



Paris, le 7 mars 2024

**Note à l'attention des laboratoires agréés
des émissions de sources fixes**

Bureau de la qualité de l'air

Nos réf. : 24-0037 5B MV

OBJET : Note concernant les dispositions à prendre en compte pour le mesurage des PFAS dans les rejets atmosphériques des ICPE

PJ : Annexe technique à prendre en compte pour le mesurage des PFAS à l'émission

Contexte

Les substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS)¹ constituent une famille de plusieurs milliers de composés organiques persistants. Fabriqués puis utilisés dans l'industrie depuis plusieurs décennies pour leurs nombreuses propriétés (imperméabilisantes, résistance aux fortes chaleurs, antiadhésives...) leur forte persistance et leur large diffusion dans l'environnement constituent aujourd'hui un enjeu de santé publique.

En effet, de nombreuses mesures mettent en lumière la présence de PFAS dans les eaux superficielles, souterraines et les sols de plusieurs pays européens, ainsi que dans des emballages et produits de consommation alimentaires. Si tous les effets sanitaires de certains PFAS ne sont à ce jour pas entièrement connus, ces composés présenteraient, entre autres, des effets cancérigènes, impacteraient le développement du fœtus et augmenteraient le taux de cholestérol.

Dans ce contexte, le gouvernement a présenté le 17 janvier 2023 son plan d'action ministériel pour réduire les risques liés aux PFAS et améliorer la connaissance de l'exposition des citoyens à ces substances. Ce plan d'action ministériel sera complété par un nouveau plan en 2024 poursuivant les actions engagées en 2023 et ajoutant de nouvelles mesures au titre de l'année 2024.

Afin d'améliorer la connaissance des rejets dans l'air liés aux PFAS, il est essentiel de déterminer leurs modalités de mesurage dans les rejets atmosphériques du secteur industriel.

Modalités de mesurage

A ce jour, il n'existe qu'une seule méthode reconnue internationalement pour réaliser le mesurage des PFAS dans les rejets atmosphériques. Il s'agit d'une méthode américaine, dénommée OTM-45. Cette méthode a été validée pour la détermination de la concentration de 50 PFAS semi-volatils dans des rejets atmosphériques industriels.

¹ Définition PFAS (substances per- ou polyfluoroalkylées) : toute substance qui contient au moins un atome de carbone méthyl complètement fluoré (CF₃-) ou méthylène (-CF₂-), sans aucun atome H/Cl/Br/I lié.

Afin de pouvoir caractériser correctement et de manière homogène les rejets atmosphériques en PFAS semi-volatils des ICPE en France, il est impératif de fixer des exigences techniques minimales pour le prélèvement et l'analyse des PFAS. **Ces exigences techniques devront être respectées** par les laboratoires de prélèvement agréés et les laboratoires d'analyses qui souhaitent effectuer ce type de mesurage. Elles figurent en annexe à la présente note.

Lorsque le mesurage des PFAS intervient en réponse à une prescription figurant dans un arrêté ministériel ou un arrêté préfectoral, **il est demandé, afin de s'assurer de la représentativité des prélèvements et des analyses, que les laboratoires ou organismes respectent les dispositions techniques de la présente annexe et les dispositions suivantes :**

- **les laboratoires ou organismes de prélèvement qui réaliseront des prélèvements à l'émission de PFAS semi-volatils dans des ICPE soient accrédités selon la méthode OTM-45, en plus de disposer d'un agrément pour les polluants prélevés par des méthodes manuelles (agréments 3a, 5a, 6a, 7 ou 9a) ;**
- **les laboratoires d'analyse qui réaliseront les analyses des échantillons prélevés soient accrédités selon une méthode interne adaptée de la méthode OTM-45 et respectant les exigences minimales décrites dans l'annexe à la présente note.**

Le rapport d'essai mentionnera les accréditations respectives du laboratoire de prélèvement selon la méthode OTM-45 et du laboratoire d'analyse selon une méthode interne basée sur l'OTM-45 et respectant les exigences minimales décrites dans l'annexe à la présente note, en précisant le principe des méthodes d'extraction et d'analyse appliquées.

Il est admis que d'autres composés semi-volatils que ceux de la liste des 50 composés de la méthode OTM-45 puissent être mesurés sous réserve que le laboratoire d'analyse soit accrédité pour l'analyse de ces composés.

