

Analyse par TD-GC/MS/MS des PFAS volatils et semi-volatils à l'aide de tubes de désorption thermique Agilent UltiMetal

Extension de la méthodologie de la norme ASTM D8591-24

Auteurs

Samuel P. Haddad,
Alan M. Medina-Gonzalez,
Allen K. Vickers et Eric L. Park
Agilent Technologies, Inc.

Résumé

Les substances perfluoroalkylées et polyfluoroalkylées neutres volatiles et semi-volatiles, qui forment une importante classe de contaminants atmosphériques désormais largement reconnue, représentent une voie d'exposition humaine majeure, en particulier dans les environnements intérieurs. La mesure précise de ces composés nécessite des approches d'échantillonnage et d'analyse qui prennent en compte la volatilité des composés, leur persistance et leur susceptibilité à la contamination de fond en laboratoire. Dans cette étude, la norme ASTM D8591-24 a été évaluée en utilisant des tubes de désorption thermique des PFAS Agilent UltiMetal, analysés sur un désorbeur thermique Markes TD100-xr, un système de chromatographie en phase gazeuse Agilent 8890 et un spectromètre de masse à triple quadripôle Agilent série 7000E. En plus des quatre alcools fluorotélomères spécifiés dans l'ASTM D8591-24, la méthode a été étendue aux acrylates fluorés, aux sulfonamides perfluoroalkylés et aux sulfonamide éthanols. La séparation chromatographique a été réalisée à l'aide d'une colonne Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert (UI) et des transitions de surveillance de réactions multiples (MRM) spécifiques aux composés ont permis d'effectuer une quantification sélective des analytes partiellement coéluant. La répétabilité interjournalière et intrajournalière des alcools fluorotélomères à 5 ng sur tube a révélé des écarts-types relatifs inférieurs à 6 % sur le tube de désorption thermique des PFAS Agilent UltiMetal. Les courbes d'étalonnage à cinq points étaient conformes aux critères de performance ASTM pour tous les analytes cibles. La plage de précision des analytes cibles à 250 pg sur tube allait de 3 % à 11 %. Les limites de détection de l'instrument pour les analytes cibles allaient de 13 à 39 pg, prouvant ainsi que la méthode est adaptée à l'analyse d'éléments à l'état de traces. Ces résultats démontrent que le tube de désorption thermique des PFAS Agilent UltiMetal, associé à la TD-GC/MS/MS, constitue une méthode robuste et évolutive de quantification des PFAS volatils et semi-volatils présents dans l'air.

Introduction

Certains matériaux et produits de consommation courante utilisés dans les environnements intérieurs peuvent émettre un large éventail de composés volatils et semi-volatils, tels que les composés perfluoroalkylés et polyfluoroalkylés (PFAS). Un sous-ensemble des PFAS, les PFAS neutres, sont caractérisés par leur pression de vapeur relativement élevée et leur aptitude à être essentiellement présents en phase gazeuse.¹⁻³ Ce groupe comprend les alcools fluorotélomères (FTOH), les sulfonamides perfluoroalkylés (FOSA), les sulfonamide éthanolés (FOSE) et les acrylates fluorés (ACR).^{1,3,4} Ces composés PFAS neutres ne subissent généralement pas de dissociation dans les milieux naturels aquatiques, d'où leur plus grande volatilité et leur plus longue durée de vie dans l'atmosphère, atteignant parfois ~80 jours.¹

Le monde scientifique et les autorités de réglementation manifestent un intérêt grandissant pour les PFAS volatils, à la lumière de preuves de plus en plus nombreuses que l'air intérieur est une voie d'exposition humaine majeure et jusqu'alors sous-estimée.^{1,3,4,6} La population passant plus de 90 % de son temps en intérieur, l'inhalation est désormais reconnue comme une importante voie d'exposition aux précurseurs des PFAS.^{4,7} Des études révèlent que les environnements intérieurs, où le renouvellement de l'air est en général limité, favorisent l'accumulation de PFAS volatils à des taux comparables, voire supérieurs, aux concentrations relevées en extérieur.^{1,8} Des études comparatives sur l'air intérieur révèlent que les FTOH sont les PFAS les plus présents dans les logements, les écoles et les commerces, reflétant leur utilisation généralisée dans les produits de consommation courante.^{1,3,4}

Les sources intérieures de PFAS volatils sont nombreuses, diffuses et intégrées aux matériaux du quotidien. À titre d'exemple, les FTOH, les FOSA et les FOSE entrent dans la composition de certains textiles, tapis, rembourrages, papiers et emballages, de certains cosmétiques, revêtements d'ustensiles de cuisson, traitements de surface et de certaines peintures.^{1,9-11} Ces articles libèrent des PFAS lentement, au fil du temps, par volatilisation, abrasion et certaines réactions chimiques en intérieur. Certaines études de l'air intérieur montrent que les PFAS neutres représentent typiquement 60 % à 78 % des PFAS totaux en milieu intérieur, les composés 6:2, 8:2 et 10:2 FTOH étant les plus abondants.^{1,3,4,12}

La science des mesures a progressé, en même temps que la préoccupation liée à l'exposition aux PFAS volatils. L'ASTM D8560-24 a établi un cadre exhaustif pour l'échantillonnage et l'analyse des PFAS dans l'air intérieur. La norme D8560-24 met en évidence la grande variabilité des pressions de vapeur des PFAS et la nécessité de choisir un milieu d'échantillonnage, tel que la mousse polyuréthane, le charbon actif ou les films polyéthylène, adapté aux propriétés physicochimiques des composés cibles. Cela montre qu'aucune méthode d'échantillonnage ne couvre à elle seule toutes les classes de PFAS et qu'il est donc essentiel d'adopter des méthodes de préparation des échantillons propres à la phase gazeuse pour caractériser les PFAS volatils.³ En complément à cela, l'ASTM D8591-24 propose une méthode validée de GC/MS/MS par désorption thermique permettant de quantifier les FTOH présents dans l'air de la chambre de test, offrant ainsi une sensibilité élevée, des transitions sélectives en masse et des procédures d'étalonnage bien définies.⁵ Ces normes reflètent des capacités analytiques améliorées et la nécessité de protocoles cohérents et spécifiques aux PFAS pour la surveillance de l'air.

Une précédente étude a établi et validé la procédure décrite dans l'ASTM D8591-24 qui utilise un désorbeur thermique Markes TD100-xr en combinaison avec un système de chromatographie en phase gazeuse Agilent 8890 et un MS à triple quadripôle Agilent série 7000E.¹³ En s'appuyant sur ces éléments, la présente note d'application évalue les performances des nouveaux tubes de désorption thermique (TD) Agilent UltiMetal et élargit le champ d'application des analytes cibles dans le cadre de la norme D8591-24. En plus des quatre composés FTOH initialement spécifiés dans D8591-24, la méthode a été étendue aux acrylates fluorés et aux composés FOSA et FOSE. Ces analytes ont été sélectionnés sur la base des concentrations rapportées dans la norme ASTM D8560-24, ainsi que des résultats issus de la littérature récente.^{1,3,4,14} Ce travail démontre par ailleurs des capacités de détection à faible niveau pour la liste élargie d'analytes, soulignant l'applicabilité de la TD-GC/MS/MS tant pour l'analyse à l'état de traces que pour les applications de surveillance de routine.

