

Méthode d'analyse en sécurité sanitaire dans les eaux

RÉFÉRENCE : ANSES/LHN/USPFAS - Version 1

Octobre 2025

Méthode d'analyse de composés alkyls per- et polyfluorés à chaîne ultra courte « US PFAS » dans les eaux

Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

**Laboratoire national de référence Eaux destinées à la Consommation Humaine, Eaux Minérales
Naturelles et Eaux de Loisirs**

Le présent document est, sous sa forme électronique, mis à la disposition des utilisateurs en tant que méthode d'analyse. Ce document est la propriété de l'Anses. Toute reproduction, qu'elle soit totale ou partielle, n'est autorisée qu'à la condition expresse que la source soit citée, par exemple en faisant mention de sa référence (incluant sa version et année) et de son titre.

ANSES/FGE/0139 [version e]
plan de classement PR3/ANSES/7

Historique de la méthode

Une méthode est mise à jour afin de prendre en compte des modifications.

Une modification est qualifiée de majeure lorsqu'elle concerne le processus analytique, le domaine d'application ou des points critiques de la méthode, dont la prise en compte peut modifier les performances de la méthode d'analyse et/ou les résultats. Une modification majeure induit des adaptations. La méthode ainsi modifiée a fait l'objet d'une nouvelle validation, totale ou partielle.

Une modification est qualifiée de mineure si elle apporte des précisions utiles ou pratiques, reformule les propos pour les rendre plus clairs ou plus précis, rectifie des erreurs bénignes. Une modification mineure est sans influence sur les performances de la méthode et ne requiert pas une nouvelle validation.

Le tableau ci-dessous récapitule l'historique des versions de la présente méthode, incluant la qualification des modifications.

Version	Nature des modifications (majeure/mineure)	Date	Principales modifications
v1	création	octobre 2025	Sans objet
v2			
vx			

Avant-propos

La présente méthode a été développée par :

Anses - Laboratoire d'hydrologie de Nancy

Laboratoire National de Référence Eaux destinées à la Consommation Humaine, Eaux Minérales Naturelles et Eaux de Loisirs

Adresse : 40 rue Lionnois, F 54000 Nancy

Contact : Alexandra GARNIER, alexandra.garnier@anses.fr

Sommaire

Avant-propos	3
Introduction	7
Avertissements et précautions de sécurité	8
1. Objet et domaine d'application	9
2. Documents de référence	9
3. Termes, sigles et définitions	9
4. Principe de la méthode	10
5. Réactifs	10
5.1 Eau ULC/MS	10
5.2 Méthanol	10
5.3 Hydroxyde de potassium	10
5.4 Thiosulfate de sodium	10
5.5 Solutions étalons US PFAS	10
5.6 Solution d'étalon interne	11
6. Matériels et conditions opératoires	11
6.1 Liste du matériel	11
6.2 Conditions opératoires	11
7. Échantillons	13
7.1 Conditions d'échantillonnage	13
7.2 Conservation des échantillons avant analyse	14
8. Mode opératoire	14
8.1 Préparation de la solution d'étalon interne	14
8.2 Préparation des échantillons pour analyse	14
8.3 Préparation de la gamme d'étalonnage	14
8.3.1 Solutions étalons	14
8.3.2 Gamme d'étalonnage	15
8.4 Préparation des contrôles qualité	16
8.4.1 Blancs	16
8.4.2 Point de Contrôle (QC)	16
9. Résultats	16

9.1	Contrôle de la validité des résultats.....	16
9.2	Calculs et expression des résultats	17
10.	Caractéristiques de performance de la méthode.....	17

Table des tableaux

TABLEAU 1 CARACTERISTIQUES DES 4 US PFAS DOSES	7
TABLEAU 2 : CONDITIONS OPERATOIRES LORS DU PRELEVEMENT ET DE L'ANALYSE.....	11
TABLEAU 3 : GRADIENT D'ELUTION KOH	13
TABLEAU 4 : TABLEAU DES IONS UTILISES EN SPECTROMETRIE DE MASSE, TEMPS DE RETENTION (TR) ET CONDITIONS D'IONISATION ET DE FRAGMENTATION.....	13
TABLEAU 5 : GAMME D'ETALONNAGE DES 4 US PFAS DOSES.....	15
TABLEAU 6 : GAMMES DE CONCENTRATIONS EN NG/L DES 4 MOLECULES.....	15
TABLEAU 7 : SYNTHESE DES PERFORMANCES DE LA METHODE DES 4 US PFAS	17

