

PERSPECTIVES DE SURVEILLANCE

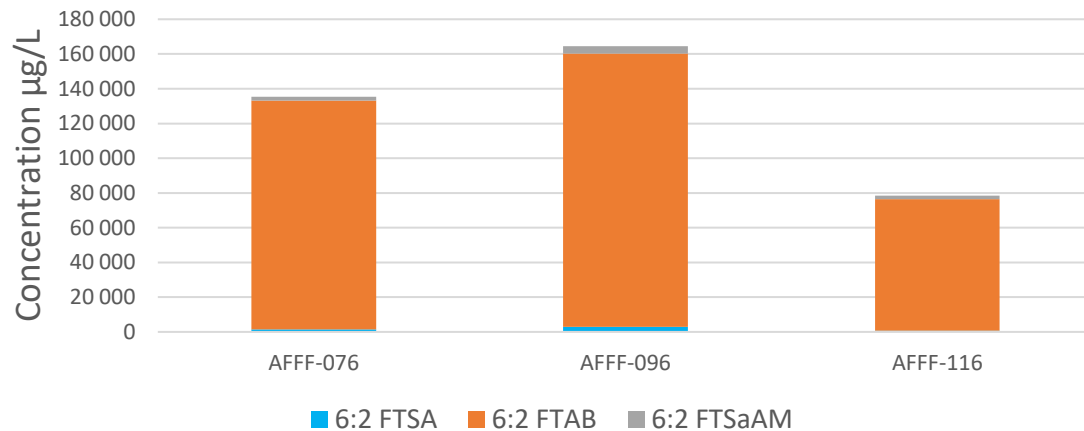
PERSPECTIVES A COURT TERME

Christophe Rosin LHN ; Anne Togola BRGM-AQUAREF

- Le croisement des données en cours d'acquisition (environ 1 million de résultats en cours de bancarisation GT PFAS) :
 - | dans des travaux exploratoires : projets de recherche (Réseau de surveillance prospective), Campagnes nationales EDCH....
 - | dans les arrêtés de surveillance récents (arrêté ICPE de juin 2023) : identification de molécules à enjeux forts
 - | Données de surveillance EDCH (campagnes ARS, données PRPDE)
- On distingue :
 - | les molécules facilement intégrables dans les méthodes déployées
 - | Les molécules nécessitant des développements plus spécifiques

- Les travaux récents montrent l'impact des émulseurs contenant des PFAS sur la contamination des milieux mousse anti incendies, utilisées pour les feux solvants, hydrocarbures...
- Besoin de caractériser l'imprégnation des milieux, d'identifier les compartiments émetteurs, les sources de contamination

Profil des émulseurs en 6 FT



- 3 molécules d'intérêt
- Seules 2 ont des étalons disponibles
- Proposition d'inclure dans les suivis 6:2 FTAB et 6:2 FTSA
- De part leurs propriétés, intégration aux méthode « 20-PFAS » non problématique

- Enjeux sur l'acide trifluoroacétique très pregnant
- Besoin de caractériser l'imprégnation des milieux, d'identifier les compartiments émetteurs, les sources de contamination
- Molécule très ubiquiste car utilisée comme produit dans différentes voies de synthèse + produits de dégradation de nombreuses molécules fluorées dont des PFAS

Number of Carbons	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
PFCAs	Ultra short-chain PFCAs		Short-chain PFCAs				Long-chain PFCAs				
	TFA	PFPrA	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDnA
PFSAs	TFMS	PFPrS	PFBS	PFPeS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFNS	PFDS	PFUnS	PFDnS
	Ultra short-chain PFSAs		Short-chain PFSAs			Long-chain PFSAs					

Des composés à très courte chaîne (< 3 carbones)

Demandant des méthodes chromatographiques spécifiques (colonnes spéciales ou Chromatographie ionique)

Méthodes différentes des autres PFAS

Performances différentes (LQ TFA> 50 ng/L)

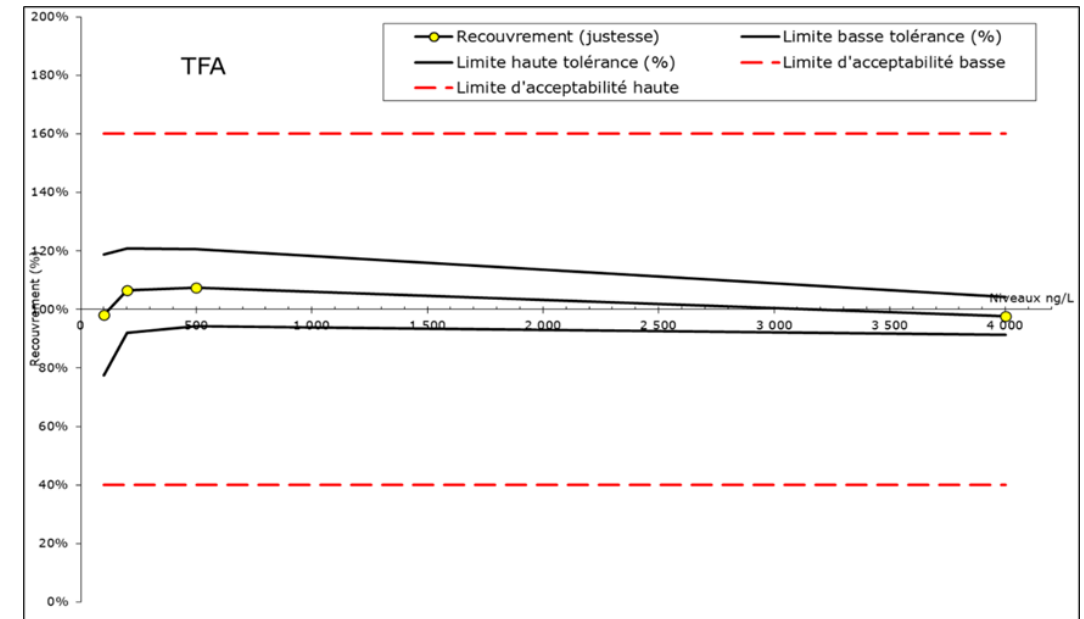
- Fiche disponible sur le site Aquaref
- 6 US PFAS + PFBA
- Principe
 - | Injection directe (ID) par analyse en chromatographie ionique couplée à un spectromètre de masse triple quadripôle (IC/MSMS) avec une ionisation électrospray en mode négatif (ESI-).
- Eaux souterraines et eaux de surface
- Fraction dissoute
 - | composés très hydrophiles
 - | Log D (pH 7) entre -0,5 et -1,9
- Attention aux teneurs en anions (ex : Cl, Br, SO₄) – cf ci-dessous SI
- Standard interne : TFA¹³C₁
 - | Etalonnage interne pour TFSH, TFA, PFPrA et PFBA
 - | Etalonnage externe pour TFMSA, PFETs et PFPrS : des biais de méthodes liés aux anions semblent mal corrigés par TFA¹³C₁



SANDRE	Nom	Abréviation	CAS	LQ (ng/l)
8858	Acide Trifluoroacétique	TFA	76-05-1	100
9121	Acide perfluoropropanoïque	PFPrA	422-64-0	10
5980	Acide perfluorobutanoïque	PFBA	375-22-4	10
9119	Acide trifluorométhanesulfonique	TFMSA	1493-13-6	10
9123	Acide perfluoroéthanesulfonique	PFEtS	354-88-1	100
9122	Acide perfluoropropanesulfonique	PFPrS	423-41-6	10
9120	Acide trifluorométhanesulfinique	TFSH	34642-42-7	10