Méthode expérimentale

Produits chimiques et réactifs

Les analytes cibles sont énumérés dans le Tableau 1. Les composés 4:2 FTOH, 6:2 FTOH, 8:2 FTOH et 10:2 FTOH ont été obtenus auprès d'AccuStandard (New Haven, Connecticut) sous forme de mélange unique à une concentration de 500 µg/mL. MFOET est l'étalon de contrôle de rendement (RCS) spécifié dans l'ASTM D8591-24 et est une version marquée de 8:2 FTOH [M+4]. MFDET est l'étalon interne (ISTD) spécifié dans l'ASTM D8591-24 et est une version marquée de 10:2 FTOH [M+4]. MFOET, MFDET, 8:2 ACR, 10:2 ACR, MeFOSA, EtFOSA, MeFOSE et EtFOSE ont été obtenus auprès de Wellington Laboratories Inc. (Guelph, Ontario) sous forme d'étalons individuels, à une concentration de 50 µg/mL. Le méthanol a été obtenu auprès d'Agilent Technologies (référence 5191-5111). Pour créer les courbes d'étalonnage, deux solutions ont été créées. L'ISTD, MFDET, a été ajouté à une solution mère de 5 µg/mL puis dilué jusqu'à un volume de 1 µg/mL ou 1 000 pg/µL. Tous les analytes cibles et le RCS, MFOET, ont été ajoutés à une solution mère de 5 µg/mL, puis dilués pour obtenir des solutions individuelles à 2 500, 1 500, 1 000, 500, 250, 100, 50, 25 et 10 pg/µL.

Tableau 1. Nom du composé, abréviation et numéro CAS pour tous les analytes cibles.

Composé	Abréviation	Numéro CAS
1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-hexanol	4:2 FTOH	2043-47-2
1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-octanol	6:2 FTOH	647-42-7
1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-décaneol	8:2 FTOH	678-39-7
1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-dodécaneol	10:2 FTOH	865-86-1
2-Perfluorooctyl (1,1-2H2,1,2-13C2)éthanol	MFOET	872398-73-7
2-Perfluorodécyl (1,1-2H2,1,2-13C2)éthanol	MFDET	872398-74-8
1H,1H,2H,2H-Perfluorodécyl acrylate	8:2 ACR	27905-45-9
1H,1H,2H,2H-Perfluorododécyl acrylate	10:2 ACR	17741-60-5
N-Méthylperfluoro-1-octanesulfonamide	MeFOSA	31506-32-8
N-Éthylperfluoro-1-octanesulfonamide	EtFOSA	4151-50-2
2-(N-Méthylperfluoro-1-octanesulfonamido) éthanol	MeFOSE	24448-09-7
2-(N-Éthylperfluoro-1-octanesulfonamido) éthanol	EtFOSE	1691-99-2

Instruments

L'analyse a été effectuée sur un désorbeur thermique Markes TD100-xr avec un système de GC Agilent 8890 et un système de GC/TQ Agilent 7000E. Les paramètres de méthode des instruments sont détaillés dans le Tableau 2. Le tube en silice fondue désactivée Ultimate Plus Agilent (0,25 mm ; référence CP802510) a été utilisé dans le désorbeur Markes TD100-xr comme ligne de transfert en complément du circuit analytique inerte d'Agilent. La purge du septa d'entrée a été désactivée pour cette méthode.

Il est recommandé en outre d'utiliser la lentille d'extraction 6 mm (référence G3870-20448) pour l'analyse par TD. La séparation a été effectuée sur une colonne Agilent J&W DB-WAX UI (30 m × 0,25 mm, 0,25 µm, référence 122-7032UI).

Tableau 2. Conditions de TD, GC et MS pour l'analyse des PFAS.

Markes TD100-xr	
Circuit analytique	200 °C
Tube de sorbant	Tubes de TD des PFAS Agilent UltiMetal (réf. 5190-1137)
Purge à sec	1,0 min à 50 mL/min
Désorption de tube	300 °C pendant 10 min à 50 mL/min
Piège de concentration	Piège de concentration des PFAS UNITY-xr (réf. MKI-U-T24PFAS-2S)
Purge du piège	1,0 min à 50 mL/min
Valeur basse du piège	25 °C
Désorption du piège	300 °C pendant 4 min
Vitesse de chauffage	MAX
Débit avec division en sortie (Outlet split)	6 mL/min (6:1)
GC Agilent 8890	
Gaz vecteur	Hélium
Tête de colonne	Split/splitless pour TD
Mode	Injection directe
Température de l'injecteur	280 °C
Débit de purge de septum	Aucune
Four	Valeur initiale : 35 °C (2 min d'attente) Montée en temp. 1 : 15 °C/min jusqu'à 215 °C Montée en temp. 2 : 60 °C/min jusqu'à 250 °C (0,167 min d'attente)
Colonne	Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert, 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm
Mode de contrôle	Débit constant, 1,2 mL/min
GC/MS Agilent 7000E	
Source	Source d'ions avec extracteur Agilent InertPlus
Diamètre de lentille	6 mm
Température de la ligne de transfert	260 °C
Température de la source	280 °C
Température du quadripôle	150 °C
Mode	MRM dynamique
Délai du solvant	5 min
Gain	1
Gaz de collision	Azote, 1,5 mL/min
Gaz d'extinction	Hélium, 2,5 mL/min
Soustraction automatique de la ligne de base	Oui
Seuillage SIM/MRM avancé	Oui
Réglage	atunes.eiex.jtune

Des transitions de surveillance de réactions multiples (MRM) ont été obtenues à l'aide du logiciel d'optimisation Agilent MassHunter dans MassHunter 10.2. Les ions de quantification et les ions de qualification MRM sont indiqués dans le Tableau 3. Au moins deux ions de qualification ont été utilisés pour chaque analyte cible. L'ion de quantification choisi pour chaque analyte cible était le plus abondant, excepté les cas où d'autres transitions ont été notées dans le Tableau 1 de l'ASTM D8591-24.⁵

Sources et atténuation de la contamination par les PFAS

Les PFAS créent des interférences intenses et souvent difficiles à contrôler dans les environnements de laboratoire, car ils sont omniprésents dans les matériaux de laboratoire, les consommables et même les instruments couramment utilisés.^{5,13} Les analytes cibles peuvent être introduits à partir de diverses sources, parmi lesquelles les composants des instruments, les adsorbants, les tubes, la verrerie, les solvants, les embouts de pipettes, les blouses de laboratoire et les équipements de protection individuelle, en conséquence de quoi isoler les vrais signaux d'échantillonnage, notamment dans les méthodes conformément à l'ASTM D8591-24, constitue un défi analytique majeur. Les études et les documents guides insistent sur le fait que les outils et appareils de test ne doivent être à l'origine d'aucune quantité mesurable d'analytes cibles, et une analyse à blanc rigoureuse est donc effectuée. Pour cela, on rince les matériaux au méthanol et on analyse les solutions de rinçage dans les mêmes conditions de désorption thermique que les échantillons ou en incorporant des blancs à chaque analyse.^{5,15-17} Un bruit de fond de PFAS à l'état de traces peut avoir pour effet un biais de la quantification ou des faux positifs. Les laboratoires adoptent souvent des procédures opérationnelles normali-

sées (SOP) strictes et utilisent des consommables dédiés ou placés en quarantaine, avec des protocoles de nettoyage spécifiques pour réduire les risques de contamination. Malgré ces contrôles, les interférences liées aux PFAS demeurent une source majeure d'incertitude analytique, en raison de leur persistance, de leur volatilité et de leur propension au relargage à partir de matériaux polymères et fluorés pendant les flux de travail analytiques de routine.