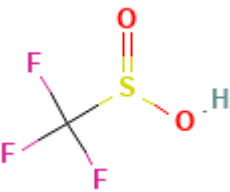
Introduction

Les composés alkyls per- et polyfluorés (PFAS) sont des molécules fluorées qui contiennent au moins un atome de carbone triplement (-CF₃) ou doublement fluoré (-CF₂-), à condition que cet atome de carbone ne soit pas relié à l'un des atomes suivants: H, Br, Cl, I.

Les PFAS à chaîne perfluorée ultra-courte sont utilisés industriellement depuis les années 50 dans de larges gammes d'usages (Acide Trifluoroacétique : solvant, catalyseur ou réactif ; Acide Trifluorométhane sulfonique : réactif chimique, industrie de l'électronique). Certains, notamment l'Acide Trifluoroacétique sont suspectés d'être des sous-produits de transformation de composés phytopharmaceutiques, HFC....

Cette méthode analytique est destinée aux 4 US PFAS, dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1 Caractéristiques des 4 US PFAS dosés

Acronyme [code Sandre]	Nom du composé	formule brute	formule semi-développée	CAS forme Acide
TFA [8858]	Acide Trifluoroacétique	C ₂ HF ₃ O ₂		76-05-1
TFMSA [9119]	Acide Trifluorométhane sulfonique	CHF ₃ O ₃ S		1493-13-6
PFPrA [9121]	Acide Pentafluoropropanoïque	C ₃ HF ₅ O ₂		422-64-0
TFSH [9120]	Acide Trifluorométhanesulfinique	CHF ₃ O ₂ S		34642-42-7

Avertissements et précautions de sécurité

Il convient que l'utilisateur de la présente méthode connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. Il incombe à l'utilisateur d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité et de s'assurer de la conformité à la réglementation en vigueur.

Il est essentiel que les manipulations conduites conformément à la présente méthode soient exécutés par du personnel ayant reçu une formation appropriée.

1. Objet et domaine d'application

Ce document décrit une méthode d'analyse par injection directe pour 4 Ultras short PFAS (Acide Trifluoroacétique, Acide Pentafluoropropanoïque, Acide Trifluorométhanesulfonique et Acide trifluorométhanesulfinique) dans les eaux douces et les eaux minérales naturelles (dont les eaux atypiques) par chromatographie ionique associée à une détection par spectrométrie de masse en tandem (ID-ICMSMS) avec une ionisation en électrospray en mode négatif (ESI-). Elle s'applique à la fraction dissoute de l'échantillon.

La limite de quantification validée est de 100 ng/L pour l'Acide Trifluoroacétique, 25 ng/L pour l'Acide Pentafluoropropanoïque et l'Acide Trifluorométhanesulfinique et 20 ng/L pour l'Acide Trifluorométhane sulfonique.

2. Documents de référence

- [1] NF T 90-210 : Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire.
- [2] NF ISO 11352 : Qualité de l'eau - Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité.
- [3] NF EN ISO 21253 - Qualité de l'eau – Méthodes d'analyse de composés multi-classes - Partie 1 : Critères pour l'identification des composés cibles par chromatographie en phase gazeuse et liquide et spectrométrie de masse
- [4] NF EN ISO 21253 - Qualité de l'eau – Méthodes d'analyse de composés multi-classes - Partie 2 : Critères pour la détermination quantitative de composés organiques avec une méthode d'analyse de composés multi-classes pour l'identification des composés cibles par chromatographie en phase gazeuse et liquide et spectrométrie de masse

3. Termes, sigles et définitions

ID-ICMSMS : Injection Directe chromatographie ionique couplée avec un spectromètre de masse

TFA : Acide Trifluoroacétique

PFPrA : Acide Pentafluoropropanoïque

TFMSA : Acide Trifluorométhanesulfonique

TFSH : Acide trifluorométhanesulfinique

Ei : Etalon interne TFA $^{13}\text{C}_2$

US PFAS : composés alkyls per- et polyfluorés à chaîne ultra courte

KOH : Hydroxyde de potassium

PE : Polyéthylène

4. Principe de la méthode

Les 4 US PFAS sont séparés par chromatographie ionique par l'application d'une résine échangeuse d'anions comme phase stationnaire et d'une solution d'hydroxyde de potassium comme éluant. La détection s'effectue au moyen d'un spectromètre de masse (triple quadripôle).