Dans l'attente qu'un laboratoire d'analyse soit accrédité, il est admis que le laboratoire de prélèvement fasse analyser ses échantillons par un laboratoire d'analyse qui puisse justifier d'une validation d'une méthode d'analyse interne basée sur l'OTM-45 et respectant les exigences minimales décrites dans l'annexe à la présente note, et travaillant conformément aux exigences de la norme NF X 43-551², c'est-à-dire avec une détermination de ses caractéristiques de performances selon la norme NF T 90-210³ (ou selon un référentiel équivalent, et en respectant le critère sur la limite de quantification précisé en annexe) et d'une évaluation de ses incertitudes d'analyse selon la norme NF ISO 11352⁴. Dans ce cas, les résultats ne seront pas rendus sous couvert de l'accréditation. Le rapport d'essais mentionnera l'accréditation du laboratoire de prélèvement selon la méthode OTM-45, et le principe des méthodes d'extraction et d'analyse appliquées.

Il est également à noter qu'au cours de l'année 2024, un groupe de travail de la commission « Emissions de sources fixes » de l'AFNOR va élaborer une norme expérimentale française transcrivant les dispositions de l'OTM-45 et l'adaptant aux pratiques françaises. Une fois cette norme publiée, il sera demandé aux laboratoires de prélèvement et d'analyse de se faire accréditer selon la norme NF EN ISO/IEC 17025 par le Comité français d'accréditation ou par un organisme signataire de l'accord multilatéral pris dans le cadre de la Coordination européenne des organismes d'accréditation au titre de cette norme expérimentale pour réaliser des mesures de PFAS dans les rejets atmosphériques des ICPE.

**Le directeur général de la prévention des
risques**



Cédric BOURILLET

² Qualité de l'air – émissions de sources fixes – exigences spécifiques de mesurage (ressources, processus de mise en œuvre, rapportage)

³ Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire

⁴ Qualité de l'eau - Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité

ANNEXE : Détermination du mesurage des PFAS selon la méthode OTM-45

Le présent document souligne des points d'attention particuliers pour la mise en œuvre des mesurages de composés perfluoroalkylés et polyfluoroalkylés (PFAS) semi-volatils dans les rejets à l'atmosphère selon la méthode OTM-45. En dehors des adaptations par rapport à l'OTM-45 proposées ici, toutes les autres exigences de l'OTM-45 non reprises dans le présent document doivent être suivies, pour l'étape de prélèvement et pour l'étape d'analyse.

La méthode OTM-45 est basée sur un prélèvement isocinétique du gaz à caractériser, au moyen d'un dispositif de prélèvement comprenant plusieurs supports de piégeage successifs. L'analyse des supports est réalisée par LC-MS/MS (*Liquid Chromatography coupled to tandem Mass Spectrometry*) et détection MRM (*Multiple Reaction Monitoring*).

1. Terminologie, définitions

Appellation dans le présent document	Appellation dans l'OTM-45	Définition / utilisation
Marqueurs ajoutés avant prélèvement	<i>Pre-sampling standards</i>	Etalons marqués isotopiquement et ajoutés sur la résine avant prélèvement
Marqueurs ajoutés avant extraction	<i>Pre-extraction standards</i>	Etalons marqués isotopiquement et ajoutés avant extraction des différents supports de prélèvement
Marqueurs ajoutés avant analyse	<i>Pre-analysis standards</i>	Etalons marqués isotopiquement et ajoutés dans les extraits avant injection dans le système analytique
Contrôle dérive	<i>Continuing Calibration Checks (CCCs)</i>	Etalon de contrôle ayant été utilisé pour l'étalonnage (généralement mi-gamme) et réinjecté périodiquement pour vérifier qu'il n'y a pas de dérive du système analytique
Blancs de supports de piégeage et de réactifs	<i>Laboratory Sample Media Blank (LSMB)</i>	Blanc permettant de vérifier que les supports de prélèvement et réactifs utilisés n'introduisent pas de composés d'intérêt ou d'interférents
Blancs dopés de supports de piégeage et de réactifs	<i>Laboratory Fortified Media Blanks (LFMB)</i>	Blanc permettant de vérifier les performances de la méthode analytique
Blanc de supports de piégeage et de réactifs transportés sur site	<i>Field Sample Media Blank (FSMB)</i>	Blanc suivant le même trajet que les échantillons pour déterminer le risque de contamination lié au transport, au stockage, à l'environnement sur site
Blanc de site avant prélèvement	<i>Sampling Train Proof Blank (STPB)</i>	Blanc de site réalisé avant prélèvement selon les modalités décrites dans la norme NF X 43-551
Blanc de site en fin de série d'essais	<i>Sampling Train Field Blank (STFB)</i>	Blanc de site réalisé selon les modalités décrites dans la norme NF X 43-551, après le dernier mesurage en cas de nettoyage et de réutilisation d'un équipement sur site