Dans la présente note d'application, du méthanol a été utilisé pour le nettoyage, la dilution des échantillons, le rinçage des seringues et le lavage des flacons, afin de réduire le bruit de fond. L'analyse des échantillons de lavage au méthanol a confirmé que les seringues et les flacons n'ont été à l'origine d'aucune contamination mesurable. Pour minimiser encore les interférences éventuelles, des flacons en polypropylène Agilent de 2 mL (référence 5191-8121), des inserts en polypropylène de 250 µL (référence 5190-4073) et des capsules à visser en polypropylène (référence 5191-8151), tous optimisés pour les analyses des PFAS, ont été utilisés pour conserver les échantillons d'étalonnage. Les précédentes études ont démontré que les systèmes Markes, comme les systèmes Agilent, sont adaptés pour mesurer le FTOH et ne révèlent pas de niveaux de bruit de fond détectables d'analytes cibles de FTOH.¹³ Conformément à ces conclusions, des blancs instrumentaux, préparés en analysant un tube vide sans adsorbant, ont été réalisés avant chaque analyse d'échantillon dans la présente étude. Ces blancs ont confirmé qu'aucun des instruments, ni Markes ni Agilent, n'a révélé de quantités mesurables d'analytes cibles. En outre, le revêtement UltiMetal sur les tubes de désorption thermique passive les sites actifs, qui peuvent interagir avec ou retenir les analytes cibles, réduisant ainsi les sources d'incertitude éventuelles.

Tableau 3. Transitions MRM d'analytes cibles.

Analyte cible	Temps de rétention (min)	Transition de quantification	Énergie de collision	Transition de qualification 1	Énergie de collision	Transition de qualification 2	Énergie de collision	Transition de qualification 3	Énergie de collision	Transition de qualification 4	Énergie de collision
4:2 FTOH	6,581	95,0 → 69,0	15	196,0 → 127,0	5	244,0 → 127,0	10	131,0 → 69,0	25	127,0 → 77,0	15
6:2 FTOH	7,208	95,0 → 69,0	15	127,0 → 77,0	15	131,0 → 69,0	25	344,0 → 127,0	10		
8:2 ACR	7,542	99,0 → 57,0	10	119,0 → 69,0	10	131,0 → 69,0	25	518,0 → 99,0	15	169,0 → 69,0	10
MFOET (RCS)	7,909	129,0 → 79,0	15	96,0 → 69,0	15	181,0 → 131,0	10	415,0 → 96,0	15	448,0 → 129,0	5
8:2 FTOH	7,925	95,0 → 69,0	15	131,0 → 69,0	25	127,0 → 77,0	15	181,0 → 131,0	10	444,0 → 127,0	10
10:2 ACR	8,43	99,0 → 57,0	10	131,0 → 69,0	25	119,0 → 69,0	10	169,0 → 119,0	10	181,0 → 131,0	10
MFDET (ISTD)	8,699	129,0 → 79,0	15	181,0 → 131,0	10	96,0 → 69,0	15	515,0 → 96,0	20	548,0 → 129,0	5
10:2 FTOH	8,713	127,0 → 77,0	15	95,0 → 69,0	15	131,0 → 69,0	25	544,0 → 127,0	10		
EtFOSA	11,763	108,0 → 80,0	5	131,0 → 69,0	25	448,0 → 69,0	35				
MeFOSA	12,151	94,0 → 30,0	15	131,0 → 69,0	25	181,0 → 69,0	10	448,0 → 69,0	25		
MeFOSE	13,202	526,0 → 69,0	45	169,0 → 69,0	10	131,0 → 69,0	25	462,0 → 93,0	25		
EtFOSE	13,259	540,0 → 69,0	45	169,0 → 69,0	10	131,0 → 69,0	25	448,0 → 69,0	45	149,0 → 93,0	15

Préparation des échantillons d'étalonnage et des échantillons de test

Tous les points d'étalonnage et les échantillons ont été préparés en chargeant les solutions de test et la solution ISTD sur le tube de TD des PFAS Agilent UltiMetal (référence 5190-1137) à l'aide d'une plateforme de chargement de solution Markes CSLR (référence MKICCSLR). Les tubes de TD ont été préconditionnés sur une unité de conditionnement multitube et de purge à sec Markes TC-20 (référence G8133A) munie d'un piège universel de grande capacité (RMSN-2), conformément aux recommandations de conditionnement du tube. Toutes les plateformes de chargement de solution CSLR ont également été munies d'un piège universel en ligne (RMSN-2) en amont de la plateforme de chargement, afin de garantir l'utilisation d'azote de haute pureté. Les tubes d'échantillonnage ont été analysés avant chaque chargement de solution sur le système de TD-GC/MS/MS pour s'assurer de leur propreté. Une fois chaque point ou échantillon d'étalonnage utilisé, les tubes ont été à nouveau conditionnés sur le TC-20 pour s'assurer de leur propreté.

Lors du chargement d'un point ou d'un échantillon d'étalonnage, le tube a été placé dans la CSLR sous un débit d'azote de 100 mL/min. Une seringue manuelle étanche aux gaz a ensuite été utilisée pour charger 1 µL de solution de test, puis 1 µL de solution d'ISTD. Des seringues différentes ont été utilisées pour la solution de test et pour la solution d'ISTD. Les seringues ont été nettoyées dans du méthanol préalablement analysé, qui n'a montré aucune détection des analytes cibles entre chaque utilisation. Une fois les injections terminées, le tube a été laissé en purge sur la CSLR pendant 3 minutes afin d'éliminer la majeure partie de l'éthanol. Un délai de solvant a été appliqué sur le spectromètre de masse afin de tenir compte des faibles quantités de méthanol résiduel dans le tube. Après les 3 minutes de purge, les tubes ont été refermés à l'aide de bouchons DiffLok press-fit (référence MKI-MTD-1169) et placés dans le plateau d'échantillons pour utilisation immédiate. Après le chargement d'un ensemble d'échantillons, le septa de chaque CSLR a été remplacé et les pièces maintenant le septa en place ont été nettoyées dans du méthanol n'ayant pas permis de détecter d'analytes cibles.

N.B. : Markes International recommande un temps de purge de 60 minutes pour l'analyse des PFAS. Dans l'étude actuelle, aucun problème n'a été observé en lien avec l'utilisation d'un temps de purge de 3 minutes et tous les résultats ont été obtenus dans le temps de purge de 3 minutes. Cependant, il est recommandé à tous les analystes d'évaluer le temps de purge en fonction des besoins de la méthodologie. En particulier, si la méthode actuelle était étendue aux acides carboxyliques perfluorés, qui éluent partiellement avec le méthanol, alors le temps de purge complet de 60 minutes devrait être utilisé.^{18,19} Par ailleurs, une accumulation excessive de méthanol sur le piège à froid du TD100-xr peut endommager ce dernier.

Résultats et discussion

Chromatography

Plusieurs phases de colonne ont été évaluées afin d'identifier une configuration à même de permettre une séparation adéquate des analytes cibles. L'ASTM D8591-24 spécifie l'utilisation d'une colonne dotée d'une phase de polyéthylène glycol (PEG) modifiée par de l'acide nitrotéréphthalique, ou d'une phase équivalente.⁵ L'instrument Agilent équivalent à cette phase de colonne spécifiée est l'Agilent J&W DBFFAP (référence 122-3232). Les performances ont été comparées avec celles de la colonne Ultra Inert Agilent J&W DBWAX UI (référence 122-7032UI). La colonne DB-WAX UI utilise une technologie innovante qui confère une meilleure inertie à cette colonne PEG sur une plus large plage de fonctionnalités d'analytes et stabilise la phase lors de l'analyse à haute température, prolongeant ainsi la durée de vie de la colonne. La séparation chromatographique globale était similaire, mais la colonne DBWAX UI a permis d'améliorer la forme des pics et de réduire la traînée.