5. Réactifs

Avertissement : Des appellations commerciales ou fournisseurs peuvent être mentionnées dans le descriptif des produits nécessaires à la mise en œuvre de la présente méthode. Ces informations sont données à l'intention des utilisateurs de la méthode et ne signifient nullement que l'Anses recommande l'emploi exclusif de ces produits. Des produits équivalents peuvent être utilisés s'il est démontré qu'ils conduisent aux mêmes résultats.

5.1 Eau ULC/MS

Utilisation de l'eau ULC MS pour préparer les solutions étalons et dilutions éventuelles des échantillons.

5.2 Méthanol

Utilisation de Méthanol de qualité ULC MS pour préparer les solutions étalons.

5.3 Hydroxyde de potassium

Solution concentrée d'hydroxyde de potassium (KOH) : cartouche KOH prête à l'emploi pour générateur d'éluant.

5.4 Thiosulfate de sodium

Thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pour analyse.

N° CAS : 7772-98-7

Masse Molaire : 158,11 g/mol

5.5 Solutions étalons US PFAS

Solution de TFA sous forme liquide de pureté > 98 % commercialisé par Sigma Aldrich.

Solution de PFPrA à 50 µg/mL dans Méthanol commercialisé par BCP Instrument.

Solution de TFMSA à 50 µg/mL dans Méthanol commercialisé par Techlab.

Solution de TFSH à 50 µg/mL dans Méthanol commercialisé par Techlab.

5.6 Solution d'étalon interne

Solution d'Acide Trifluoroacétique $^{13}\text{C}_2$ de pureté > 98 % commercialisé par LGC Standard.
N° CAS : 1794767-05-7¹

6. Matériels et conditions opératoires

Avertissement : Des appellations commerciales ou fournisseurs peuvent être mentionnées dans le descriptif des appareils et matériels nécessaires à la mise en œuvre de la présente méthode. Ces informations sont données à l'intention des utilisateurs de la méthode et ne signifient nullement que l'Anses recommande l'emploi exclusif de ces matériels. Des matériels équivalents peuvent être utilisés s'il est démontré qu'ils conduisent aux mêmes résultats.

6.1 Liste du matériel

- Matériel courant de laboratoire
- Système de chromatographie ionique (Ci) ICS 5000+
- Spectromètre de masse : triple quadripôle TSQ Altis

6.2 Conditions opératoires

Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2 : Conditions opératoires lors du prélèvement et de l'analyse

Etapes	Conditions opératoires
Prélèvement des échantillons	Flacons en PE 100 mL ² Stabilisant Thiosulfate de sodium : 100 mg/L
Analyse	Equipement : ICS 5000+ (Thermo) Chromatographie ionique : ➤ Colonne: AS 31 2x250 mm ➤ Pré colonne : AG 31 2x50 mm Température colonne : 20° C

¹ Il convient de noter que depuis la mise en place de cette méthode, d'autres étalons internes sont disponibles, notamment PFPrA $^{13}\text{C}_3$

² Il appartient au laboratoire de vérifier l'absence de contaminations par les flacons de prélèvement.

Eluant : KOH (voir graphe d'élution)

Suppresseur : ADRS 600 2 mm

Courant de suppression : 52 mA

Débit pompe : 0,22 ml/min

Volume injecté : 100 µL

Equipement : TSQ Altis (Thermo)