Tableau 1 : Terminologie, définitions

2. Prescriptions pour le prélèvement

2.1. Equipement de prélèvement

Le prélèvement est réalisé au moyen d'un équipement en verre borosilicaté ou en quartz. Le titane peut également être utilisé sous réserve de valider qu'il satisfait aux critères des contrôles qualité de la méthode. Le PTFE doit être évité, ou faire l'objet d'essais permettant de garantir l'absence de risque de contamination liée à son utilisation.

Le dispositif de prélèvement est schématisé sur la Figure 1.

Les composés PFAS présents sous forme particulaire sont piégés au niveau d'un filtre en fibres de verre ou de quartz. La température de la sonde et de filtration doit être la plus basse possible pour éviter la dégradation thermique de certains composés mais en évitant une condensation dans la sonde et le porte filtre :

- si la température des gaz dans le conduit est $< 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, la température de la sonde et de filtration doit être supérieure de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ à celle du gaz dans le conduit ou supérieure à la température de rosée selon la plus basse des deux ;
- si la température des gaz est $> 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, la température de la sonde et de filtration doit être de $120^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$.

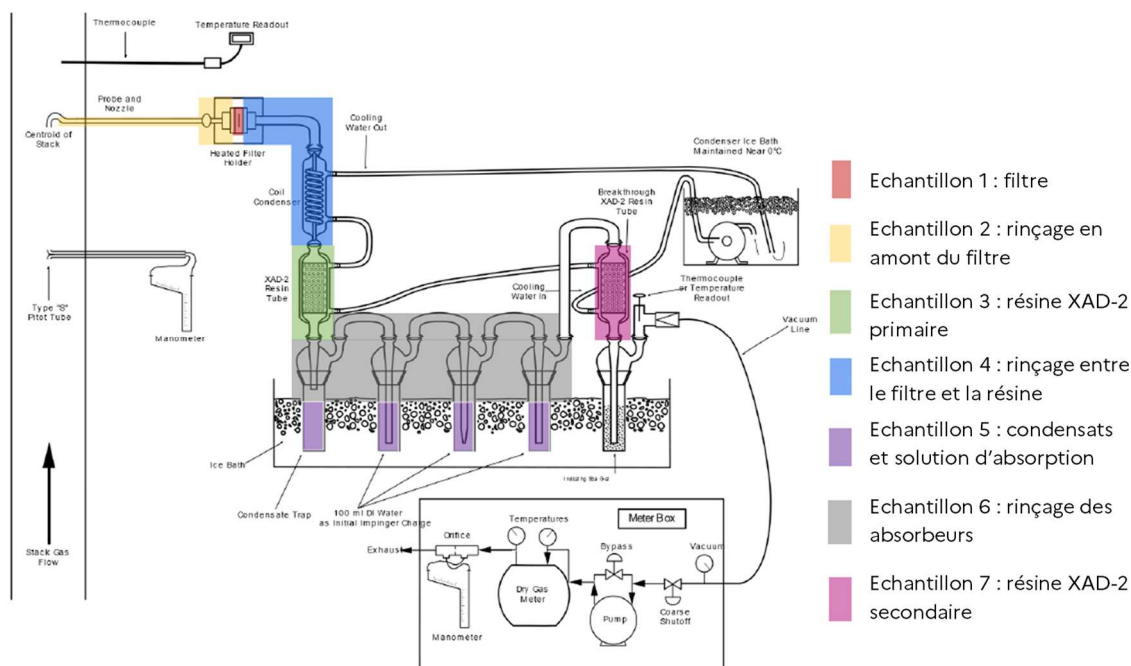
Les composés PFAS présents en phase gazeuse sont piégés dans un module d'adsorption primaire de résine XAD-2 (par la suite appelé « résine XAD-2 primaire ») précédé d'un condenseur. La température en entrée de résine doit être inférieure à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les condensats sont récupérés dans un absorbeur placé en aval du module d'adsorption. En aval de l'absorbeur de récupération des condensats, une série d'absorbeurs contenant de l'eau permet un piégeage des composés PFAS qui traversent la résine XAD-2 primaire.