Une séparation à la ligne de base de tous les analytes cibles a été observée sur la DB-WAX UI, à l'exception de MFOET et MFDET, qui ont coélué respectivement avec 8:2 FTOH et 10:2 FTOH, et entre MeFOSE et EtFOSE (Figure 1). Cependant, l'utilisation de transitions MRM uniques a permis l'identification spécifique d'analytes cibles coéluants (Figure 2). Cette analyse a révélé que la température de la source MS avait un effet direct sur la traînée. La méthode a été initialement mise en œuvre avec une température de la source de 250 °C, ce qui a produit une forte traînée des pics sur les analytes cibles FOSE et FOSA. Une fois la température de la source augmentée à 280 °C, la forme des pics s'est nettement améliorée.

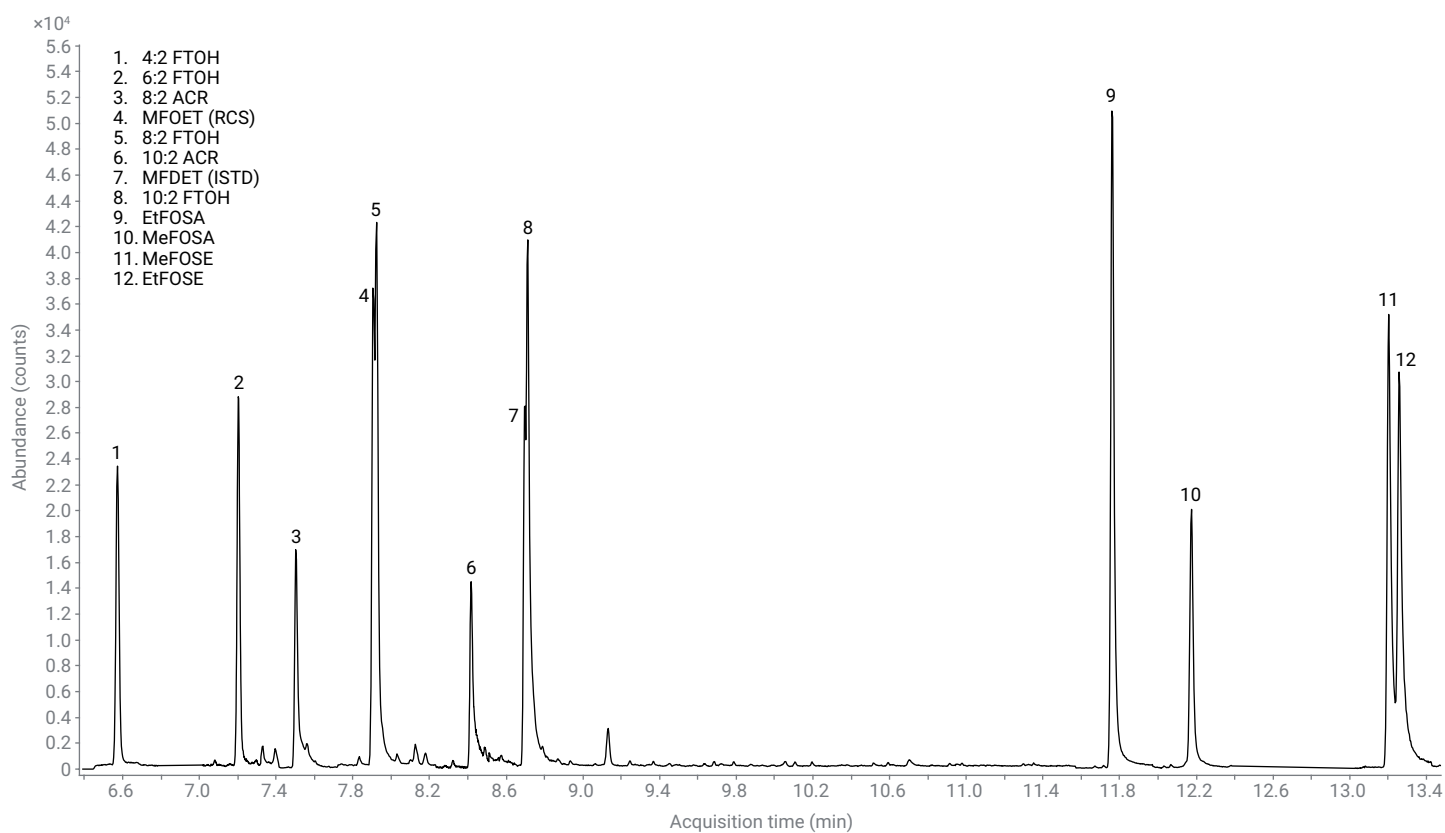


Figure 1. Chromatogramme TIC à 1 000 pg sur tube d'analytes cibles.

