

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

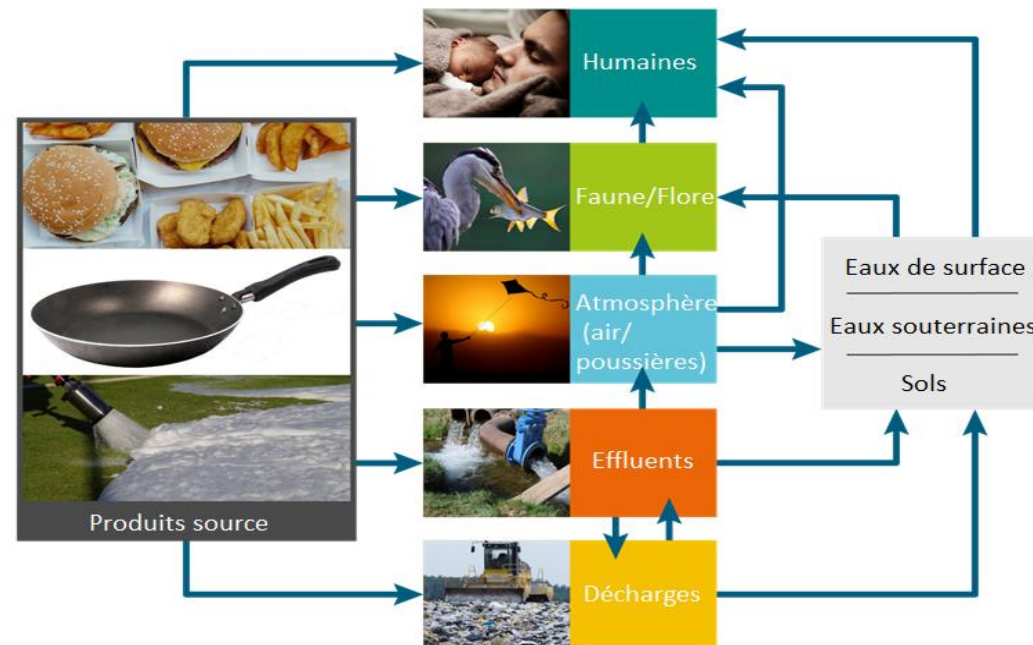
AOF

EOF

PFAS à courte chaîne

PFAS

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



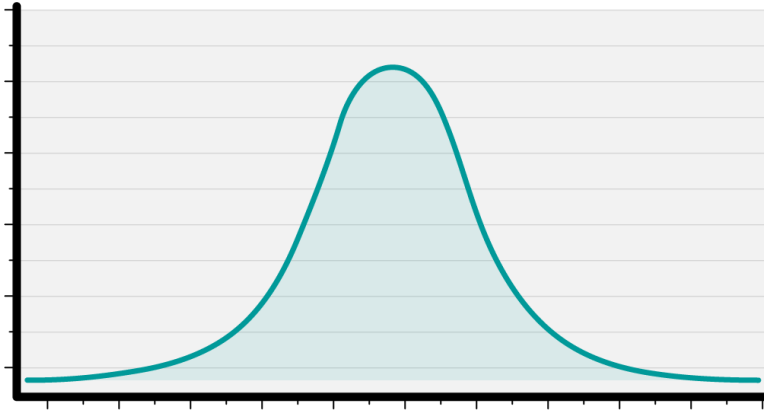
- Propriétés physiques et chimiques : résistance à l'eau, à la température, propriétés tensioactives,...
- Ex : PFOA, PFOS
- Grande stabilité chimique => polluants organiques persistants
- Persistance dans l'environnement et bioaccumulation
- Effets sur l'environnement et la santé humaine