50 ng/l possible pour TFA mais peut être compliqué à tenir en routine compte tenu des blancs

Profil exactitude pour TFA



Caractéristiques des échantillons de validation (NF T90-210)

	MES mg/L	COT mg/L	F- mg/L	Cl- mg/L	ClO3- mg/L	Br- mg/L	NO3- mg/L	SO42- mg/L	HCO3- mg/L	Ca2+ mg/L	Mg2+ mg/L
Teneur max	35	4,2	2	30	0,2	1	75	425	400	200	40
percentile ESO en France	100%	100%	100%	80%	99%	100%	99%	100%	95%	100%	99%
percentile ESU en France	95%	90%	100%	75%	100%	90%	100%	95%	99%	100%	99%

Incertitude U élargie % (k=2) :

Composé	10 ng/L	20 ng/L	100 ng/L	200 ng/L	500 ng/L	4000 ng/L
TFSH	30					25
TFA			30	25		15
PFPrA	45	40	25			20
PFBA	35	25	20			
TFMSA	50	40			35	30
PFEtS			35	25		20
PFPrS	40	30	20			15

Analyses de US PFAS

Retour d'expérience de campagne exploratoire eaux de consommation

ANSES - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

Équipement : Chromatographie ionique (ICS 5000+) couplée à un Spectromètre de masse (TSQ Altis)

Composé	Acronyme	formule brute	N° CAS	Tr (min)
Trifluoroacetic acid	TFA	CF ₃ COOH	76-05-1	16
Trifluoromethane sulfonic acid (acide triflique)	TFMeS / TfOH	CF ₃ SO ₃ H	1493-13-6	41
Perfluoropropanoic acid (pentafluoropropanoic acid)	PFPrA	C ₂ F ₅ COOH	422-64-0	18
Trifluoromethanesulfinic acid (acide triflinique)	TFMeSI / TFSH	CF ₃ SO ₂ H	34642-42-7	15.3

Conditions opératoires :

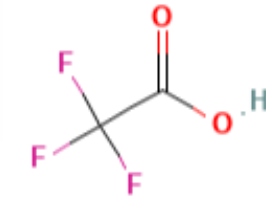
Prélèvements dans des flacons en PE et conservés à 4°C

Stabilisant : Ajout thiosulfate si eau chlorée (pour TFMeSi)

Gamme préparée dans de l'eau ULC/MS

Centrifugation des ESU

Injection directe sur **Colonne analytique Thermo AS31 (2 mm*250 mm) et Pré colonne AG31 (2 mm*50 mm)**



TFA



TFMSA



PFPrA



TFMeSi

Méthode d'analyse

Fluorures, Chlorures, Bromures, Nitrates, Chlorates et sulfates



Run de 50 min

Suppresseur AERS500 (2 mm)

Température colonne : 20°C

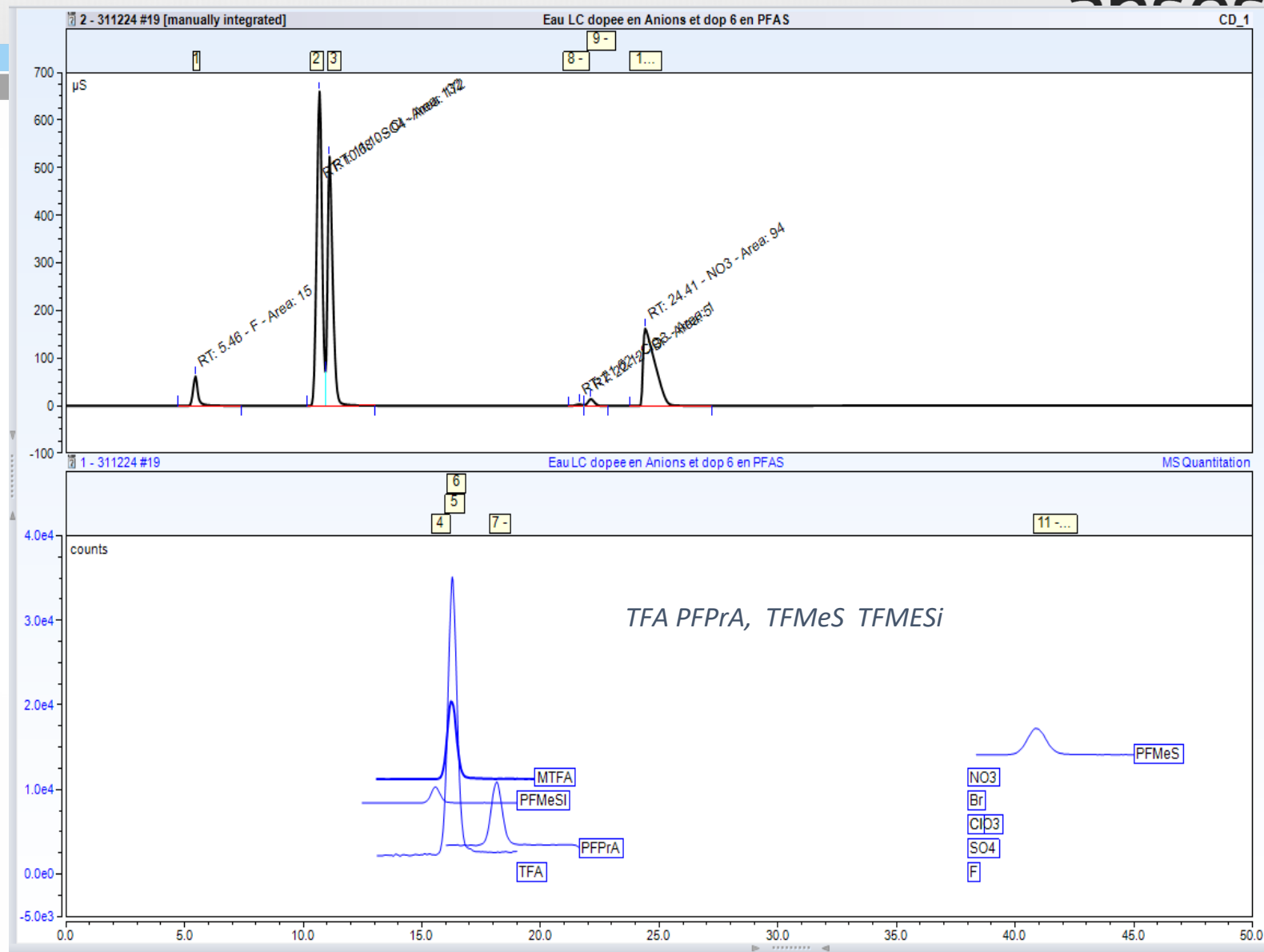
Volume d'injection : 100 µL Débit : 0.22 mL/min

Éluent Gradient KOH

Standard interne utilisé : TFA ¹³C₂ [100 ng/L]

disponibilité Stdi : PFPrA 13C3 : (à tester)