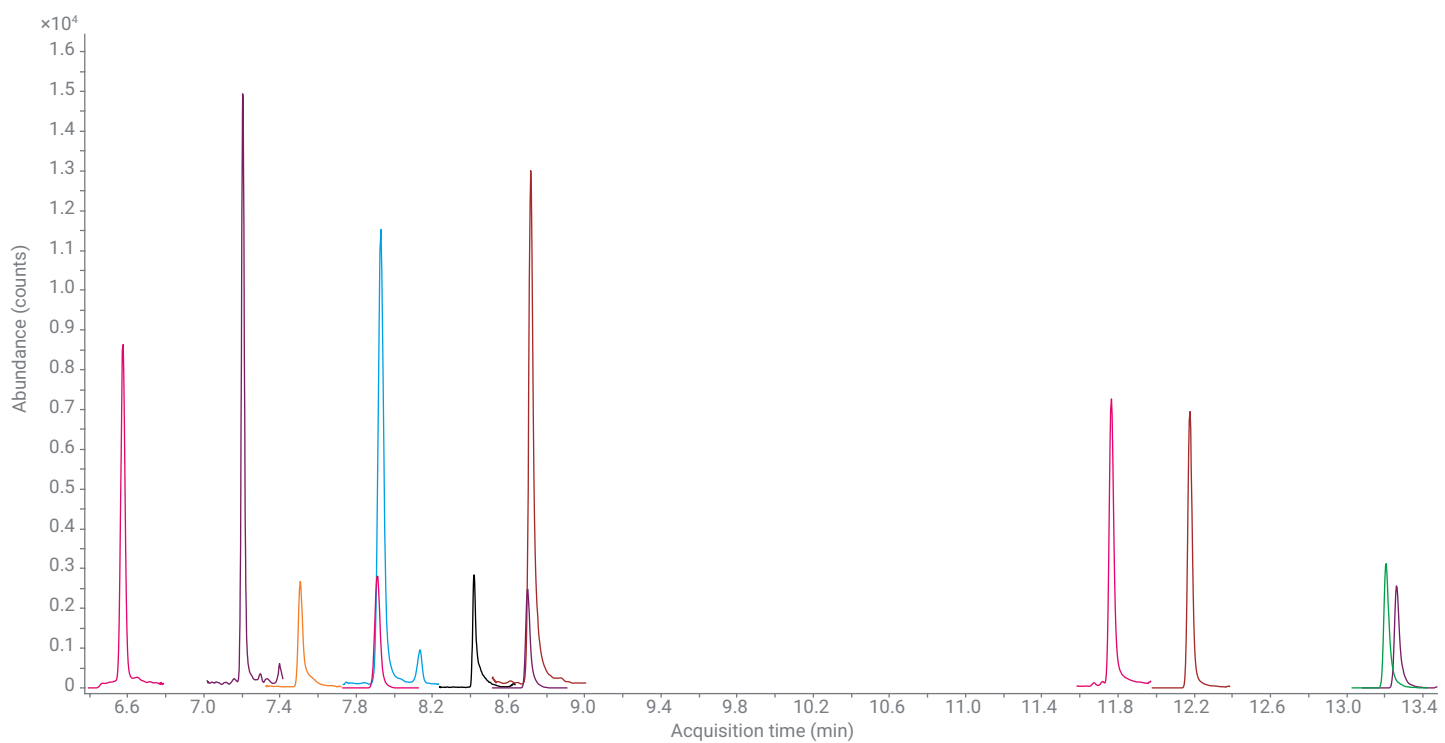


Figure 2. Transitions MRM de quantification à 1 000 pg sur tube d'analytes cibles.

Répétabilité interjournalière et intrajournalière

Une évaluation préliminaire de la répétabilité interjournalière et intrajournalière, axée sur les FTOH énumérés dans l'ASTM D8591-24, a été effectuée à l'aide des tubes de TD des PFAS UltiMetal. Sept tubes ont chacun été dopés avec 1 µL d'une solution étalon à 5 ng/µL sur quatre jours séparés. Les analyses en réplicas ont été évaluées en se basant sur les réponses brutes des aires de pics plutôt que sur la normalisation par étalon interne, afin de caractériser directement la répétabilité des analytes cibles ainsi que de l'étalon interne proprement dit. Aux jours 1 à 3, la solution a été ajoutée aux tubes et ceux-ci ont été immédiatement analysés. Au jour 4, la solution a été ajoutée aux tubes, les tubes ont été refermés à l'aide de bouchons DiffLok press-fit, puis maintenus sur la pailasse pendant 72 heures avant analyse. Une excellente répétabilité interjournalière et intrajournalière a été observée pour tous les FTOH, avec des écarts-types relatifs (%RSD) inférieurs à 6 % (Tableau 4).

Tableau 4. %RSD interjournalier et intrajournalier (n = 7) des analytes cibles énumérés dans D8591 à 5 ng sur tube.

Analyte cible	%RSD intrajournalier				%RSD interjournalier
	Jour 1	Jour 2	Jour 3	Jour 4	
4:2 FTOH	2,25	3,58	4,84	3,09	3,74
6:2 FTOH	3,36	4,11	4,78	1,94	3,95
MFOET (RCS)	4,33	4,13	4,90	2,08	4,28
8:2 FTOH	4,29	4,05	5,14	2,02	4,32
MFDET (ISTD)	3,57	3,96	5,66	2,23	4,58
10:2 FTOH	3,25	3,61	5,71	2,68	4,62

Extension de l'ASTM D8591

De précédents travaux ont démontré les performances pour les alcools fluorotélomères (FTOH) en utilisant la norme ASTM D8591-24.¹³ L'ASTM D8591-24 permet d'étendre la liste des analytes cibles au-delà des quatre FTOH spécifiés dans la méthode, dès lors que tous les critères de performance cités dans la norme sont remplis. L'objectif de cette note d'application était de démontrer que six analytes supplémentaires, à savoir 8:2 ACR, 10:2 ACR, MeFOSA, EtFOSA, MeFOSE et EtFOSE, remplissent également ces critères. Conformément à la norme ASTM D8591-24, il est également possible d'ajuster les plages d'étalonnage selon les concentrations en rapport avec les objectifs de l'étude. Dans cette étude, l'accent a été mis sur l'obtention d'une détection sensible, à faibles niveaux, des PFAS.

Pour évaluer les performances de la méthode, une courbe d'étalonnage à cinq points a été réalisée sur une plage de 0,1 à 2,5 ng sur tube (Figure 3). Le Tableau 5 résume la moyenne du pourcentage d'écart-type relatif du facteur de réponse (AVG RF %RSD), le pourcentage de RSD des échantillons en réplicas à 250 pg sur tube (précision), les limites de détection instrumentales (IDL) calculées à l'aide de l'équation 1 et les concentrations correspondantes des échantillons IDL en réplicas pour tous les analytes cibles des PFAS. Les valeurs d'AVG RF %RSD variaient de 3,3 % à 8,8 %, tandis que les valeurs de précision relatives aux analytes cibles variaient de 3 % à 11 %. La plage des IDL calculées allait de 13 à 39 pg par tube. Dans l'ensemble, la méthode a satisfait aux critères de performance spécifiés dans l'ASTM D8591-24, qui impose des valeurs d'AVG RF %RSD et de %RSD de précision inférieures à 25 %.⁵

Équation 1. Formule de calcul des IDL.

IDL = s × t(n – 1, 1 – α = 99) = s × 2,998

Où :

t(n – 1, 1 – α) = valeur de t pour le niveau de confiance de 99 % avec n – 1 degrés de liberté

n = nombre d'essais (huit)

s = écart-type des huit essais

Tableau 5. AVG RF %RSD, %RSD (n = 8) à 250 pg sur tube, IDL (n = 8) et concentration des échantillons IDL en réplicas pour les analytes cibles de PFAS.

Analyte cible	Moy. RF %RSD	%RSD (250 pg)	IDL (pg)	Niveau d'IDL (pg)
4:2 FTOH	3,3	8,0	19	100
6:2 FTOH	5,3	5,0	21	100
8:2 ACR	4,9	6,1	16	100
MFOET (RCS)	7,4	3,0	24	100
8:2 FTOH	6,1	4,3	21	100
10:2 ACR	3,7	6,0	14	100
10:2 FTOH	3,3	5,0	22	100
EtFOSA	3,8	6,0	13	100
MeFOSA	4,9	6,8	15	100
MeFOSE	8,8	11,0	39	250
EtFOSE	8,2	9,0	32	250

