



RÉPUBLIQUE
FRANÇAISE

*Liberté
Égalité
Fraternité*



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Document à accès immédiat

Note de synthèse sur le projet de norme pour l'analyse des PFAS dans les matrices solides

Rapport final

BRGM/RP-73936-FR

Version 0 du 3 octobre 2024

Étude réalisée dans le cadre des projets d'appui aux politiques publiques

Amalric Laurence

Ce rapport a été vérifié le 04/10/2024 et approuvé le 09/10/2024 selon la procédure interne en vigueur au sein du BRGM, qui garantit le respect de ses engagements contractuels, de l'intégrité et de l'impartialité du contenu scientifique et technique du présent rapport, de l'éthique et de la déontologie du BRGM, ainsi que des dispositions réglementaires et législatives auquel il est soumis pour l'exercice de son activité.

Le système de management de la qualité et de l'environnement du BRGM
est certifié selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.

Contact : qualite@brgm.fr

Avertissement

Ce rapport est adressé en communication exclusive au demandeur, au nombre d'exemplaires prévu contractuellement.

Le demandeur assure lui-même la diffusion qu'il souhaite des exemplaires de ce tirage initial, dont il est seul propriétaire.

La communicabilité et la réutilisation de ce rapport sont régies selon la réglementation en vigueur, ainsi que par les termes de la convention.

Les justificatifs du contrôle qualité de ce rapport (auteur, vérificateur, approbateur) peuvent être communiqués à titre confidentiel au destinataire du rapport, à sa demande et dans le strict respect de la réglementation applicable au traitement des données à caractères personnels.

Le BRGM ne saurait être tenu responsable de la divulgation du contenu total ou partiel de ce rapport à un tiers non-autorisé qui ne soit pas de son fait et des éventuelles conséquences pouvant en résulter.

Votre avis nous intéresse

Dans le cadre de notre démarche qualité et de l'amélioration continue de nos pratiques, nous souhaitons mesurer l'efficacité de réalisation de nos travaux.

Aussi, nous vous remercions de bien vouloir nous donner votre avis sur le présent rapport en complétant le formulaire accessible par cette adresse <https://forms.office.com/r/yMgFcU6Ctg> ou par ce code :



Mots clés :

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Amalric Laurence 2024. Note de synthèse sur le projet de norme pour l'analyse des PFAS dans les matrices solides. Rapport final V0. BRGM/RP-73936-FR, 16 p.

© BRGM, 2024, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.
IM003-MT008-P2-08/04/2024

Synthèse

Dans le cadre des travaux normatifs européens du CEN TC 444 (Environmental Characterization of Soil Matrices), le groupe de travail WG 2 (Working Group 2 Organics) a élaboré un pré-projet de norme pour l'analyse des PFAS dans les matrices environnementales solides. Sur la base du protocole néerlandais NTS 8065, une méthode d'analyse par agitation et analyse LC/MSMS a été élaborée et amendée par un groupe d'experts entre 2021 et 2023. Une cinquantaine de PFAS ont été sélectionnés pour correspondre aux besoins des différents états membres, pour les matrices sédiment, sol, boue et déchet. L'essai de validation a pu être mené dans ce travail préparatoire grâce à un co-financement du ministère Néerlandais (Dutch Ministry Infrastructure and Water works) et des participants (50/50). Ce travail a suscité un vif intérêt dans la communauté d'experts et l'essai de validation a réuni 16 laboratoires issus de 6 pays européens (Allemagne, Belgique, France, Italie, Pays-Bas, Suède), avec une proportion équilibrée de laboratoires d'analyse publics et privés (50/50).

Les résultats de l'essai de validation montrent de bonnes performances pour la très grande majorité des PFAS et ce, dans l'ensemble des matrices où ils sont présents. Les performances n'ont en revanche pas pu être établies pour quelques PFAS en raison du nombre trop faible de résultats (4-PFECHS, EtPFOSA, MePFBSA, PFHxSA, 6:2 diPAP, 6:2 8:2 diPAP, NFDHpA, PFMBA et PFMPA). Par ailleurs, le PFTrDS montre une très forte variabilité quelle que soit la matrice et son analyse n'est pas validée.

Ce pré-projet européen (PWI 00444256) est désormais inscrit au programme de travail du CEN TC 444 (en date du 21 septembre 2024) comme nouveau sujet et va suivre son cycle normatif. Le planning prévisionnel, détaillé ci-dessous, conduit à une possible publication de la norme fin 2025 ou début 2026 :

- présentation du projet à l'ISO TC 190 en octobre 2024 (réunions ISO du 14 au 18 octobre) afin d'inclure les experts internationaux dans l'objectif de pouvoir établir une norme commune EN ISO, le vote pour cette collaboration éventuelle est attendu sous 2 mois ;
- démarrage en janvier 2025 de travaux communs CEN et ISO en cas de vote positif, ou CEN uniquement dans le cas contraire, pour recueil des commentaires jusqu'en mai 2025 ;
- traitement des commentaires en juillet-août 2025 ;
- passage au stade FDIS (final draft internal standard) pour vote en septembre 2025.

Tous les laboratoires d'analyse membres du GT laboratoires ou de l'AFNOR ont disposé de tous les éléments depuis l'origine du projet. Ils ont donc été en capacité de se préparer depuis 2022 à la mise en place de cette méthode. L'accréditation de leur méthode est possible, en méthode interne en l'absence de la publication de la norme. Ensuite ils pourront s'ils le souhaitent revendiquer la référence à la norme.

