

# Etude sur l'analyse de l'acide monochloroacétique dans les eaux de surface

Hervé Adrien, François Lestremau, Ahmad El Masri

février 2019

Document final



## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2018, au titre de l'action « thème D - Amélioration des opérations d'analyses physico-chimiques ».

Auteur (s) :

Hervé Adrien  
INERIS  
[Herve.adrien@ineris.fr](mailto:Herve.adrien@ineris.fr)

François Lestremau  
INERIS  
[Francois.lestremau@ineris.fr](mailto:Francois.lestremau@ineris.fr)

Ahmad El Masri  
INERIS  
[ahmad.el-masri@ineris.fr](mailto:ahmad.el-masri@ineris.fr)

---

Vérification du document :

Jean-Philippe Ghestem  
BRGM  
[jp.ghestim@brgm.fr](mailto:jp.ghestim@brgm.fr)

## Les correspondants

---

AFB : Pierre-François Staub : [pierre-francois.staub@afbiodiversite.fr](mailto:pierre-francois.staub@afbiodiversite.fr)

Etablissement : INERIS : François Lestremau

Référence du document : H. Adrien, F. Lestremau, A. El Masri, Etude sur l'analyse de l'acide monochloroacétique dans les eaux de surface - Rapport AQUAREF 2018 - 43 p.

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

<b>1. CONTEXTE ET OBJECTIFS .....</b>	<b>8</b>
<b>2. MATERIEL &amp; METHODES .....</b>	<b>9</b>
<b>3. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (GC) .....</b>	<b>10</b>
3.1 Développement d'une méthode instrumentale par GC/MS .....	10
3.2 Evaluation de méthodes d'extraction et de dérivation avec de l'eau MillQ .....	12
3.3 Evaluation de la méthode sur des matrices réelles .....	15
3.4 Evaluation avec changement d'agent dérivant .....	15
<b>4. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE (CI) .....</b>	<b>17</b>
4.1 estimation de performances dans l'eau MilliQ par CI .....	17
4.2 Essai de traitement d'échantillon et analyse par CI .....	18
4.3 Evaluation de la pré-concentration sur une eau naturelle .....	18
<b>5. CONCLUSION.....</b>	<b>21</b>
<b>6. REFERENCES .....</b>	<b>22</b>
<b>7. LISTE DES ANNEXES .....</b>	<b>23</b>

## RESUME

L'acide monochloroacétique, de la famille des acides haloacétiques (AHA), est une substance très hydrophile ( $\log D_{\text{pH}=7} = -3,76$ ) de relativement faible masse moléculaire. Cette substance a été incluse dans la surveillance régulière via l'arrêté du 7 août 2015\* avec deux limites de quantification, une de 25 µg/L applicable à la date de parution de l'arrêté et une de 0,5 µg/L au 31 décembre 2018.

Les travaux menés dans cette étude ont eu pour objectif de développer une méthode analytique qui puisse être compatible avec l'atteinte de la limite de quantification de 0,5 µg/L. Au regard de la difficulté analytique, différentes approches, pour l'extraction (injection directe, extraction liquide/liquide, extraction par disque) et pour l'analyse instrumentale ont été évaluées.

Les essais effectués avec une analyse par GC/MS ont montré que, si cette limite de 0,5 µg/L pouvait être atteinte avec une matrice simple (eau MilliQ), des interférences provoquées notamment lors de l'étape de dérivation n'avaient pas permis d'atteindre des performances satisfaisantes avec une matrice d'eau naturelle.

Un protocole basé sur des analyses par chromatographie ionique a été également évalué car il permettait d'éviter l'étape de dérivation de l'AMCA. Une validation jusqu'à un niveau de 4 µg/L a pu être obtenue, mais le niveau de 0,5 µg/l n'a pu être atteint à cause d'interférences à ce niveau lié au manque de sélectivité du détecteur employé.

**Mots clés (thématique et géographique) :**

**Acide monochloroacétique, eau brute, chromatographie en phase gazeuse, chromatographie ionique**

---

\* Arrêté du 7 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement

ABSTRACT

Monochloroacetic acid, of the family of haloacetic acids (AHA), is a very hydrophilic substance ( $\log D_{\text{pH} = 7} = -3.76$ ). This substance has been included in regular French monitoring via the decree of 7 August 2015 \*\* with two quantification limits, one at 25  $\mu\text{g/L}$  applicable at the date of publication of the decree and one at 0.5  $\mu\text{g/L}$  to be effective on December 31, 2018.

This study aimed at developing an analytical method that could be compatible with reaching the limit of quantification at 0.5  $\mu\text{g/L}$ . Considering the analytical difficulties, different approaches for extraction (direct injection, liquid / liquid extraction, disk extraction) and instrumental analysis were evaluated.

Tests carried out with a GC / MS analysis showed that this limit of 0.5  $\mu\text{g} / \text{L}$  could be reached with a simple matrix (MilliQ water). However, interferences caused in particular during the derivation step did not allowed to achieve satisfactory performance with a natural water matrix.

A protocol based on analyzes by ion chromatography was also evaluated because the derivation step of AMCA could be avoided. A validation up to a level of 4  $\mu\text{g} / \text{L}$  could be obtained but the level of 0.5  $\mu\text{g} / \text{L}$  could not be reached because of interference at this level due to the lack of selectivity of the detector used.

**Key words** (thematic and geographical area):

**Monochloroacetic acid, whole water, gas chromatography, ion chromatography**

---

\* Arrêté du 7 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement

## PRÉAMBULE

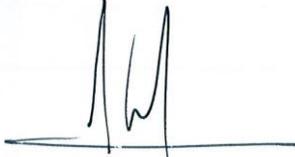
Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	F. Lestremau	H. Biaudet	M. Durif
Qualité	Unité « Méthodes & Développements en analyses pour l'environnement » Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité « Méthodes & Développements en analyses pour l'environnement » Direction des Risques Chroniques	Responsable du Pôle « Caractérisation de l'Environnement » Direction des Risques Chroniques
Visa			

## 1. CONTEXTE ET OBJECTIFS

L'acide monochloroacétique (aussi appelé acide chloroacétique) (code sandre 1465) fait partie de la famille des acides haloacétiques (AHA).

Cette substance est principalement utilisée dans l'industrie pour la production d'une grande variété de composés tels que les médicaments, colorants et pesticides. Il est par exemple utilisé en tant que précurseur pour la fabrication des pesticides suivant : glyphosate , MCPA (acide 2-méthyl-4-chlorophénoxyacétique) ou diméthoate. Les eaux usées des industries pharmaceutiques et chimiques et les eaux de refroidissement industrielles constituent ainsi une source de cette substance dans l'environnement.

L'acide monochloroacétique, comme les autres AHA, peut également être retrouvé dans certaines eaux de consommation en tant que sous-produit de désinfection produit lors de la réaction du chlore avec les matières organiques naturelles (par exemple les feuilles et végétaux en décomposition).

L'AMCA est une substance très hydrophile ( $\log D_{pH=7} = -3,76$ ). Il est composé d'un groupement acide ainsi que d'un atome de chlore. C'est un composé de masse moléculaire relativement faible pour un polluant environnemental non classé comme volatil, à 94,497 g/mol. Sa structure moléculaire est présentée en figure 1.

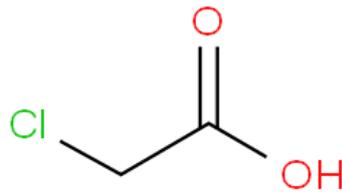


Figure 1 : Structure de l'acide monochloroacétique ( $C_2H_3O_2Cl$ ,  $M = 94,5$  g/mol)

Cette substance a été incluse dans la surveillance régulière des eaux de surface via l'arrêté du 7 août 2015 [1] avec deux limites de quantification, une de 25  $\mu\text{g/L}$  applicable à la date de parution de l'arrêté et une à 0,5  $\mu\text{g/L}$  pour entrer en vigueur au 31 décembre 2018. Ces limites de quantification sont spécifiées dans l'avis du 14 avril 2018 pris en application de l'arrêté agrément du 27 Novembre 2011 [2].

La polarité très marquée de cette molécule combinée à une faible masse moléculaire contribue à rendre son analyse relativement spécifique.

Les travaux menés dans cette étude ont eu pour objectif de développer une méthode analytique qui puisse être compatible avec l'atteinte de la limite de quantification à 0,5  $\mu\text{g/L}$ . Au regard de la difficulté analytique, différentes approches, pour l'extraction (injection directe, extraction liquide/liquide, extraction par disque) et pour l'analyse instrumentale ont été évaluées.

Ce document résume les travaux effectués et les résultats obtenus dans ce cadre.

## **2. MATERIEL & METHODES**

Les étalons d'AMCA, d'AMCA-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>, et d'AMCA-Me (provenant de Sigma Aldrich) ont été utilisés.

Les solutions étalons pour les analyses en GC ont été préparées dans du méthyl tert-butyl éther (MTBE) et dans l'eau pour la chromatographie ionique (CI).

Un GC ultra trace-DSQII de marque Thermo a été utilisé. Les conditions finales d'analyse utilisaient une colonne Rxi 5 Sil MS (Crossbond, 5% diphényl/95% diméthyl polysiloxane) 60m x 0.25mm x 0.25 µm (Restek). Le gradient de température était de 40°C pendant 5 min 25°C/min jusqu'à 130°C, ensuite 50°C/min jusqu'à 280°C pendant 3 min.

L'ion de suivi de l'AMCA était le m/z 77 et celui de l'AMCA-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> de 81 m/z.

Une chromatographie ionique ICS 5000 de marque Thermo Fisher Scientific a été utilisée. Les conditions finales d'analyse utilisaient une colonne AS11 HC 4 mm de marque Thermo Fisher Scientific, avec une pre-colonne AG11 HC du même fournisseur.

