



Application Note AN-CIC-033

Surveillance des PFAS dans les sources d'eau

Analyse non ciblée du fluor organiquement lié adsorbable (AOF) par CIC

Les substances alkylées perfluorées et polyfluorées (PFAS) sont des milliers de molécules organiques dans lesquelles tous les atomes d'hydrogène d'au moins un carbone sont remplacés par du fluor [1]. Les PFAS sont largement utilisés dans différentes industries, par exemple comme surfactants pour les mousses filmogènes ou comme agents d'imprégnation pour les emballages [2]. En raison de leur extrême persistance, ils sont appelés "produits chimiques à vie", car les composés à chaîne plus longue s'accumulent dans l'environnement et se bioamplifient [3]. Les effets négatifs sur la santé ont contraint les organismes gouvernementaux et de normalisation à prendre des mesures contre les PFAS les plus nocifs, mais des techniques analytiques

appropriées sont nécessaires pour tracer et réglementer ces produits chimiques. L'analyse ciblée des PFAS est complexe et nécessite des instruments coûteux [4]. À l'inverse, la détermination de paramètres de somme non ciblés est un moyen plus facile de dépister les PFAS. Le **fluor organiquement lié adsorbable (AOF)** est un paramètre de somme couvrant un large spectre d'organofluorés. L'analyse de l'AOF est une méthode de dépistage adéquate pour les PFAS dans l'eau. La norme DIN 38409-59 décrit comment utiliser la **combinaison de la combustion pyrohydrolytique et de la chromatographie ionique (CIC)** pour l'analyse AOF - pour laquelle Metrohm fournit une solution robuste et fiable.

ÉCHANTILLON ET PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Trois échantillons environnementaux aqueux différents - une eau de surface et deux eaux usées - ont été analysés pour déterminer leur teneur en AOF selon la procédure décrite dans la **norme DIN 38409-59**.

Contrairement à d'autres halogènes organiques adsorbables (c'est-à-dire AOCl, AOBr et AOI), il est crucial pour la détermination de l'AOF que les échantillons aient un pH neutre afin d'éviter l'absorption de fluor inorganique. Les échantillons ont donc été préparés en ajoutant 0,5 ml d'une solution de nitrate de sodium 2 mol/L à 100 ml d'échantillon. L'adsorption du fluor organique a été réalisée sur du

charbon actif lors d'une étape automatisée de préparation des échantillons (APU sim, Analytik Jena). L'automatisation en fait une méthode de préparation standardisée avec une excellente répétabilité et un débit d'échantillons élevé. En bref, deux cartouches de charbon connectées en série sont rincées avec 100 ml d'échantillon à un débit de 3 ml/min. Après adsorption, les deux cartouches de carbone sont lavées avec 25 ml d'une solution de nitrate de sodium 0,01 mol/L à un débit de 3 ml/min. Après avoir terminé la préparation de l'échantillon, le contenu complet des deux cartouches est transféré dans deux cuves en céramique séparées pour l'analyse par CIC.

EXPÉRIMENTAL

Le charbon actif contenant tout le fluor organique adsorbable est analysé par combustion pyrohydrolytique. Le système CIC se compose d'un échantillonneur automatique pour les échantillons

solides, d'un module de combustion, d'un module d'absorption et d'un chromatographe ionique (IC) (**figure 1**).



Figure 1. Installation IC de combustion composée d'un 930 Compact IC flex (2.930.2560), d'un module d'absorption 920 (2.920.0010), d'un module de combustion (four + ABD, 2.136.0700) et d'un passeur d'échantillons MMS 5000 (2.136.0800) configuré pour les échantillons solides (6.7302.000).

Le passeur d'échantillons transfère automatiquement les bateaux échantillons dans le module de combustion, où ils sont brûlés à une température de 1050 °C. Avec le flux gazeux, le fluor volatilisé (à côté d'autres halogènes et du soufre) est transféré dans le module d'absorption 920 et absorbé dans la phase aqueuse. La manipulation précise et automatisée des liquides est effectuée avec des Dosinos, transférant l'échantillon aqueux dans l'IC (930 Compact IC flex) pour l'analyse. Pour maintenir le bruit de fond et les limites de détection du fluor à un niveau bas, il est essentiel d'utiliser des produits chimiques propres qui sont au moins du degré de pureté "par analyse".