Sommaire

1. Contexte	5
2. Présentation du projet de norme	5
2.1. La liste des Composés PFAS	5
2.2. La Méthode d'analyse	8
2.2.1. <i>Résumé de la méthode d'analyse</i>	8
2.2.2. <i>Les points clefs de la méthode d'analyse</i>	8
2.3. L'essai de validation	10
2.3.1. <i>Descriptif de l'essai de validation</i>	10
2.3.2. <i>Résultat de l'essai de validation</i>	10
3. Conclusion	15

Liste des figures

Table 1 : Liste des PFAS retenus pour le projet de norme d'analyse des PFAS dans les matrices solides.	8
Table 2 : Liste des étalons internes et des PFAS correspondants, proposée dans le projet de norme d'analyse des PFAS dans les matrices solides.	9
Table 3 : Echantillons utilisés pour l'essai de validation du projet de norme d'analyse des PFAS dans les matrices solides.	10
Table 4 : Résultats de l'essai de validation du projet de norme pour l'analyse des PFAS dans les matrices solides, les valeurs en italiques sont données à titre indicatif (statistique non robuste) ; L nombre de participants, C concentration en µg/kg de matière sèche, CVR coefficient de variabilité en %.	12
Table 5 : Résumé des performances du projet de norme pour l'analyse des PFAS dans les matrices solides, sur la base de l'essai de validation réalisé avec 6 échantillons (3 sédiments naturels, 1 sol dopé, 1 boue dopée et un déchet dopé).....	13
Table 6 : Nombre de composés avec un rendement en dehors du critère 60-140%, pour les résultats obtenus avec plus de 8 participants, en distinguant les cas où le coefficient de variabilité (CVR) respecte ou pas le critère de 40%, pour les 3 échantillons dopés (sol, boue et déchet). 14	

1. Contexte

Pour répondre à la problématique de la présence dans l'environnement des composés per- et polyfluoroalkylés, les PFAS, la commission européenne de normalisation (CEN) s'est emparée du sujet dès septembre 2020 pour préparer une méthode d'analyse dans les sols, harmonisée au niveau européen. Les travaux normatifs ont été portés par le groupe de travail en charge de l'analyse des composés organiques dans les matrices solides du comité technique 444, le CEN TC 444 (Environmental Characterization of Soil Matrices) / WG 2 (Working Group 2 Organics).

Les travaux préparatoires à l'élaboration du projet de norme se sont déroulés de 2021 à juin 2023. Le BRGM a participé à ces travaux, en tant que président du CEN TC 444/WG2 et en tant qu'expert membre de ce comité.

Dans le cadre de sa mission d'appui au service public et de la subvention entre le Ministère en charge de l'environnement et le BRGM, relative à des investigations en matière de protection de l'environnement dans le domaine des sites et sols pollués pour l'action appelée « Animation d'un GT Laboratoire SSP », le BRGM a depuis le début des travaux normatifs informé les membres du GT Laboratoire. Pour l'année 2024, le BRGM a présenté le résultat des travaux normatifs sur ce projet de norme d'analyse des PFAS dans les sols aux membres du GT Laboratoire à la réunion de juillet 2024, et a proposé de rédiger cette note de synthèse.

2. Présentation du projet de norme

Le projet de document normatif a été apporté par les Pays-Bas en 2021, sur la base de leur norme nationale (Dutch technical agreement (NTA 8065)) décrivant l'analyse de 41 PFAS dans les sols et sédiments. Les réunions des experts du WG2 jusqu'en juin 2023 ont permis d'aboutir à un protocole d'analyse partagé, pour les matrices solides boue, sol, sédiment et déchet. L'essai de validation, qui consiste à analyser des échantillons par les laboratoires volontaires, conformément au projet de norme, a ensuite été réalisé de décembre 2023 à mars 2024.

2.1. LA LISTE DES COMPOSES PFAS

Le projet de norme porte sur 50 PFAS (table 1). La liste a été débattue afin d'être la plus étendue possible ; elle reprend les PFAS de la norme NTA 8065, ceux des documents législatifs (directive sur l'eau potable), et ceux remontés par certains pays membres.

Abréviation	Composé	N° CAS ^a	Formule	Nom IUPAC ^b
PFBA	Perfluorobutanoic acid	375-22-4	C ₄ HF ₇ O ₂	2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorobutanoic acid
PFPeA	Perfluoropentanoic acid	2706-90-3	C ₅ HF ₉ O ₂	2,2,3,3,4,4,5,5,5-Nonafluoropentanoic acid
PFHxA	Perfluorohexanoic acid	307-24-4	C ₆ HF ₁₁ O ₂	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-Undecafluorohexanoic acid
PFHpA	Perfluoroheptanoic acid	375-85-9	C ₇ HF ₁₃ O ₂	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-Tridecafluoroheptanoic acid