Un module d'adsorption secondaire de résine XAD-2 (par la suite appelé « résine XAD-2 secondaire ») positionné en aval des absorbeurs, permet de vérifier l'efficacité de piégeage des composés PFAS sur l'ensemble des trois premiers modules de piégeage.

La nature des solutions d'absorption et de rinçage sont définies dans l'OTM-45.

Des PFAS marqués isotopiquement doivent être ajoutés aux deux résines XAD-2 avant le prélèvement pour contrôler l'efficacité de piégeage et de récupération (ou de perte) des composés piégés.

Figure 1 : Schéma de montage de l'OTM-45



2.2. Mise en œuvre du mesurage

2.2.1. Préparation et nettoyage des équipements, et transport

Les exigences de l'OTM-45 relatives au nettoyage des équipements, et au transport des équipements et des échantillons doivent être suivies afin de prévenir le risque de contamination et assurer l'intégrité des échantillons.

Le laboratoire doit définir et valider la préparation et le nettoyage de ses supports de piégeage, et de ses équipements (équipements de prélèvement, de stockage des échantillons...).

2.2.2. Période et durée de prélèvement

La période et la durée de prélèvement doivent être représentatives de l'émission en cas de variabilité du rejet.

La durée de prélèvement doit conduire à un volume de gaz prélevé de 3 Nm³ sec au minimum.

2.2.3. Répartition des échantillons destinés aux analyses des PFAS

Les supports de piégeage et les différents rinçages conduisent à 7 échantillons qui doivent être récupérés et stockés séparément. La répartition des 7 échantillons en 4 fractions comme indiqué ci-dessous doit conduire à 4 résultats d'analyse pour chaque mesurage.

Fraction 1. Phase particulaire

- Echantillon 1 : Filtre plan
- Echantillon 2 : Rinçage de la partie en amont du filtre (buse, canne et porte filtre).

Fraction 2. Phase gazeuse

- Echantillon 3 : Résine XAD-2 primaire
- Echantillon 4 : Rinçage de la ligne entre filtre et jusqu'au condenseur compris

Fraction 3. Phase gazeuse

- Echantillon 5 : Condensats + solutions d'absorption des absorbeurs
- Echantillon 6 : Rinçage du pot à condensats, des absorbeurs, et tout élément de la ligne entre les absorbeurs

Fraction 4. Résine secondaire pour valider l'efficacité de piégeage

- Echantillon 7 : Résine XAD-2 secondaire

Les conditions de stockage des échantillons doivent être conformes aux spécifications de l'OTM-45.

2.3. Validation des essais & résultats

Plusieurs contrôles qualité doivent être mis en œuvre, conformément à l'OTM-45, afin de valider les résultats. Ces contrôles et critères associés sont les suivants :

2.3.1. Test d'étanchéité du dispositif de prélèvement

Effectuer un test d'étanchéité au moins avant le début du prélèvement.

L'OTM-45 prévoit un débit de fuite ne devant pas dépasser 4 % du débit nominal de prélèvement. Dans le cadre de l'application française de la méthode, le débit de fuite est acceptable jusqu'à 5 % du débit nominal de prélèvement conformément aux exigences de la norme NF X 43-551 pour les dispositifs de prélèvement des PCDD/PCDF, PCB, HAP.

L'intégrité du système de prélèvement peut être en outre vérifiée pendant le prélèvement en mesurant en continu la concentration d'un composé approprié du gaz du conduit (par exemple, l'oxygène),

directement dans le conduit et en aval de la ligne de prélèvement de gaz. Toute différence systématique entre ces concentrations indique une fuite dans le système.

2.3.2. Isocinétisme

Réaliser le prélèvement avec un débit isocinétique de façon que le taux d'isocinétisme soit compris entre 95 et 115 % afin d'avoir un critère identique à celui utilisé dans les référentiels EN et NF.

2.3.3. Blancs liés au prélèvement

Vérifier l'absence de contamination qui pourrait être liée aux équipements, aux réactifs, aux environnements lors du transport et sur site, à la manipulation des équipements.