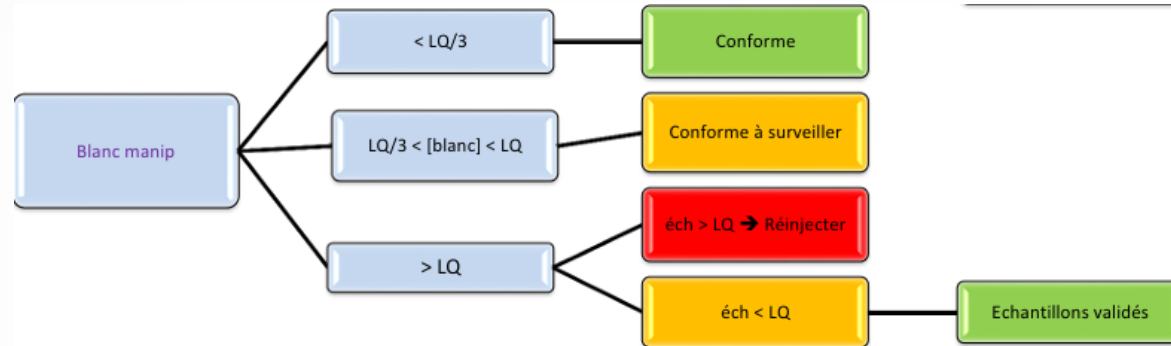
No	Time	Concentration [mM]	Curve
1	0.000	Run	
2	0.000	10.00	
3	15.000	30.00	
4	20.000	90.00	
5	30.500	95.00	
6	45.000	95.00	
7	45.100	10.00	
8	New Row		
9	50.000	Stop Run	



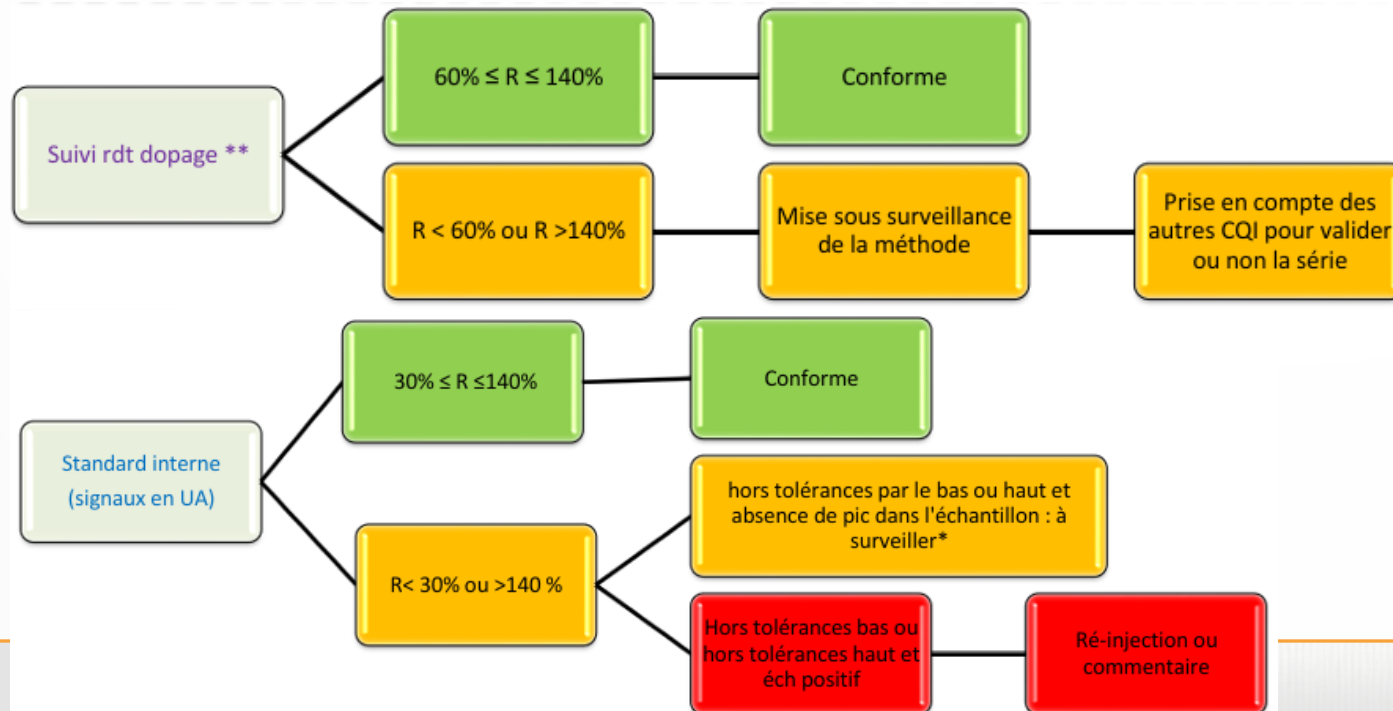
Matrices testées : EDCH, Eau souterraine (ESO), Eau superficielle (ESU)

Larges gammes d'étalonnage afin d'éviter de diluer les matrices.

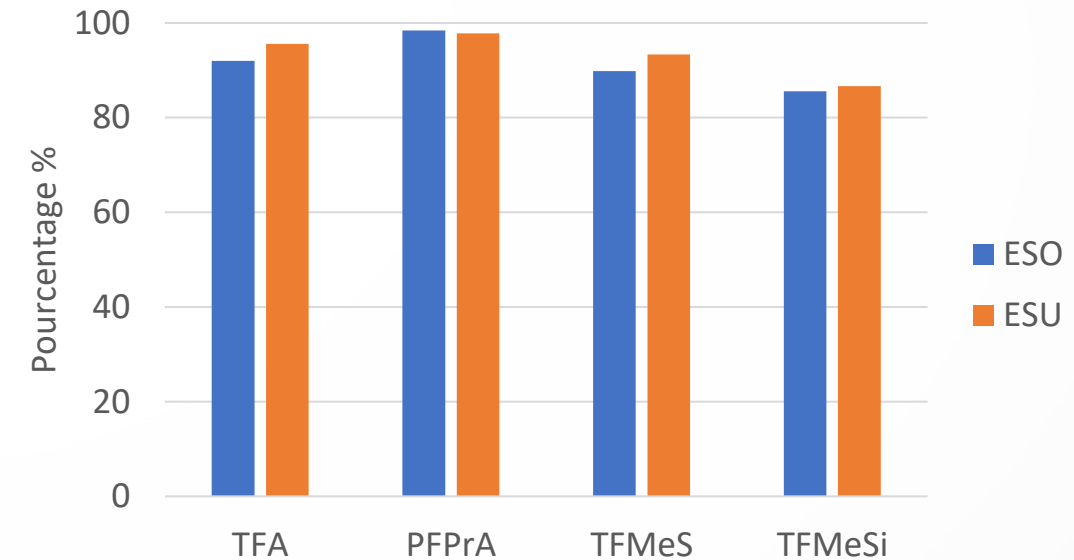
Molécule	gamme (ng/L)	LQ (ng/L)	Incertitude arrondie (%)	CV FI LoQ	CV FI pt autre niveau
TFA	20 ; 5000	100	35	10 %	6 %
PFPrA	10 ; 2500	25	45 LQ - 40	20 %	15 %
TFMeSi	10 ; 500	25	En cours	En cours	En cours
TFMeS	4 ; 1000	20	30	9 %	13 %