Abréviation	Composé	N° CAS ^a	Formule	Nom IUPAC ^b
PFOA	Perfluorooctanoic acid	335-67-1	C ₈ HF ₁₅ O ₂	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluorooctanoic acid
PFOA ramifié	Perfluorooctanoic acid ramifié		C ₈ HF ₁₅ O ₂	
PFNA	Perfluorononanoic acid	375-95-1	C ₉ HF ₁₇ O ₂	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-Heptadecafluorononanoic acid
PFNA ramifié	Perfluorononanoic acid ramifié		C ₉ HF ₁₇ O ₂	
PFDA	Perfluorodecanoic acid	335-76-2	C ₁₀ HF ₁₉ O ₂	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonadecafluorodecanoic acid
PFUnDA	Perfluoroundecanoic acid	2058-94-8	C ₁₁ HF ₂₁ O ₂	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Henicosafleuroundecanoic acid
PFDoDA	Perfluorododecanoic acid	307-55-1	C ₁₂ HF ₂₃ O ₂	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12-Tricosafleurododecanoic acid
PFTTrDA	Perfluorotridecanoic acid	72629-94-8	C ₁₃ HF ₂₅ O ₂	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-Pentacosafleurotridecanoic acid
PFTeDA	Perfluorotetradecanoic acid	376-06-7	C ₁₄ HF ₂₇ O ₂	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Heptacosafleurotetradecanoic acid
PFHxDA	Perfluorohexadecanoic acid	67905-19-5	C ₁₆ HF ₃₁ O ₂	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Hentriacontafleurohexadecanoic acid
PFODA	Perfluorooctadecanoic acid	16517-11-6	C ₁₈ HF ₃₅ O ₂	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-Pentatriacontafleurooctadecanoic acid
PFBS	Perfluorobutanesulfonic acid	375-73-5	C ₄ HF ₉ O ₃ S	1,1,2,2,3,3,4,4,4-Nonafleurobutane-1-sulfonic acid
PFPeS	Perfluoropentanesulfonic acid	2706-91-4	C ₅ HF ₁₁ O ₃ S	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,5-Undecafluoropentane-1-sulfonic acid
PFHxS	Perfluorohexanesulfonic acid	355-46-4	C ₆ HF ₁₃ O ₃ S	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-Tridecafluorohexane-1-sulfonic acid
PFHxS ramifié	Perfluorohexanesulfonic acid ramifié		C ₆ HF ₁₃ O ₃ S	
PFHpS	Perfluoroheptanesulfonic acid	375-92-8	C ₇ HF ₁₅ O ₃ S	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-Pentadecafluoroheptane-1-sulfonic acid
PFOS	Perfluorooctanesulfonic acid	1763-23-1	C ₈ HF ₁₇ O ₃ S	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Heptadecafluorooctane-1-sulfonic acid
PFOS ramifié	Perfluorooctanesulfonic acid ramifié		C ₈ HF ₁₇ O ₃ S	
PFNS	Perfluorononanesulfonic acid	68259-12-1	C ₉ HF ₁₉ O ₃ S	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-Nonadecafluorononane-1-sulfonic acid
PFDS	Perfluorodecanesulfonic acid	335-77-3	C ₁₀ HF ₂₁ O ₃ S	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Henicosafleurodecane-1-sulfonic acid
PFUnDS	Perfluoroundecanesulfonic acid	749786-16-1	C ₁₁ HF ₂₃ O ₃ S	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10,11,11,11-Tricosafleuroundecane-1-sulfonic acid
PFDoDS	Perfluorododecanesulfonic acid	79780-39-5	C ₁₂ HF ₂₅ O ₃ S	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10,11,11,12,12,12-Pentacosafleurododecane-1-sulfonic acid
PFTTrDS	Perfluorotridecanesulfonic acid	791563-89-8	C ₁₃ HF ₂₇ O ₃ S	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10,11,11,12,12,13,13,13-Heptacosafleurododecane-1-sulfonic acid
4:2 FTS	4:2 Fluorotelomer sulfonic acid	757124-72-4	C ₆ H ₅ F ₉ O ₃ S	3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafleurohexane-1-sulfonic acid
6:2 FTS	6:2 Fluorotelomer sulfonic acid	27619-97-2	C ₈ H ₅ F ₁₃ O ₃ S	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctane-1-sulfonic acid
6:2 diPAP	6:2 fluorotelomer phosphate diester	57677-95-9	C ₁₆ H ₉ F ₂₆ O ₄ P	bis(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl) hydrogen phosphate
6:2 8:2 diPAP	6:2 8:2 fluorotelomer phosphate diester	943913-15-3	C ₁₈ H ₉ F ₃₀ O ₄ P	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl hydrogen phosphate