REGLEMENTATION

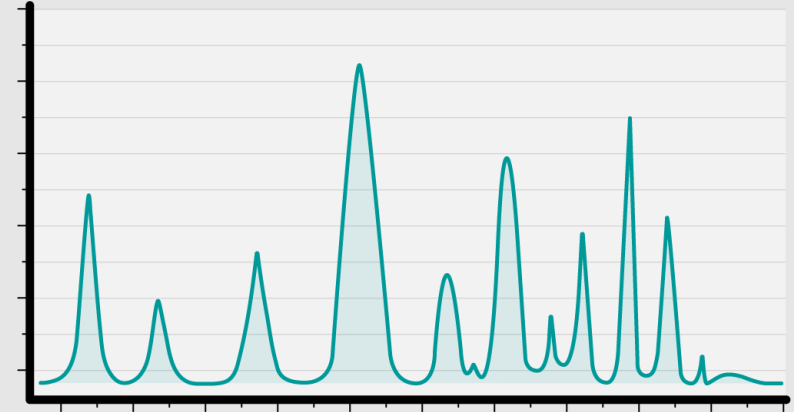
- Convention de Stockholm 2001
- Directive européenne du 16/12/2020 pour les EDCH : $\Sigma 20$ PFAS ciblés < 0,1µg/L
- PFAS (totaux) < 0,5µg/L

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

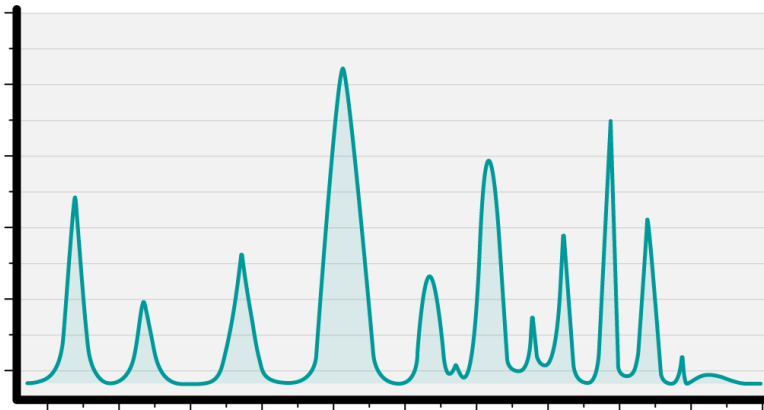
Isoler des PFAS ciblés dans les échantillons



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



TF = Fluor Total

TOF = Fluor Organique Total

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

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

TIF = Fluor
Inorganique Total

PFAS totaux <-> Fluor Organique

PFAS ciblés

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

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

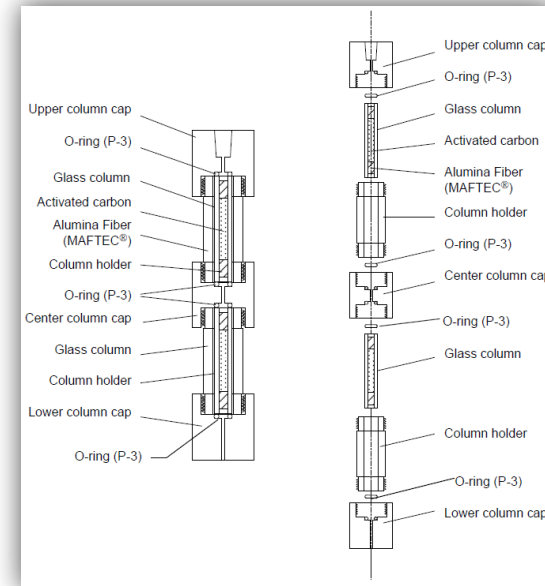


Lavage avec 25mL de 10mM NaNO_3 pour éliminer le F inorganique



Analyse de chaque cartouche en CIC

Système d'extraction



Fluor Organique Adsorbable (AOF)