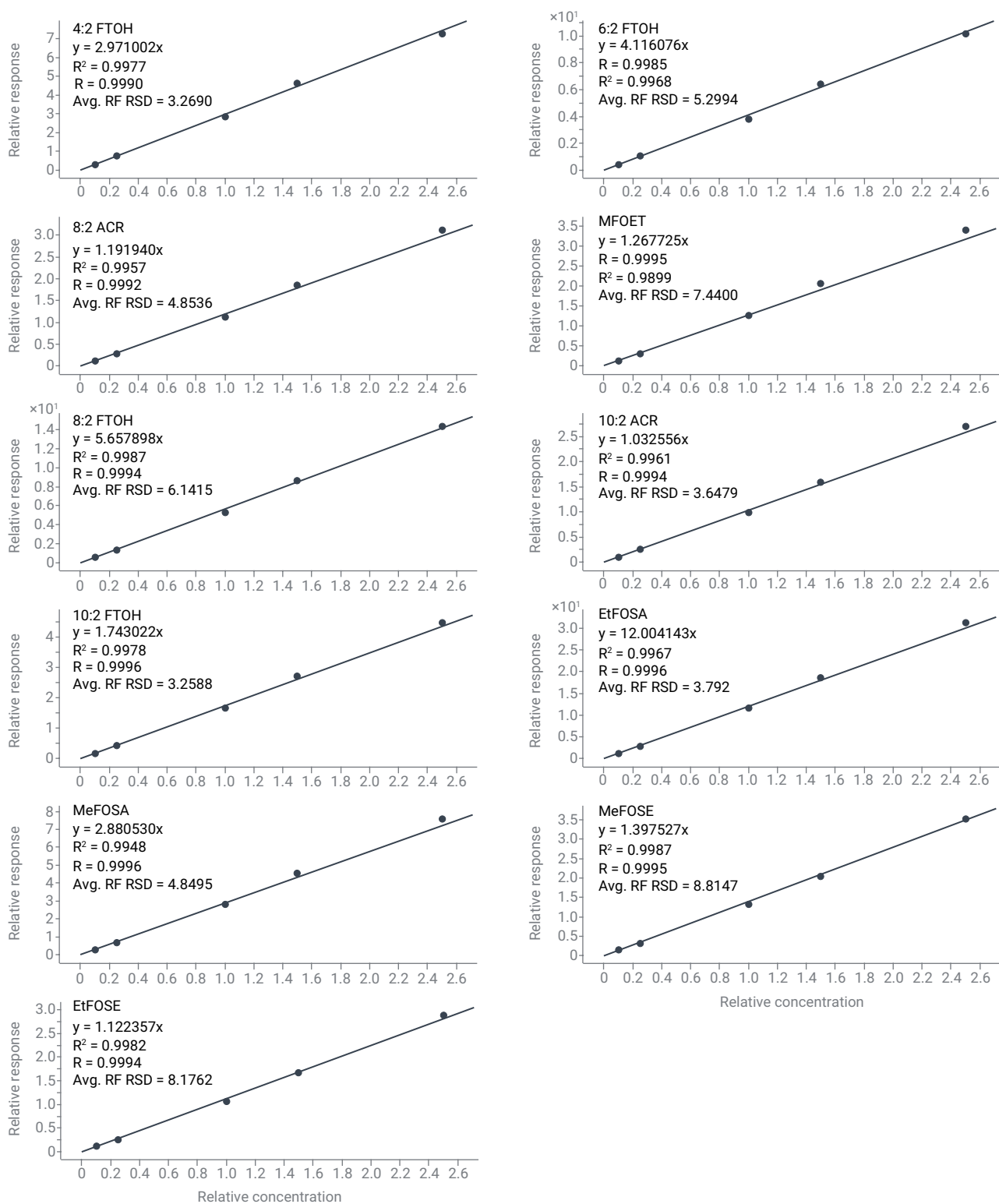


Figure 3. Courbes d'étalonnage allant de 0,1 à 2,5 ng sur tube pour tous les analytes cibles de PFAS.

Analyse à l'état de traces des analytes cibles

Les limites de détection (LOD) prédites pour les FTOH ont été précédemment mesurées entre 14 et 35 pg et les IDL calculées à partir de l'étude en cours démontrent que les analytes cibles sont détectables dès 13 pg.¹³ Il était donc pertinent d'étudier les limites de détection observées. Trois réplicas à des concentrations de 10, 25 et 50 pg sur tube ont été analysés. Les courbes d'étalonnage ont été étendues à des valeurs inférieures (jusqu'à 10 pg), afin d'étudier les RSD avec facteur de réponse moyen de la courbe d'étalonnage. Le Tableau 6 montre des valeurs d'AVG RF %RSD allant de 7 % à 19,8 % et des valeurs de R² toutes > 0,999. Les Figures 4 et 5 montrent respectivement des pics intégrés à 10 pg et 25 pg sur tube.

Tableau 6. AVG RF %RSD et coefficient de détermination (R²) des courbes d'étalonnage allant de 0,01 à 2,5 ng sur tube pour les analytes cibles de PFAS.

Analyte cible	Moy. RF %RSD	R ²
4:2 FTOH	12,5	0,9992
6:2 FTOH	12,7	0,9992
8:2 ACR	19,8	0,9994
MFOET (RCS)	9,8	0,9998
8:2 FTOH	11,8	0,9998
10:2 ACR	19,8	0,9999
10:2 FTOH	9,1	0,9998
EtFOSA	7,1	0,9999
MeFOSA	7,0	0,9999
MeFOSE	15,2	0,9998
EtFOSE	14,6	0,9996

La configuration de l'instrument et la méthode présentées dans cette étude permettent de détecter et d'étalonner des analytes cibles dès 10 pg. Cependant, il faudra effectuer des recherches supplémentaires pour déterminer si des limites aussi basses satisferont aux critères de la norme D8591-24, car établir la preuve complète de la robustesse et de la répétabilité à des niveaux aussi bas sortait du cadre de cette étude. Il serait intéressant de déterminer la répétabilité à des niveaux inférieurs à 100 ng car il a déjà été démontré que le %RSD des analytes cibles augmente à mesure que la concentration diminue.⁵

Inertie du circuit analytique et désactivation des surfaces

L'inertie chimique du circuit analytique joue un rôle essentiel dans l'obtention d'une quantification exacte des PFAS volatils et semi-volatils. Les tubes de désorption thermique des PFAS Agilent UltiMetal utilisés dans cette étude sont basés sur la phase de désactivation UltiMetal Plus d'Agilent, un processus de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) exclusif appliqué aux surfaces en acier inoxydable. Le traitement forme une couche inerte de haute pureté qui passive les sites actifs, notamment les sites d'oxydes métalliques, couramment présents sur les surfaces inox non traitées. Ces sites sont connus pour catalyser la dégradation ou absorber les analytes polaires et réactifs, y compris les alcools, les acides et les sulfonamides, entraînant une traînée des pics, un rendement réduit et un niveau de bruits de fond élevé.

Le traitement UltiMetal Plus atténue ces effets en minimisant les interactions composé-surface, ce qui permet d'améliorer la forme des pics et la linéarité de la réponse, et d'abaisser les limites de détection. Ces avantages sont particulièrement importants pour l'analyse des PFAS à l'état de traces, où la sensibilité analytique et la reproductibilité sont essentielles. Les tubes traités par UltiMetal Plus ont présenté d'excellentes performances sur toute la plage d'analytes cibles, sans bruit de fond mesurable observable dans les blancs. Le revêtement présente en outre une stabilité thermique jusqu'à 400 °C et des propriétés de surface hydrophobes, pour un rendement des analytes plus cohérent et un effet mémoire réduit. Ces caractéristiques confirment que les tubes de TD traités par UltiMetal Plus sont adaptés à la surveillance de routine des PFAS volatils dans l'air.²⁰