Abréviation	Composé	N° CAS ^a	Formule	Nom IUPAC ^b
8:2 FTS	8:2 Fluorotelomer sulfonic acid	39108-34-4	C10H5F17O3S	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecane-1-sulfonic acid
10:2 FTS	10:2 Fluorotelomersulfonic acid	120226-60-0	C12H5F21O3S	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-Henicosafuorododecane-1-sulfonic acid
8:2 FTUCA	8:2 Fluorotelomer unsaturated carboxylic acid	70887-84-2	C10H2F16O2	3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Hexadecafluorodec-2-enoic acid
8:2 diPAP	8:2 Perfluoroalkyl phosphate diester	678-41-1	C20H9F34O4P	Bis(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl) hydrogen phosphate
PFOSA	Perfluorooctanesulfonamide	754-91-6	C8H2F17NO2S	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Heptadecafluoro-1-octanesulfonamide
PFOSA ramifié	Perfluorooctanesulfonamide ramifié		C8H2F17NO2S	
MeFBSA	N-methyl-perfluorobutanesulfonamide	68298-12-4	C5H4F9NO2S	1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluoro-N-methylbutane-1-sulfonamide
MeFBSAA	Perfluorobutanesulfonamide (N-methyl)acetate	159381-10-9	C7H6F9NO4S	2-[methyl(1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluorobutylsulfonyl)amino]acetic acid
MePFOSA	N-methyl-perfluorooctanesulfonamide	31506-32-8	C9H4F17NO2S	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Heptadecafluoro-N-methyl-1-octanesulfonamide
MePFOSA ramifié	N-methyl-perfluorooctanesulfonamide ramifié		C9H4F17NO2S	
MePFOSAA	N-methyl-perfluorooctanesulfonamidoacetic acid	2355-31-9	C11H6F17NO4S	2-[1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Heptadecafluoro-octylsulfonyl(methyl)amino]acetic acid
MePFOSAA ramifié	N-methyl-perfluorooctanesulfonamidoacetic acid ramifié		C11H6F17NO4S	
EtPFOSA	N-ethyl-perfluorooctanesulfonamide	4151-50-2	C10H6F17NO2S	N-Ethyl-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadecafluorooctane-1-sulfonamide
EtPFOSA branched	N-ethyl-perfluorooctanesulfonamide branched		C10H6F17NO2S	
EtPFOSAA	N-ethyl-perfluorooctanesulfonamidoacetic acid	2991-50-6	C12H8F17NO4S	2-[Ethyl(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadecafluoro-octylsulfonyl)amino]acetic acid
EtPFOSAA ramifié	N-ethyl-perfluorooctanesulfonamidoacetic acid ramifié		C12H8F17NO4S	
MePFBSA	N-methyl-perfluorobutanesulfonamide	68298-12-4	C5H4F9NO2S	N-Methyl-1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluorobutane-1-sulfonamide
MePFBSAA	N-methyl-perfluorobutanesulfonamidoacetic acid	159381-10-9	C7H6F9NO4S	2-[Methyl(1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluorobutylsulfonyl)amino]acetic acid
NFDHpA	Nonafluoro-3,6-dioxahexanoic acid	151772-58-6	C5HF9O4	2,2-difluoro-2-[1,1,2,2-tetrafluoro-2-(trifluoromethoxy)ethoxy]acetic acid
PFBSA	Perfluorobutanesulfonamide	30334-69-1	C4H2F9NO2S	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafluoro-1-butanesulfonamide
PFMPA	Perfluoro-3-methoxypropanoic acid	377-73-1	C4HF7O3	2,2,3,3-tetrafluoro-3-(trifluoromethoxy)propanoic acid

Abréviation	Composé	N° CAS ^a	Formule	Nom IUPAC ^b
DONA	4,8-Dioxa-3H-perfluorononanoic acid	919005-14-4	C7H2F12O4	2,2,3-Trifluoro-3-[1,1,2,2,3,3-hexafluoro-3-(trifluoromethoxy)propoxy]propanoic acid
HPFHpA	7H-Perfluoroheptanoic acid	1546-95-8	C7H2F14O2	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Dodecafluoroheptanoic acid
P37DMOA	Perfluoro-3-7-dimethyloctanoic acid	172155-07-6	C10HF19O2	2,2,3,4,4,5,5,6,6,7,8,8-Tridecafluoro-3,7-bis(trifluoromethyl)octanoic acid
PFHxSA	Perfluorohexanesulfonamide	41997-13-1	C6H2F13NO2S	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-tridecafluorohexane-1-sulfonamide
PFMBA	Perfluoro-4-methoxybutanoic acid	863090-89-5	C5HF9O3	2,2,3,3,4,4-hexafluoro-4-(trifluoromethoxy)butanoic acid
9Cl-PF3ONS	9-Chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonic acid	756425-58-1	C8HClF16O4S	2-(6-Chloro-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-dodecafluorohexoxy)-1,1,2,2-tetrafluoroethanesulfonic acid
4H-PFUnDA	2H,2H,3H,3H-perfluoro undecanoic acid	34598-33-9	C11H5F17O2	4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Heptadecafluoroundecanoic acid
4-PFECHS	perfluoro-4-ethylcyclohexane sulphonic acid	646-83-3	C8HF15O3S	1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-decafluoro-4-(1,1,2,2,2-pentafluoroethyl)cyclohexane-1-sulfonic acid
HFPO-DA	Perfluoro-2-propoxypropanoic acid	13252-13-6	C6HF11O3	2,3,3,3-Tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxy)propanoic acid

^a CAS-RN: Chemical Abstracts Service Registry Number.
^b IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

Table 1 : Liste des PFAS retenus pour le projet de norme d'analyse des PFAS dans les matrices solides.

2.2. LA METHODE D'ANALYSE

2.2.1. Résumé de la méthode d'analyse

Le protocole analytique consiste à extraire l'échantillon solide, séché et broyé, avec un solvant organique (méthanol ou acétonitrile ou mélange méthanol/acétonitrile 1/1, v/v) mis à pH basique, après ajout d'une solution d'étalons internes de PFAS marqués (au carbone 13 ou au deutérium).

Après agitation et centrifugation, l'extrait prélevé peut être analysé en chromatographie en phase liquide avec détection par spectrométrie de masse en mode tandem (LC-MSMS), soit directement, soit après une phase de purification sur une cartouche qui permet également de concentrer les PFAS (et donc potentiellement d'atteindre une limite de quantification plus basse).

2.2.2. Les points clefs de la méthode d'analyse

L'ensemble des points techniques de la méthode ont été largement discutés afin de disposer d'une méthode spécifique à l'analyse des PFAS et applicable en routine.