Injection et analyse en CI

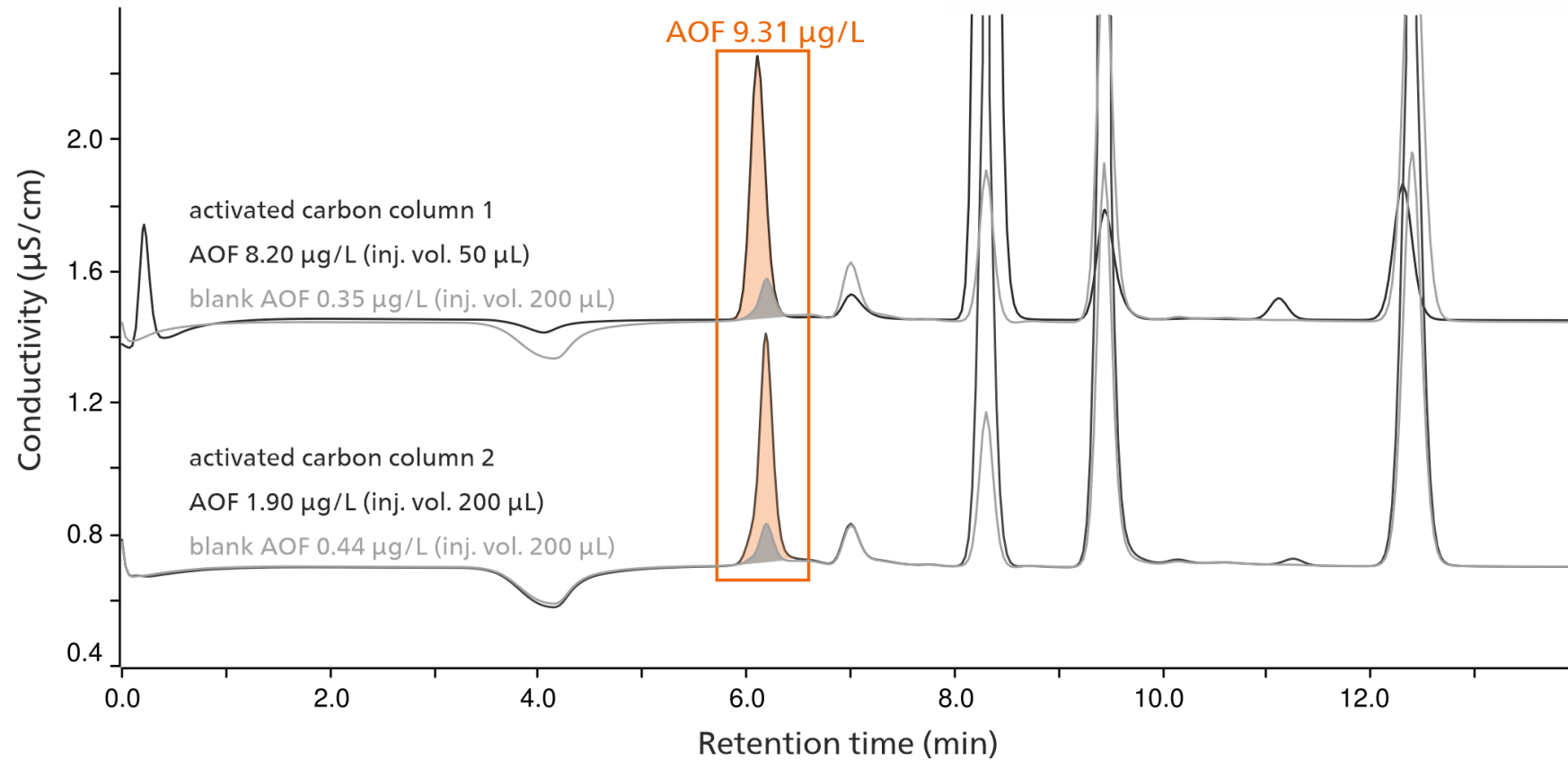
Collecte des gaz de
combustion (HF) dans de
l'eau ultrapure