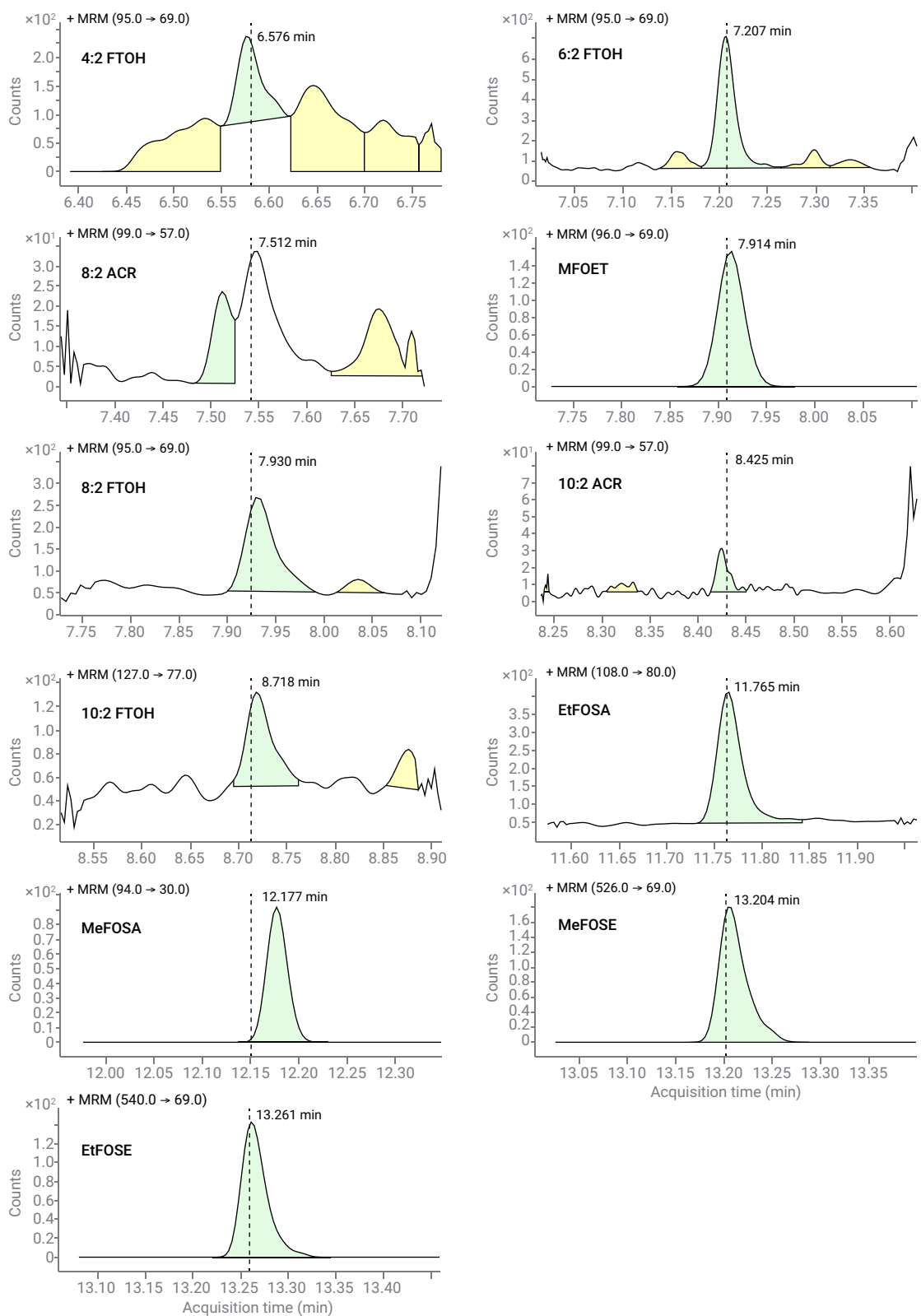


Figure 4. Pics quantifiés à 10 pg sur tube d'analytes cibles de PFAS.

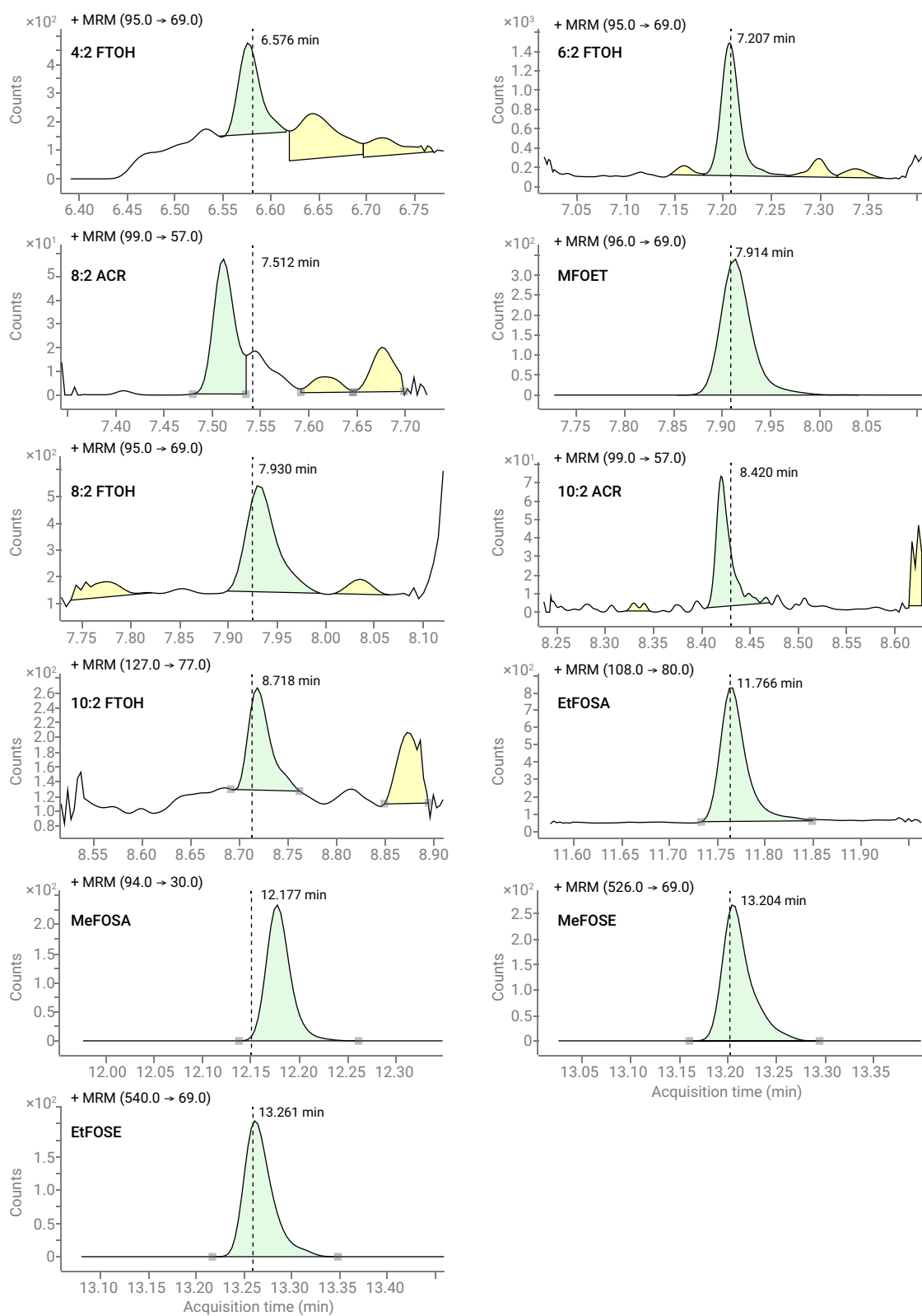


Figure 5. Pics quantifiés à 25 pg sur tube d'analytes cibles de PFAS.

