



Quel est votre défi en HPLC aujourd'hui?



Pilotable par appli mobile

## AZURA<sup>®</sup>

HPLC analytique

Les analyses de routines en HPLC peuvent être très exigeantes et parfois vous pouvez même avoir des demandes de purification d'une substance pour d'autres tests.

Avec son chemin fluidique optimisé et un excellent système de pompage l'HPLC analytique AZURA peut profiter pleinement des dernières colonnes core-shell pour obtenir des résultats sensibles et de haute résolution. Une large gamme de volumes d'injection (entre 0,1 - 5000 µl), les débits (de 0,01 à 50 ml / min), les cellules de détections disponibles et les options de contrôle font que l'HPLC AZURA est adaptable à vos besoins pour toutes sortes d'application.



en savoir plus



[www.knauer.net/azuraanalytical](http://www.knauer.net/azuraanalytical)



Tél: +33 04 90 23 77 20 • [info@serlabo.fr](mailto:info@serlabo.fr)

## Analyse de fluor au moyen de la spectroscopie d'absorption moléculaire

**Auteurs :** Dr. Tobias Frömel, Directeur du département de spectrométrie de masse, Institute for Analytical Research, établissement d'enseignement supérieur Fresenius Sascha Münster-Müller, étudiant en Master, établissement d'enseignement supérieur Fresenius, Idstein

Prof. Dr. Thomas P. Knepper, Directeur de l'Institute for Analytical Research, établissement d'enseignement supérieur Fresenius, Idstein

**En savoir plus :** Analytik Jena France SARL - Tél. : +33 (0) 972 390 233

Fax : +33 (0) 972 390 232 - [www.analytik-jena.fr](http://www.analytik-jena.fr) - [info@analytik-jena.fr](mailto:info@analytik-jena.fr)

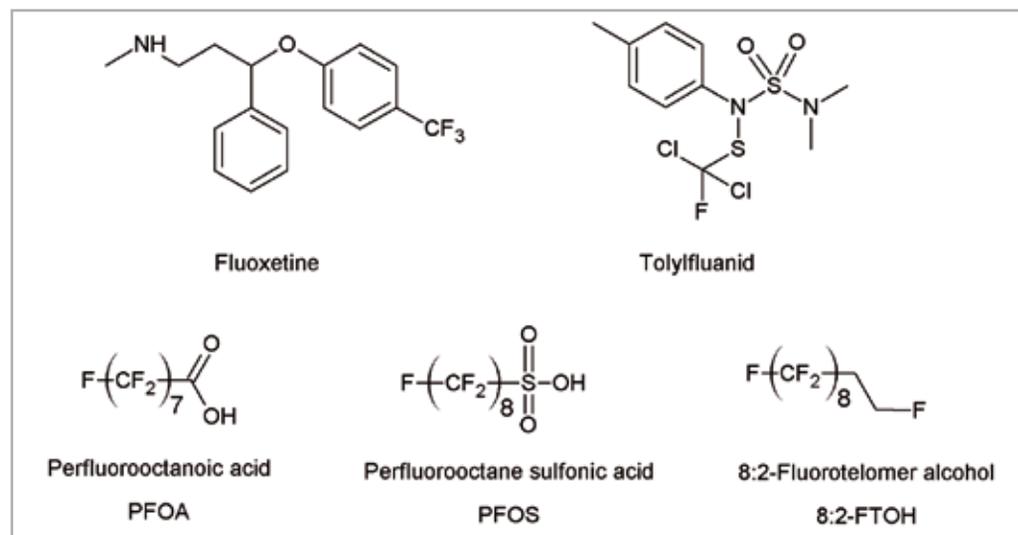


Figure 1 : Formules chimiques de différents composés organiques fluorés

### Introduction

Les substances fluoro-organiques ont gagné en importance au cours des dernières décennies, du fait que la substitution par du fluor présente de nombreuses caractéristiques bénéfiques pour l'application. Dans notre quotidien, les polymères fluorés tels que le polytétrafluoroéthylène (PTFE, Teflon<sup>®</sup>) sont fréquents, mais on trouve également un ou plusieurs atomes de fluor dans les liaisons organiques de faible poids moléculaire, telles que certaines substances pharmacologiquement actives comme la fluoxétine (voir Figure 1), mais aussi dans des pesticides comme le tolyfluanide (Figure 1). Ces dix dernières années, une attention croissante est portée aux substances perfluoroalkylées et polyfluoroalkylées (PFAS, autrefois également nommées PFC = perfluorinated and polyfluorinated compounds ou PFT= « Perfluorierte Tenside »). Cette classe de substances, dont l'acide perfluorooctane (perfluorooctanoic acid, PFOA) et l'acide perfluorooctane sulfonique (perfluorooctane sulfonic acid, PFOS) constituent les substances les mieux étudiées, présente de nombreuses propriétés négatives pour l'Homme et l'environnement (1).