Combustion à 900-1050°C

Dépôt des cartouches de CA directement
dans les nacelles

AOF dans les eaux

selon DIN 38409-59



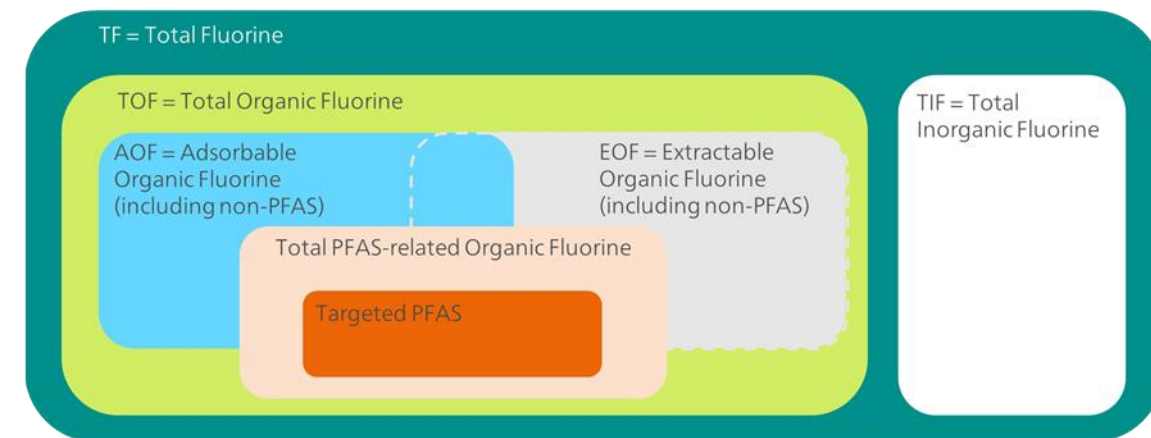
-> LOQ ~ 0,2 à 1µg/L AOF pour 500mL à 100mL d'eau chargée sur CA

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



- EOF = 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

Automatisation et gain de
temps

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

Facile à prendre en main pour
des utilisateurs de CI

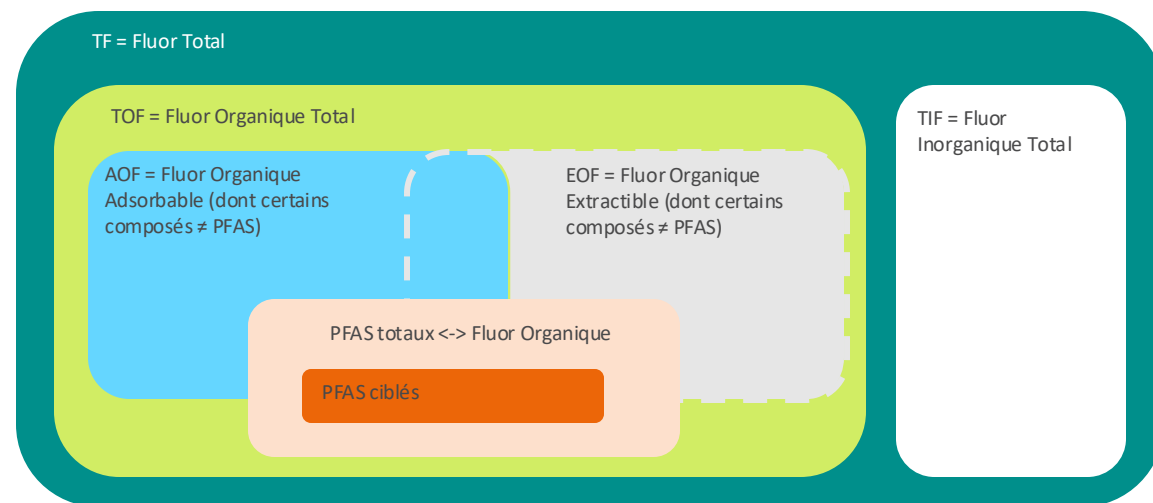
Un seul logiciel de contrôle
pour tout le système

Possibilité de nombreuses
applications différentes avec
tube en quartz ou céramique

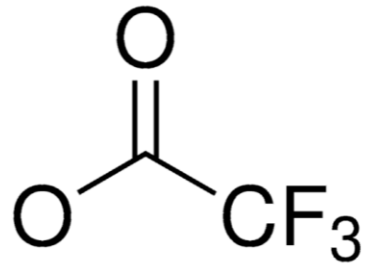
Tout le support Metrohm avec
une expertise du système
complet

The MagIC Net logo, with "Mag" and "Net" in black and a large yellow "IC" in the center, all underlined.

