



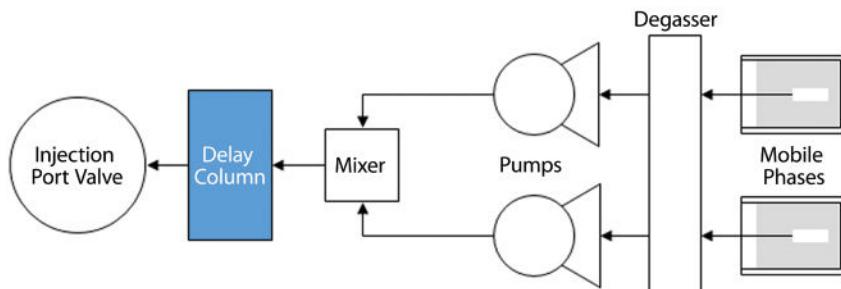
Comment s'affranchir des PFAS provenant d'un système analytique, en utilisant une "colonne-retard"

- La "colonne-retard" retient les PFAS contaminants provenant de l'appareillage et retarde leur élution pour éviter toute interférence avec les PFAS de l'échantillon.
- Elle facilite l'identification et la quantification exacte des PFAS présents au niveau de traces dans l'échantillon.
- Elle retient fortement les PFAS contaminants même durant un temps d'équilibrage prolongé.

Les PFAS (Poly- et perfluoroalkyl substances) font partie des polluants environnementaux les plus contrôlés dans le Monde. Du fait de leur utilisation croissante et de leur rémanence dans l'environnement, ils constituent un problème sérieux à l'échelle mondiale. Inquiets des risques que représentent pour la santé ces contaminants, des scientifiques ont contrôlé leur présence sur l'ensemble du Globe. Des études menées sur les pingouins [1] du Pôle Sud jusqu'aux ours du Pôle Nord [2] et en divers autres points de la Terre, ont mis en évidence l'existence d'une contamination de l'environnement par les PFAS d'un pôle à l'autre [3,4]. Il a été aussi découvert que certains de ces composés sont présents à l'intérieur même des appareils utilisés pour l'analyse des PFAS dans les échantillons environnementaux. Ces PFAS contaminants peuvent fausser les analyses de traces de PFAS généralement recherchées au stade de la ppt voire moins. Les PFAS présents dans les systèmes analytiques peuvent provenir des éléments contenant des fluoropolymères comme le PTFE et qui migrent ensuite dans les phases mobiles. L'utilisation de tubes et de récipients exempts de produits fluorés et le remplacement d'éléments en PEEK par d'autres en acier inoxydable, peut diminuer cette pollution intrinsèque. Ces mesures ne suffisent pas à éliminer suffisamment cette contamination pour qu'elle ne fausse pas les analyses de traces de PFAS. Une autre solution est donc indispensable.