Étant donné que les procédés actuels courants de quantification de substances connues sont utilisés dans des méthodes ayant un spectre d'analyte défini, principalement la chromatographie en phase liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem (CLHP-MS/MS), les liaisons inconnues de cette classe de substances ne sont pas répertoriées par la méthode. Certaines études en sont pourtant venues à la conclusion que la part de PFAS inconnues dans des échantillons prélevés dans l'environnement dépasse celle des différentes substances déterminées (2).

C'est la raison pour laquelle un paramètre de somme pour les substances fluorées organiques – similaire à la valeur AOX – est souhaitable. Ce dernier pourrait jouer un rôle par exemple dans le domaine des eaux usées galvaniques, de l'eau potable, après enrichissement des analytes et séparation des substances de la matrice, mais aussi des analyses alimentaires. Néanmoins, les méthodes de fusion classiques pour PFAS échouent en raison de la très forte liaison C-F, qui résiste aussi bien à une charge thermique ou chimique élevées (1; 3; 4).

### Spectroscopie d'absorption moléculaire du fluorure de gallium

Ici, la spectroscopie d'absorption moléculaire (MAS) offre une possibilité élégante pour la détermination du fluor lié organiquement. Ce procédé a été utilisé dans plusieurs études pour analyser le fluor (5; 6). Cela est réalisé par la MAS du GaF, lequel est obtenu par l'ajout de nitrate de gallium



Figure 2 : contrAA<sup>®</sup> 700 de l'entreprise Analytik Jena

(III) à des températures modérées. Le GaF produit peut être mesuré à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique avec une source de lumière continue et une optique haute résolution à une longueur d'onde de 211,2480 nm (Figure 2). L'échantillon est soumis à un programme température/temps dans un four graphite, ce qui entraîne la formation du GaF, qui est ensuite enregistré par spectroscopie. On a utilisé à cet effet un ContrAA 700 avec le passeur d'échantillon MPE 60 (Analytik Jena, Jena).

### Sensibilité de divers analytes

Après optimisation des paramètres de la méthode (solvant, température de pyrolyse et température de formation des molécules), les courbes d'étalonnage de différents composés fluoro-organiques ont été enregistrées, afin d'étudier l'impact de différentes longueurs des chaînes perfluoroalkyles et groupes fonctionnels sur la sensibilité (pente de la courbe d'étalonnage). Une méthode de détermination de la somme de fluor lié organiquement doit présenter dans l'idéal la même sensibilité pour l'ensemble des substances fluoro-organiques.

Comme on peut le voir à la Figure 3, la sensibilité des composés acide 2-fluoro benzoïque (2-FBA, en remplacement du fluor lié au phényle), PFOS, PFOA, acide perfluoroheptanoïque (PFHpA) se situe sur une plage similaire. La sensibilité au fluorure de sodium se situe dans la plage intermédiaire des composés fluoro-organiques.

Afin d'équilibrer au mieux les différences de sensibilité, un standard mixte a été utilisé pour l'étalonnage (mixed calibration standard, MCS). La pente de la courbe d'étalonnage se trouve dans une seule plage, ce qui permet d'avoir une déviation des pentes des courbes d'étalonnage des différentes substances < 30%. Ce MCS comprend des rapports équimolaires (par rapport à la teneur en fluor) des PFOA, PFOS, PFHpA, 2-FBA et NaF.