PFAS à courtes chaînes

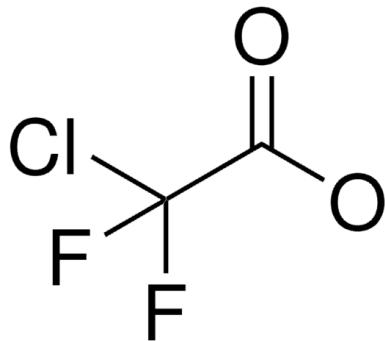


Exemples de PFAS à courte chaîne

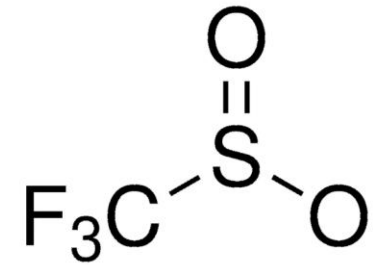


TFA : trifluoroacétate
(pKa=0,23)

CDFA : chlorodifluoroacétate
(pKa=0,46)

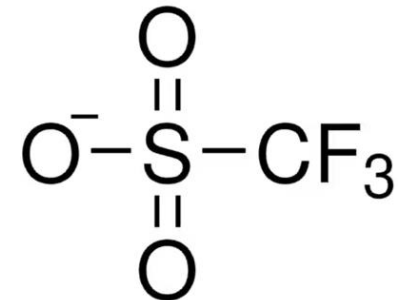


Ce sont des acides très forts, présents sous leur forme anionique naturellement et difficiles à séparer sur des colonnes HPLC
=> la Cl s'impose !



TFS : trifluoromethanesulfinat (triflinat)
(pKa=-4)

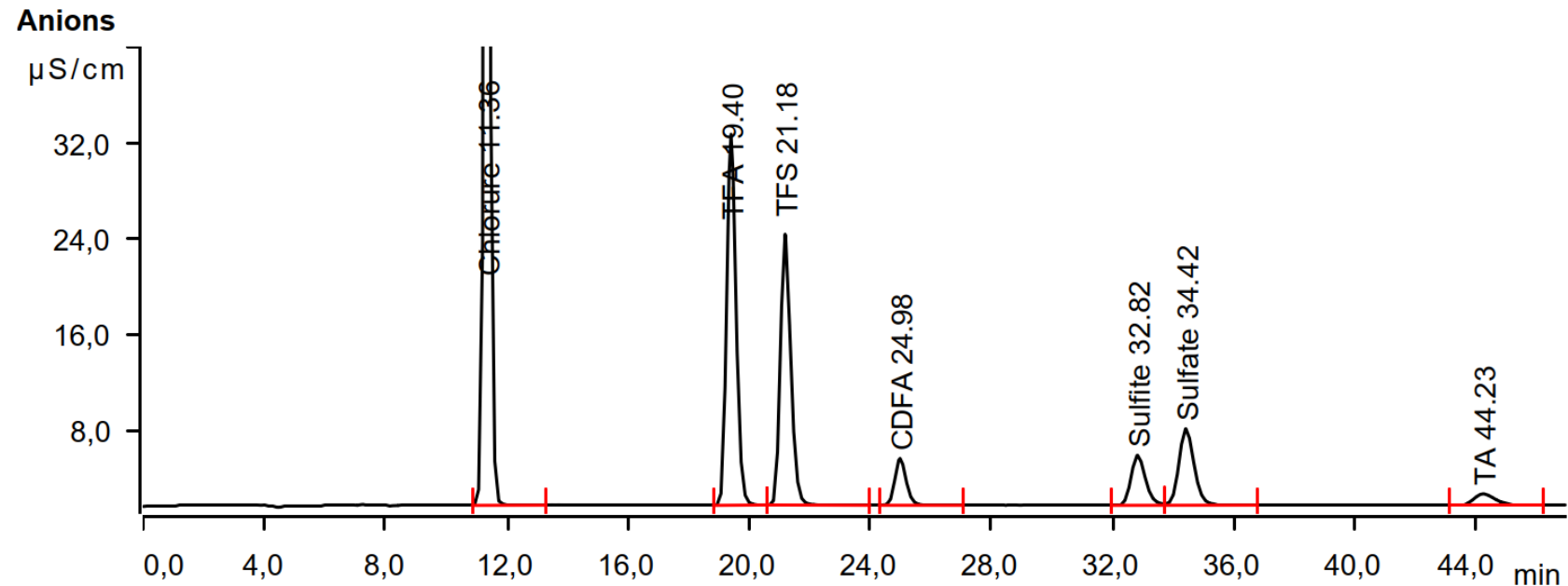
TA : trifluoromethanesulfonate (triflate)
(pKa=-14,7)