Plusieurs blancs permettent d'identifier la source d'une éventuelle contamination :

- a) Blanc de supports de piégeage et de réactifs : ils permettent de vérifier et d'identifier si une éventuelle contamination peut être liée aux supports de piégeage. Les teneurs en PFAS dans les blancs de supports de piégeage et de réactifs doivent être inférieures à la limite de quantification d'analyse. Ces blancs doivent être réalisés à chaque campagne de mesurages pour les solutions de barbotage et de rinçage. Pour les filtres et la résine, ils peuvent être moins fréquents mais sont à réaliser au moins pour chaque lot ;
- b) Blanc de supports et de réactifs transportés sur site : permettent d'identifier si une éventuelle contamination peut être liée aux environnements de stockage et de transport des échantillons, ainsi qu'aux matériels de transport des échantillons (boîte pour les filtres, flacons pour les solutions et rinçages...).
- c) Blanc de site avant prélèvement : permet d'identifier si une éventuelle contamination peut être liée au dispositif de prélèvement et aux manipulations sur site.
- d) Blanc de site en fin de série d'essais : permet de valider les opérations de rinçage des équipements lorsque plusieurs essais sont réalisés sur une installation au cours d'une campagne de mesurages.

Blanc de site avant prélèvement c) : en cas d'intervention sur un établissement comprenant plusieurs installations à contrôler, effectuer un blanc de site pour chaque installation. Néanmoins, si plusieurs installations sont contrôlées au cours de la même semaine d'intervention, à partir d'une même plateforme de mesurage (sections de mesurages des installations accessibles à partir de la même plateforme de mesurage), et si le même équipement de prélèvement est utilisé pour le contrôle de ces différentes installations, il est admis de ne réaliser qu'un blanc de site avant prélèvement. Si plusieurs équipements sont utilisés sur la même plate-forme de mesurage, un blanc de site est requis pour chacun.

Blanc de site en fin d'essais d) : en cas d'intervention sur un établissement comprenant plusieurs installations à contrôler, effectuer un blanc de site en fin d'essais pour la dernière installation contrôlée. Effectuer un blanc de site de fin d'essais pour chaque équipement de prélèvement utilisé.

Blanc de site de supports de piégeage a) et blanc de supports et de réactifs transportés sur site b) : il est admis que ces blancs ne soient analysés qu'en cas de blancs de site avant prélèvement ou de fin de série d'essais non conforme (cette possibilité de ne pas analyser systématiquement les blancs a) et b) déroge à l'OTM-45).

Les concentrations des blancs de supports de piégeage et de réactifs au laboratoire a) et transportés sur site b) doivent être inférieures à la LQanalyse.

Les concentrations des blancs de site avant prélèvement et en fin d'essais doivent être inférieures ou égales à 10 % des mesures obtenues lors des essais ou à la LQ de mesure selon la plus grande valeur des deux (ce critère déroge à l'OTM-45, qui prévoit une concentration inférieure à la limite de détection).

La validation des blancs de site doit être effectuée pour chaque composé PFAS.

La valeur du blanc de site n'est pas soustraite des résultats obtenus sur les différentes installations.

2.3.4. Contrôle de l'efficacité de piégeage

Pour valider l'efficacité de piégeage de la ligne d'échantillonnage, vérifier que la quantité dans la seconde résine (fraction 4) est inférieure ou égale à 30 % de la somme des quantités dans les fractions 1, 2, et 3 pour chaque composé. Cette fraction appelée « percée » est calculée comme suit :

$$\text{Percée (\%)} = (\text{masse Fraction 4}) / (\text{masses Fractions 1+2+3}) \times 100$$

Si la percée est inférieure à 30 % mais si la concentration d'un ou plusieurs PFAS est supérieure à la LQ d'analyse, intégrer la masse piégée dans la résine XAD-2 secondaire, c'est-à-dire la fraction 4, dans le calcul des concentrations (ceci constitue une dérogation à l'OTM-45 qui prévoit l'intégration de cette fraction seulement si la percée est supérieure à 10 %).

2.3.5. Validation de l'efficacité de collecte des supports et de la récupération des composés piégés

Deux marqueurs de prélèvement (PFOA et PFOS marqués au carbone 13) doivent être ajoutés dans chaque résine.

Les taux de récupération des marqueurs ajoutés avant prélèvement à la résine XAD-2 primaire, doivent être déterminés par analyse des marqueurs dans les fractions 2 et 3, car le marqueur peut migrer de la résine XAD-2 vers les solutions d'absorption.

Le taux de récupération de chaque marqueur ajouté à chaque résine doit être compris entre 70 % et 130 %.

2.4. Rapport d'essai

En l'absence de retour d'expérience sur les LQ d'analyse et sur les niveaux de concentrations émis, les résultats des mesurages ne sont pas calculés en appliquant les règles de rapportage définies au point 6.7.2.2 de la norme NF X 43-551 pour les concentrations inférieures à la LQ d'analyse ou à LQ/3.