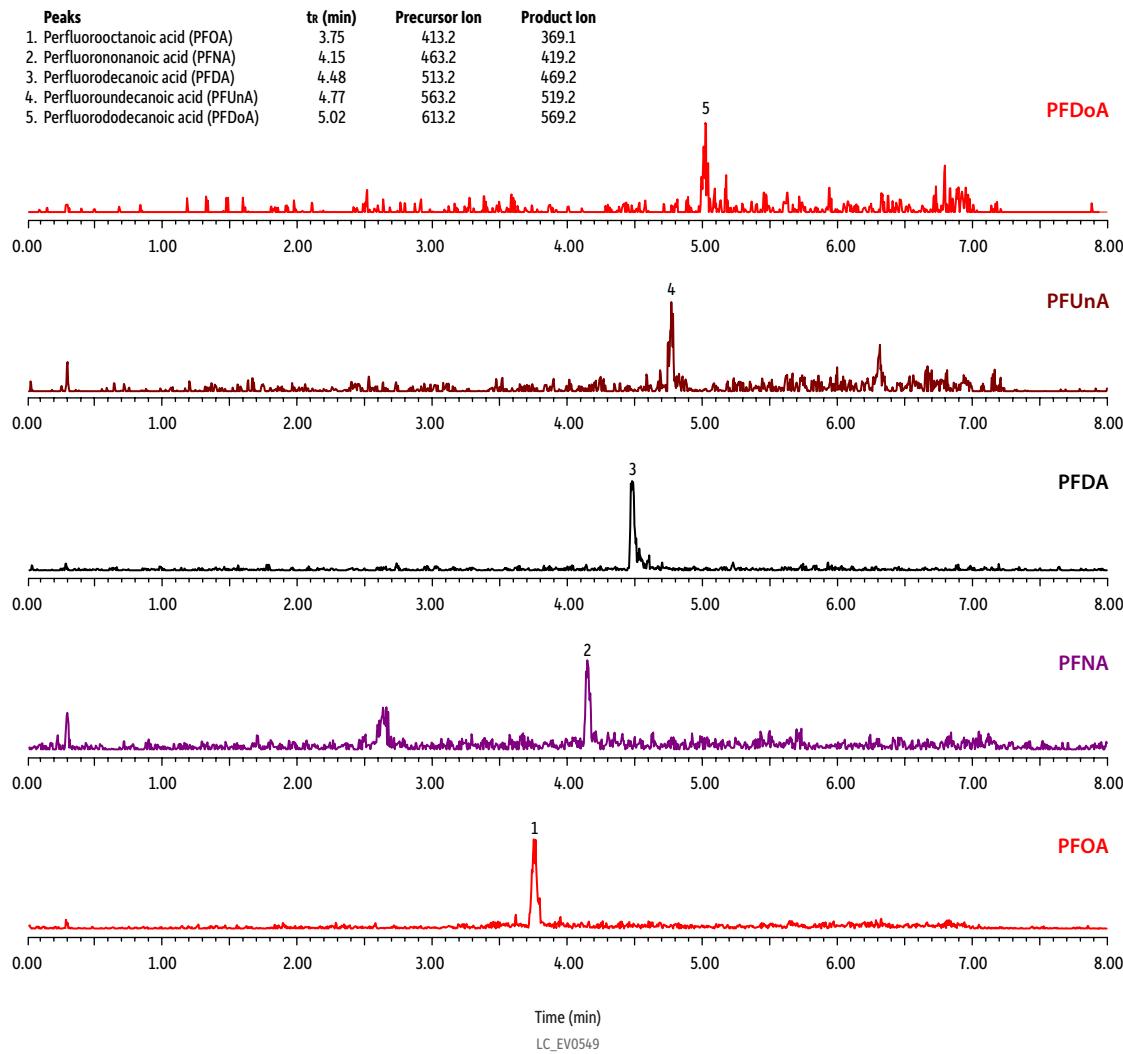
Dans le cas d'un système LC à configuration classique, les PFAS provenant de l'appareillage sont transportés par la phase mobile jusqu'à la colonne analytique où ils sont retenus entre deux injections. Cette étude montre qu'une deuxième colonne dite "colonne-retard" placée sur le circuit de la phase mobile juste avant l'injecteur, peut efficacement piéger les PFAS contaminants avant qu'ils n'atteignent la colonne analytique (Figure 1). Ainsi, seuls les PFAS présents dans l'échantillon injecté sont concentrés en tête de la colonne analytique pour être ensuite normalement élus au cours d'un gradient. Les PFAS contaminants (provenant du système analytique) retenus dans la "colonne-retard" durant le temps d'équilibrage, sont également élus à travers la colonne analytique mais sous l'effet de la "colonne-retard", seulement après les PFAS de l'échantillon. De plus, les PFAS contaminants étant présents dans le flux permanent de phase mobile et ne provenant pas d'une injection, ils ne sont pas concentrés en tête de colonne analytique. L'intérêt évident de la "colonne-retard" est qu'elle permet de différencier les PFAS contaminants des PFAS de l'échantillon pour une quantification exacte de ces derniers.

Figure 1 : Positionnement de la "colonne-retard" pour l'analyse des PFAS.