Les points d'attention pour le bon déroulement de la méthode, mentionnés dans le corps du projet de norme sont les suivants :

- Délai de conservation des échantillons bruts : 28 jours

- Préparation des échantillons : en cas de séchage à l'étuve appliquer une température maximale de 40°C pour minimiser la perte des PFAS les plus volatils.
- Le composé HFPO-DA n'est pas stable dans l'acétonitrile ; par conséquent s'il doit être recherché, l'extraction au moyen de l'acétonitrile n'est pas applicable.
- Les étalons internes doivent être des PFAS marqués par des isotopes pour corriger les pertes au cours du processus analytique ou des changements dans les conditions d'analyse, qui peuvent entraîner un biais. Une liste de 16 PFAS marqués au carbone 13 ou au deutérium est recommandée pour couvrir l'ensemble des 50 composés (table 2).
- De nombreux matériaux composant les équipements de laboratoire, ou utilisés dans les laboratoires, tels que le Viton ou le PVDF, peuvent contenir des fluoropolymères. La contamination doit être maîtrisée à tout niveau, échantillonnage, extraction et analyse, en utilisant de préférence des matériaux en verre, en acier, en polyéther-éther-cétone (PEEK), en polypropylène (PP) ou en polyéthylène haute densité (PEHD). Des contrôles doivent être réalisés (flaconnages, méthode).
- L'étalonnage est réalisé avec les isomères linéaires des PFAS, mais les isomères ramifiés sont pris en compte. La quantité totale du PFAS, la forme linéaire et ses isomères ramifiés, est quantifiée en utilisant le facteur de réponse relatif du PFAS linéaire ; le résultat est calculé en utilisant la surface totale intégrée des signaux du PFAS linéaire et ramifiés. Les PFAS concernés sont PFOS, PFOA, PFHxS, PFOSA, PFNA, MePFOSA, EtPFOSA, MePFOSAA et EtPFOSAA.

Etalon interne	PFAS
¹³ C ₅ -PFPeA	PFBA - PFPeA - PFHxA - PFMBA - PFMPA
¹³ C ₄ -PFHpA	PFHpA - HPFHpA - DONA - NFDHpA
¹³ C ₈ -PFOA	PFOA/PFOA ramifié - PFNA/PFNA ramifié - PFHxSA - 4-PFECHS
¹³ C ₆ -PFDA	PFDA - 8:2 FTUCA - P37DMOA
¹³ C ₇ -PFUnDA	PFUnDA - 4H-PFUnDA
¹³ C ₂ -PFDoDA	PFDoDA
¹³ C ₂ -PFTeDA	PFTriDA - PFTeDA - PFHxDA - PFODA
¹³ C ₃ -PFHxS	PFBS – PFPeS - PFHxS/PFHxS ramifié
¹³ C ₈ -PFOS	PFOS/PFOS ramifié – PFHpS - PFNS – PFDS – PFUnDS - PFDoDS - PFTriDS – 9CI-PF3ONS
¹³ C ₂ -8:2FTS	4:2 FTS - 6:2FTS - 8:2 FTS
¹³ C ₂ -D ₄ -10:2FTS	10:2 FTS
¹³ C ₈ -PFOSA	PFHxSA - PFOSA/PFOSA ramifié - PFBSA - MePFBSA - MePFBSAA
D ₃ -MePFOSA	MePFOSA/MePFOSA ramifié - EtPFOSA/EtPFOSA ramifié
D ₃ -MePFOSAA	MePFOSAA/MePFOSAA ramifié - EtPFOSAA/EtPFOSAA ramifié
¹³ C ₄ -8:2diPAP	6:2 diPAP - 8:2 diPAP - 6:2 8:2 diPAP
¹³ C ₃ -HFPO-DA	HFPO-DA

Table 2 : Liste des étalons internes et des PFAS correspondants, proposée dans le projet de norme d'analyse des PFAS dans les matrices solides.

2.3. L'ESSAI DE VALIDATION

2.3.1. Descriptif de l'essai de validation

L'essai de validation était constitué de 6 échantillons à analyser en double (table 3), 3 échantillons naturels et 3 échantillons dopés (enrichis en PFAS), et d'une solution étalon à analyser une seule fois.

Les 3 échantillons naturels sont des sédiments issus d'anciens essais interlaboratoires organisés par l'organisation d'essais circulaires WEPAL (Wageningen, Pays-Bas), ne contenant qu'une partie des composés PFAS, et en faible concentration. L'intérêt de ce type d'échantillon est de montrer que la méthode fonctionne à des niveaux assez faibles (quelques µg/kg de matière sèche) et que les résultats seraient cohérents en rapportant des valeurs inférieures à la limite de quantification. Ces échantillons contenaient de 7 à 11 % de matière organique et une concentration d'huile minérale de 460 à 780 mg/kg de matière sèche. Deux des 3 échantillons étaient très argileux (plus de 30 % de teneur en argile).

Les 3 échantillons dopés ont été préparés par le VITO NV (Flemish Institute for Technological Research, Mol, Belgique) avec une boue (boue aérobie de l'industrie céréalière), un sol (lotissement) et un déchet (charbon actif saturé), dans lesquels les 50 PFAS ont été ajoutés en concentrations différentes.

Sédiment de rivière (argileux)	naturel
Sédiment	naturel
Sédiment marin	naturel
Déchet : charbon actif saturé	dopé en PFAS
Sol	dopé en PFAS
Boue aérobie de l'industrie céréalière	dopé en PFAS
Solution étalon	PFAS dans du méthanol

Table 3 : Echantillons utilisés pour l'essai de validation du projet de norme d'analyse des PFAS dans les matrices solides.

L'essai a réuni 16 participants issus de 6 pays européens (Allemagne, Belgique, France, Italie, Pays-Bas, Suède), avec une proportion équilibrée de laboratoires d'analyse publics et privés (50/50).