Étant donné que l'emploi de pièces en PTFE ►►►

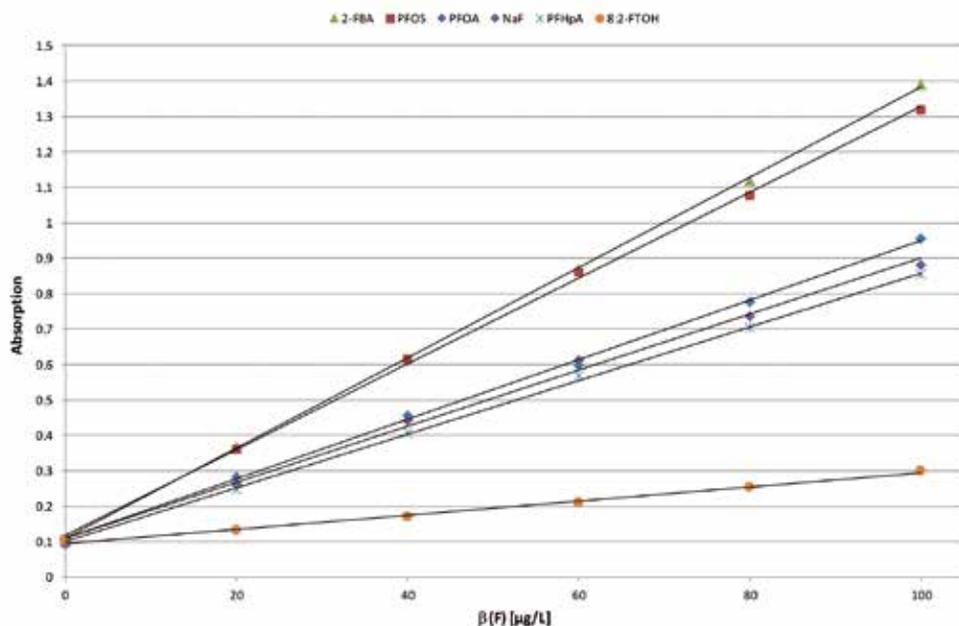


Figure 3 : Courbes d'étalonnage de différents composés fluoro-organiques et fluorure de sodium

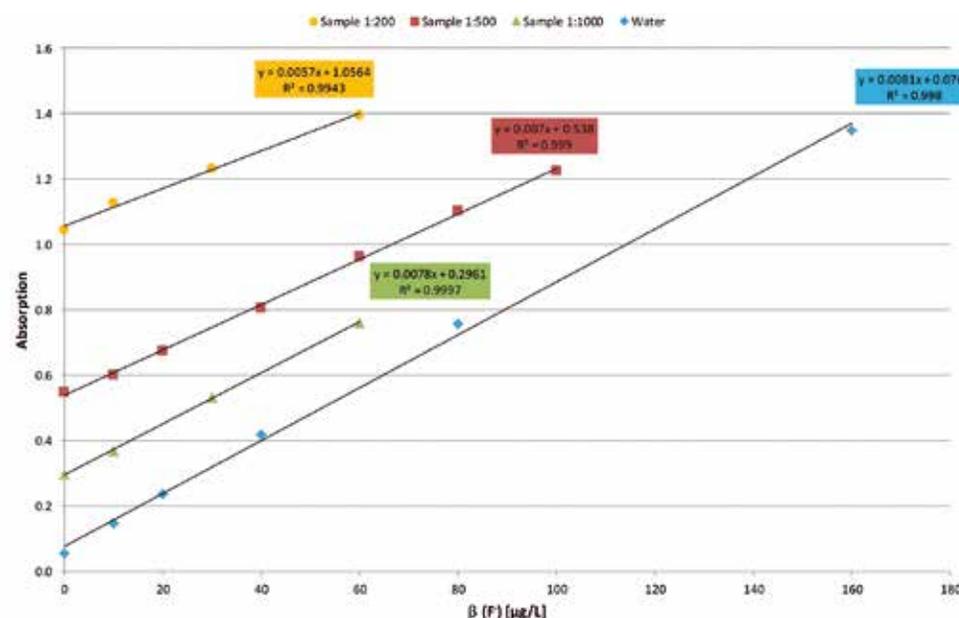


Figure 4 : Courbes d'étalonnage dans eau ultra-pure et eau de processus galvanique à différents niveaux de dilution

au niveau du passeur d'échantillon du contraAA entraîne une nette valeur à blanc, le flexible du passeur d'échantillon en MFA (polymère perfluoroalkoxy) a été remplacé par un flexible en polyamide. Ce dernier a une durée de vie inférieure en cas d'usage de solvants organiques, mais permet de réduire sensiblement la valeur à blanc. Au terme de cette modification, l'étalonnage avec le standard mixte a permis d'atteindre des limites de détection de l'ordre de 0,5 µg/L ainsi que des limites de détermination de l'ordre de 1,5 µg/L. Par l'enrichissement des substances par extraction en phase solide (SPE), on peut atteindre des limites inférieures de détection de l'ordre du ng/L, ce qui permet d'avoir des plages de concentrations réalistes pour les analyses d'eaux potables ou les analyses alimentaires.

