

# Evaluation de la comparabilité de solutions étalons commerciales de nonylphénols ethoxylés

Francois Lestremau, Hervé Adrien, Ahmad El Masri,  
Sophie Lardy-Fontan

Février 2019

Document final

En partenariat avec



Avec le soutien de :  
**AGENCE FRANÇAISE  
POUR LA BIODIVERSITÉ**  
ÉTABLISSEMENT PUBLIC DE L'ÉTAT





## 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 E - Garantir la qualité des données bancarisées ».

Auteur (s) :

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

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

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

Sophie Lardy Fontan  
LNE  
[sophie.lardy-fontan@lne.fr](mailto:sophie.lardy-fontan@lne.fr)

---

Vérification du document :  
Sébastien Bristeau  
BRGM  
[s.bristeau@brgm.fr](mailto:s.bristeau@brgm.fr)

### Les correspondants

INERIS : Francois Lestremau  
LNE : Sophie Lardy-Fontan

---

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

Etablissement : AFB

Référence du document : F. Lestremau, H. Adrien, A. El Masri, S. Lardy-Fontan, Evaluation de la comparabilité de solutions étalons commerciales de nonylphénols éthoxylés - 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>
1.1 Présentation des alkylphénols éthoxylés .....	8
1.2 Surveillance et réglementation.....	9
1.3 Enjeux analytiques .....	9
1.4 Bilan et objectifs de l'étude .....	10
<b>2. ANALYSE D'ETALONS DE NONYLPHENOLS ETHOXYLES.....</b>	<b>11</b>
<b>3. CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS .....</b>	<b>16</b>
<b>4. REFERENCES .....</b>	<b>18</b>
<b>5. LISTE DES ANNEXES .....</b>	<b>19</b>

## RESUME

Les nonylphénols éthoxylés sont utilisés industriellement pour leurs propriétés tensio-actives. Dans l'environnement, ils se dégradent pour produire des nonylphénols. Le suivi des nonylphénols éthoxylés est exigé dans le cadre de l'arrêté du 07 août 2015\* et dans les textes relatifs à la surveillance des rejets.

Les nonylphénols éthoxylés exigés dans le suivi réglementaire, NP1EO et NP2EO, sont des mélanges complexes d'isomères ce qui entraîne des problèmes spécifiques lors de leur mesure. Suite à une étude précédente sur les 4-alkylphénols et à des alertes lors de contact avec les laboratoires prestataires, des questionnements ont porté sur leur définition, leur référencement CAS et Sandre et sur la qualité des étalons analytiques.

Ce document dresse un état des lieux des enjeux analytiques concernant les nonylphénols éthoxylés NP1EO et NP2EO dans l'eau puis s'intéresse à l'étude et la caractérisation et à la comparabilité de solutions étalons commerciales de deux fournisseurs.

Les étalons testés dans le cadre de cette étude correspondaient à des mélanges d'isomères avec aucune impureté majeure détectée. Par conséquent, ils peuvent être utilisés dans le cadre de la surveillance régulière des milieux aquatiques.

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

**Alkylphénols éthoxylés, nonylphénols monoéthoxylés, nonylphénols diéthoxylés, étalons analytiques, code sandre, pureté, qualité**

---

\* 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

Nonylphenols ethoxylates are used industrially for their surface-active properties. In the environment, they degrade to produce nonylphenols. The monitoring of nonylphenols ethoxylates is required as part of the order of 07 August 2015 and in the texts relating to the monitoring of discharges.

The nonylphenols ethoxylates required in regulatory French monitoring, NP1EO and NP2EO, are complex mixtures of isomers, which means that their measurement presents specific problems. Following a previous study on 4-alkylphenols and alerts from routine laboratories, questions were raised about their definition, their CAS and Sandre referencing and the quality of the analytical standards.

This document provides an overview of the analytical challenges of ethoxylated nonylphenols and then focuses on the characterization and comparison of commercial standards solutions from different suppliers.