Lorsqu'une concentration pour une fraction est inférieure à la LQ d'analyse, deux résultats sont fournis : en considérant la valeur 0 et en considérant la valeur égale à la LQ d'analyse.

Pour chaque composé le résultat final sera donc donné sous forme d'un intervalle dont la concentration minimale est obtenue en considérant les fractions inférieures à la LQ d'analyse, égaux à 0, et une concentration maximale obtenue en considérant les fractions inférieures à la LQ d'analyse égaux à la LQ d'analyse.

Pour la somme des composés, la même démarche est adoptée.

La fraction 4 est traitée différemment sans encadrer le résultat : si la concentration est < LQ d'analyse, la valeur est prise égale à 0.

Fractions 1, 2, 3	Si $C \geq LQ$ analyse	Résultat = C
	Si $C < LQ$ analyse	$0 < \text{Résultat} < LQ$
Fraction 4	Si $C \geq LQ$ analyse	Résultat = C
	Si $C < LQ$ analyse	Résultat = 0

Les objectifs de la dérogation à la NF X 43-551 sont :

- de disposer, dans les rapports d'essais, de tout élément permettant de valider et d'aider à l'interprétation des résultats. En l'absence de VLE, et en l'état des connaissances, même si les mesures sont réalisées dans un cadre réglementaire, les premières campagnes d'essais seront exploratoires. Elles permettront notamment d'avoir une cartographie des composés présents dans les rejets à l'atmosphère, de l'importance relative des différents composés, par exemple selon les émetteurs. Ces mesures contribueront à alimenter les données au niveau français et européen pour réglementer les émissions des PFAS ;

- par ailleurs, selon le nombre de composés mesurés, la concentration totale en PFAS calculée peut être issue d'un nombre important de résultats agrégés (4 résultats d'analyse par composé, multipliés par le nombre de composés mesurés). Ainsi, encadrer la concentration, plutôt qu'appliquer la règle définie dans la NF X 43-551 lorsque des mesures sont inférieures à la LQ de mesure, permettra de disposer de la plage de concentration dans laquelle se trouve la valeur vraie, ce qui sera plus significatif qu'une valeur pouvant être fortement impactée par les règles de rapportage de la norme NF X 43-551, et dépendante par la LQ de mesure pour laquelle il n'existe actuellement pas de seuil à ne pas dépasser.

Outre les éléments de rapportage prévus dans la norme NF X 43-551, le rapport d'essais présente :

- les résultats de chacune des 4 fractions pour chaque composé PFAS mesuré ;
- les taux de récupération des marqueurs ajoutés avant prélèvement à chaque résine, ainsi que les taux de marqueurs ajoutés avant extraction si le rapport d'analyse n'est pas joint au rapport d'essais.

Tableau 2 : Exemples de rapportage des concentrations

	Fraction 1	Fraction 2	Fraction 3	Fraction 4	Concentration totale
LQ analyse	0,5	0,5	0,4	0,5	
PFAS j	3,0	2,0	< LQ	0,6	5,6 < C < 6,0
PFAS i	2,0	2,0	1,0	< LQ	C = 5,0
PFAS k	1,0	< LQ	< LQ	< LQ	1,0 < C < 1,9

3. Prescriptions pour l'analyse

3.1. Equipements d'analyse

Les PFAS doivent être analysés par chromatographie liquide (LC) couplée à un spectromètre de masse (MS) type triple quadrupôle (TQD).

3.2. Etalons et analogues marqués isotopiquement

Chaque PFAS ciblé ainsi que chaque analogue de composé PFAS marqué isotopiquement (¹³C ou D) ajouté avant prélèvement, avant extraction ou avant injection dans le système analytique est défini par un temps de rétention et un ou plusieurs MRM (*multiple reaction monitoring*). Ces informations doivent être tracées au sein du laboratoire.

Les analogues marqués isotopiquement n'étant actuellement pas disponibles pour tous les composés PFAS ciblés, la quantification de chaque PFAS dépend de l'étalon marqué isotopiquement utilisé.

Il est donc nécessaire :

- de tracer les étalons natifs de quantification (en précisant leur numéro CAS quand il existe) ;
- de tracer les analogues marqués isotopiquement utilisés et de définir s'il s'agit :
 - de marqueurs ajoutés avant prélèvement,
 - de marqueurs ajoutés avant extraction,
 - de marqueurs ajoutés avant injection dans le système analytique ;
- de définir, pour chaque composé PFAS mesuré, quel analogue marqué isotopiquement est utilisé pour sa quantification.