2.3.2. Résultats de l'essai de validation

Compte tenu des échantillons naturels qui ne contiennent pas tous les PFAS et de la capacité analytique des participants (tous les participants n'ont pas analysé l'ensemble des PFAS en raison notamment d'un manque de pratique et donc de l'absence des étalons pour la calibration), le nombre de résultats pouvant être traités est de 219 (PFAS avec au moins 2 participants), sur les 300 théoriques (6 échantillons x 50 PFAS).

Les résultats de l'essai sont traités en considérant :

- le nombre de mesure par PFAS : il faut au moins 8 participants ce qui correspond à 16 mesures pour que le traitement statistique soit robuste ;
- la variabilité des mesures pour chaque PFAS, caractérisée par le coefficient de variation de reproductibilité (CVR) : un CVR jusqu'à 40% est considéré comme acceptable ; à partir de 50% la limite de fiabilité est dépassée.

Sur les 219 traitements (avec au moins 2 participants), 88% présentent un CVR inférieur ou égal à 40% et 70% présentent un CVR inférieur ou égal à 30% ce qui est remarquable.

Pour les 22% présentant un CVR supérieur à 40%, la majeure partie (73%) correspond à des résultats avec un nombre limité de participants (< 8), ce qui peut expliquer cette variabilité, et rend le traitement statistique insuffisamment robuste pour pouvoir être considéré.

Les résultats de l'essai de validation sont globalement satisfaisants, tous PFAS et toutes matrices confondus. On peut distinguer plus en détail (table 4) :

- un groupe de 31 PFAS présentant une variabilité tout à fait acceptable dans l'ensemble des matrices ; le nombre de participants est suffisant dans plusieurs matrices pour avoir un traitement robuste, et les CVR sont corrects pour toutes les matrices où ils sont présents.
- un groupe de 9 PFAS pour lesquels l'analyse est globalement satisfaisante à l'exception d'au moins 1 matrice qui présente une variabilité non acceptable :
 - 6:2 FTS et PFBSA présentent un CVR > 50% dans le déchet ;
 - 10:2 FTS et PFTrDA présentent un CVR > 50% dans la boue ;
 - PFUnDS, 4H-PFUnDA, PFDoDS et 8:2 diPAP présentent un CVR > 50% dans le sol ;
 - PFPeA présente des CVR > 50% dans le sédiment de rivière et le sol.
- le PFTrDS, pour lequel l'analyse n'est pas fiable. Il montre une très forte variabilité pour les 3 matrices où il est présent. Il a été analysé par au moins 8 participants dans le déchet, le sol et la boue, avec dans les 3 cas un CVR > 50%.
- un groupe de 4 PFAS pour lesquels le nombre de participants est inférieur à 8 pour toutes les matrices, donc trop faible pour pouvoir établir leur variabilité analytique, mais pour lesquels les résultats obtenus sont encourageants : 4-PFECHS, EtPFOSA, MePFBSA et PFHxSA.
- un groupe de 5 PFAS pour lesquels le nombre de participants est trop faible dans toutes les matrices pour pouvoir établir leur variabilité analytique (4 participants maximum) : 6:2 diPAP, 6:2 8:2 diPAP, NFDHpA, PFMBA et PFMPA.

La table 5 résume ce constat.

Note de synthèse sur le projet de norme pour l'analyse des PFAS dans les matrices solides