Conditions TSQ : ESI -

Spray Voltage : Static

Negative ion (V) : 3200

Sheath Gas (Arb) : 50

Aux Gas (Arb) : 10

Sweep Gas (Arb) : 1

Ion Transfer Tube Temp (°C) : 300

Vaporizer Temp (°C) : 275

Cycle Time (sec) : **0.8**

Q1 Resolution (FWHM) : **0.7**

Q3 Resolution (FWHM) : **1.2**

CID Gas (mTorr) : **1.5**

Tableau 3 : Gradient d'élution KOH

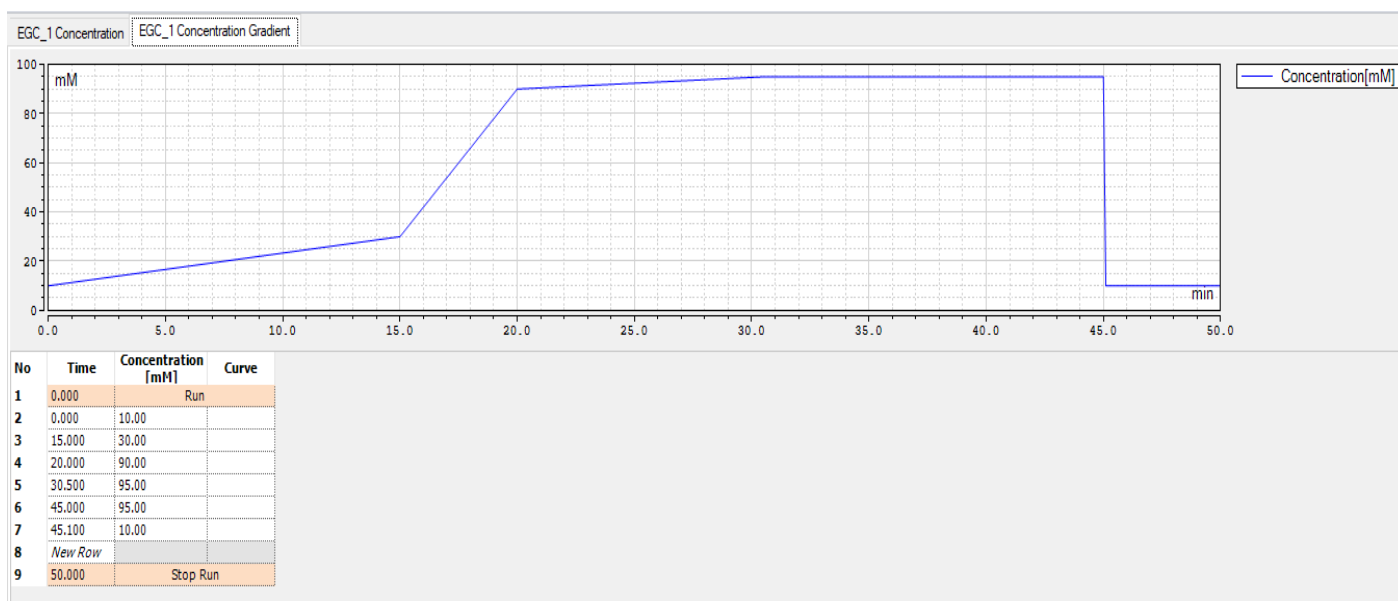


Tableau 4 : Tableau des ions utilisés en spectrométrie de masse, temps de rétention (Tr) et conditions d'ionisation et de fragmentation

Composés	Ei associé	Ion Précurseur (m/z)	Ion fils (m/z)	Tension de cône (V)	Energie de collision (eV)	Tr (min)	Mode ionisation
TFA	$^{13}\text{C}_2$ TFA	113	69 / 113	31	12 / 12	16	Négatif
PFPrA	$^{13}\text{C}_2$ TFA	163	119 / 163	31	11 / 5	17.9	
TFSH	$^{13}\text{C}_2$ TFA	133	69 / 83	34	14 / 10	15.4	
TFMSA	$^{13}\text{C}_2$ TFA	149	80 / 149	31	24 / 5	40	
$^{13}\text{C}_2$ TFA	/	115	70	31	8	16	

7. Échantillons

7.1 Conditions d'échantillonnage

Les échantillons sont conditionnés dans des flacons en PE de 100 mL contenant 100 mg/L de thiosulfate de sodium pour les eaux traitées uniquement. Ne pas rincer les flacons avant prélèvement.

Les échantillons doivent être acheminés au laboratoire à une température comprise entre 2 et 8°C.

7.2 Conservation des échantillons avant analyse

Les échantillons sont conservés dans des flacons en PE à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$ et à l'obscurité et analysés dans les 30 jours ou 4 jours (pour le TFSH) suivant le prélèvement.