En raison de leur volatilité, les composés comme l'alcool fluorotélomérique 8:2 (8:2-FTOH) ne peuvent pas encore être détectés par la méthode actuelle. La courbe d'étalonnage correspondante montre une augmentation beaucoup moins forte de la pente que pour les acides carboxyliques et sulfoniques. Ici, une dérivatisation de dérivés d'acide carboxylique peut être utile (7).

La détection simultanée de fluorures anorganiques de l'ordre du mg/L et de composés fluoro-organiques de faibles concentrations de l'ordre du ng/L est problématique. Pour la séparation de fluorure, l'extraction en phase solide sélective est recommandée.

### Exemple d'application avec du fluorure : Eaux de processus galvaniques

Afin de représenter la robustesse de la méthode de mesure, un exemple de détermination du fluorure anorganique doit être expliqué. Même dans les échantillons dont la matrice est extrêmement chargée, comme c'est le cas par exemple dans les eaux de processus galvaniques possédant un milieu très oxydant avec une valeur de pH très faible, le fluorure anorganique peut être quantifié de manière fiable même sur la plage de mg/L (voir Figure 4).

### En résumé

L'analyse de types de fluors anorganiques et organiques à l'aide de la MAS offre une méthode simple et unique en son genre de détermination du fluor total présent dans des échantillons organiques et aqueux. Les processus existants sont complétés par la possibilité de quantifier la teneur en fluor de composés fluoro-organiques même difficiles d'accès. Étant donné sa simplicité et son débit d'échantillons très élevé, cette méthode pourra être utilisée de manières très diverses pour les analyses de routine.

### Littérature

1. Buck RC, Franklin J, Berger U, Conder JM, Cousins IT, et al. 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integr Environ Assess Manag* 7:513-41
2. Wagner A, Raue B, Brauch HJ, Worch E, Lange FT. 2013. Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography. *J Chromatogr A* 1295:82-9
3. Pabon M, Corpart JM. 2002. Fluorinated surfactants: synthesis, properties, effluent treatment. *J Fluorine Chem* 114:149-56
4. Kissa E. 2001. *Fluorinated surfactants and repellents*. Marcel Dekker
5. Gleisner H, Einax JW, Mores S, Welz B, Carasek E. 2011. A fast and accurate method for the determination of total and soluble fluorine in toothpaste using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and its comparison with established techniques. *J Pharmaceut Biomed* 54:1040-6
6. Gleisner H, Welz B, Einax JW. 2010. Optimization of fluorine determination via the molecular absorption of gallium monofluoride in a graphite furnace using a high-resolution continuum source spectrometer. *Spectrochim Acta B* 65:864-9
7. Houtz EF, Sedlak DL. 2012. Oxidative Conversion as a Means of Detecting Precursors to Perfluoroalkyl Acids in Urban Runoff. *Environ Sci Technol* 46:9342-9

# Microscopie Brillante & Données Remarquables



**FAITES CE QUE VOUS N'AVEZ  
JAMAIS CRU POSSIBLE**

Cytation™ 5 est un imageur cellulaire automatique et lecteur de microplaque compact, qui permet de capturer et analyser des images rapidement et facilement. Un système simple, précis et flexible pour votre laboratoire.

Think Possible



### BioTek France

BioTek Instruments SAS  
50 avenue d'Alsace, 68025 Colmar Cedex  
Tel: 03 89 20 63 29, Fax: 03 89 20 43 79  
info@biotek.fr, www.biotek.fr

### BioTek Switzerland

BioTek Instruments GmbH  
Zentrum Fanghöfli 8, 6014 Luzern  
Tel: 041 250 40 60, Fax: 041 250 50 64  
info@biotek.ch, www.biotek.ch