Un système d'évaporation de liquide de marque Buchi (modèle Syncore) a servi pour l'évaporation de l'eau dans le cadre des analyses effectuées en chromatographie ionique (CI).

Pour les essais en matrice, de l'eau de l'Oise (MES= 19 mg/L, pH=8,1, conductivité = 462 µS/cm) a été utilisée.

### **3. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (GC)**

L'analyse des acides haloacétiques dont l'AMCA a fait l'objet de nombreux travaux pour leur détermination dans les eaux de boissons. Les normes EPA 552.1 [3], 552.2 [4], 552.3 [5] décrivent notamment l'analyse de ces substances selon différentes méthodes d'extraction (respectivement solide/liquide, liquide/liquide et liquide/liquide microextraction), dérivation des extraits par du méthanol en milieu acide puis analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par capture d'électron (ECD). Les limites de détection de ces méthodes ont été évaluées pour l'AMCA aux alentours de 0,2 µg/L (EPA 552.1 et 552.3) et 0,5 µg/L (EPA.552.2).

La méthode NF EN ISO 23631 [6] est également consacrée à l'analyse des acides haloacétiques dans les eaux. Le principe de la norme repose sur une extraction liquide-liquide et dérivation à l'aide de diazométhane et analyse par GC/MS ou GC/ECD. La norme indique qu'en « fonction de la matrice, la méthode est applicable dans la plage de concentrations allant de 0,5 µg/l à 10 µg/l ».

Comme indiqué par ces normes, pour être analysé en GC, l'AMCA doit être dérivé afin de réduire sa polarité et le rendre volatil. De plus, la dérivation permet d'obtenir un composé avec une masse moléculaire plus importante et d'apporter un surcroît de sélectivité lors de la détection par spectrométrie de masse.

#### **3.1 DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE INSTRUMENTALE PAR GC/MS**

Dans le cadre de cette étude, une analyse instrumentale par chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à un spectromètre de masse (MS) a été utilisée.

La spectrométrie de masse est un mode de détection majoritairement utilisé dans les laboratoires. Il permet d'apporter une sélectivité supplémentaire par comparaison avec des détecteurs spécifiques tels que la détection par capture d'électron (ECD), par rapport à d'éventuels interférents et offre la possibilité d'utiliser un étalon interne isotopiquement marqué de la molécule mère.

##### *Choix de l'ion de suivi de l'étalon interne*

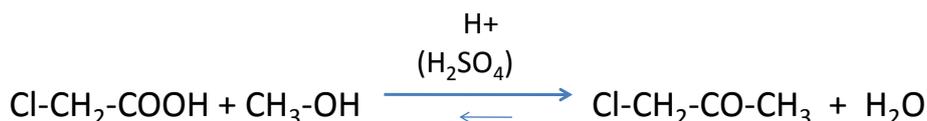
Dans le cadre de ces travaux, un étalon de type AMCA-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> a été utilisé pour les analyses par GC/MS. L'AMCA est un composé de faible masse moléculaire composé de 2 atomes de carbone. Dans le cas du marquage des atomes de carbone, le marquage sur les 2 atomes de carbone représente la meilleure option qui peut être obtenue. Avec ce type de marquage, il faut veiller à ce que l'étalon interne n'interfère pas avec l'isotopie naturelle du composé parent (à M+2). En effet, l'AMCA comprend un atome de chlore. Le chlore a une répartition isotopique majoritairement entre le <sup>35</sup>Cl (~75%) et le <sup>37</sup>Cl (~25%). Lors de sa fragmentation par analyse GC/MS, l'AMCA (dérivé par méthylation dans cette étude) produit 2 ions majoritaires, l'un à m/z 77 correspondant à un fragment comprenant du <sup>35</sup>Cl et l'autre à m/z 79 correspondant au <sup>37</sup>Cl. Ainsi, pour le suivi de l'étalon interne, c'est l'ion m/z 81 correspondant au <sup>37</sup>Cl qui a été utilisé. En effet, comme l'étalon interne n'a qu'un marquage sur 2 carbones, l'ion majoritaire de l'AMCA-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> va être celui du <sup>35</sup>Cl présentant une masse de m/z 79 et donc correspondant à l'ion de l'AMCA comprenant du chlore <sup>37</sup>Cl. Le fait de choisir l'ion de l'étalon interne correspondant au <sup>37</sup>Cl permet de minimiser les interférences provenant de l'AMCA. Cette approche fonctionne si les concentrations mesurées pour l'AMCA ne sont pas largement supérieures à celle de l'AMCA-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> car des risques d'interférences provenant des M+2 des isotopes du carbone de l'AMCA peuvent alors se produire. Dans le cadre de nos expériences qui n'ont pas utilisé des différences de concentrations très importantes entre l'AMCA et son étalon interne (pas supérieur à un facteur 10), ce phénomène a pu être évité.

### Dérivation de l'acide monochloroacétique (acide carboxylique) selon EPA 552.1

Le principe de la dérivation selon la norme NF EN ISO 23631 étant complexe et faisant appel à un solvant toxique (diazométhane), la méthode de dérivation préconisée par l'EPA, à savoir la dérivation par méthanol en milieu acide a été préférée.

Dans le cas de la norme EPA 552.3, l'extraction de l'AMCA est d'abord effectuée avec du MTBE ajouté à l'échantillon puis l'estérification est mise en œuvre sur le MTBE prélevé de l'échantillon.

- Estérification par un alcool primaire, le méthanol, en présence d'acide sulfurique qui permet de déplacer l'équilibre vers l'estérification :



- Elimination de l'eau en ajoutant du sulfate de sodium pour augmenter le rendement d'estérification
- Une étape de neutralisation de l'acide par ajout de bicarbonate de sodium est primordiale afin d'éviter d'encrasser rapidement le système analytique

Les premiers essais par GC/MS ont été effectués avec une colonne chromatographique DB5-MS de 30 m (0,25mm x 0,25µm) (Agilent).

Il faut signaler que la présence de toluène (couramment présent dans les laboratoires) en concentration importante peut interférer pour les concentrations proches de la LQ supposée/visée en AMCA (0,2 µg/mL) (figure 2). En effet, l'ion de détection de l'AMCA-Me (AMCA estérifié avec un groupement méthyle) est de 77 ce qui correspond à un des ions minoritaires du toluène.

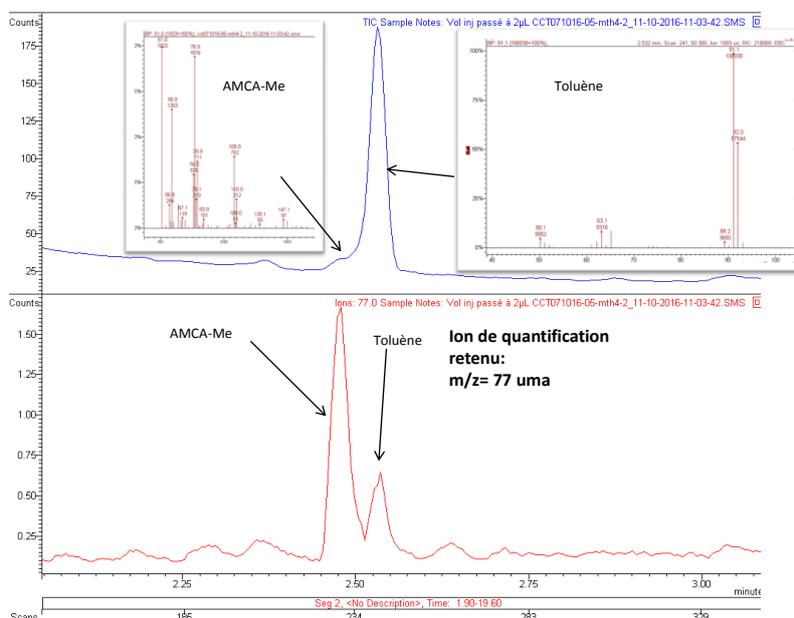


Figure 2 : Chromatogrammes en mode TIC (full scan, en haut) et en SIM avec l'ion m/z= 77 (en bas), concentration d'étalon de l'AMCA = 0,2 µg/mL

L'utilisation d'une colonne 2 fois plus longue de 60 m (Rxi 5 Sil MS) a permis d'obtenir une séparation acceptable avec le pic du toluène (figure ci-dessous).

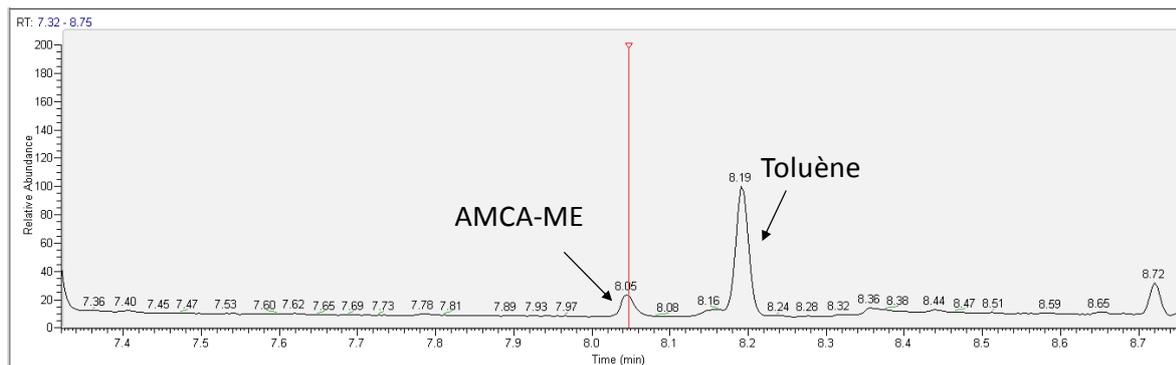


Figure 3 : Séparation de l'AMCA-Me et du toluène avec une colonne chromatographique de 60 m (acquisition full scan avec concentration d'étalon de l'AMCA = 0,2 µg/mL)

Avec ces conditions, une gamme de linéarité instrumentale allant de 0,1 à 1,6 µg/mL, avec étalon interne à 1 µg/mL, a été obtenue avec un volume d'injection d'1 µL.

