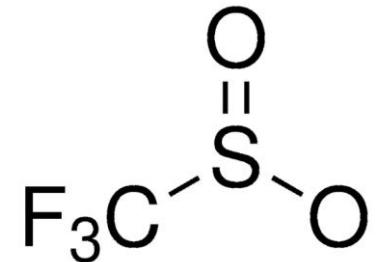


TFA : trifluoroacétate
(pKa=0,23)

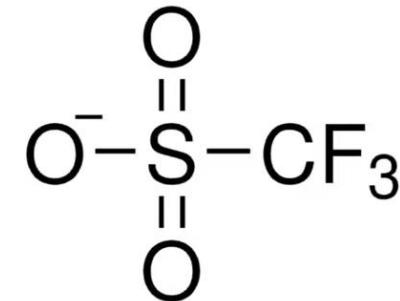


CDFA : chlorodifluoroacétate
(pKa=0,46)

Ce sont des acides très forts, présents sous leur forme anionique naturellement et difficiles à séparer sur des colonnes HPLC
=> la CI s'impose !

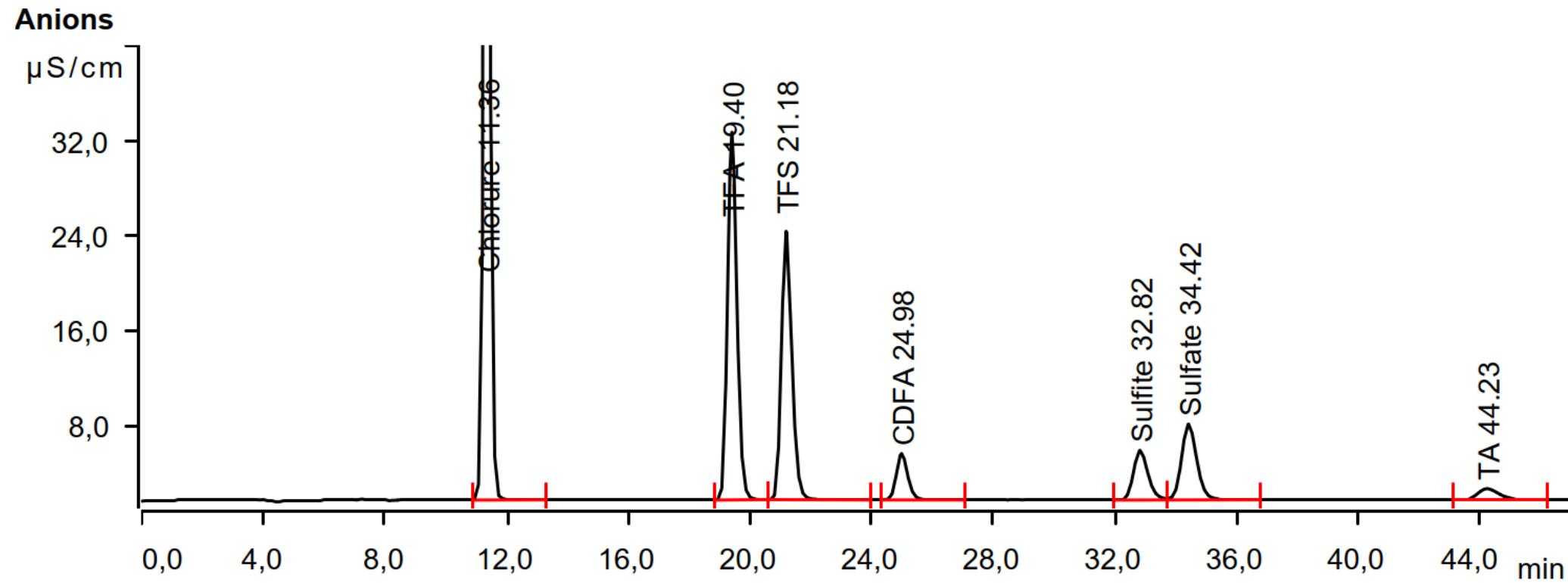


TFS : trifluoromethanesulfinate (triflinate)
(pKa=-4)



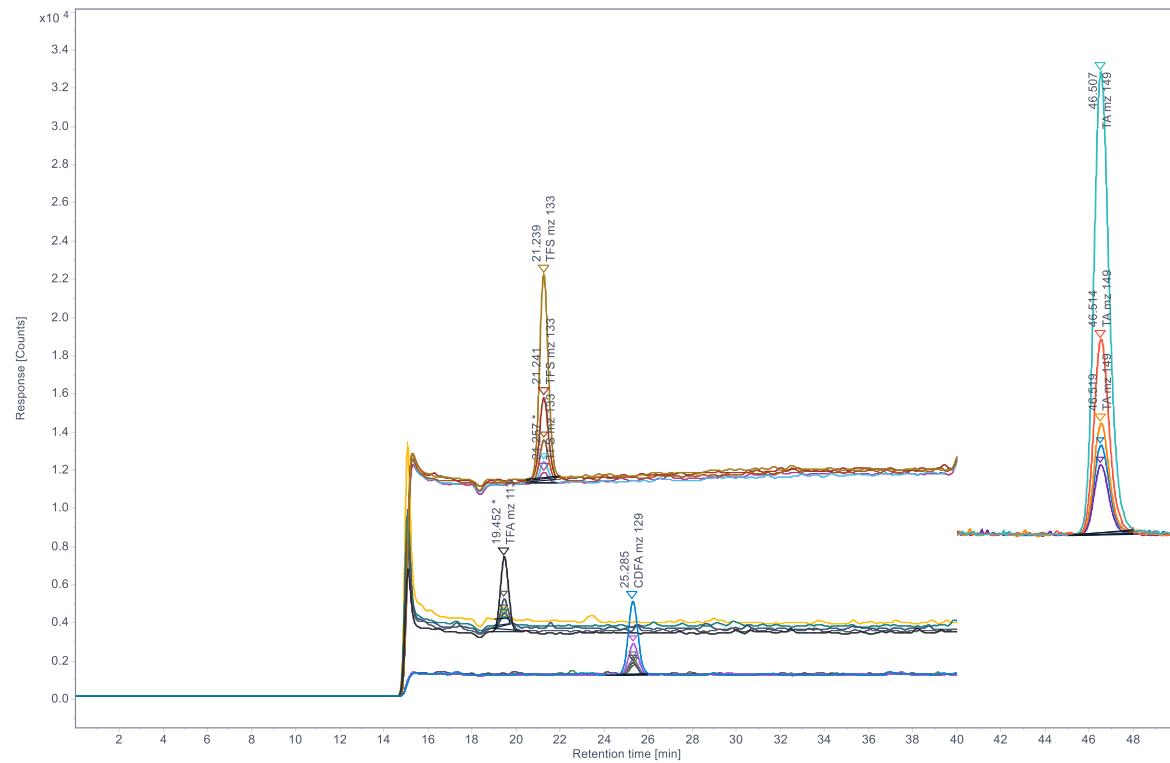
TA : trifluoromethanesulfonate (triflate)
(pKa=-14,7)

Séparation en Chromatographie ionique



Détection conductimétrique pour des concentrations de quelques $\mu\text{g}/\text{L}$ à quelques mg/L

Couplage LC-MS SQ pour gagner en sensibilité



Superposition d'étais 20-500ppt



Calibration TFA 100-5000ppt

Couplage IC-MS TQ pour gagner en sélectivité

-> Anions + AHA + oxyhalogénés chlorite-bromate-chlorate-perchlorate + TFA-DFA