Séparation en Chromatographie ionique

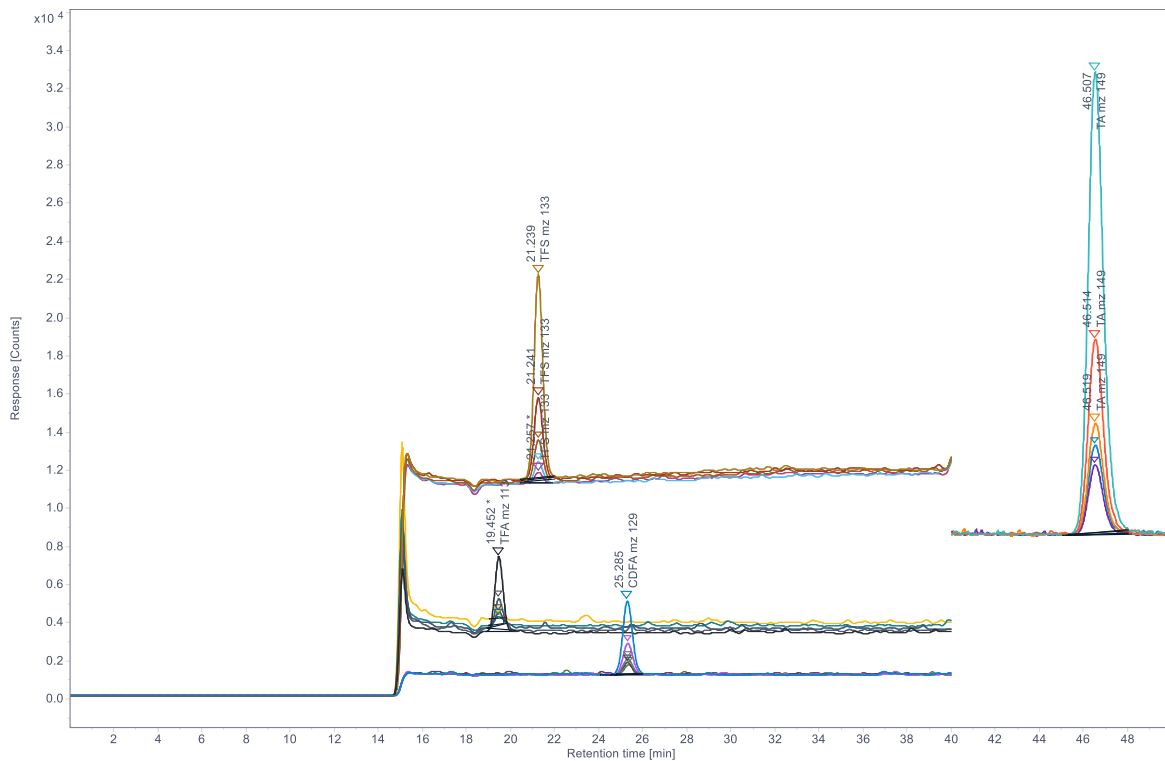
Composés recherchés : TFA, TA, TFS, CDFA