Malgré une conservation des extraits à -18°C, des problèmes de stabilité des extraits ont été constatés pour des conservation prolongées (pour une période ~2 mois) des extraits dérivatisés ainsi que pour les solutions de l'étalon interne AMCA-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>. Il est ainsi recommandé de suivre les indications de la méthode EPA 552.1 qui indique une conservation jusqu'à 7 jours pour les extraits stockés à 4°C et jusqu'à 14 jours pour de extraits stockés à -10°C ou moins.

### 3.2 EVALUATION DE METHODES D'EXTRACTION ET DE DERIVATION AVEC DE L'EAU MILLIQ

#### Essais selon la norme EPA 552.1 : extraction par disque

Des essais ont été effectués avec une eau MilliQ dopée selon le protocole d'extraction de la norme EPA 552.1 avec une extraction solide/liquide par des disques de type échange d'anions forts SAX (amine quaternaire) (J.T.Baker).

Cependant, les essais que nous avons effectués n'ont pas donné de résultats probants et n'ont pas été poursuivis.

#### Essais selon la norme EPA 552.3 : extraction liquide/liquide

Pour les essais suivants, la procédure de préparation d'échantillon de la norme EPA 552.3, avec une extraction liquide/liquide par MTBE puis dérivation a servi de référence.

Le protocole suivi initialement est présenté en figure 4 (par la suite le volume d'échantillon est porté à 100 mL, le volume d'extraction MTBE à 10 mL et le volume prélevé à 8 mL et les autres ajouts ajustés en corrélation avec les changements de volume).

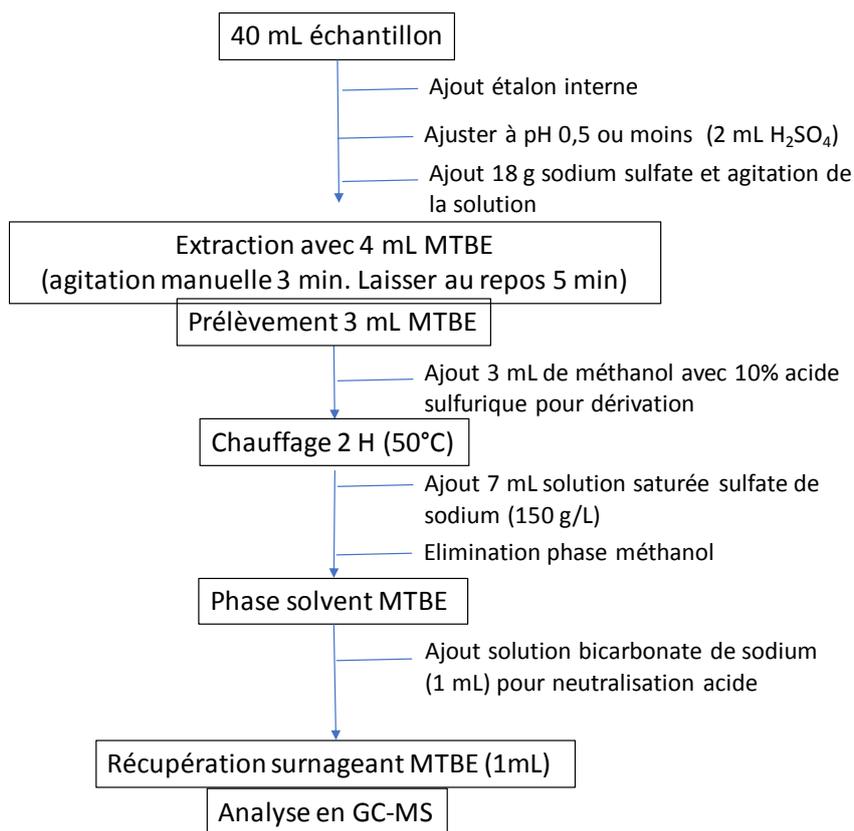


Figure 4. Protocole initial de traitement d'échantillon pour analyse GC/MS de l'AMCA

### Essai de la durée de dérivatisation

Il a été constaté lors des premiers essais effectués selon le protocole de la norme qu'un taux de récupération aux alentours de 39% avait été obtenu pour l'AMCA. Afin d'essayer d'améliorer le taux de récupération, des essais sur le temps de dérivatisation ont été menés.

Le temps de dérivatisation qui était appliqué par défaut était de 2h comme indiqué dans la norme 552.3. La durée de dérivatisation a été évaluée en comparant des temps de 2, 3, 4 et 5h mais aucune amélioration n'a été constatée pour des durées de dérivatisation supérieures à 2h. La comparaison des aires obtenues avec celles d'un étalon analytique correspondant à l'AMCA-Me a montré que l'étape de dérivatisation seule était efficace (rendement de 74%). Ainsi, une durée de 2h de dérivatisation a été conservée pour la suite des expériences.

### Essai sur le volume d'échantillon et de reprise

Comme indiqué, avec le protocole testé, la récupération de l'AMCA et de son étalon interne sont faibles respectivement de 39% ( $\pm 10\%$ ,  $n=3$ ) et 43% ( $\pm 9\%$ ,  $n=3$ ) et les essais sur la durée de dérivatisation n'ont pas amené d'amélioration.

Afin de compenser ce faible rendement, un volume d'échantillon de 100 mL a été testé avec 2 volumes d'extraction à 4 et 10 mL pour une concentration de dopage à 20  $\mu\text{g/L}$  (tableau 1).

Tableau 1. Taux de récupération pour différents volumes d'échantillon et d'extraction par MTBE.

Volume échantillon	Récupération AMCA	Récupération AMCA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>
Extraction 40 ml par 4 ml MTBE	39 $\pm$ 10%	43 $\pm$ 9%
Extraction 100 ml par 10 ml MTBE	41 $\pm$ 5%	50 $\pm$ 5%
Extraction de 100 ml par 4 ml MTBE	40 $\pm$ 23%	30 $\pm$ 2%

Les taux de récupération obtenus sont sensiblement égaux avec un échantillon de 40 mL et 4 mL MTBE d'extraction et un échantillon de 100 mL et 10 mL d'extraction. Les expériences menées avec un échantillon de 100 mL et 4 mL de MTBE produisent des résultats avec plus de variabilité et moins de récupération pour l'étalon interne.

Un rapport de 10 entre le volume d'échantillon et d'extraction avec un volume d'échantillon de 100 mL est donc retenu pour la suite des expériences.

Avec 100 mL d'échantillon, le premier point testé à 0,3 µg/L n'était pas détectable alors que la LQ de l'arrêté du 07 août 2015 a été fixée à 0,5 µg/L. Afin d'améliorer la sensibilité de l'analyse, différentes options ont été testées.

#### - **Concentration des extraits**

Avec le protocole de la norme EPA 552.3, le solvant d'extraction est directement injecté sans étape de concentration. Des essais de concentration de solvant ont donc été effectués.

Quand la concentration est effectuée à sec après dérivation, une perte totale de l'AMCA est constatée. En effet, la dérivation aboutit à la production de l'AMCA-Me qui est un composé relativement volatil. Lorsque la concentration est effectuée jusqu'à 1 mL (concentration d'un facteur 8 car seuls 8 mL peuvent être récupérés des 10 qui sont utilisés), le taux de récupération s'établit autour de 10% (par rapport à ~40% sans).

La concentration des extraits avant ou après dérivation n'a pas été retenue car au regard des contraintes et risques techniques, cette étape n'apporte pas de gain.

#### - **Evaluation du volume d'injection**

##### *Injection en mode splitless*

Les analyses précédentes ont été effectuées avec des volumes d'injection d'1 µL. Afin de pouvoir augmenter la sensibilité de l'analyse, des volumes d'injection de 3 et 5 µL ont été évalués. Ces essais ont été effectués d'abord en gamme directe avec des concentrations allant de 0,12 à 2,35 µg/mL. Un volume d'injection de 3 µL permettait d'observer l'ensemble des points de la gamme. L'injection de 5 µL permettait de conserver la linéarité sur toute la gamme d'injection (pas de saturation du détecteur) tout en augmentant la sensibilité de l'analyse.

Des gammes extraites (dopage des échantillons aux différentes concentrations de la gamme analytiques puis application du protocole de traitement d'échantillon et d'analyse) ont été effectuées avec injections d'1 et 3 µL. Cependant, pour ces volumes d'injection, la sensibilité obtenue pour le point le plus bas n'était pas suffisante pour envisager une quantification à 0,5 µg/L.

Les droites obtenues pour les injections à 1, 3 et 5 µL sont présentées en annexe 1 pour les gammes directes et en annexe 2 pour les gammes extraites.

##### *Injection de large volume par PTV*

Un injecteur par PTV a été utilisé pour pouvoir injecter des volumes de 20 et 50 µL en gamme directe afin de pouvoir atteindre la sensibilité nécessaire.

Les premiers essais ont consisté à optimiser les conditions d'injection par PTV de l'analyse de l'AMCA. L'étude des températures d'injection (température de début de programmation : de 40 à 100°C), de débit de gaz lors de l'injection (de 20 à 100 mL/min) et de durée d'injection (de 0,2 à 1 s) ont montré que les meilleurs résultats étaient obtenus avec des paramètres respectivement fixés à 100 °C, 50 ml/min et 0,2 s.

Avec ces paramètres, des courbes d'étalonnage linéaire ont été obtenues avec des injections de 20 µL ( $r^2=0.9922$ ) et 50 µL ( $r^2=0.9982$ ) (annexe 1).