La séparation du fluorure (temps de rétention de 6,2 minutes) des autres halogènes est réalisée sur une colonne Metrosep A Supp 5 - 250/4.0 en combinaison avec la colonne A Supp 5 Guard/4.0. (Figure 2).

La production automatisée d'éluant avec le module de production d'éluant 941 permet un fonctionnement continu et presque sans surveillance du CIC, augmentant ainsi la performance globale et l'efficacité de l'analyse.

L'étalonnage (0,01-0,5 mg/L) a été réalisé automatiquement à partir d'une solution étalon (fluorure de sodium, 0,5 mg/L) en appliquant la technique intelligente d'injection en boucle partielle Metrohm (MiPT). Une gamme d'étalonnage de 0,01-0,5 mg/L a été obtenue en utilisant un étalon avec différents volumes d'injection (4-200 µL).

La limite de détection et la performance de la méthode ont été vérifiées avec des matériaux de référence standardisés (acide 4-fluorobenzoïque) et des blancs (eau ultrapure) préparés de la même manière que les échantillons et analysés pour leur contenu en AOF.

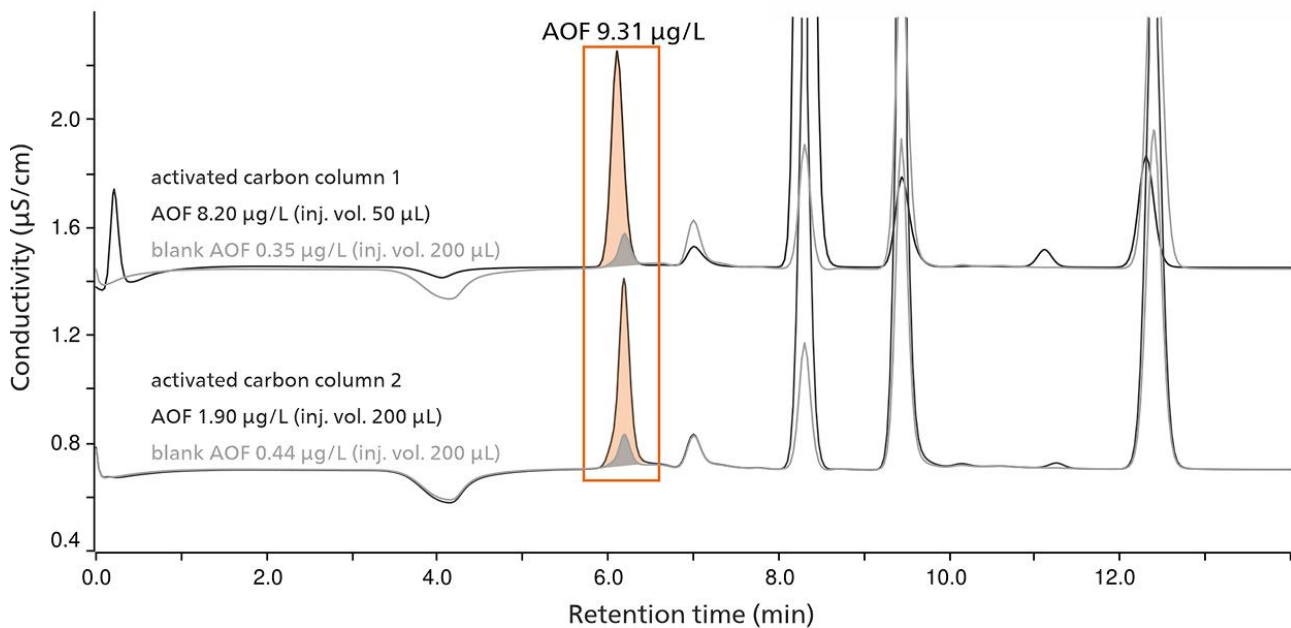


Figure 2. Chromatogrammes d'un échantillon d'eau usée. Une concentration d'AOF de 7,85 µg/L a été trouvée sur la première colonne de carbone et de 1,46 µg/L sur la deuxième colonne de carbone. Cela donne une concentration totale d'AOF de 9,31 µg/L pour cet échantillon. Il s'agit du résultat après la soustraction des blancs. Les blancs AOF respectifs sont également représentés en gris.