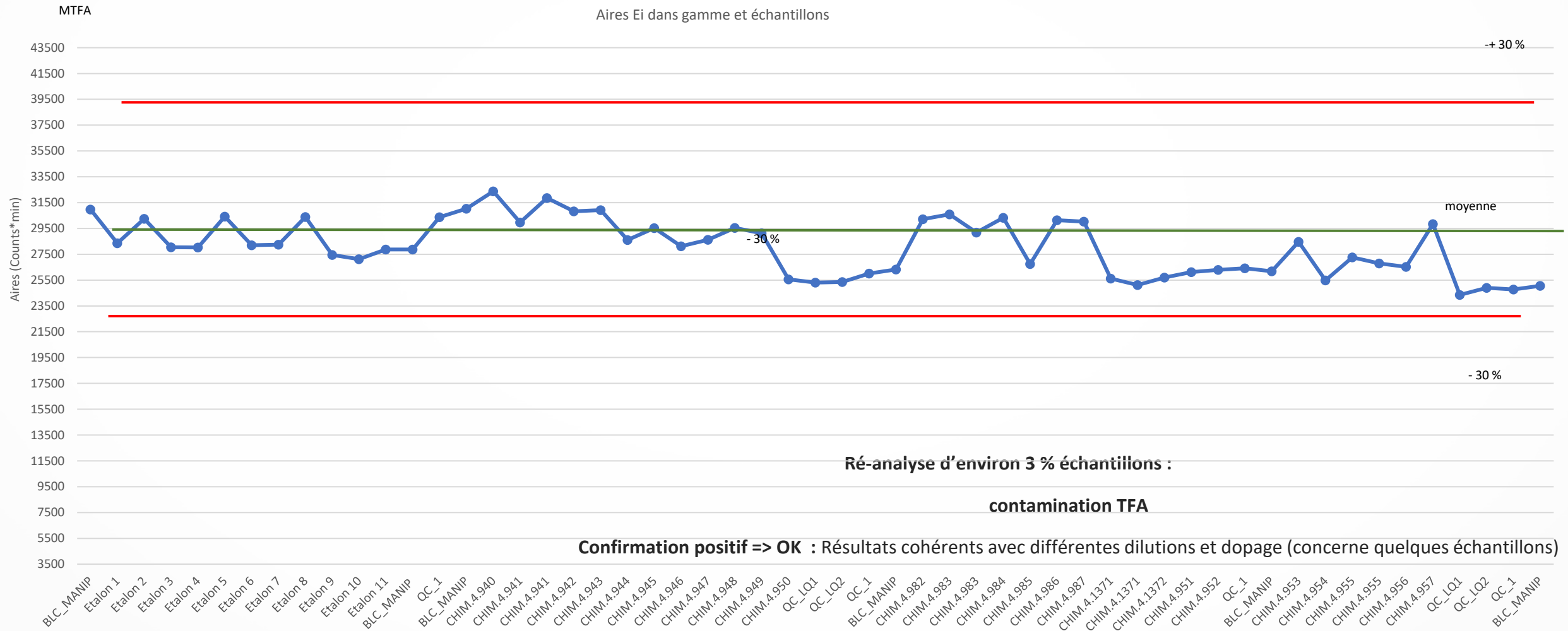


Si Blc > LQ => nouvelle préparation Blc et QC



Rendement de dopage compris entre 60 % et 140 % pour 187 ESO et 45 ESU

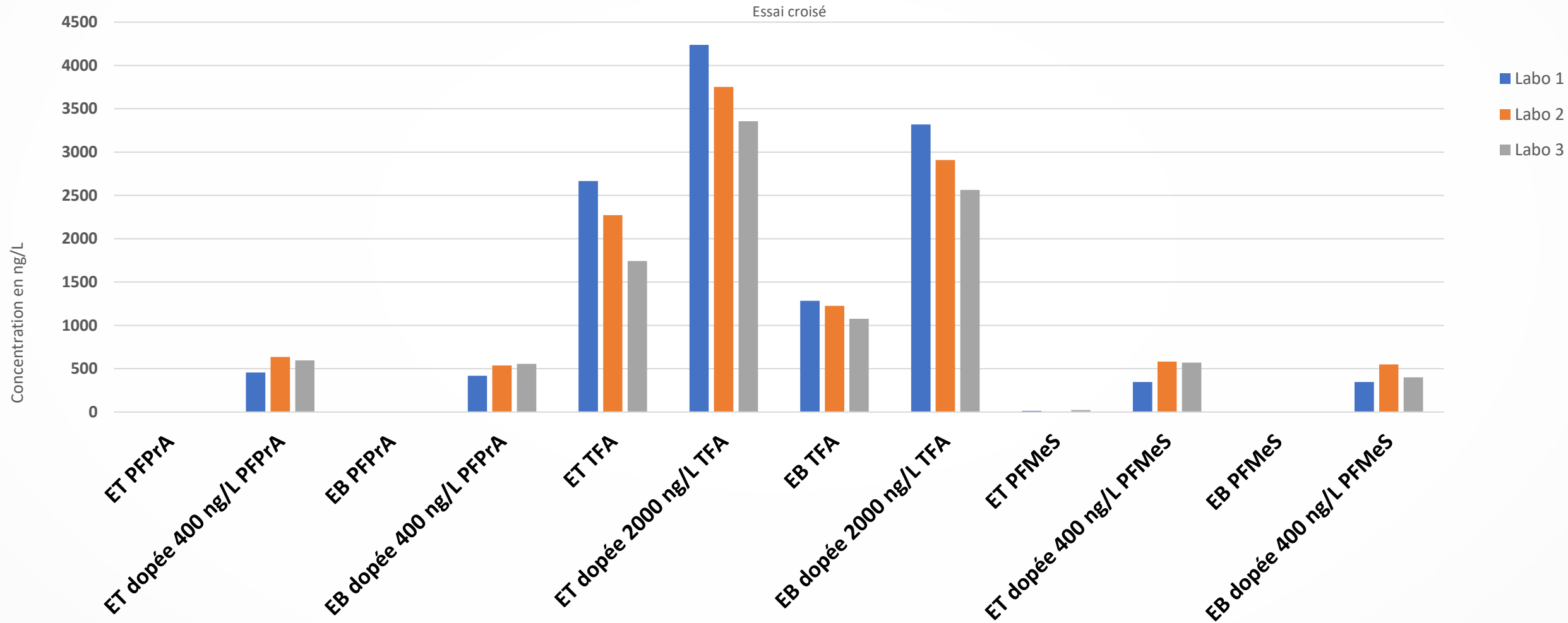




Contrôle qualité externe :

CILs ERA PFPrA X 2 (Z score à -0.54 et 1.48)

CIL TFA à venir courant mai 2025 (Université de Stuttgart)



Robustesse / difficultés après plus de 2000 injections : Méthode robuste mis à part quelques problèmes de pollution de blanc en TFA et parfois en PFPrA. Rinçage des cônes plusieurs fois avant prélèvement de l'eau LC !

Durée de vie Colonnes /suppresseurs acceptable car appareil fonctionne en continu (évite arrêt prolongé de la Ci qui peut détériorer les colonnes et supresseurs).