Une gamme extraite a ensuite été réalisée dans l'eau MilliQ avec des concentrations allant de 0,3 à 7,6 µg/l et testée avec une injection de 50 µL. Selon les conditions expérimentales employées, une linéarité avec un  $r^2= 0,9958$  est obtenue (annexe 2).

Les chromatogrammes obtenus pour des injections au point bas de la gamme extraite pour 1, 3 et 50 µL d'injection sont présentés en annexe 3.

Un volume d'injection de 50 µL permet d'observer le pic correspondant à l'AMCA à 0,4 µg/L.

Les pentes obtenues entre la gamme directe et celle de la gamme extraite sont différentes de 15%. Ainsi, dans ces conditions d'étude, une gamme directe avec des étalons semble pouvoir être utilisée.

### 3.3 EVALUATION DE LA METHODE SUR DES MATRICES REELLES

Des essais ont été effectués par dopage de l'AMCA et son étalon interne dans les matrices d'eau d'Evian et d'eau de l'Oise (tableau 2).

Tableau 2. Résultats obtenus sur l'analyse de l'AMCA dans de l'eau d'Evian et de l'Oise (eau de l'Oise n=12, eau d'Evian n=2)

	Concentration visée (µg/L)	Rendement	Ecart type
Eau d'Evian	11,26	16%	166%
Eau de l'Oise	9,18	18%	136%

Des effets de matrices très importants ont été constatés pour ces essais. Pour l'eau d'Evian et l'Oise, des rendements très faibles ont été obtenus respectivement à 16 et 18% avec des variabilités très importantes dans les 2 cas. Pour les analyses de l'eau de l'Oise, sur 12 replicats, des écarts types de 136% ont ainsi été constatés.

Pour ces expériences, la récupération de l'AMCA calculé en comparant les aires obtenues pour les échantillons par rapport aux points d'étalonnage à la même concentration montre un taux de 8%. Le taux de récupération de l'étalon interne est de 40%.

De plus, une expérience supplémentaire a été effectuée afin de déterminer seulement l'impact de la dérivation dans l'eau de l'Oise. Une extraction a été effectuée sur une matrice non dopée pour obtenir un extrait « matriciel ». Puis cet extrait a été dopé avec de l'AMCA et son étalon interne (la quantité d'AMCA et d'étalon interne dans l'extrait est donc connu et maîtrisé). L'extrait a ensuite subi l'étape de dérivation puis a été analysé. Le rendement obtenu dans ce cas était de 44%.

Ainsi, plusieurs constats peuvent être mis en évidence :

- Au vu des faibles récupérations observées, des effets de matrices importants se produisent lors de l'extraction ainsi que lors de la dérivation
- L'étalon interne utilisé, l'AMCA-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>, ne semble pas adopter le même comportement que l'AMCA en milieu matriciel

### 3.4 EVALUATION AVEC CHANGEMENT D'AGENT DERIVANT

Un agent dérivant différent, le MSTFA, a été évalué afin de déterminer si de meilleurs résultats pouvaient être obtenus. Il a été utilisé également en combinaison avec du TMCS :

- MSTFA
- MSTFA avec 1% de TMCS

Ces 2 agents dérivants ont été sélectionnés car ils sont employés dans le cadre de l'analyse d'acide forts par GC et l'étape de dérivation est quasiment instantanée (au lieu de plusieurs heures pour l'estérification par méthanol). En appliquant le protocole (effectué sur des étalons) utilisé précédemment sauf pour l'étape de dérivation, les résultats obtenus étaient du même ordre de grandeur pour les 2 agents. En conséquence, le MSTFA avec 1% de TMCS a été sélectionné.

Une gamme extraite avec de l'eau MilliQ de 0,8 à 80 µg/L a été effectuée avec l'obtention d'un r<sup>2</sup>= 0,993.

Les essais effectués dans l'eau de l'Oise ont cependant abouti aux mêmes conclusions qu'avec une dérivation par méthanol acidifié avec des problèmes d'effets de matrices entraînant des recouvrements très faibles.

Devant ces difficultés, il a été décidé de changer de stratégie analytique en privilégiant une analyse plus directe sans étape d'extraction ou de dérivation. Ainsi, les essais suivants ont été effectués avec analyse par chromatographie ionique.

## 4. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE (CI)

La chromatographie ionique (CI) est une technique de chromatographie liquide basée sur la séparation des ions. Elle est principalement utilisée pour le dosage des anions et cations inorganiques (ex :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) mais elle peut aussi être employée pour la mesure des composés organiques présentant une forme ionique.

Le principe est d'utiliser une colonne chromatographique contenant des groupements ioniques. Dans le cadre de l'analyse d'un acide comme l'AMCA, une colonne procurant un échange d'anions (AS11 HC 4  $\mu\text{m}$ , ThermoFisher) permet d'obtenir une interaction ionique forte entraînant la rétention de la molécule d'intérêt. L'élution est effectuée par le passage d'une solution basique (NaOH pour cette étude) en augmentant graduellement sa concentration ce qui permet d'atténuer la force ionique de la colonne et de libérer les composés retenus.

La méthode chromatographique utilisée dans le cadre de cette étude a été basée sur une note d'application de Thermo-Fischer [7]. Les conditions expérimentales sont décrites en annexe 4.

L'avantage d'utiliser la chromatographie ionique pour la mesure de l'AMCA dans l'eau réside dans le fait que l'échantillon peut être directement injecté dans l'analyseur sans avoir besoin de mettre en œuvre une étape de dérivation. La détection était effectuée par conductimétrie ce qui peut entraîner un manque de sélectivité par rapport à des matrices complexes.

### 4.1 ESTIMATION DE PERFORMANCES DANS L'EAU MILLIQ PAR CI

100  $\mu\text{L}$  d'eau MilliQ dopés à différentes concentrations d'AMCA ont été injectés et analysés. La limite de quantification a été estimée à 5  $\mu\text{g/L}$  avec un domaine de linéarité jusqu'à 200  $\mu\text{g/L}$  (figure 5 et exemple de chromatogramme figure 6).

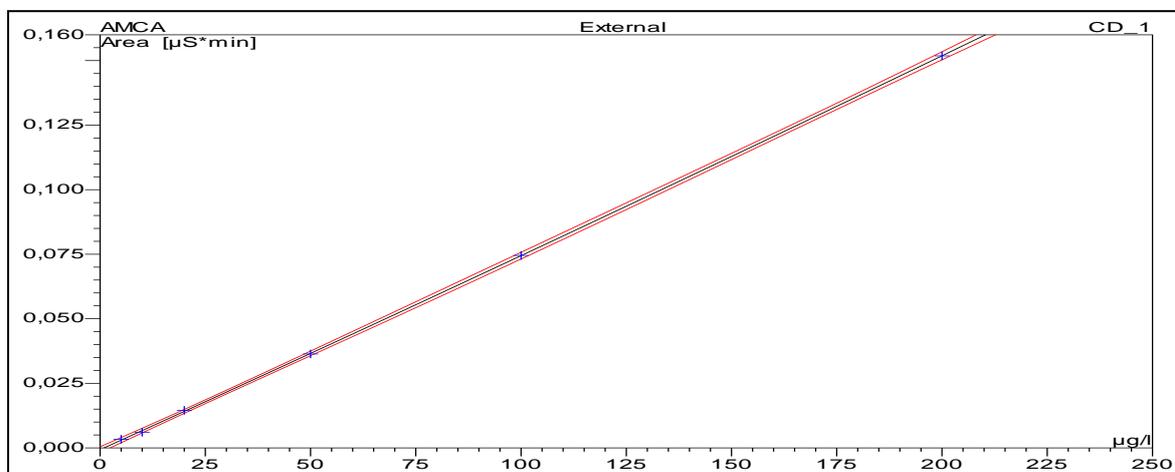


Figure 5. Domaine de linéarité pour analyse d'eau MilliQ par CI.

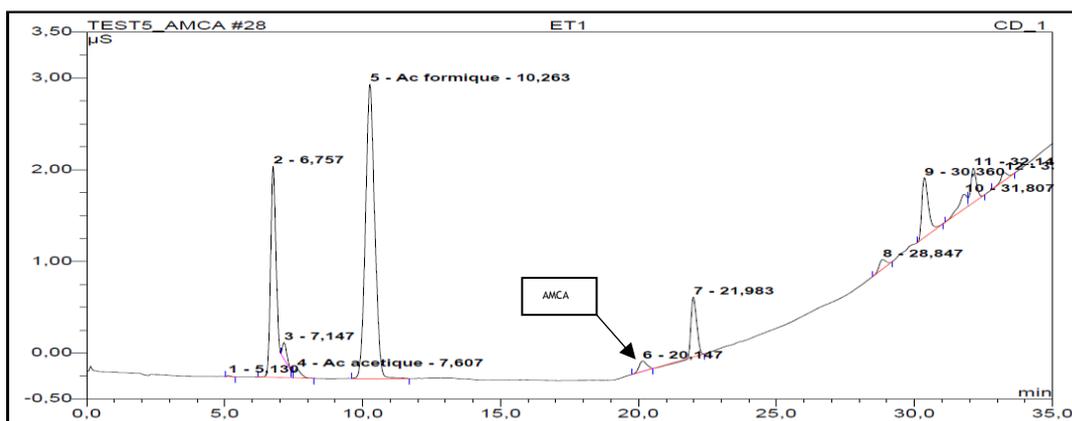


Figure 6: Exemple d'un chromatogramme de l'étalon de l'AMCA analysé à 20 µg/L

Le seuil fixé à 0,5 µg/L ne peut pas être atteint dans ces conditions analytiques avec un besoin d'amélioration de la LQ d'un facteur 10 : il est donc nécessaire d'effectuer une étape de pré-concentration.