La Figure 2 montre comment une contamination du système peut fausser une analyse de PFAS. L'ensemble analytique (sans "colonne-retard") est ici équilibré durant 10 minutes pour laisser les PFAS contaminants se concentrer en tête de colonne avant qu'une injection à blanc ne soit faite. Ce "blanc" laisse apparaître 5 composés-cibles potentiels parmi les contaminants. La nature des PFAS contaminants et leur concentration dépendent du système (marque et modèle de l'appareil, matériaux des tubes et des raccords), de la qualité de la phase mobile et des conditions analytiques.

Figure 2 : Présence de PFAS contaminants dans un "blanc" réalisé sans "colonne-retard".

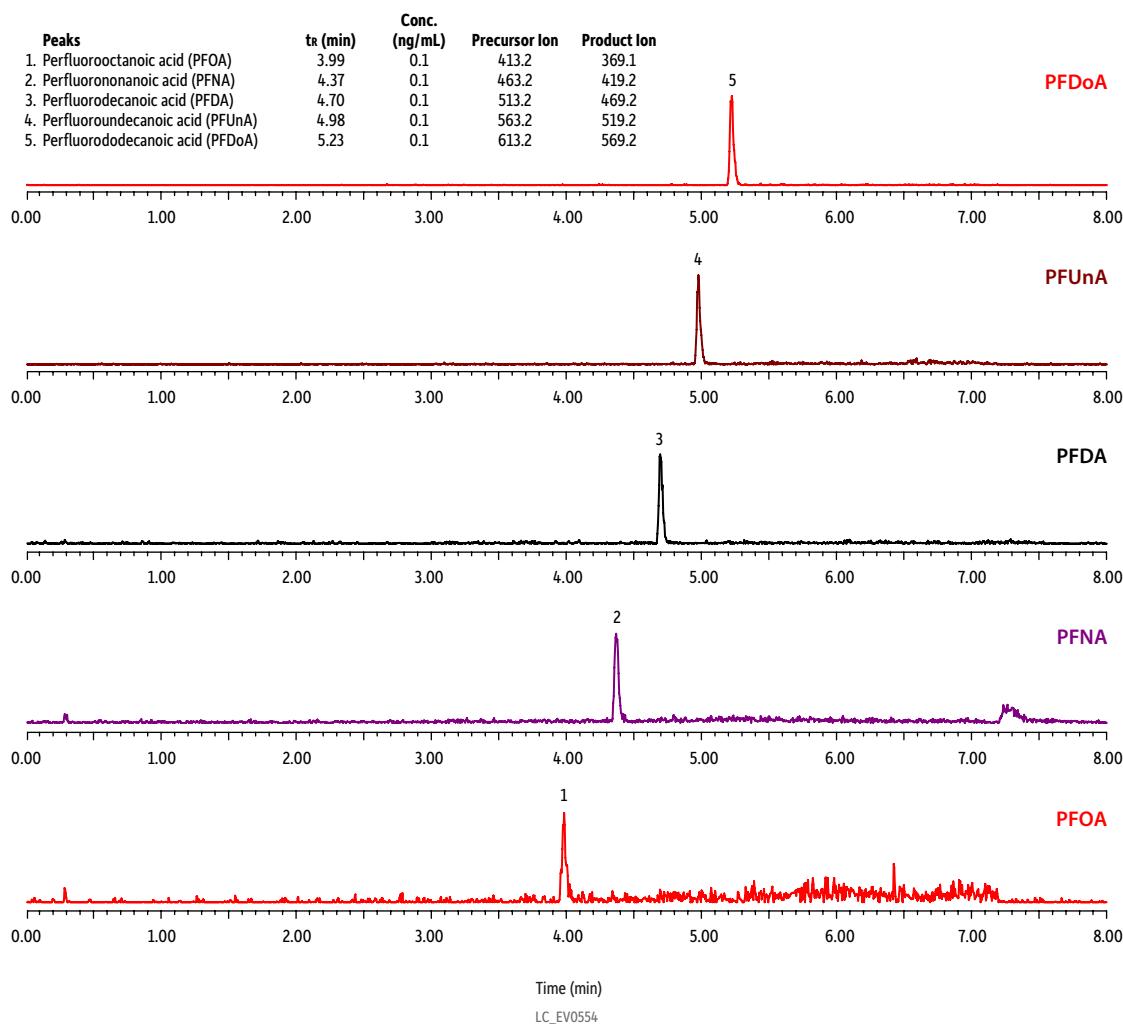


Column	Raptor C18 (cat.# 9304252)	Mobile Phase	Detector	MS/MS
Dimensions:	50 mm x 2.1 mm ID	A: Water, 5mM ammonium acetate	Ion Mode:	ESI-
Particle Size:	1.8 μ m	B: Methanol	Mode:	MRM
Pore Size:	90 \AA	Time (min)	Instrument	UHPLC
Temp.:	40 °C	0.00		
Sample	Blank injection without delay column after 10 minutes of equilibration.	6.00		
Diluent:	80:20 Water:methanol	6.50		
Inj. Vol.:	5 μ L	6.51		
		8.00		
			%A	%B
			80	20
			5	95
			5	95
			80	20
			80	20

L'utilisation d'une "colonne-retard" est un moyen efficace de retenir les PFAS contaminants et de prévenir ainsi leur coélation avec les PFAS de l'échantillon. L'expérience décrite en Figure 2 est répétée après l'installation d'une "colonne-retard". Cette fois et après une nouvelle injection à blanc, aucun pic n'est observé