Run analytiques longs mais nécessaires et minimise les effets matrice

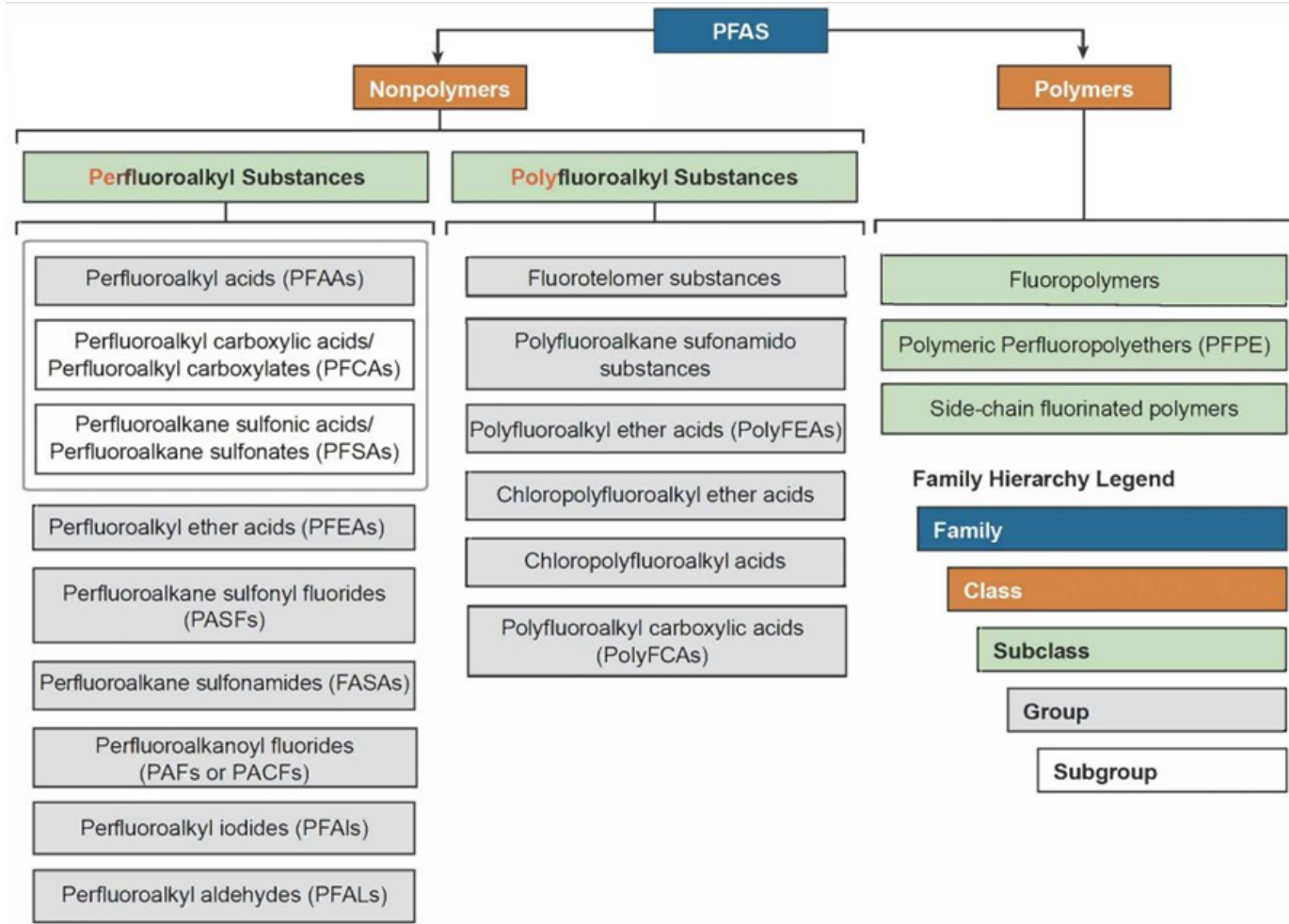
Besoin CILs car seulement disponible PFPrA, et tout récemment TFA.

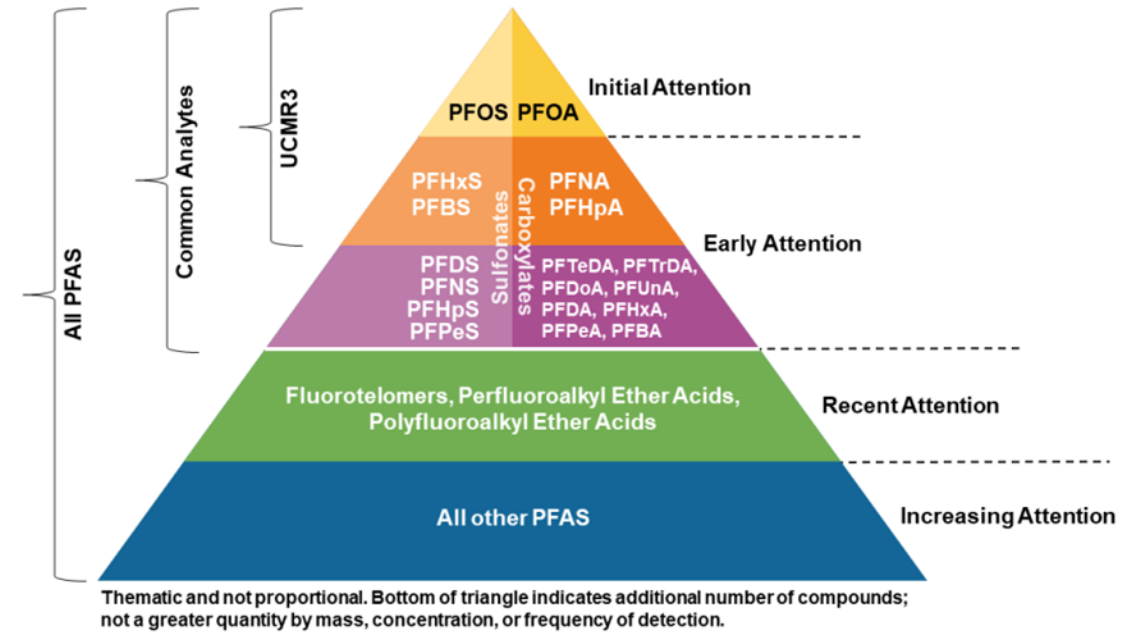
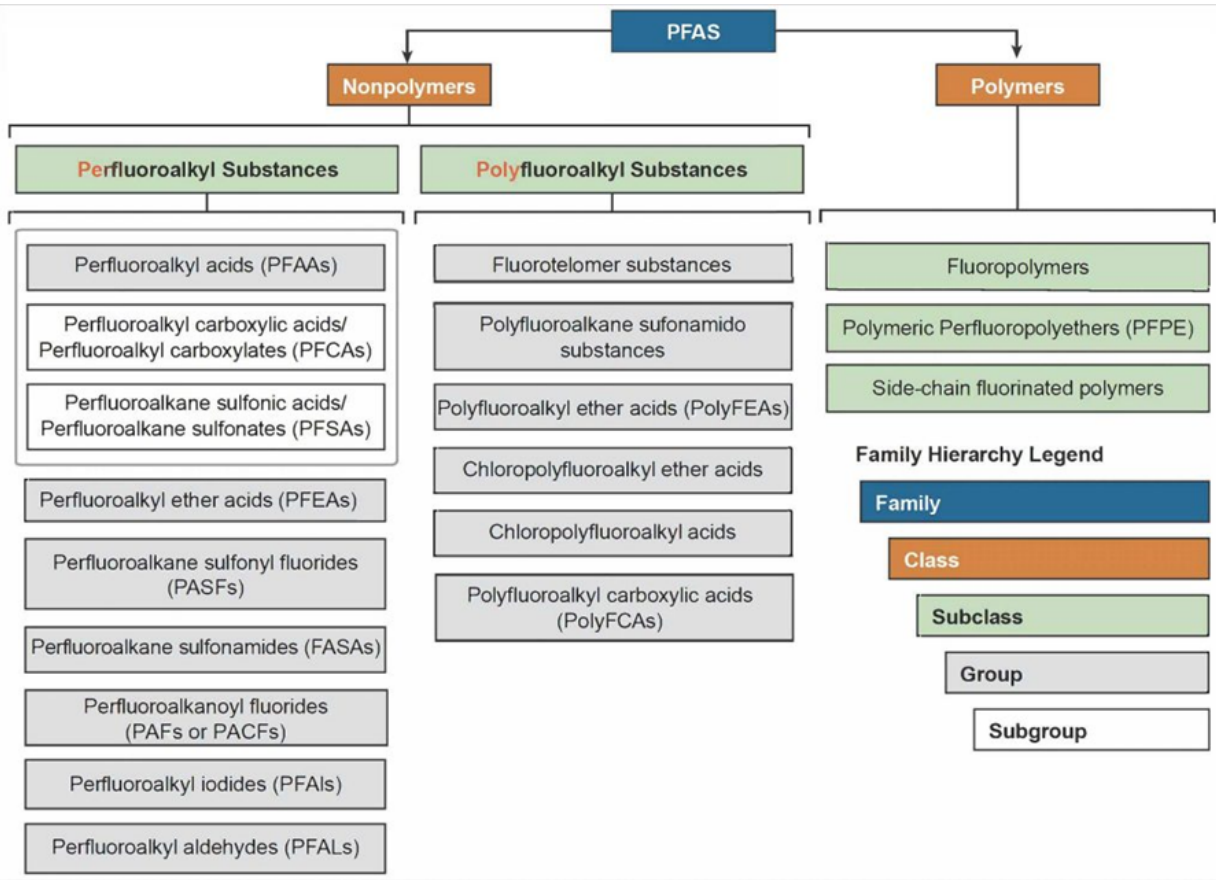
- | Famille intégrant un grand nombre de molécules avec propriétés différentes (2000 pesticides et métabolites – X milliers PFAS)
- | Bancarisation d'un très grand nombre de résultats (exemple 12 millions résultats /an pesticides CS - 1 million GT PFAS)
- | Listes de surveillance ouverte et itératives sur la base des retours d'expériences
- | Adossement à des besoins d'accréditation & CILs pour garantir robustesse des données produites
- | Vers la construction d'une méthodologie de hiérarchisation ? (cf instruction DGS-EA4-2020-17)
 - Données prospectives d'usage : BNVD -/- ECHA mais cible utilisateurs /producteur primaires
 - Données rétrospectives basées sur l'occurrence des molécules :
 - Bancarisation des données surveillances
 - Molécules ubiquitaires TFA...
 - usages industriels spécifiques :
 - Triflinate : intermédiaire de synthèse acide triflique – peu détectés & rejets spécifiques (Salindres)
 - bis-perfluoro-alkylsulfonimides (bis-Fasi), dont le bis-FMeSI : batteries Li-ion :