## 4.2 ESSAI DE TRAITEMENT D'ÉCHANTILLON ET ANALYSE PAR CI

### Extraction avec protocole de la norme EPA 552.3

Le protocole d'extraction de la norme EPA 552.3 a été mis en œuvre sur 100 mL d'eau MilliQ avec extraction par MTBE, l'étape de dérivation étant cependant omise. La mise en œuvre de ce protocole permet de fournir une concentration d'un facteur 10. Cependant, des interférences sont apparues lors de l'analyse des extraits par CI ce qui ne permettait plus de pouvoir quantifier l'AMCA. Ces interférences ont été attribuées aux sulfates utilisés lors de l'extraction liquide/liquide (sulfate de sodium et acide sulfurique). L'utilisation de sulfate étant indispensable à la récupération de l'AMCA des échantillons, l'extraction selon la norme EPA 552.3 n'a pas été poursuivie.

### Pré-concentration de l'eau par évaporation

20 mL d'eau MilliQ ont été dopés à une concentration de 20 µg/L. L'utilisation d'un système d'évaporation de liquide (Buchi) a permis d'évaporer l'eau de l'échantillon jusqu'à un volume de 2 mL. Une évaporation sous vide avec chauffage à 100°C de la partie supérieure se produit afin d'accélérer l'élimination des liquides. L'extrémité inférieure du conteneur est refroidie pour éviter la perte des analytes lors de cette étape.

Un taux de récupération de 104 % ( $\pm 10\%$ , n=3) a été obtenu. Cette expérience a permis de démontrer que l'étape d'évaporation de l'eau n'entraîne pas de pertes de l'AMCA et cette procédure a donc été retenue pour la suite des expériences.

## 4.3 ÉVALUATION DE LA PRE-CONCENTRATION SUR UNE EAU NATURELLE

### Réduction des ions chlorures

Les premiers essais sur une eau naturelle (eau de l'Oise) ont cependant entraîné des interférences provenant des ions chlorures, qui en forte concentration, présentaient un pic très large masquant le pic de l'AMCA (annexe 5).

Afin de réduire les effets des ions chlorures, une cartouche OnGuard II Ag (Dionex) a été utilisée. La totalité de l'extrait concentrée est passée à travers la cartouche ce qui entraîne le piégeage des ions chlorures (et la filtration des matières en suspensions). Cette étape entraîne une perte de 2 mL. Ainsi, afin de prendre en compte cette perte de volume, le volume d'échantillon a été fixé à 150 mL pour après concentration être ramenée à 10 mL. Cette pratique permettait de respecter un ratio de concentration d'au moins 10, nécessaire pour atteindre les 0,5 µg/L (avec une marge pour certains pertes éventuelles) et d'atteindre 8 mL d'extrait concentré recueilli après passage sur cartouche.

## Protocole utilisée pour analyser l'AMCA par Cl

Le protocole mis au point est présenté en figure 7 ci-dessous.

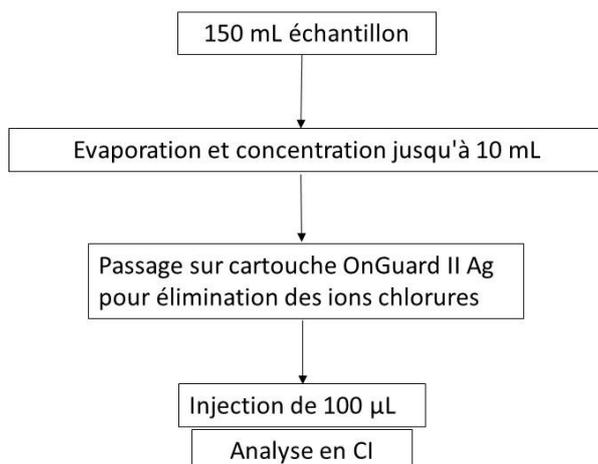


Figure 7. Protocole de traitement d'échantillon de l'AMCA pour analyse par Cl

### Essai sur eau naturelle concentrée puis dopée

Afin de vérifier l'applicabilité de la méthode sur une matrice représentative et l'efficacité de l'élimination des interférents notamment les ions chlorures, des essais ont été effectués dans 150 mL d'eau de l'Oise initialement non dopés, puis concentrés jusqu'à 10 mL. Cette solution est ensuite dopée à l'équivalent de 40 µg/L (par rapport au volume initial) et 100 µL injectés en Cl. Pour ces essais, une récupération moyenne de 103% ± 8 % (n=3) a été obtenue ce qui a permis de démontrer que les effets de matrices provenant des chlorures avaient été éliminés (figure 8).

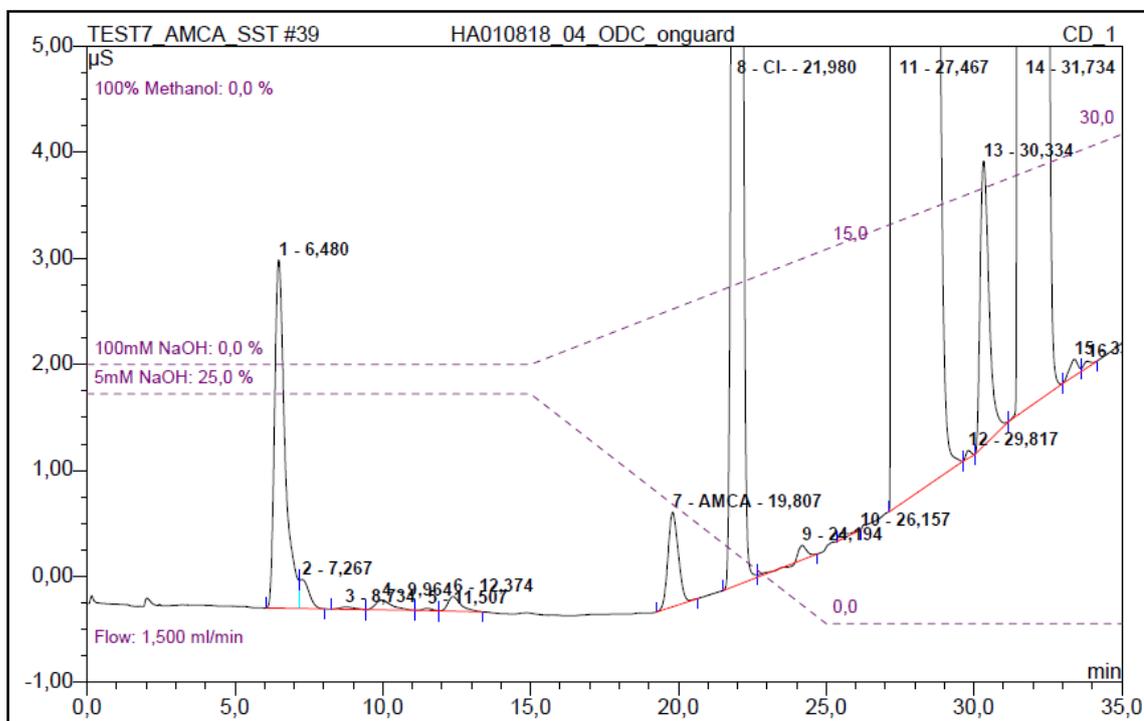


Figure 8 : Chromatogramme de l'eau de l'Oise à 40 µg/L concentrée, dopée et passée sur cartouche On-guard.

### Essai sur eau naturelle dopée puis concentrée

150 mL d'eau de l'Oise ont été dopés pour obtenir une concentration de 40 µg/L, puis concentrés jusqu'à 10 mL avec 100µL injectés en CI. Une récupération moyenne de 91% ± 13 % (n=3) a été observée.

### Plan d'essai selon la NF T 90 210

Les essais dans une matrice naturelle ayant permis d'obtenir des résultats satisfaisants, un plan d'essai a été réalisé dans l'eau de l'Oise selon la NF T 90 210 pour une gamme de concentration allant de 0,5 à 20 µg/L.

Pour les bas niveaux de concentrations, des interférences sur le temps de rétention de l'AMCA n'ont pas permis d'obtenir des résultats satisfaisants. La détection par conductimétrie est peu sélective ce qui limite l'analyse de l'AMCA pour des niveaux très faibles avec des matrices complexes. Ces interférences sont également observées au niveau de 2 µg/L qui n'a pas pu être validé avec une EMA à ± 60%. Seuls les niveaux à partir de 4 µg/L ont pu être validés (figure 9).

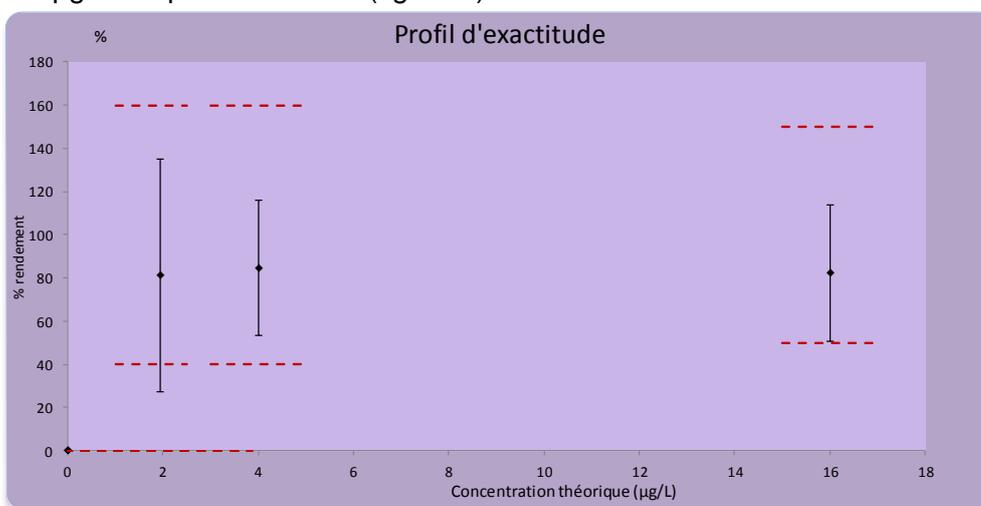


Figure 9 : Profil d'exactitude de l'AMCA par un plan d'essai selon NF T 90-210

### Etude de stabilité

Une étude de stabilité des échantillons a été réalisée et vérifiée dans l'eau de l'Oise sur une période de 4 jours.