Il convient toutefois de noter que de nombreuses molécules (produits phytosanitaires, composés pharmaceutiques...) sont susceptibles de se dégrader en US PFAS et notamment en TFA et que, indépendamment de la stabilité vérifiée pour les molécules dosées, l'analyse doit être lancée dès que possible afin d'éviter une dégradation des précurseurs et une surévaluation des résultats.

8. Mode opératoire

8.1 Préparation de la solution d'étalon interne

Une solution avec l'étalon interne TFA $^{13}\text{C}_2$ est préparée à 100 mg/L dans l'eau/méthanol (50/50 ; v/v) à partir d'une solution pure à 98%.

Une solution avec l'étalon interne TFA $^{13}\text{C}_2$ est préparée à 10 $\mu\text{g/L}$ dans l'eau à partir d'une solution à 100 mg/L dans un mélange eau/méthanol (50/50 ; v/v).

Un volume de 20 μL de cette solution est ajouté dans 1980 μL d'échantillon d'eau soit une teneur finale de l'étalon interne de 100 ng/L.

8.2 Préparation des échantillons pour analyse

Echantillon à analyser : Prélever 1980 μL d'échantillon à analyser et les introduire dans un vial en PP puis ajouter 20 μL de TFA $^{13}\text{C}_2$ à 10 $\mu\text{g/L}$.

Dopage de l'échantillon : Lors de chaque série analytique, réaliser un dopage au niveau 6 sur au moins une matrice. Ajouter au 1960 μL de l'échantillon, 5 μL du mélange TFA_200 $\mu\text{g/L}$, PFPrA_100 $\mu\text{g/L}$, TFMSA_40 $\mu\text{g/L}$ et 15 μL de la solution de TFSH à 20 $\mu\text{g/L}$ et 20 μL de TFA $^{13}\text{C}_2$ à 10 $\mu\text{g/L}$.

Remarque : Pour les eaux superficielles, 1980 μL d'échantillon contenant 20 μL de TFA $^{13}\text{C}_2$ à 10 $\mu\text{g/L}$ sont introduits préalablement dans un tube Eppendorf puis centrifugés à 14 000 rpm pendant 15 minutes à 15°C . Le surnageant est transféré dans un vial en PP puis analysé.

Pour les eaux carbo gazeuses, il est préconisé de procéder à un **dégazage préalable** par exemple par sonication en bains à ultra-sons pendant 20 minutes.

8.3 Préparation de la gamme d'étalonnage

8.3.1 Solutions étalons

Pour les étalons, des solutions de 2 lots différents sont disponibles et utilisées pour préparer les solutions servant à la gamme d'étalonnage d'une part et celles servant au QC/dopage d'autre part.

Les solutions mères servant à la préparation de la gamme d'étalonnage / QC / Dopages en matrice naturelle (≥ 1 mg/L) sont conservés à $5 \pm 3^\circ\text{C}$, à l'abri de la lumière et leur durée de conservation est limitée à 1 an.

À partir de l'ensemble des solutions individuelles, des solutions à 1 mg/L sont préparées dans l'eau/méthanol (50/50 ; v/v).

L'ensemble des dilutions et des solutions servant à la préparation de la gamme d'étalonnage sont préparées avec des solvants (eau, méthanol) de qualité ULC MS.

8.3.2 Gamme d'étalonnage

A partir des solutions à 1 mg/L, la gamme d'étalonnage est préparée au maximum pour une durée de 2 semaines.

Préparation d'une gamme d'étalonnage avec des domaines de concentration différents selon les composés.

Tableau 5 : Gamme d'étalonnage des 4 US PFAS dosés

Composés	Domaine de concentration (ng/L)
TFA	20 à 5000 ng/L
PFPrA	10 à 2500 ng/L
TFSH	10 à 500 ng/L
TFMSA	4 à 1000 ng/L

Concentration finale en EI $^{13}\text{C}_2$ TFA : 100 ng/L

Tableau 6 : Gammes de concentrations en ng/L des 4 molécules

	STD 1	STD 2	STD 3	STD 4	STD 5	STD 6	STD 7	STD 8	STD 9	STD 10	STD 11
TFA	20	50	100	150	200	500	1000	1500	2500	3500	5000
PFPrA	10	25	50	75	100	250	500	750	1250	1750	2500
TFMSA	4	10	20	30	40	100	200	300	500	700	1000
TFSH	10	25	50	70	100	150	200	250	300	400	500

LQ 1

LQ 2

DOP_ECH

QC 7

LQ 1 : Limite de quantification 1 (pour PFPrA et TFSH) correspondant à l'étalon 2.