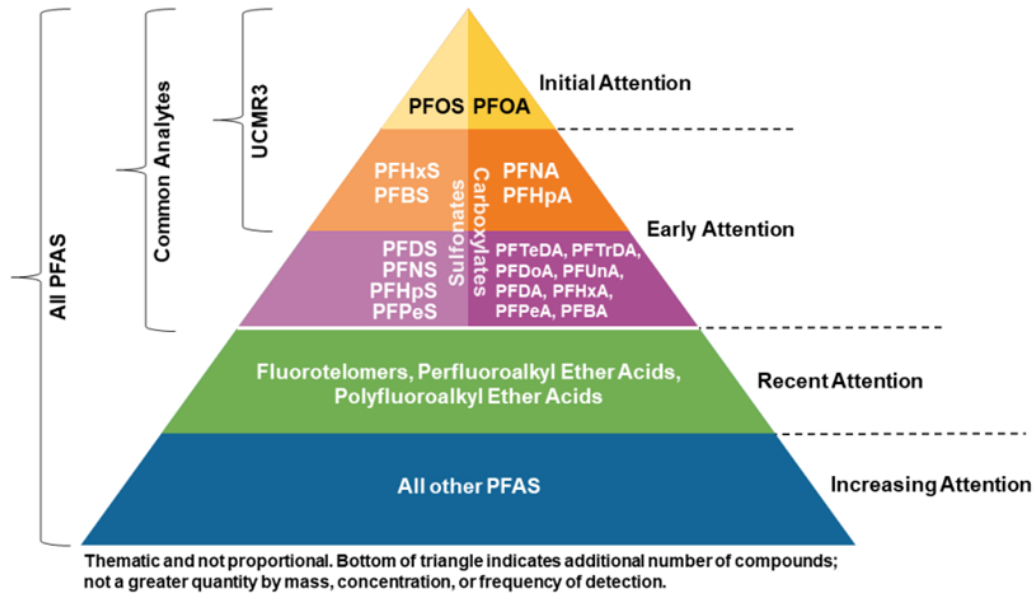
=> Besoin de veille active et partage entre les acteurs

Enjeux surveillance à long terme

Ahmad EL MASRI







- GC: MS, MS/MS
- EI, PCI, NCI, APCI
| LQ analytique : 1-10 ng/mL
- SPME, SBSE
| LQ 1-10 ng/L

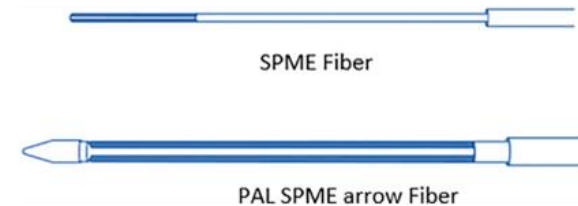


Table OTM-50-1. Volatile Fluorinated Compound Target List Compound Name	CAS #	Chemical Formula
Carbon tetrafluoride	75-73-0	CF ₄
Hexafluoroethane (FC-116)	76-16-4	C ₂ F ₆
Tetrafluoroethene	116-14-3	C ₂ F ₄
Trifluoromethane (HFC-23)	75-46-7	CHF ₃
Octafluoropropane	76-19-7	C ₃ F ₈
Difluoromethane (HFC-32)	75-10-5	CH ₂ F ₂
Fluoromethane (HFC-41)	593-53-3	CH ₃ F
Pentafluoroethane (HFC-125)	354-33-6	C ₂ HF ₅
Hexafluoropropene	116-15-4	C ₃ F ₆
Hexafluoropropene oxide (HFPO)	428-59-1	C ₃ F ₆ O
Decafluorobutane	355-25-9	C ₄ F ₁₀
Dodecafluoropentane	678-26-2	C ₅ F ₁₂
Tetradecafluorohexane	355-42-0	C ₆ F ₁₄
1H-Perfluoropentane	375-61-1	C ₅ HF ₁₁
Hexadecafluoroheptane	335-57-9	C ₇ F ₁₆
Heptafluoropropyl-1,2,2,2-tetrafluoroethyl ether (E1)	3330-15-2	C ₅ HF ₁₁ O
1H-Perfluorohexane	355-37-3	C ₆ HF ₁₃
1H-Perfluoroheptane	375-83-7	C ₇ HF ₁₅
2H-Perfluoro-5-methyl-3,6-dioxanonane (E2)	3330-14-1	C ₈ HF ₁₇ O ₂
1H-Perfluorooctane	335-65-9	C ₈ HF ₁₇
Octadecafluorooctane	307-34-6	C ₈ F ₁₈
1H-Nonafluorobutane	375-17-7	C ₄ HF ₉
1H-Heptafluoropropane	2252-84-8	C ₃ HF ₇
1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a)	811-97-2	C ₂ H ₂ F ₄
1,1,1-Trifluoroethane (HFC-143a)	420-46-2	C ₂ H ₃ F ₃
Chlorodifluoromethane (HCFC-22)	75-45-6	CHClF ₂
Chlorotrifluoromethane (CFC-13)	75-72-9	CF ₃ Cl
Octafluorocyclobutane (FC-C318)	115-25-3	C ₄ F ₈
Octafluorocyclopentene (FC-C1418)	559-40-0	C ₅ F ₈
Trichloromonofluoromethane (CFC-11)	75-69-4	CCl ₃ F