Colonne	Metrosep A Supp 19 – 250/4.0
Précolonne	Metrosep A Supp 10 HC Guard/4.0
Eluant	8 mM Na ₂ CO ₃ + 0.25mM NaHCO ₃
Débit	0.7 mL/min
Température	70°C
Vol d'injection	200 µL (MiPT boucle 250µL)
Supprimeur	Rotor MSM HC A
Régénérant	H ₂ SO ₄ 0.1M dans 90/10 d'EUP/MeOH
Solution de rinçage	EUP/MeOH (90:10)
Détection	Conductimétrique
Run	50 minutes



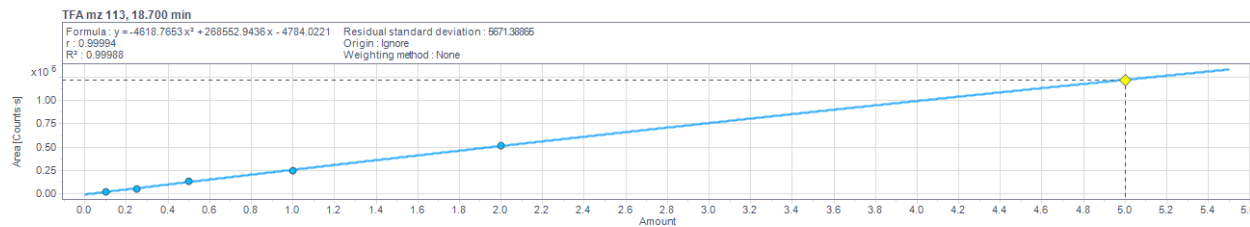
Détection conductimétrique pour des concentrations de quelques µg/L à quelques mg/L

Couplage IC-MS SQ pour gagner en sensibilité



Superposition d'étalons 20-500ppt

Calibration Curve



Calibration table

Level	Residual per point	Rel. residual	Rel. residual %	Response	Amount	Use	Injection
1	3948.3605	0.1793	17.9267	25973.445	0.100000000	<input checked="" type="checkbox"/>	C:\CDSProjects\SOLWAY 30 - TFA, TA, CDFA, TFSK\Results\IC_MSD_858-2024...
2	-6460.0584	-0.1041	-10.4084	55605.483	0.250000000	<input checked="" type="checkbox"/>	C:\CDSProjects\SOLWAY 30 - TFA, TA, CDFA, TFSK\Results\IC_MSD_858-2024...
3	5819.1514	0.0453	4.5342	134156.910	0.500000000	<input checked="" type="checkbox"/>	C:\CDSProjects\SOLWAY 30 - TFA, TA, CDFA, TFSK\Results\IC_MSD_858-2024...
4	-5584.8181	-0.0216	-2.1551	253565.338	1.000000000	<input checked="" type="checkbox"/>	C:\CDSProjects\SOLWAY 30 - TFA, TA, CDFA, TFSK\Results\IC_MSD_858-2024...
5	2497.1341	0.0049	0.4860	516343.938	2.000000000	<input checked="" type="checkbox"/>	C:\CDSProjects\SOLWAY 30 - TFA, TA, CDFA, TFSK\Results\IC_MSD_858-2024...
6	-219.7694	-0.0002	-0.0180	1222291.794	5.000000000	<input checked="" type="checkbox"/>	C:\CDSProjects\SOLWAY 30 - TFA, TA, CDFA, TFSK\Results\IC_MSD_858-2024...

Calibration TFA 100-500ppt

Couplage IC-MS TQ pour gagner en sélectivité

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