aux temps de rétention correspondant aux PFAS contaminants précédemment repérés, cela malgré des temps d'équilibrage relativement longs. En revanche, les PFAS contaminants issus du système analytique sont élusés sous forme d'une large bande après l'élation du composé d'intérêt. Cette large bande s'explique par le fait que les PFAS contaminants sont retenus sur la "colonne-retard" durant tout le temps de l'équilibrage. Leur élation ne produit donc pas un pic bien défini mais une zone avec une ligne de base légèrement haute (Figure 4).

La "colonne-retard" augmente la distance du circuit entre le mélangeur et l'injecteur. Le temps de rétention du composé d'intérêt est donc légèrement plus long car il faut plus de temps à la phase mobile pour atteindre la colonne analytique au cours d'une analyse avec gradient (Figure 3). L'intérêt d'une "colonne-retard" est mis en évidence en Figure 4 : les temps de rétention des composés-cibles sont hors de la plage d'élation des PFAS contaminants provenant du système. Il ne peut donc y avoir d'interférence néfaste durant l'analyse. A noter que les plages d'élation des PFAS contaminants du chromatogramme en Figure 4 sont établies en jouant sur la durée de l'équilibrage tout en surveillant l'élévation de la ligne de base causée par l'élation des PFAS contaminants.

Figure 3 : Une solution-étalon est utilisée pour déterminer les temps de rétention attendus pour les PFAS de l'échantillon avec un système équipé d'une "colonne-retard".