Les concentrations finales des échantillons sont calculées selon la formule ci-dessous. La concentration finale de l'AOF est donc la somme des

teneurs mesurées pour les deux cartouches suivantes après soustraction des blancs. (Figure 2).

$$c(AOF) = \left(c(F^-)_{IC} * \frac{V_{Abs}}{V_{SmpI}} \right) - \left(c(F_{BW}^-)_{IC} * \frac{V_{AbsBW}}{V_{SmpIBW}} \right)$$

$c(AOF)$	Mass concentration of AOF in µg/L
$c(F^-)_{IC}$	Fluoride concentration in the sample's absorption solution in µg/L
V_{Abs}	Final volume of the absorption solution in L
V_{SmpI}	Volume of the sample that was used for adsorption in L
$c(F_{BW}^-)_{IC}$	Fluoride concentration in the absorption solution of the blank in µg/L
V_{AbsBW}	Final volume of the absorption solution of the blank in L
V_{SmpIBW}	Volume of the blank solution that was used for adsorption in L

RÉSULTATS

Tous les échantillons ont été analysés en répliqués (n=4). Toutes les eaux contenaient des concentrations d'AOF à l'état de traces, allant d'une moyenne de 6,52 µg/L à 9,70 µg/L, les concentrations les plus faibles étant observées dans les eaux de surface par rapport aux eaux usées (**Tableau 1**). Bien que les concentrations d'AOF soient généralement faibles et que la préparation des échantillons puisse être complexe, l'automatisation du traitement des

échantillons et de l'analyse garantit une excellente répétabilité. Pour les répliqués, des RSD de 3,6 à 5,3 % ont été obtenus (n=4).

Pour les analyses de routine, le blanc de la méthode a été déterminé comme étant de 1,1 µg/L pour l'AOF (sur la base d'eau ultrapure et incluant toutes les étapes de préparation et de combustion de l'échantillon).

Tableau 1. Résultats des analyses AOF pour les échantillons d'eau de surface et d'eau usée. Le tableau montre les résultats AOF pour les quatre répliqués mesurés de chaque échantillon, la moyenne et l'écart-type (SD), ainsi que l'écart-type relatif (RSD) tel que déterminé avec la formule indiquée ci-dessus. Les concentrations AOF sont corrigées pour tenir compte de la teneur en blanc, conformément à la norme DIN 38409-59.

Échantillon	AOF #1 (µg/L)	AOF #2 (µg/L)	AOF #3 (µg/L)	AOF #4 (µg/L)	Moyenne ± SD (µg/L)	RSD (%)
Eaux de surface	6.26	6.27	6.79	6.77	6.52±0.30	4.6
Eaux usées 1	10.23	10.03	9.31	9.21	9.70±0.51	5.3
Eaux usées 2	7.36	6.99	7.61	7.21	7.29±0.26	3.6

CONCLUSION

La détermination du paramètre de somme AOF selon la norme DIN 38409-59 permet un **dépistage rapide et fiable des PFAS** dans divers échantillons d'eau. Idéale pour la surveillance, cette approche peut servir de méthode complémentaire à l'analyse ciblée complète, longue et coûteuse des PFAS par LC-MS/MS, par exemple. Avec la possibilité d'une préparation automatisée des échantillons combinée à une analyse entièrement automatisée par CIC, il s'agit d'une technique facile, fiable, entièrement automatisée et simple pour l'analyse AOF de routine. L'analyse AOF par CIC conformément à la norme DIN

38409-59 est donc une méthode rapide pour contrôler les PFAS dans les sources d'eau.

Outre l'AOF, la norme DIN 38409-59 décrit également l'analyse des halogènes organiquement liés adsorbables, à savoir le chlore (AOCl), le brome (AOBr) et l'iode (AOI), ainsi que la somme des halogènes organiquement liés adsorbables (CIC-AOX(Cl)), avec la même configuration de système et les mêmes paramètres de méthode. Cela permet en outre aux laboratoires d'obtenir des résultats individuels, rapides et fiables pour tous ces composants.

