



Application Note AN-CIC-033

Surveillance des PFAS dans les sources d'eau

Détermination du fluor organiquement lié adsorbable (AOF) dans les matrices aqueuses selon la méthode 1621 de l'U.S. EPA

Les **substances alkylées perfluorées et polyfluorées (PFAS)**, un groupe de milliers de molécules organiques, sont largement utilisées dans différentes industries (par exemple, comme surfactants pour les mousses filmogènes ou comme agents d'imprégnation pour les emballages) [1,2]. En raison de leur extrême persistance, ils sont appelés "produits chimiques à vie", s'accumulant dans l'environnement et se bioamplifiant [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. La détermination du paramètre de somme non ciblé AOF (fluor organique adsorbable, également appelé fluor organique adsorbable) est un moyen simple et direct de dépister les PFAS. L'AOF est

un paramètre de somme couvrant un large spectre d'organofluorés. Sur la base du même principe, à savoir l'adsorption des fluorines organiques sur une cartouche de carbone, la combustion pyrohydrolytique et la détermination du fluor par chromatographie ionique, les organismes de normalisation U.S. EPA (U.S. EPA Method 1621), DIN (DIN 38409-59) et ISO (ISO 18127) ont mis au point des approches analytiques appropriées pour estimer un niveau de dépistage pour les PFAS "totaux" dans les matrices aqueuses. Cette note d'application se concentre sur l'approche analytique décrite pour l'analyse AOF en combinant la **combustion pyrohydrolytique et la chromatographie ionique (CIC)**.

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, comme décrit ci-dessous.

Contrairement aux autres halogènes organiques adsorbables (c'est-à-dire le chlore - AOCl, le brome - AOBr, et l'iode - AOI), il est crucial pour la détermination de l'AOF que les échantillons aient un pH neutre afin d'empêcher l'absorption de tout fluor inorganique. Par conséquent, chaque échantillon de 100 mL a été prétraité avec 0,5 mL d'une solution de nitrate de sodium 2 mol/L.

L'adsorption des organofluorés a été réalisée sur du charbon actif dans le cadre d'une étape de

préparation automatisée des échantillons (APU sim, Analytik Jena). L'automatisation permet de standardiser la méthode de préparation, ce qui se traduit par une excellente répétabilité et permet un débit d'échantillons élevé. Dans cette étape, 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.

EXPERIMENTAL

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).

L'échantillonneur automatique transfère automatiquement les nacelles en céramique dans le module de combustion, où elles sont brûlées à 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. Une manipulation précise et automatisée des liquides est effectuée à l'aide de Dosinos pour transférer 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 réactifs chimiques qui sont au moins du grade de pureté "par analyse".



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).

La séparation du fluorure (temps de rétention de 6,2 minutes) des autres halogènes est réalisée sur une colonne de séparation 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). En injectant un standard avec différents volumes d'injection (4-200 µL), une gamme d'étalonnage de 0,01-0,5 mg/L a été obtenue.

La limite de détection et la performance de la méthode ont été vérifiées à l'aide de matériaux de référence normalisés (acide 4-fluorobenzoïque) et de blancs (eau ultrapure), préparés de la même manière que les échantillons et analysés pour leur teneur en AOF.

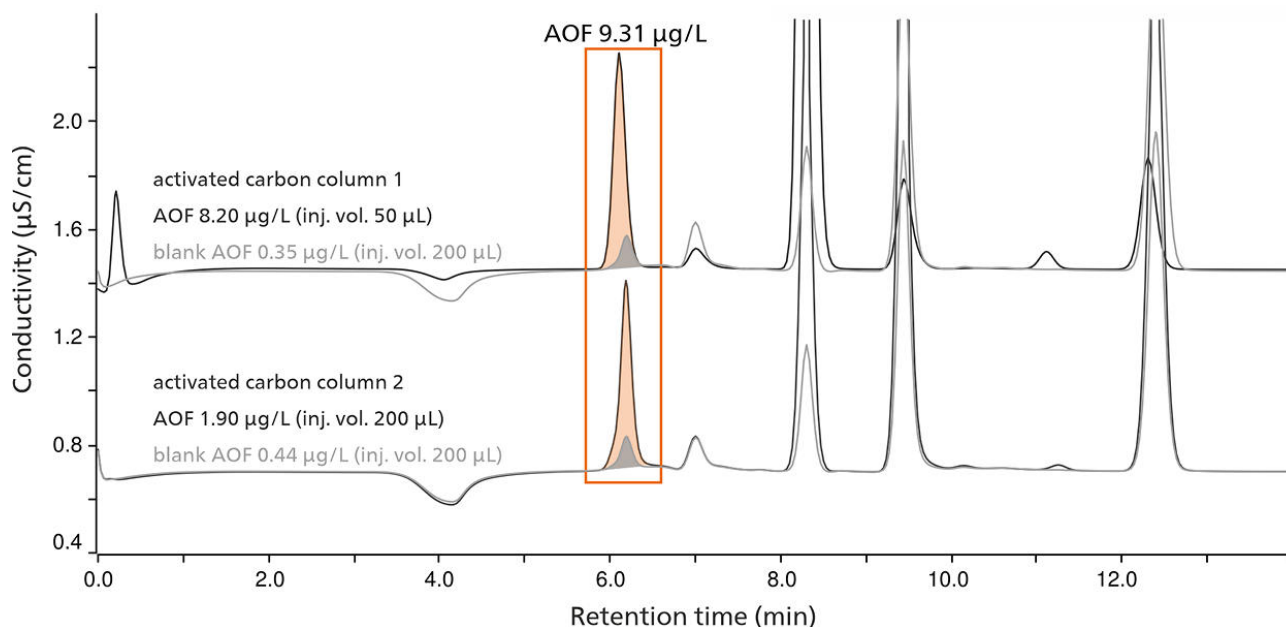


Figure 2. Chromatogrammes d'un échantillon d'eau usée. Une concentration d'AOF de 7,85 µg/L a été trouvée sur la première colonne de carbone et de 1,46 µg/L sur la deuxième colonne de carbone. Cela donne une concentration totale d'AOF de 9,31 µg/L pour cet échantillon. Il s'agit du résultat après la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

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

$c(AOF)$	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_{Smpl}	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_{SmplBW}	Volume of the blank solution that was used for adsorption in L

RÉSULTATS

Tous les échantillons ont été analysés en réplicats (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 se trouvant 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 réplicats, 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 en 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 réplicats mesurés de chaque échantillon, la moyenne et l'écart-type (SD), ainsi que l'écart-type relatif (RSD) tel qu'il est déterminé par la formule indiquée ci-dessus. Les concentrations AOF sont corrigées pour tenir compte de la teneur en blanc.

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	4.56	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** par adsorption du fluor organique, combustion pyrohydrolytique et détermination ultérieure du fluor par chromatographie ionique, comme décrit dans les normes **U.S. EPA 1621, DIN 38409-59 et ISO 18127**, constitue une méthode rapide et fiable pour le **dépistage 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 exemple par LC-MS/MS [4]. Avec la possibilité d'une préparation automatisée des échantillons combinée à une analyse entièrement automatisée par CIC, il s'agit d'une technique simple, fiable, économique et permettant de gagner du temps pour l'analyse AOF de routine et l'estimation des PFAS "totaux".

REFERENCES

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-GFMS). *Anal. Bioanal. Chem.* **2021**, *413* (1), 103–115. DOI: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. DOI: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. Metrohm AG.
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 supprimeur 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).