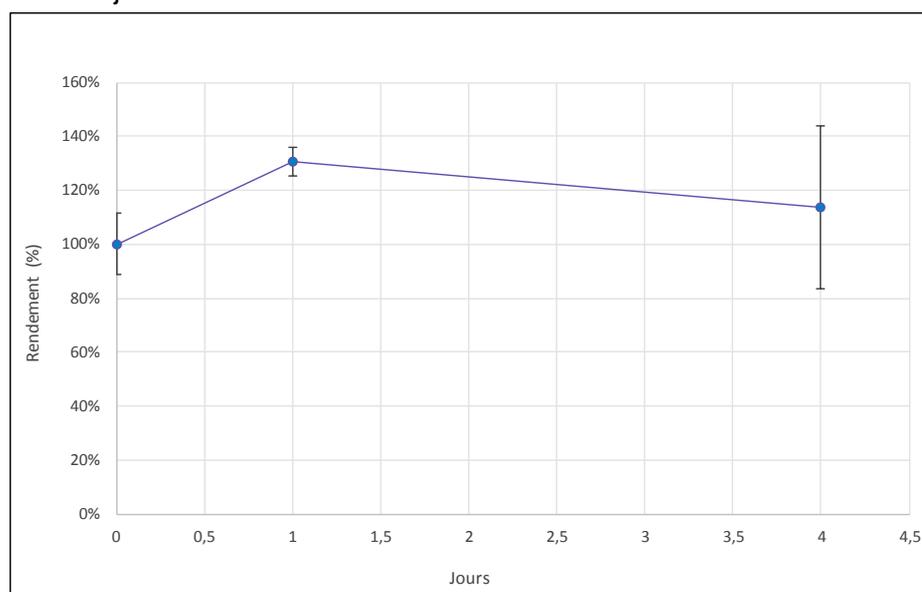


Figure 10 : Stabilité de l'AMCA dans l'eau de l'Oise (n=10 à t0 et n=3 pour les autres jours de tests)

## 5. CONCLUSION

L'acide monochloroacétique est une substance de faible masse moléculaire avec une forte polarité ce qui rend difficile son analyse par des techniques d'analyse organique notamment par spectrométrie de masse. La limite de quantification exigée dans le cadre de la surveillance réglementaire a été initialement fixée à 20 µg/L avec pour objectif de surveillance à 0,5 µg/L fin décembre 2018.

Les essais effectués avec une analyse par GC/MS ont montré que, si cette limite de 0,5 µg/L pouvait être atteinte avec une matrice simple (eau MilliQ), des interférences provoquées notamment lors de l'étape de dérivation n'avaient pas permis d'atteindre des performances satisfaisantes avec une matrice d'eau naturelle.

Un protocole basé sur des analyses par chromatographie ionique a été évalué car il permettait d'éviter l'étape de dérivation de l'AMCA. Le protocole d'extraction utilisé pour les analyses par GC/MS n'a pu être repris à cause d'interférences provoquées par les sulfates. Ainsi, une approche par concentration de l'échantillon par évaporation de l'eau a été développée. Une validation jusqu'à un niveau de 4 µg/L a pu être obtenue, mais le niveau de 0,5 µg/l n'a pu être atteint à cause d'interférences à ce niveau lié au manque de sélectivité du détecteur employé.

L'utilisation de chromatographie ionique couplée à une détection par spectrométrie de masse (appareillage non disponible à l'INERIS) pourrait apporter une sélectivité supplémentaire et ainsi réduire les interférences constatées lors de la mise en œuvre de l'analyse des extraits selon le protocole de la norme 552.3 ou selon la pré-concentration par évaporation de l'eau. De ce fait, un potentiel gain de sensibilité pourrait aussi être obtenu ce qui pourrait permettre une analyse plus directe sans besoin d'étape de pré-concentration.

## 6. REFERENCES

- [1] Arrêté du 7 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement
- [2] Avis du 14 août 2018 relatif aux limites de quantification des couples «paramètre-matrice» de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques
- [3] Method 552.1 - determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by ion-exchange liquid-solid extraction and gas chromatography with an electron capture detector – Environmental Protection Agency – 1992
- [4] Method 552.2 - determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detection - Environmental Protection Agency – 1995
- [5] Method 552.3 - determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detection – Environmental Protection Agency – 2003
- [6] NF EN ISO 23631 - Dosage du dalapon, de l'acide trichloroacétique et d'acides haloacétiques sélectionnés - Méthode par chromatographie en phase gazeuse (détection CG-DCE et/ou CG-SM) après extraction liquide-liquide et dérivatisation -2006
- [7] Thermo-Fischer - Dionex IonPac AS11-HC-4µm - Column Product Manual -2012

## 7. LISTE DES ANNEXES

<b>Repère</b>	<b>Désignation</b>
Annexe 1	Gammes directes instrumentales en GC/MS en fonction du volume d'injection
Annexe 2	Gammes extraites en GC/MS en fonction du volume d'injection
Annexe 3	Chromatogrammes pour des injections de 1 ,3 et 50 µL en GC/MS d'un échantillon d'Eau MilliQ extrait et injecté au point bas de la gamme étudiée
Annexe 4	Conditions instrumentales utilisées pour les analyses par CI
Annexe 5	Chromatogramme d'une injection d'eau de l'Oise en CI présentant des interférences d'ions chlorures

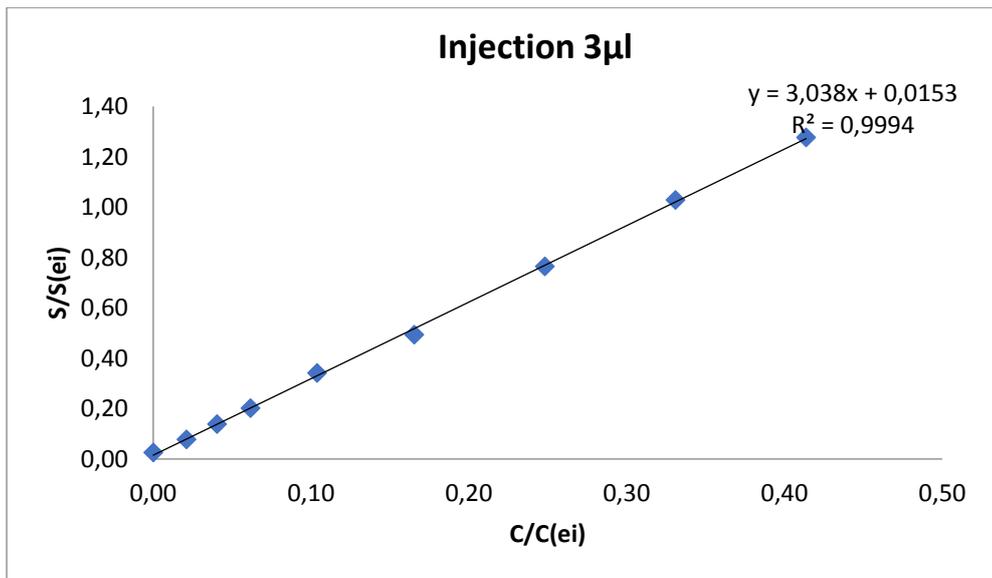
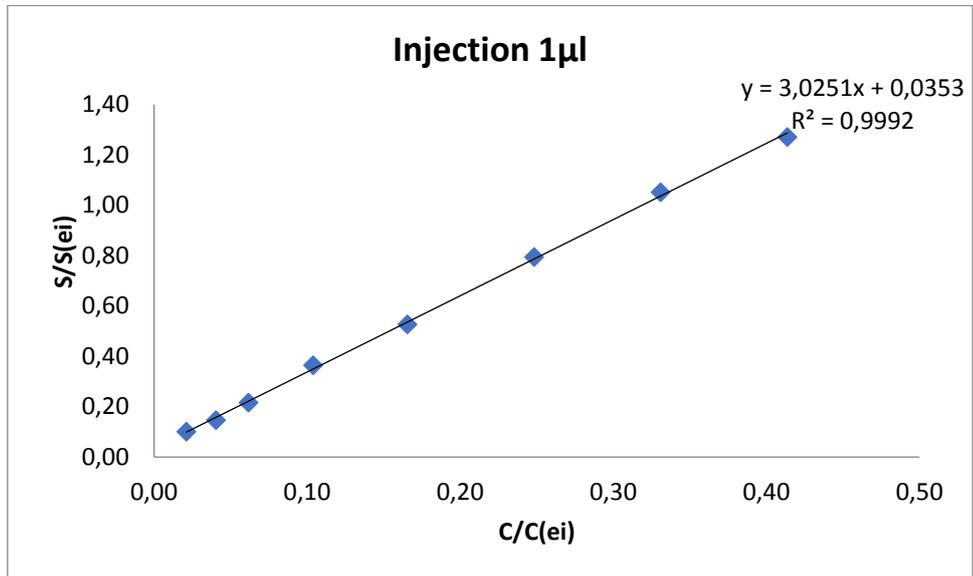