Composé	Sédiment de rivière			Sédiment			Sédiment marin			Déchet dopé			Sol dopé			Boue dopée		
	L	C µg/kg	CVR %	L	C µg/kg	CVR %	L	C µg/kg	CVR %	L	C µg/kg	CVR %	L	C µg/kg	CVR %	L	C µg/kg	CVR %
4:2 FTS	0	<		0	<		0	<		12	25,8	48	14	2,56	24	13	2,27	31
8:2 FTS	0	<		0	<		10	0,227	29	11	13,7	22	13	2,96	16	13	2,26	28
8:2 FTUCA	0	<		0	<		0			6	4,73	27	8	3,8	34	8	2,07	25
9CI-PF3ONS	0	<		0	<		0			9	9,64	18	10	2,35	19	10	1,24	25
DONA	0	<		0	<		0			12	130	40	12	1,23	21	9	0,82	18
EtPFOSAA	11	0,77	21	11	7,52	20	11	0,49	18	9	1,52	24	10	2,18	21	10	1,79	19
HFPO-DA	0	<		1			0			10	10,5	47	12	2,36	23	10	1,62	21
HPFHpA	2			1			2			9	25,4	48	7	2,83	18	8	2,78	32
MePFBSAA	0	<		0	<		2			7	23,5	>50	6	2,56	25	8	2,93	32
MePFOSA	0	<		4			0			7	4,12	18	7	1,15	15	9	0,778	17
MePFOSAA	2			9	0,476	15	8	0,27	18	9	2,93	17	9	2,1	16	9	1,86	13
P37DMOA	0	<		0	<		0			7	5,75	28	7	2,58	32	9	2,27	28
PFBA	5	0,364	>50	7	0,233	24	6	0,371	>50	9	6,13	45	14	2,25	23	12	1,59	38
PFBS	5	0,042	22	3			9	0,122	45	15	46,2	29	15	5,24	15	14	3,74	13
PFDA	15	0,409	18	5	0,063	40	14	0,273	23	14	6,93	27	13	3,12	13	13	1,76	14
PFDoDA	12	0,145	21	4			14	0,315	17	12	7,77	11	15	1,51	17	13	0,94	16
PFDS	2			0	<		1			12	25,8	16	13	2,94	19	13	1,61	29
PFHpA	13	0,145	20	6	0,068	28	8	0,08	23	14	44,3	25	15	3,74	14	13	2,57	10
PFHpS	9	0,123	16	2			1			12	8,85	30	14	5,4	16	14	4,27	13
PFHxA	8	0,125	7	4			13	0,231	10	14	75	17	15	2,25	15	14	1,82	12
PFHxDA	1			1			1			9	6,69	31	11	1,58	41	9	1,57	25
PFHxS	13	0,164	19	2			6	0,060	22	14	131	28	15	1,68	15	14	1,32	17
PFNA	13	0,241	12	2			8	0,098	24	14	8,84	21	15	2,92	18	14	2,6	16
PFNS	0	<		0	<		0			13	13,8	15	11	3,55	17	12	2,54	29
PFOA	15	0,936	17	14	0,844	17	15	0,48	21	14	140	19	15	2,14	18	14	1,21	19
PFODA	0	<		0	<		1			6	3,48	24	9	1,58	35	7	0,777	21
PFOS	14	29,5	14	16	2,52	26	16	4156	21	14	400	29	15	3,78	17	13	2,36	13
PFOSA	12	0,286	25	13	0,302	24	9	0,168	15	11	1,3	37	12	4,67	14	12	3,61	13
PFPeS	0	<		0	<		0			14	18	30	15	3,07	14	14	2,65	17
PFTeDA	5	0,073	30	0	<		11	0,139	24	13	9,79	21	14	1,07	20	13	0,72	29
PFUnDA	11	0,206	11	2			13	0,283	23	12	28,6	21	14	3,91	13	14	2,38	23
10:2 FTS	0	<		1			10	0,45	43	8	5,75	18	9	4,39	23	10	4,74	> 50
4H-PFUnDA	0	<		0	<		8	1,53	42	6	9,9	48	8	0,72	> 50	8	0,77	35
6:2 FTS	1			0	<		13	0,853	18	13	467	> 50	13	4,37	22	12	4,05	18
8:2 diPAP	0	<		0	<		8	0,27	20	9	10,4	15	10	0,807	> 50	9	2,02	14
PFBSA	0	<		0	<		0			8	1,77	> 50	8	2,89	12	8	1,83	26
PFDoDS	1			1			1			9	3,55	39	11	1,35	> 50	9	0,92	42
PFPeA	8	0,153	> 50	3			9	0,173	> 50	12	11,2	18	15	2,49	18	14	1,66	21
PFTrDA	10	0,113	46	1			14	0,154	33	14	12,5	42	15	2,14	32	15	1,75	> 50
PFUnDS	1			1			0	<		11	9,1	41	12	2,92	> 50	8	2,09	27
PFTrDS	3			1			0	<		10	6,13	> 50	8	1,06	> 50	9	1,44	> 50
4-PFECHS	1			0	<		0	<		7	10,1	50	7	1,30	21	6	0,781	27
EtPFOSA	2			7	0,675	27	0	<		6	6,49	20	7	3,71	25	7	2,50	31
MePFBSA	0	<		0	<		0	<		5	9,06	27	6	2,8	19	6	1,96	26
PFHxSA	0	<		0	<		2			7	5,58	50	6	2,44	13	5	1,69	19

Table 4 : Résultats de l'essai de validation du projet de norme pour l'analyse des PFAS dans les matrices solides, les valeurs en italiques sont données à titre indicatif (statistique non robuste) ; L nombre de participants, C concentration en µg/kg de matière sèche, CVR coefficient de variabilité en %.

Niveau de performance de la méthode	Nombre de PFAS	Composés PFAS		
Performance acceptable (participants ≥ 8 et CVR < 40%)	31	4:2 FTS 9CI-PF3ONS HFPO-DA MePFOSA PFBA PFDoDA PFHpS PFHxS PFOA PFOSA PFUnDA	8:2 FTS DONA HPFHpA MePFOSAA PFBS PFDS PFHxA PFNA PFODA PFPeS	8:2 FTUCA EtPFOSAA MePFBSAA P37DMOA PFDA PFHpA PFHxDA PFNS PFOS PFTeDA
Performance acceptable mais pas dans toutes les matrices (1 matrice au moins présente une variabilité non acceptable > 50%)	9	10:2 FTS 8:2 diPAP PFPeA	4H-PFUnDA PFBSA PFTrDA	6:2 FTS PFDoDS PFUnDS
Résultats encourageants (besoin de plus de résultats pour pouvoir se prononcer)	4	4-PFECHS MePFBSA	EtPFOSA PFHxSA	
Analyse non maîtrisée	1	PFTrDS		
Pas d'information (0 à 4 participants seulement)	5	6:2 diPAP PFMBA	6:2 8:2diPAP PFMPA	NFDHpA

Table 5 : Résumé des performances du projet de norme pour l'analyse des PFAS dans les matrices solides, sur la base de l'essai de validation réalisé avec 6 échantillons (3 sédiments naturels, 1 sol dopé, 1 boue dopée et un déchet dopé), lorsque ces matrices contiennent les composés.

Pour les échantillons ayant fait l'objet d'un dopage avec les 50 PFAS (sol, boue, déchet), un calcul du rendement (ou taux de recouvrement) est réalisé pour chaque PFAS, en comparant la concentration mesurée par les participants à la concentration théorique ajoutée dans l'échantillon. Une valeur entre 60 et 140% peut être considérée comme acceptable.