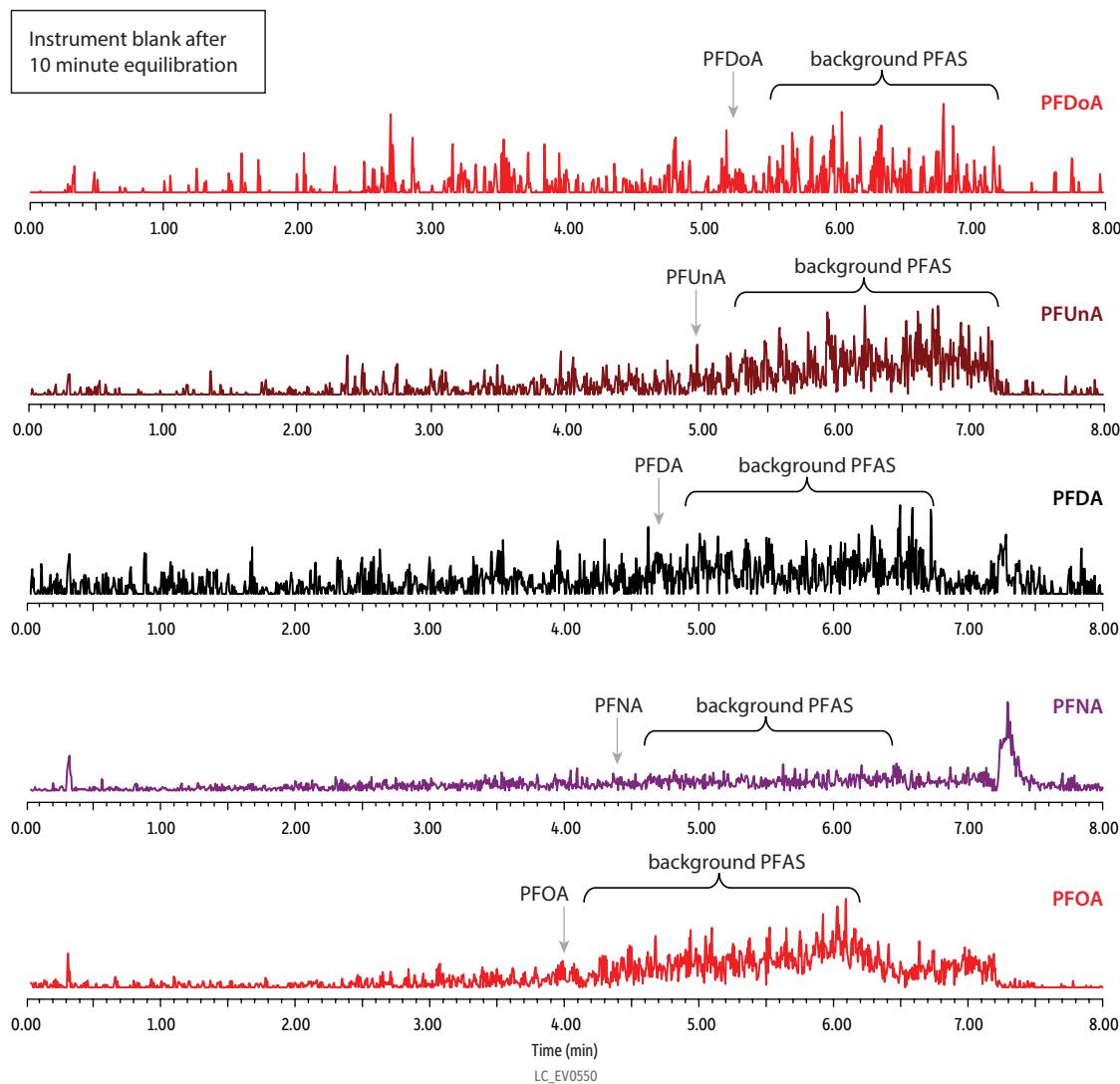
Column Raptor C18 (cat.# 9304252)
Dimensions: 50 mm x 2.1 mm ID
Particle Size: 1.8 μ m
Pore Size: 90 \AA
Temp.: 40 °C
Sample
Diluent: 80:20 Water:methanol
Conc.: 0.1 ng/mL
Inj. Vol.: 5 μ L

Mobile Phase
A: Water, 5 mM ammonium acetate
B: Methanol

Time (min)	Flow (mL/min)	%A	%B
0.00	0.4	80	20
6.00	0.4	5	95
6.50	0.4	5	95
6.51	0.4	80	20
8.00	0.4	80	20

Detector MS/MS
Ion Mode: ESI-
Mode: MRM
Instrument UHPLC
Notes A PFAS delay column (cat.# 27854) was installed before the injector.

Figure 4 : En repoussant l'élation des PFAS contaminants provenant du système après celle des PFAS de l'échantillons, la "colonne-retard" évite toute interférence des uns avec les autres. Aucun pic n'est détecté aux temps de rétention des PFAS de l'échantillon. Les flèches indiquent uniquement les temps de rétention attendus.