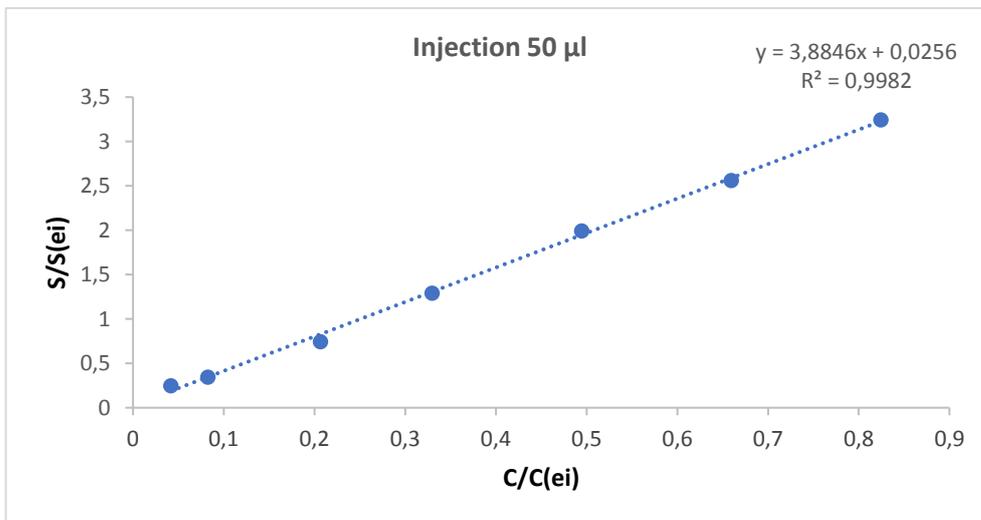
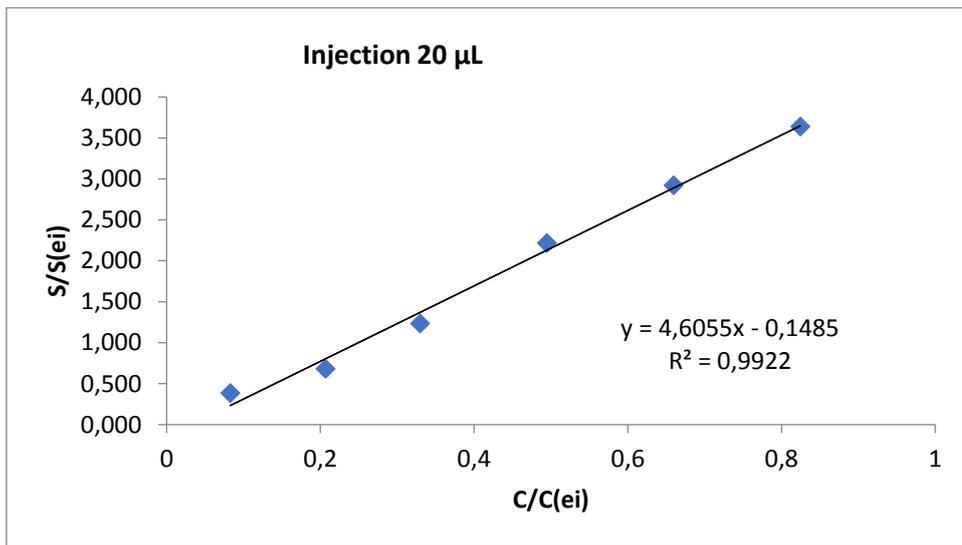
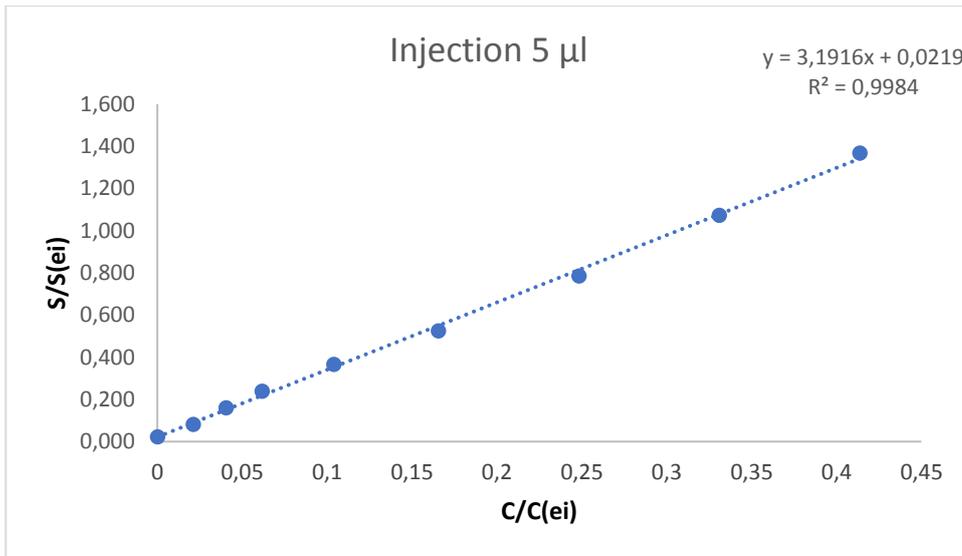
## **ANNEXE 1**

---

Gammes directes instrumentales en GC/MS en fonction du volume d'injection



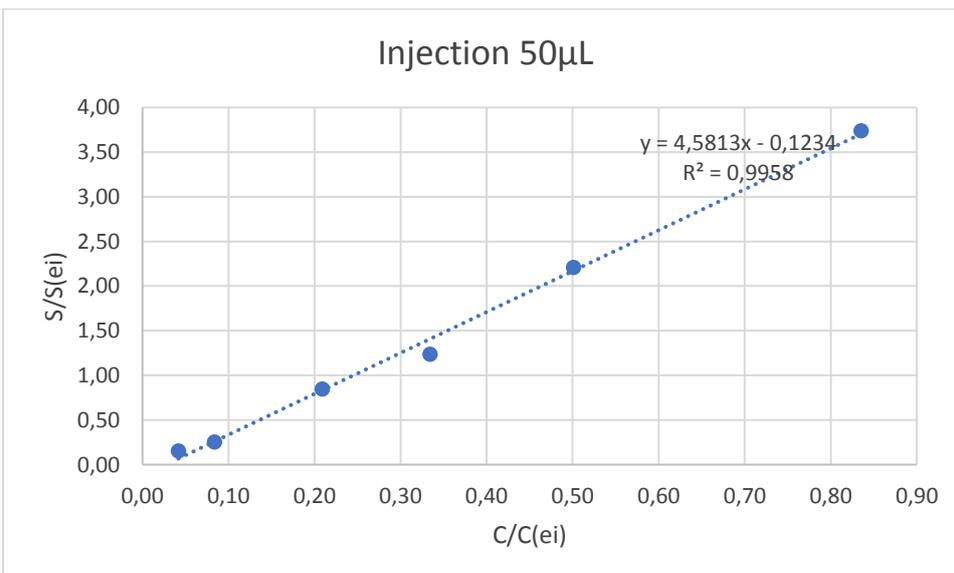
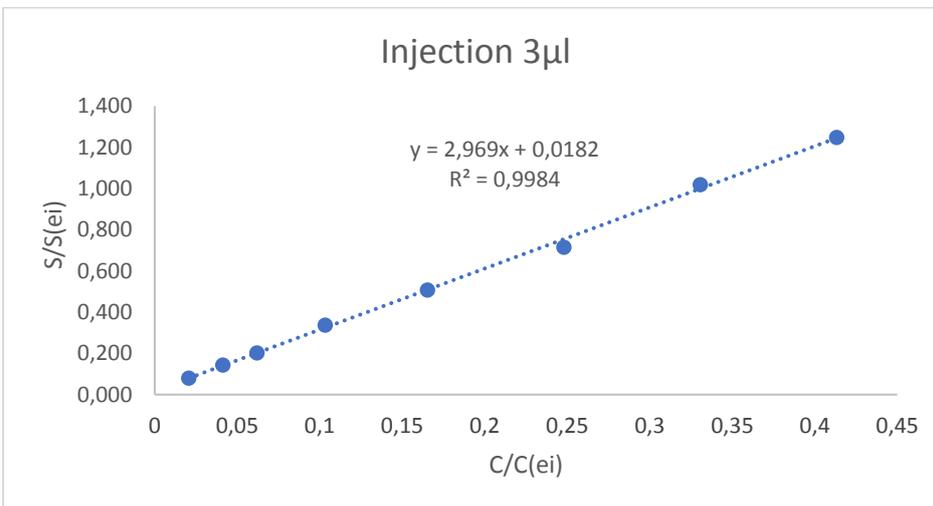
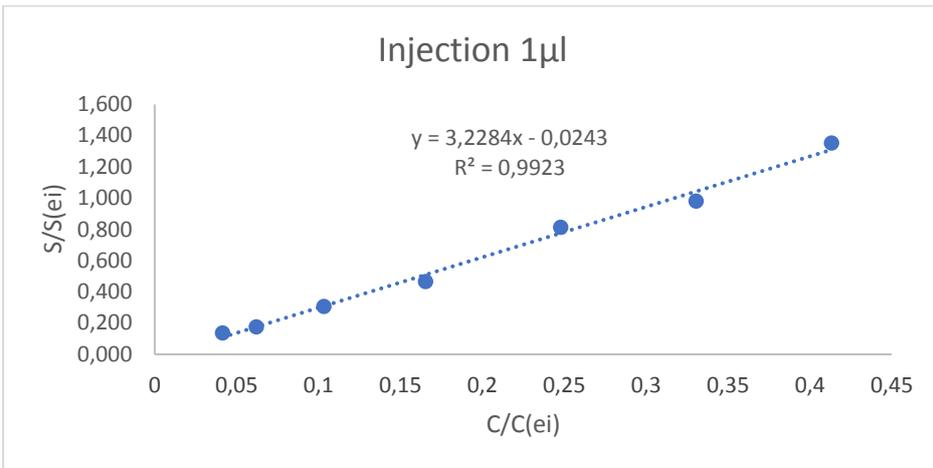