- GC: MS
- EI
- thermodésorption
- LQ (0,0125 – 0,125 ppbv)



Table OTM-50-1. Volatile Fluorinated Compound Target List Compound Name	CAS #	Chemical Formula
Carbon tetrafluoride	75-73-0	CF ₄
Hexafluoroethane (FC-116)	76-16-4	C ₂ F ₆
Tetrafluoroethene	116-14-3	C ₂ F ₄
Trifluoromethane (HFC-23)	75-46-7	CHF ₃
Octafluoropropane	76-19-7	C ₃ F ₈
Difluoromethane (HFC-32)	75-10-5	CH ₂ F ₂
Fluoromethane (HFC-41)	593-53-3	CH ₃ F
Pentafluoroethane (HFC-125)	354-33-6	C ₂ HF ₅
Hexafluoropropene	116-15-4	C ₃ F ₆
Hexafluoropropene oxide (HFPO)	428-59-1	C ₃ F ₆ O
Decafluorobutane	355-25-9	C ₄ F ₁₀
Dodecafluoropentane	678-26-2	C ₅ F ₁₂
Tetradecafluorohexane	355-42-0	C ₆ F ₁₄
1H-Perfluoropentane	375-61-1	C ₅ HF ₁₁
Hexadecafluoroheptane	335-57-9	C ₇ F ₁₆
Heptafluoropropyl-1,2,2,2-tetrafluoroethyl ether (E1)	3330-15-2	C ₅ HF ₁₁ O
1H-Perfluorohexane	355-37-3	C ₆ HF ₁₃
1H-Perfluoroheptane	375-83-7	C ₇ HF ₁₅
2H-Perfluoro-5-methyl-3,6-dioxanonane (E2)	3330-14-1	C ₈ HF ₁₇ O ₂
1H-Perfluorooctane	335-65-9	C ₈ HF ₁₇
Octadecafluorooctane	307-34-6	C ₈ F ₁₈
1H-Nonafluorobutane	375-17-7	C ₄ HF ₉
1H-Heptafluoropropane	2252-84-8	C ₃ HF ₇
1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a)	811-97-2	C ₂ H ₂ F ₄
1,1,1-Trifluoroethane (HFC-143a)	420-46-2	C ₂ H ₃ F ₃
Chlorodifluoromethane (HCFC-22)	75-45-6	CHClF ₂
Chlorotrifluoromethane (CFC-13)	75-72-9	CF ₃ Cl
Octafluorocyclobutane (FC-C318)	115-25-3	C ₄ F ₈
Octafluorocyclopentene (FC-C1418)	559-40-0	C ₅ F ₈
Trichloromonofluoromethane (CFC-11)	75-69-4	CCl ₃ F

- GC: MS
- EI
- thermodésorption
- LQ (0,0125 – 0,125 ppbv)
- Pt eb : -128 – 103°C
- Sol. Eau: 0,01 – 3000 mg/L



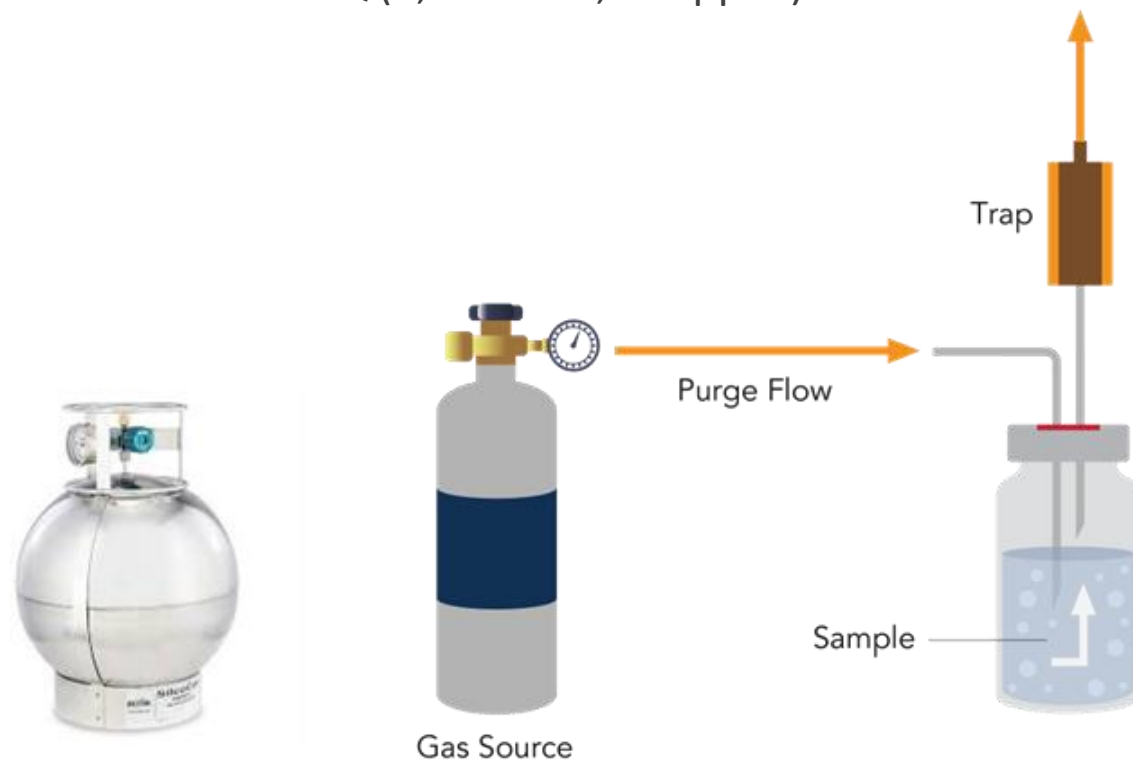
Table OTM-50-1. Volatile Fluorinated Compound Target List Compound Name	CAS #	Chemical Formula
Carbon tetrafluoride	75-73-0	CF ₄
Hexafluoroethane (FC-116)	76-16-4	C ₂ F ₆
Tetrafluoroethene	116-14-3	C ₂ F ₄
Trifluoromethane (HFC-23)	75-46-7	CHF ₃
Octafluoropropane	76-19-7	C ₃ F ₈
Difluoromethane (HFC-32)	75-10-5	CH ₂ F ₂
Fluoromethane (HFC-41)	593-53-3	CH ₃ F
Pentafluoroethane (HFC-125)	354-33-6	C ₂ HF ₅
Hexafluoropropene	116-15-4	C ₃ F ₆
Hexafluoropropene oxide (HFPO)	428-59-1	C ₃ F ₆ O
Decafluorobutane	355-25-9	C ₄ F ₁₀
Dodecafluoropentane	678-26-2	C ₅ F ₁₂
Tetradecafluorohexane	355-42-0	C ₆ F ₁₄
1H-Perfluoropentane	375-61-1	C ₅ HF ₁₁
Hexadecafluoroheptane	335-57-9	C ₇ F ₁₆
Heptafluoropropyl-1,2,2,2-tetrafluoroethyl ether (E1)	3330-15-2	C ₅ HF ₁₁ O
1H-Perfluorohexane	355-37-3	C ₆ HF ₁₃
1H-Perfluoroheptane	375-83-7	C ₇ HF ₁₅
2H-Perfluoro-5-methyl-3,6-dioxanonane (E2)	3330-14-1	C ₈ HF ₁₇ O ₂
1H-Perfluorooctane	335-65-9	C ₈ HF ₁₇
Octadecafluorooctane	307-34-6	C ₈ F ₁₈
1H-Nonfluorobutane	375-17-7	C ₄ HF ₉
1H-Heptafluoropropane	2252-84-8	C ₃ HF ₇
1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a)	811-97-2	C ₂ H ₂ F ₄
1,1,1-Trifluoroethane (HFC-143a)	420-46-2	C ₂ H ₃ F ₃
Chlorodifluoromethane (HCFC-22)	75-45-6	CHClF ₂
Chlorotrifluoromethane (CFC-13)	75-72-9	CF ₃ Cl
Octafluorocyclobutane (FC-C318)	115-25-3	C ₄ F ₈
Octafluorocyclopentene (FC-C1418)	559-40-0	C ₅ F ₈
Trichloromonofluoromethane (CFC-11)	75-69-4	CCl ₃ F