Peaks

	Precursor Ion	Product Ion
1. Perfluorooctanoic acid (PFOA)	413.2	369.1
2. Perfluoronanoic acid (PFNA)	463.2	419.2
3. Perfluorodecanoic acid (PFDA)	513.2	469.2
4. Perfluoroundecanoic acid (PFUnA)	563.2	519.2
5. Perfluorododecanoic acid (PFDoA)	613.2	569.2

Mobile Phase

A:	Water, 5mM ammonium acetate			
B:	Methanol			
Time (min)	Flow (mL/min)	%A	%B	
0.00	0.4	80	20	
6.00	0.4	5	95	
6.50	0.4	5	95	
6.51	0.4	80	20	
8.00	0.4	80	20	

Column Raptor C18 (cat.# 9304252)

Dimensions: 50 mm x 2.1 mm ID

Particle Size: 1.8 μ m

Pore Size: 90 \AA

Temp.: 40 °C

Sample Blank injection with delay column (cat.# 27854) after 10 minutes of equilibration.

Diluent: 80:20 Water:methanol

Inj. Vol.: 5 μ L

Detector

Ion Mode: ESI-

Mode: MRM

Instrument: UHPLC

En résumé, l'utilisation d'une "colonne-retard" permet d'éviter que les PFAS contaminants issus du système analytique ne faussent l'analyse de PFAS présents dans l'échantillon. La "colonne-retard" a pour effet de retarder l'élution des PFAS contaminants jusqu'à l'injection de l'échantillon contenant les PFAS et le début du gradient. L'écart de temps entre l'élution des PFAS de l'échantillon et celle des PFAS contaminants est suffisamment grand pour éviter toute interférence et permettre ainsi une quantification exacte des premiers.

Références

- A. Schiavone, S. Corsolini, K. Kannan, L. Tao, W. Trivelpiece, et. al. Perfluorinated contaminants in fur seal pups and penguin eggs from South Shetland, Antarctica, *Sci. Total.*, 407 (12) (2009) 3899-904. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.058>
- S. Tartu, S. Bourgeon, J. Aars, M. Andersen, et al. Diet and metabolic state are the main factors determining concentrations of perfluoroalkyl substances in female polar bears from Svalbard, *Environ. Pollut.*, 229 (2017) 146-158. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.100>
- K. Rankin, S. Mabury, T. Jenkins, J. Washington, A North American and global survey of perfluoroalkyl substances in surface soils: Distribution patterns and mode of occurrence, *Chemosphere*, 161 (2016) 333-41. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.109>
- B. Gonzalez-Gaya, J. Dachs, J Roscales, G. Cabellero, B. Jiminez, Perfluoroalkylated Substances in the Global Tropical and Subtropical Surface Oceans, *Environ. Sci. Technol.*, 48 (22) (2014) 13076-84. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es503490z>
- [4] B. Gonzalez-Gaya, J. Dachs, J Roscales, G. Cabellero, B. Jiminez, Perfluoroalkylated Substances in the Global Tropical and Subtropical Surface Oceans, *Environ. Sci. Technol.*, 48 (22) (2014) 13076-84. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es503490z>

Colonnes LC Raptor C18 (USP L1)

Description	Réf.
Particules de 1.8 µm	
50 mm x DI 2.1 mm	9304252

Phases équivalentes

Accucore C18, Accucore RP-MS, ACE UltraCore Super C18, Ascentis Express C18, Cortecs C18, Halo 2.7 C18, Kinetex C18, Nucleoshell RP 18, Poroshell EC-C18, Sunshell C18



"Colonne-retard" PFAS

Description	Réf.
Particule de 5 µm	
50 mm x DI 2.1 mm	27854

Propriétés de la colonne :

Particules de 5 µm, sphérique, entièrement poreux	Température max. : 80 °C
Gamme de pH : 2.5 à 8	Pression max. : 1,034 bar/15,000 psi