Pour les composés présentant un nombre de participants suffisant (au moins 8 participants), on constate (table 6) que tous les rendements sont conformes pour la boue (sur 39 composés), 3 rendements sont non conformes pour le sol (sur 36 composés) dont 2 pour des composés présentant une variabilité au-delà de 50% dans cette matrice, et 5 rendements sont non conformes pour le déchet (sur 34 composés) dont 2 pour des composés présentant une variabilité au-delà de 50% dans cette matrice.

La matrice déchet est la seule à présenter des rendements très élevés. Il n'a pas été possible d'approfondir cette potentielle tendance à la surestimation dans le déchet, avec les données disponibles. On peut souligner que le charbon actif saturé, utilisé pour le déchet dans l'essai, ne peut pas être considéré comme représentatif de l'ensemble de la famille « déchet » ; ce terme

regroupe une variété importante de matrices allant des déchets liquides (aqueux, huileux, solvants...) aux déchets solides (organiques, plastiques, minéraux...). Il est possible que la méthode ne soit pas aussi performante pour des déchets plus complexes. Ce point devra être remonté lors des réunions de travail pour étudier le besoin d'ajouter une mise en garde dans la future norme pour la matrice déchet.

	Déchet	Sol	Boue
Nombre de PFAS avec une performance correcte (CVR ≤ 40%)	32	32	37
	3	1	0
Nombre de rendements en dehors du critère (60-140%)	DONA (>200%) PFOSA (43%) HPFHpA (>200%)	PFODA (32%)	
Nombre de PFAS avec une performance non satisfaisante (CVR > 40%)	2	4	2
	2	2	0
Nombre de rendements en dehors du critère (60-140%)	6:2 TFS (> 200%) PFBSA (21%)	8:2 diPAP (32%) 4H-PFUnDA (40%)	

Table 6 : Nombre de composés avec un rendement en dehors du critère 60-140%, pour les résultats obtenus avec plus de 8 participants, en distinguant les cas où le coefficient de variabilité (CVR) respecte ou pas le critère de 40%, pour les 3 échantillons dopés (sol, boue et déchet).

3. Conclusion

Les travaux préparatoires pour l'analyse des PFAS dans les matrices solides menés au sein du CEN TC 444/WG2 de 2021 à mars 2024 ont permis de produire un projet de norme pour l'analyse de 50 PFAS par LC/MSMS avec un essai de validation pour les matrices sédiment, sol, boue et déchet.

Les performances de la méthode, dans les cas où les échantillons contiennent des PFAS, sont détaillées ci-dessous :

Performance acceptable (participants ≥ 8 et CVR < 40%)	31 PFAS : 4:2 FTS - 8:2 FTS - 8:2 FTUCA - 9CI-PF3ONS – DONA – EtPFOSAA - HFPO-DA – HPFHpA - MePFBSAA - MePFOSA - MePFOSAA - P37DMOA - PFBA – PFBS - PFDA – PFDoDA - PFDS – PFHpA - PFHpS – PFHxA - PFHxDA – PFHxS – PFNA - PFNS – PFOA – PFODA – PFOS – PFOSA – PFPeS – PFTeDA - PFUnDA
Performance acceptable mais pas dans toutes les matrices (1 matrice au moins présente une variabilité non acceptable > 50%)	9 PFAS : 10:2 FTS - 4H-PFUnDA - 6:2 FTS - 8:2 diPAP - PFBSA - PFDoDS - PFPeA - PFTTrDA - PFUnDS
Résultats encourageants (besoin de plus de résultats pour pouvoir se prononcer)	4 PFAS : 4-PFECHS – EtPFOSA - MePFBSA - PFHxSA
Analyse non maîtrisée	1 PFAS : PFTTrDS
Pas d'information (0 à 4 participants seulement)	5 PFAS : 6:2 diPAP - 6:2 8:2 diPAP - NFDHpA, PFMBA - PFMPA

Ce projet de norme est enregistré en tant que nouveau sujet au programme de travail du CEN TC 444 (en date du 21 septembre 2024). Le CEN TC 444/WG2 a entrepris une collaboration au niveau international, en sollicitant les experts de l'ISO TC 190/WG6. Le projet sera soumis au vote des différents états membres avec appel à commentaires, pour un cycle de 3 ans maximum. Compte tenu de la complétude du projet, une publication pour fin 2025 peut être envisagée.

Des commentaires français pourront donc être émis via la commission ENV de l'AFNOR, par l'ensemble des adhérents. Il sera ainsi possible de proposer d'inclure une mention sur la nature du déchet utilisé dans l'essai de validation, afin de mettre en garde les laboratoires sur l'application de la méthode à des déchets particulièrement complexes. Cela sera d'autant plus facile si des données peuvent être fournies en appui, par exemple par les laboratoires traitant ce type de matrice.

Les laboratoires d'analyse membres de la commission de normalisation ENV de l'AFNOR, qu'ils aient ou non participé à l'élaboration du document, ont disposé de tous les éléments depuis l'origine du projet, et ont désormais accès au projet de norme complet. Ils ont donc pu se préparer à la mise en place de cette méthode. L'accréditation de leur méthode est également possible, dans un premier temps en méthode interne tant que le projet n'est pas publié, puis ensuite en faisant référence à la norme. Dans le cas où ils ont contribué à l'essai de validation, ils peuvent de plus revendiquer leur participation comme équivalente à un essai interlaboratoires, auprès du Cofrac.



**RÉPUBLIQUE
FRANÇAISE**

*Liberté
Égalité
Fraternité*

Centre scientifique et technique

3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009
45060 – Orléans Cedex 2 – France
Tél. : 02 38 64 34 34



Géosciences pour une Terre durable

brgm

www.brgm.fr