LQ 2 : Limite de quantification 2 (pour TFA et TFMSA) correspondant à l'étalon 3.

DOP ECH : Niveau de dopage pour les échantillons.

QC 7 : Contrôle qualité intra série au niveau de l'étalon 7.

8.4 Préparation des contrôles qualité

8.4.1 Blancs

Lors de chaque série analytique, un blanc constitué d'eau ULCMS sans analyte mais avec étalon interne est injecté avant la gamme d'étalonnage et tout au long de cette série analytique.

Ils permettent de contrôler l'absence de pollution liée au matériel utilisé sur la totalité du protocole mis en œuvre et l'absence de contamination croisée au niveau de l'instrument d'analyse.

8.4.2 Point de Contrôle (QC)

Lors de chaque série analytique, un point de contrôle correspondant à un niveau 7 (QC7) d'eau ULCMS dopée est placé tous les 12 échantillons et en fin de série (cf tableau 6).

Par ailleurs, un QC LQ1 et QC LQ2 sont insérés dans la séquence analytique tous les 28 échantillons et en fin de série.

9. Résultats

9.1 Contrôle de la validité des résultats

La validation des résultats est soumise à plusieurs contrôles qualité. Les critères d'acceptabilité définis ci-dessous sont donnés à titre indicatifs et peuvent varier en fonction du matériel utilisé.

Pour chaque US PFAS, un ion de quantification et un ou deux ions de qualification sont utilisés. Le mode de mesure est en aire (counts*min).

Critères de contrôles qualités :

- Blanc d'injection (**critère : $< 1/3$ LQ**) en début et fin d'analyse ;
- Contrôle qualité à 200 ng/L pour TFMSA et TFSH, 500 ng/L pour PFPrA et 1000 ng/L pour TFA **suivi par carte de contrôle** en début et fin d'analyse et tous les 12 échantillons pour confirmer la stabilité du système ;
- Suivi de l'étalon interne de TFA $^{13}\text{C}_2$ à 100 ng/L (**critère : 30 % à 140 %**) ;
- Suivi du dopage d'échantillons (**critère : 60 % à 140 %**) ;
- Pour les résultats supérieurs à la limite de quantification interprétation du ratio d'ions (**critère : ± 30 %**) ;
- Suivi du temps de rétention (**critère : $\pm 2,5$ %**)

9.2 Calculs et expression des résultats

Le résultat est exprimé en ng/L avec 2 chiffres significatifs.

10. Caractéristiques de performance de la méthode

Les caractéristiques des performances de la méthode ont été établies suivant trois référentiels :

- NF T 90-210 : Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire.
- NF ISO 11352 : Qualité de l'eau - Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité.
- NF EN ISO 21253 - Qualité de l'eau – Méthodes d'analyse de composés multi-classes - Partie 2 : Critères pour la détermination quantitative de composés organiques avec une méthode d'analyse de composés multi-classes pour l'identification des composés cibles par chromatographie en phase gazeuse et liquide et spectrométrie de masse

L'étude des performances, NF T 90-210, de la méthode a porté sur :

- la validation du domaine d'étalonnage.
- l'évaluation de la limite de quantification dans 6 matrices :
 - 2 Eaux destinées à la consommation humaine
 - 2 Eaux superficielles
 - Eaux souterraines

Des essais complémentaires de dopages à différentes concentrations sur eaux carbo gazeuses et fortement minéralisées ont permis de vérifier les performances de cette méthode sur ces matrices.

- l'exactitude de la méthode sur 3 niveaux de concentration dont la LQ pour les 6 matrices.

Les conclusions obtenues sont décrites dans le tableau ci-dessous.

Tableau 7 : Synthèse des performances de la méthode des 4 US PFAS

Composés	Limite de quantification (ng/L)	Incertitude relative élargie en % (k=2)
TFA	100	35
PFPrA	25	45 LQ – 40 (autres niveaux)
TFMSA	20	35
TFSH	25	30