## **ANNEXE 2**

Gammes extraites en GC/MS en fonction du volume  
d'injection







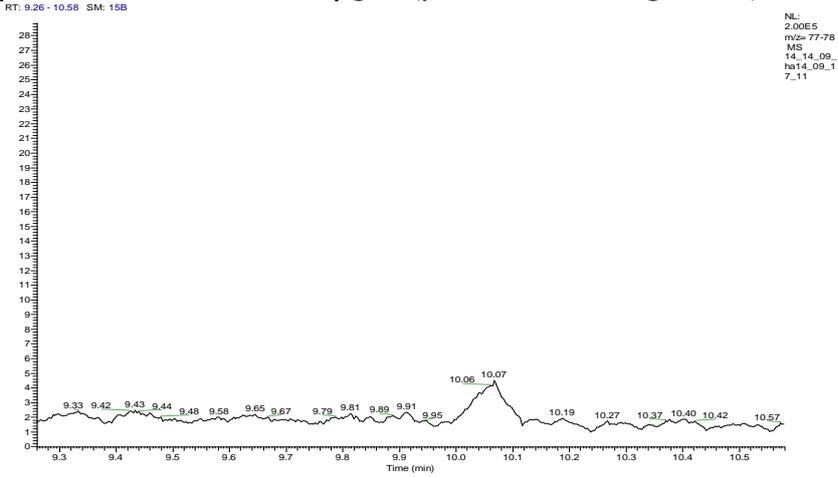
## **ANNEXE 3**

---

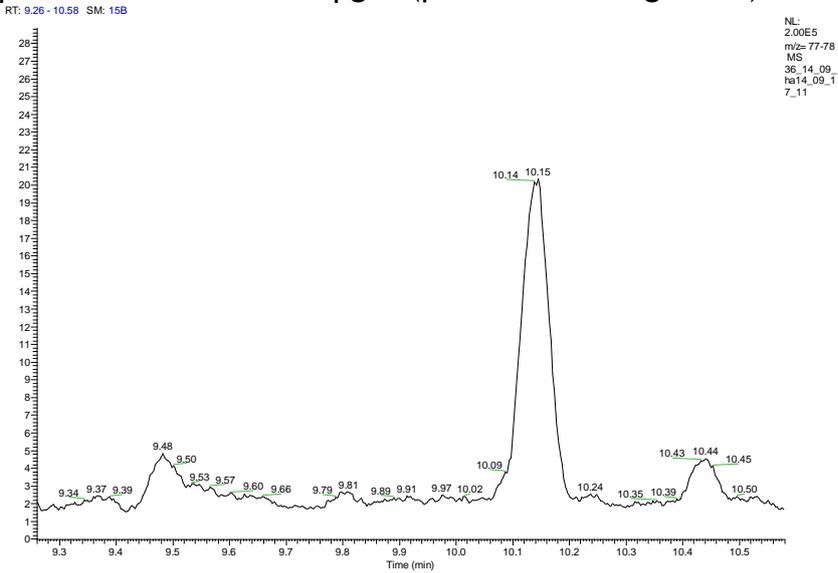
Chromatogrammes pour des injections de 1 ,3 et 50  $\mu$ L en GC/MS d'un échantillon d'Eau MilliQ extrait et injecté au point bas de la gamme étudiée



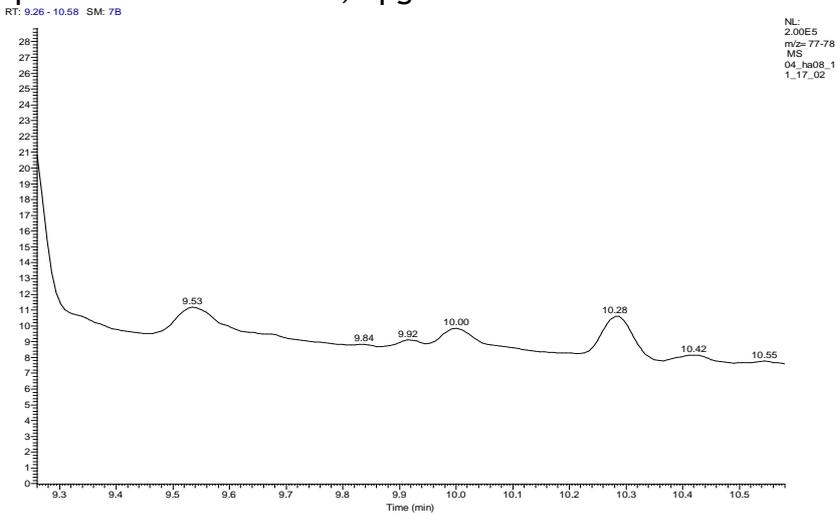
### Injection 1 µl d'un échantillon à 4 µg/L (point bas de la gamme)



### Injection 3 µl d'un échantillon à 4 µg/L (point bas de la gamme)



### Injection 50 µl d'un échantillon à 0,4 µg/L





## **ANNEXE 4**

---

Conditions instrumentales utilisées pour les analyses par CI



## Conditions instrumentales

Pré-colonne : AG11 HC

Colonne : AS11 HC 4 µm Thermofisher

Boucle d'injection : 200µL

Détection conductimétrique

Suppression chimique H2SO4 25mM

Débit : 1.5 mL/min

Eluant 1 : 5 mM NaOH

Eluant 2 : 100 mM NaOH

Gradient :

T (min)	5mM NaOH	100 mM NaOH	H2O
-7	25%	0	75%
0	25%	0	75%
15	25%	0	75%
25	0	15%	85%
35	0	30%	70%

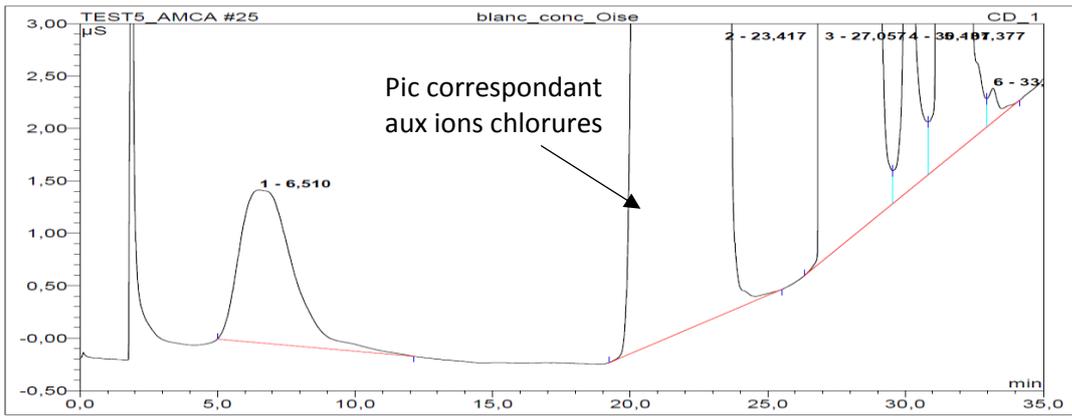


## **ANNEXE 5**

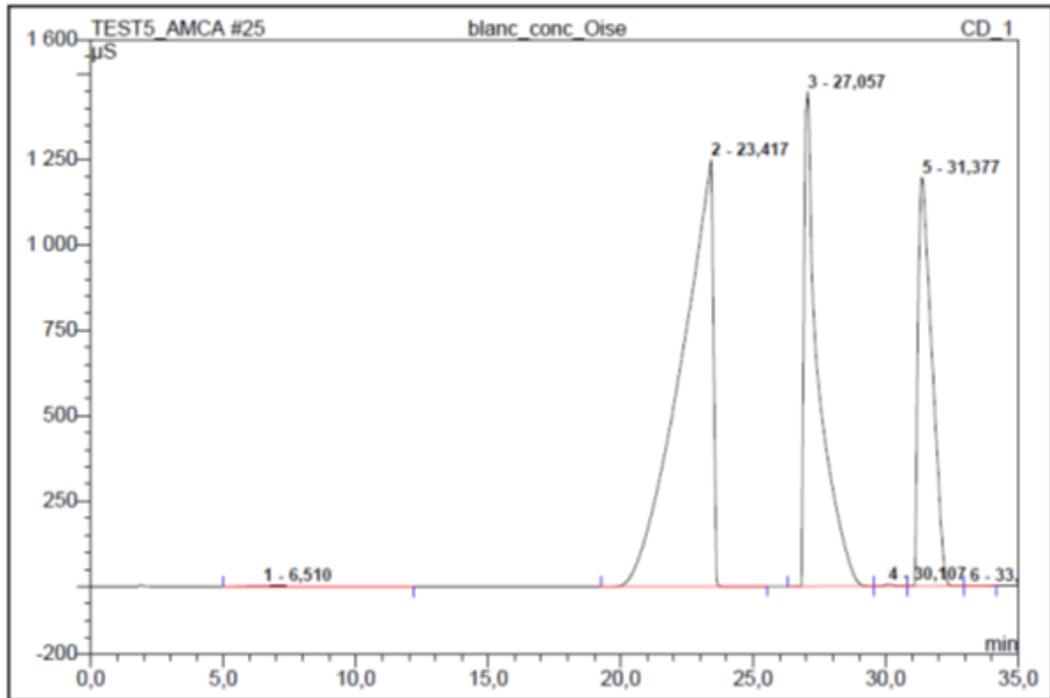
---

Chromatogramme d'une injection d'eau de l'Oise en Cl  
présentant des interférences d'ions chlorures





Chromatogramme avec présence d'ions chlorures (en mode zoom). Le pic d'AMCA est masqué par les ions chlorures.



Chromatogramme avec présence d'ions chlorures