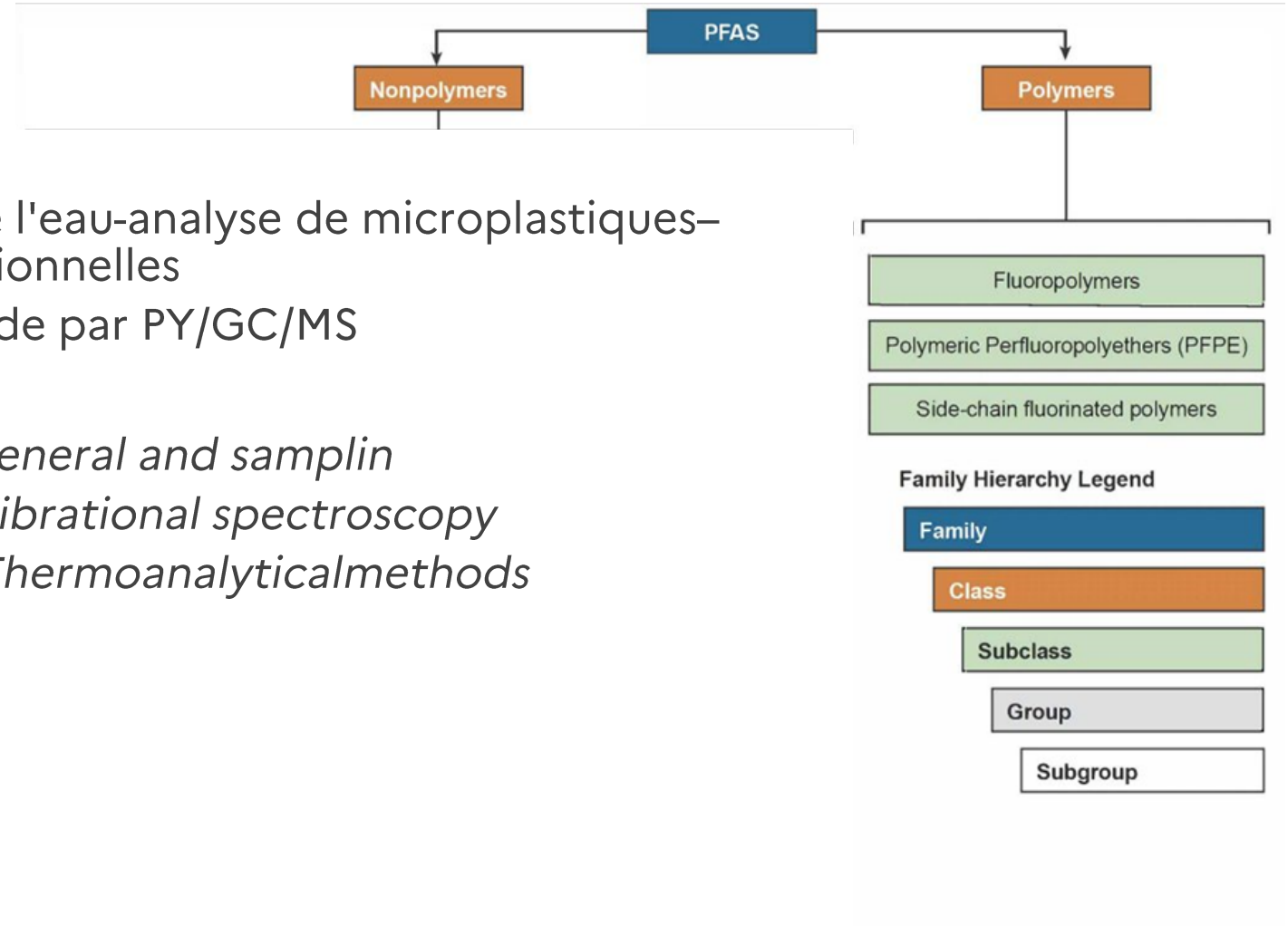
- GC: MS
- EI
- thermodésorption
- LQ (0,0125 – 0,125 ppbv)
- Pt eb : -128 – 103°C
- Sol. Eau: 0,01 – 3000 mg/L
| HAP : 0,0002 – 31 mg/L



Table OTM-50-1. Volatile Fluorinated Compound Target List Compound Name	CAS #	Chemical Formula
Carbon tetrafluoride	75-73-0	CF ₄
Hexafluoroethane (FC-116)	76-16-4	C ₂ F ₆
Tetrafluoroethene	116-14-3	C ₂ F ₄
Trifluoromethane (HFC-23)	75-46-7	CHF ₃
Octafluoropropane	76-19-7	C ₃ F ₈
Difluoromethane (HFC-32)	75-10-5	CH ₂ F ₂
Fluoromethane (HFC-41)	593-53-3	CH ₃ F
Pentafluoroethane (HFC-125)	354-33-6	C ₂ HF ₅
Hexafluoropropene	116-15-4	C ₃ F ₆
Hexafluoropropene oxide (HFPO)	428-59-1	C ₃ F ₆ O
Decafluorobutane	355-25-9	C ₄ F ₁₀
Dodecafluoropentane	678-26-2	C ₅ F ₁₂
Tetradecafluorohexane	355-42-0	C ₆ F ₁₄
1H-Perfluoropentane	375-61-1	C ₅ HF ₁₁
Hexadecafluoroheptane	335-57-9	C ₇ F ₁₆
Heptafluoropropyl-1,2,2,2-tetrafluoroethyl ether (E1)	3330-15-2	C ₅ HF ₁₁ O
1H-Perfluorohexane	355-37-3	C ₆ HF ₁₃
1H-Perfluoroheptane	375-83-7	C ₇ HF ₁₅
2H-Perfluoro-5-methyl-3,6-dioxanonane (E2)	3330-14-1	C ₈ HF ₁₇ O ₂
1H-Perfluorooctane	335-65-9	C ₈ HF ₁₇
Octadecafluorooctane	307-34-6	C ₈ F ₁₈
1H-Nonafluorobutane	375-17-7	C ₄ HF ₉
1H-Heptafluoropropane	2252-84-8	C ₃ HF ₇
1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a)	811-97-2	C ₂ H ₂ F ₄
1,1,1-Trifluoroethane (HFC-143a)	420-46-2	C ₂ H ₃ F ₃
Chlorodifluoromethane (HCFC-22)	75-45-6	CHClF ₂
Chlorotrifluoromethane (CFC-13)	75-72-9	CF ₃ Cl
Octafluorocyclobutane (FC-C318)	115-25-3	C ₄ F ₈
Octafluorocyclopentene (FC-C1418)	559-40-0	C ₅ F ₈
Trichloromonofluoromethane (CFC-11)	75-69-4	CCl ₃ F

- GC: MS
- EI
- thermodésorption
- LQ (0,0125 – 0,125 ppbv)





■ PFAS / MP / biofilm