Dans le cas des analogues de PFOA et PFOS marqués isotopiquement, il faut s'assurer que la méthode d'analyse permette de différencier :

- pour le PFOA : le marqueur (analogues marqués isotopiquement) ajouté avant prélèvement, des marqueurs ajoutés avant extraction et avant injection dans le système analytique ;
- pour le PFOS : le marqueur (analogues marqués isotopiquement) ajouté avant prélèvement, du marqueur ajouté avant extraction.

Par exemple, la méthode OTM-45 propose l'utilisation des marqueurs suivants :

Marqueurs ajoutés avant prélèvement (<i>pre-sampling standard</i>)	¹³ C ₈ PFOA
	¹³ C ₈ PFOS
Marqueurs ajoutés avant extraction = étalon interne (<i>pre-extraction standard</i>)	¹³ C ₄ PFOA
	¹³ C ₄ PFOS
Marqueur ajouté avant injection dans le système analytique (<i>pre-analysis standard</i>)	¹³ C ₂ PFOA
	¹³ C ₃ PFBA

3.3. Conditions de stockage des échantillons au laboratoire

Les échantillons (i.e., les supports de prélèvement) doivent être conservés avant extraction à une température inférieure à 6 °C et l'extraction doit être réalisée dans un délai maximal de 28 jours après prélèvement.

3.4. Extraction des échantillons

Les protocoles de traitement des 4 fractions définies au point 2.2.3. de la note sont décrits dans la méthode OTM-45 (figure 45-3 de l'OTM-45).

Des méthodes d'extraction alternatives, moins consommatrices de solvant, peuvent être mises en œuvre à condition que le laboratoire valide préalablement sa méthode d'analyse et s'assure du respect des critères de qualité décrits ci-dessous.

A titre d'exemple, l'extraction par solvant pressurisé (ASE) peut être mise en œuvre pour l'extraction dans les fractions 1, 2 et 4 ; l'injection directe de la fraction 3 après dilution dans le méthanol peut être envisagée.

3.5. Analyse

L'OTM-45 met en garde sur le choix de certains étalons natifs de quantification. Pour les PFAS présentant des formes linéaires et ramifiées (par exemple le PFOA, le PFHxS, le PFOS), il est nécessaire d'utiliser, quand il existe, un étalon de qualité technique (mélange de la forme linéaire et des isomères ramifiés) pour s'assurer que tous les isomères sont élués dans le même segment de temps d'acquisition MRM. Les échantillons doivent être quantifiés en intégrant la réponse totale, en tenant compte des pics identifiés comme isomères linéaires et ramifiés. La quantification est réalisée sur la base du marqueur sous forme linéaire ajouté avant extraction.

Les exigences qualité suivantes, basées sur les prescriptions de l'OTM-45 et de la norme NF X 43-551, doivent être respectées :

- **Limites de quantification (LQ) :** les LQ doivent être validées conformément à la norme NF T 90-210 ou un référentiel équivalent. Quel que soit le référentiel appliqué, l'écart maximum acceptable (incluant le biais et deux fois l'écart-type de fidélité intermédiaire) ne doit pas dépasser 60 % de la concentration au niveau de la LQ. Des valeurs de concentration ne peuvent être données que lorsqu'elles sont supérieures à la limite de quantification ;
- **Incertitudes d'analyse :** elles doivent être déterminées à au moins trois niveaux de concentration dont la LQ, en appliquant la norme NF ISO 11352 ;
- **Étalonnage :** l'étalonnage doit être réalisé avec au-moins 5 points d'étalonnage sur l'étendue complète du domaine validé de la méthode ;
- **Contrôle de la dérive :** un des étalons utilisés pour l'étalonnage en début de séquence d'analyse doit être réanalysé régulièrement au cours de la séquence pour s'assurer de l'absence de dérive du système analytique. Cet étalon de contrôle doit être analysé au moins tous les 10 échantillons et en fin de séquence d'analyse. La concentration pour chaque PFAS doit être comprise entre 70 % et 130 % de la valeur cible ;

- **Taux de récupération des marqueurs ajoutés avant extraction** : le taux de récupération des analogues marqués isotopiquement ajoutés avant extraction doit être vérifié.