RÉFÉRENCES

1. Gehrenkemper, L.; Simon, F.; Roesch, P.; et al. Determination of Organically Bound Fluorine Sum Parameters in River Water Samples—Comparison of Combustion Ion Chromatography (CIC) and High Resolution-Continuum Source-Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry (HR-CS-GFMAS). *Anal. Bioanal. Chem.* **2021**, *413* (1), 103–115. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-03010-y>
2. Willach, S.; Brauch, H.-J.; Lange, F. T. Contribution of Selected Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances to the Adsorbable Organically Bound Fluorine in German Rivers and in a Highly Contaminated Groundwater. *Chemosphere* **2016**, *145*, 342–350. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.113>
3. Lanciki, A. Adsorbable Organic Fluorine (AOF) - a Sum Parameter for Non-Targeted Screening of per- and Polyfluorinated Alkyl Substances (PFASs) in Waters. WP-078EN, Metrohm AG **2021**.
4. Shoemaker, J.; Tettenhorst, D. Method 537.1: Determination of Selected Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Washington, DC, **2018**.

Internal reference: AW IC CH6-1438-042021

CONTACT

Metrohm France
13, avenue du Québec - CS
90038
91978 VILLEBON
COURTABOEUF CEDEX

info@metrohm.fr

CONFIGURATION



930 Combustion IC PP (AJ)

Le 930 Combustion IC PP (AJ) permet l'analyse des halogènes et du soufre dans des échantillons combustibles de tout type à l'aide de la désagrégation par combustion (pyrohydrolyse) inline et détermination par chromatographie ionique consécutive (Combustion IC). Il comprend tous les composants nécessaires comme le Combustion Module d'Analytik Jena (2.136.0700), le 920 Absorber Module, le 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg et le logiciel MagIC Net. Le pack 930 Metrohm Combustion IC peut être complété d'un passeur d'échantillons pour échantillons solides ou liquides (Autosampler MMS 5000). L'analyse est intégralement automatisée, y compris l'injection et la désagrégation d'échantillon, et est entièrement contrôlée par MagIC Net.



Metrosep A Supp 5 Guard/4,0

La Metrosep A Supp 5 Guard/4,0 protège la colonne CI pour anions Metrosep A Supp 5 et 7 de manière fiable contre les contaminations provenant des échantillons et de l'éluant.

Cette précolonne contient le même matériau de séparation que la Metrosep A Supp 5, est comme elle fabriquée en PEEK et directement vissée sur la colonne de séparation correspondante, pratiquement sans volume mort, selon le système « On Column Guard ». La précolonne prolonge la durée de vie de la colonne analytique sans altérer pour ainsi dire sa performance de séparation chromatographique. Son prix avantageux et sa facilité de manipulation font que l'utilisation de la A Supp 5 Guard/4,0 est souvent recommandée.



Metrosep A Supp 5 - 250/4,0

La colonne de séparation haute performance de la maison Metrohm dispose d'un très grand nombre de plateaux pour les opérations de séparation les plus exigeantes. Même les problèmes de séparation complexes peuvent être résolus facilement et de manière reproductible grâce à la colonne Metrosep A Supp 5 - 250/4.0. La haute capacité de cette colonne permet par ex. la détection de 1 µg/L de bromate en présence de 150 mg/L de chlorure sans aucune préparation des échantillons. Le spectre des applications possibles de cette colonne dépasse largement la seule détection des anions standard. La Metrosep A Supp 5 - 250/4,0 est la colonne de choix lorsqu'il s'agit de contrôler avec fiabilité de hauts niveaux de pureté dans l'industrie des semi-conducteurs ou dans l'eau d'alimentation de chaudières dans les centrales électriques.



930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg

Le 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg est un appareil CI compact intelligent avec un **four à colonne**, **suppression séquentielle**, une **pompe péristaltique** pour la régénération du suppresseur et un **dégazeur** intégré. L'appareil peut être utilisé avec n'importe quelles méthodes de séparation et de détection.

Domaines d'application typiques :

- Déterminations d'anions ou de cations avec suppression séquentielle et détection de conductivité



920 Absorber Module

Le 920 Absorber Module allie le Combustion Module et le chromatographe ionique. Le 920 Absorber Module se charge de la dissolution des composés gazeux des analytes et de leur conduite à l'IC. Il prend en charge tout le Liquid-Handling. En plus de la Combustion IC, il peut trouver des applications pour l'analyse de gaz.



Passeur d'échantillons MMS 5000 (AJ)

Le passeur d'échantillons Autosampler MMS 5000 (AJ) de Analytik Jena à utiliser avec le Combustion IC de Metrohm pour l'analyse complètement automatique des échantillons solides et liquides. Pour adapter le passeur d'échantillons multi-matrices modulaire au bon type d'échantillon, on doit utiliser le kit pour échantillons liquides (6.7303.000) ou le kit pour échantillons solides (6.7302.000).