Conclusion

Cette étude a démontré qu'il s'agissait d'une méthode fiable et sensible de recherche des PFAS volatils et semi-volatils présents dans l'air dès 100 pg à l'aide des tubes de désorption thermique des PFAS Agilent UltiMetal et conformément aux critères de performance ASTM D8591-24. En plus des quatre alcools fluorotélomères spécifiés dans l'ASTM D8591-24, la méthode a été étendue avec succès aux acrylates fluorés, aux sulfonamides et aux sulfonamide éthanols. Les courbes d'étalonnage à cinq points qui allaient de 100 pg à 2 500 pg ont satisfait aux exigences de performances ASTM, avec des pourcentages d'écart-type (%RSD) avec facteur de réponse moyen allant de 3,3 % à 8,8 % et un pourcentage de précision à 250 pg sur tube de 3 % à 11 %. De plus, l'utilisation des tubes de TD des PFAS UltiMetal, associée à un rigoureux contrôle des contaminations, a permis d'obtenir une excellente répétabilité interjournalière et intrajournalière, avec un %RSD < 6 % dans tous les cas, répondant ainsi à un défi majeur en matière d'analyse des PFAS dans l'air.

Les limites de détection de l'instrument de 13 à 39 pg sur tube, ainsi que la détection observée à des niveaux de 10, 25 et 50 pg soulignent la validité de cette configuration de TD-GC/MS/MS pour l'analyse des PFAS à l'état de traces. Il appartient toutefois à chaque laboratoire de vérifier indépendamment les performances de ses propres systèmes et applications concernant les éléments à l'état de traces. Dans l'ensemble, ces résultats confirment la robustesse et l'adaptabilité de la méthode TD-GC/MS/MS pour les applications de surveillance de routine et de recherche ciblant les PFAS volatils en intérieur et dans les environnements d'air contrôlé. Cette méthodologie fournit en outre un cadre de base permettant l'extension à un plus large éventail de composés PFAS.

Références

1. Vieira, H. G.; Canela, M. C.; Urban, R. C.; Cabrero, B. S. Current Knowledge about Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in the Atmosphere: Fate, Analytical Methods and Research Priorities. *Chemosphere* **2025**, *389*, 144703. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2025.144703>.
2. Kim, M.; Li, L. Y.; Grace, J. R.; Yue, C. Selecting Reliable Physicochemical Properties of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) Based on Molecular Descriptors. *Environ. Pollut.* **2015**, *196*, 462–472. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.11.008>.
3. ASTM International. ASTM D8560-24 : *Standard Guide for Determination of Airborne PFAS in the Indoor Air Environment*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2024. <https://www.astm.org/d8560-24.html>.
4. Morales-McDevitt, M. E.; Becanova, J.; Blum, A.; Bruton, T. A.; Vojta, S.; Woodward, M.; Lohmann, R. The Air That We Breathe: Neutral and Volatile PFAS in Indoor Air. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2021**, *8*, 844–850. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.1c00481>.
5. ASTM International. ASTM D8591-24 : *Standard Test Method for Determination of Fluorotelomer Alcohols in Test Chamber Air by Thermal Desorption–Gas Chromatography–Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry (TDGCMS/MS)*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2025. <https://www.astm.org/d8591-24.html>.
6. Sunderland, E. M.; Hu, X. C.; Dassuncao, C.; Tokranov, A. K.; Wagner, C. C.; Allen, J. G. A Review of the Pathways of Human Exposure to Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) and Present Understanding of Health Effects. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* **2019**, *29*(2), 131–147. <https://doi.org/10.1038/s41370-018-0094-1>.
7. Shoeib, M.; Harner, T.; Wilford, B. H.; Jones, K. C.; Zhu, J. Perfluorinated Sulfonamides in Indoor and Outdoor Air and Indoor Dust: Occurrence, Partitioning, and Human Exposure. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*(17), 6599–6606. <https://doi.org/10.1021/es048340y>.
8. Zhao, Z.; Tang, J.; Mi, L.; Tian, C.; Zhong, G.; Zhang, G.; Wang, S.; Li, Q.; Ebinghaus, R.; Xie, Z.; Sun, H. Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Lower Atmosphere and Surface Waters of the Chinese Bohai Sea, Yellow Sea, and Yangtze River Estuary. *Sci. Total Environ.* **2017**, *599-600*, 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.147>.

9. Nunes, C. R. de O.; Sánchez, B.; Gatts, C. E. N.; de Almeida, C. M. S.; Canela, M. C. Evaluation of Volatile Organic Compounds Coupled to Seasonality Effects in Indoor Air from a Commercial Office in Madrid (Spain) Applying Chemometric Techniques. *Sci. Total Environ.* **2019**, 650, 868–877. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.095>.
10. Haines, S. R.; Adams, R. I.; Boor, B. E.; Bruton, T. A.; Downey, J.; Ferro, A. R.; Gall, E.; Green, B. J.; Hegarty, B.; Horner, E.; *et al.* Ten Questions Concerning the Implications of Carpet on Indoor Chemistry and Microbiology. *Build. Environ.* **2020**, 170, 106589. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.106589>.
11. European Environment Agency. *PFAS in Textiles in Europe's Circular Economy*. European Environment Agency: Copenhagen, Denmark, 2024. <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/publications/pfas-in-textiles-in-europes-circular-economy>.
12. Lin, H.; Taniyasu, S.; Yamazaki, E.; Wu, R.; Lam, P. K. S.; Eun, H.; Yamashita, N. Fluorine Mass Balance Analysis and Per and Polyfluoroalkyl Substances in the Atmosphere. *J. Hazard. Mater.* **2022**, 435, 129025. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129025>.
13. Markes International. PFAS in Air: Validating ASTM D8591 for the Measurement of Airborne Fluorotelomer Alcohols; Application Note 179; Markes International Ltd.: Llantrisant, U.K., **2026**. <https://markes.com/content-hub/application-notes/application-note-179>.
14. Barber, J. L.; Berger, U.; Chaemfa, C.; Huber, S.; Jahnke, A.; Temme, C.; Jones, K. C. Analysis of Per and Polyfluorinated Alkyl Substances in Air Samples from Northwest Europe. *J. Environ. Monit.* **2007**, 9(6), 530–541. <https://doi.org/10.1039/b701417a>.
15. Lath, S.; Knight, E. R.; Navarro, D. A.; Kookana, R. S.; McLaughlin, M. J. Sorption of PFOA onto Different Laboratory Materials: Filter Membranes and Centrifuge Tubes. *Chemosphere* **2019**, 222, 671–678.
16. U.S. Environmental Protection Agency. Other Test Method 45 (OTM45): Measurement of Selected Per and Polyfluorinated Alkyl Substances from Stationary Sources; Rev. 1; U.S. Environmental Protection Agency, 2025. <https://www.epa.gov/system/files/documents/2025-01/other-test-method-45-rev1-final-1-14-25.pdf>.
17. U.S. Environmental Protection Agency. *Other Test Method 50 (OTM50): Sampling and Analysis of Volatile Fluorinated Compounds from Stationary Sources Using Passivated Stainless Steel Canisters*; Rev. 1; U.S. Environmental Protection Agency, 2025. <https://www.epa.gov/system/files/documents/2025-01/otm-50-release-1-r1.pdf>.
18. Markes International. Measuring PFAS Pollution in Ambient Air Using TD–GC–MS/MS; Application Note 166; Markes International Ltd., **2022**. <https://markes.com/content-hub/application-notes/application-note-166>.
19. Markes International. Analysis of Trace Per and Polyfluorinated Organic Vapours in Air Using CryogenFree Thermal Desorption and Gas Chromatography–Mass Spectrometry; Application Note 158; Markes International Ltd., **2022**. <https://markes.com/content-hub/application-notes/application-note-158>.
20. UltiMetal Plus – Advanced Chemistry for Stainless Steel Surface Deactivation. *Agilent Technologies technical overview*, publication number **5991-3357EN**, **2014**.