Les analogues marqués isotopiquement ajoutés avant extraction ne peuvent être utilisés comme étalons internes que si leur taux de récupération satisfait au critère d'acceptabilité, c'est-à-dire est compris entre 20 % et 130 %. Les taux de récupération en dehors de cette plage indiquent que les procédures de préparation des échantillons n'ont pas pris en compte de manière adéquate le traitement de l'échantillon et/ou de la matrice d'échantillon pour récupérer les composés ciblés natifs. Les composés qui ne satisfont pas à ce critère doivent être signalés comme non quantifiables : leur résultat est non valide ;

- **Blancs dopés de supports de piégeage et de réactifs** : ils correspondent aux supports de prélèvement et aux réactifs (filtre, résine, solution de barbotage, et solution de rinçage) dopés avec des quantités connues de PFAS (par exemple en milieu de domaine d'analyse) et de marqueurs ajoutés avant extraction. Les taux de récupération doivent être compris entre 70 % et 130 %.

Sur la base des recommandations de la méthode OTM-45, le contrôle qualité suivant peut également être mené comme indicateur du bon état global de la chaîne analytique. Deux **marqueurs peuvent être ajoutés avant injection dans le système analytique** : $^{13}\text{C}_2$ PFOA et $^{13}\text{C}_3$ PFBA. Leur réponse doit être comprise entre 50 et 150 % de la surface moyenne mesurée lors de l'étalonnage initial. Si la réponse ne répond pas aux critères d'acceptation ou si plusieurs échantillons d'une séquence ne répondent pas aux critères, il est recommandé d'effectuer des mesures correctives (nettoyage de l'analyseur ou changement de colonne, par exemple) et de réanalyser les échantillons. Néanmoins, des variations dues aux effets matrices sont possibles et une réponse non satisfaisante n'est pas nécessairement symptomatique d'un problème analytique.

3.6. Rapport d'analyse :

Le rapport d'analyse doit comprendre les éléments suivants :

- les limites de quantification des tous les PFAS analysés, validées selon la norme NF T 90-210 ou selon un référentiel équivalent ;
- les incertitudes élargies estimées selon la norme NF ISO 11352 à au moins 3 niveaux de concentration (à la limite de quantification et au moins deux autres niveaux de concentration du domaine de validité de la méthode analytique), ou associées à chaque résultat ;
- pour chaque PFAS, l'identification du marqueur ajouté avant extraction utilisé pour la quantification ;
- les taux de récupération des marqueurs ajoutés avant prélèvement et avant extraction.

4. Récapitulatif des adaptations des prescriptions par rapport à l'OTM-45

Les adaptations et ajouts de prescriptions dans le présent document par rapport à celles de l'OTM-45 portent sur :

- l'ajout d'un critère de respect de l'isocinétisme lors du prélèvement ;
- la fréquence de réalisation des blancs de supports de piégeage et de réactifs (a) : il est admis de ne pas réaliser systématiquement ce blanc à chaque campagne d'essais pour les filtres et la résine sous réserve d'un contrôle au moins par lot ; il est admis de ne pas analyser systématiquement les blancs de réactifs à chaque campagne d'essais, mais ils doivent être analysés au moins si un blanc de site (c) ou (d) n'est pas conforme ;
- la fréquence de réalisation des blancs de supports de piégeage et de réactifs transportés sur site (b) : il est admis de ne pas les analyser systématiquement à chaque campagne d'essais mais ils doivent être analysés au moins si un blanc de site (c) ou (d) n'est pas conforme ;
- la modification du critère de performance des blancs de supports et réactifs (a) et (b) ;
- le nombre de blancs de site (c) et (d) à réaliser quand plusieurs installations sont accessibles depuis une même plateforme ;

- les conditions de prise en compte de la concentration mesurée dans la résine secondaire pour le calcul de la concentration totale ;
- la possibilité d'appliquer d'autres méthodes d'extraction que celles définies dans l'OTM-45 sous réserve de validation et démonstration du respect des critères de contrôle qualité ;
- la nécessité de déterminer les limites de quantification d'analyse conformément à la norme NF T 90-210 ou un référentiel équivalent, avec un écart maximum acceptable au niveau de la LQ d'analyse ne dépassant pas 60 % ;
- la nécessité de déterminer les incertitudes d'analyse à au moins trois niveaux de concentration dont la LQ d'analyse, en appliquant la norme NF ISO 11352 ;
- l'ajout de prescriptions pour le rapport d'analyse et pour le rapport d'essais ;
- l'expression des résultats ; il convient de noter que les dispositions dérogent à celles définies dans la norme NF X 43-551.