The standards tested in this study were mixtures of isomers with no major impurities noticed. Therefore, they can be used as part of the regular monitoring of aquatic environments.

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

**Alkylphenols ethoxylates, nonylphenols monoethoxylate, nonylphenols diethoxylate, analytical standard, code sandre, purity, quality**

## 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

## 1.1 PRESENTATION DES ALKYLPHENOLS ETHOXYLES

Les alkylphénol-polyéthoxylés (APEO) sont des composés chimiques, d'origine anthropique uniquement. Ils font partie de la vaste classe des surfactants non-ioniques et présentent une caractéristique essentielle : ce sont des molécules amphiphiles. Un surfactant ou tensioactif est une molécule amphiphile de faible poids moléculaire,  $<1000 \text{ g.mol}^{-1}$ , qui présente une partie hydrophobe (chaîne de 6 à 20 carbones en moyenne) et une partie hydrophile ( $\text{COO-}$ ,  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ ) de type alkylphénol-polyéthoxylés par une réaction d'éthérfication.

L'élément de base de la molécule est un noyau phénolique sur lequel est substitué un radical alkyle en position ortho, méta, ou para. La molécule comprend également un nombre variable de groupes éthoxylés  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$  (Figure 1).

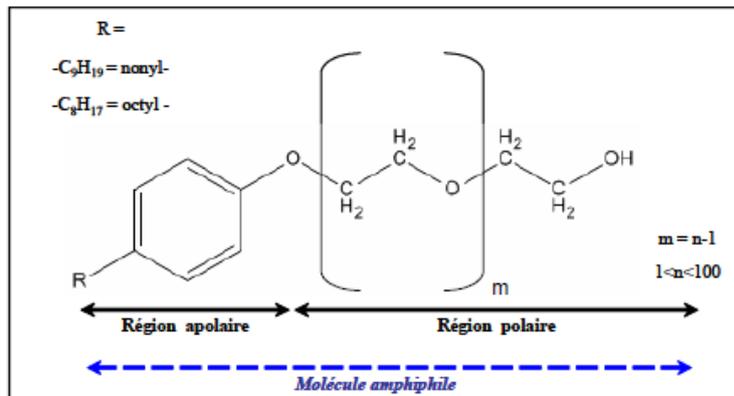


Figure 1: Exemple d'une molécule d'alkylphénol-polyéthoxylé en position para

Les APEO sont utilisés en mélange (différentes longueurs de chaînes éthoxylées, différentes isoméries) en tant que composants de nombreux produits manufacturés. Ce sont des mélanges complexes de chaînes éthoxy.

Les APEO sont employés dans des domaines d'application très larges en tant que détergents, émulsifiants, agents de mouillage et agents dispersants dans la production et formulation de produits destinés au secteur industriel. Ils sont présents dans des produits détergents, dispersants, désinfectants, des floculants pour le traitement des eaux usées, les polymères en émulsion et peintures, les produits phytosanitaires, les engrais ("Alex Pack", "Agral 90"), l'industrie électronique et électrique, le nettoyage industriel et domestique, les tanneries, l'industrie textile, la production de pâtes à papier, les additifs pour lubrifiants et carburants, etc...

Les alkylphénols polyéthoxylés les plus utilisés sont les nonylphénol-polyéthoxylés (NPEO), et les octylphénol-polyéthoxylés (OPEO).

Les stations d'épuration (mixtes, industrielles, urbaines) apparaissent comme étant les principaux réceptacles des APEO et responsables de leur dissémination dans l'environnement. Dans l'environnement, les APEO se dégradent par pertes successives de groupements éthoxys pour produire des alkylphénols à chaîne courte. Leurs propriétés physicochimiques leur confèrent des capacités de dispersion importantes dans les milieux aquatiques (eau, sédiments et biote). Ils peuvent ainsi être considérés comme pseudo-ubiquistes [1,2].

## 1.2 SURVEILLANCE ET REGLEMENTATION

Les 4-nonylphénols (4-NP), le 4-tert octylphénol (4-t-OP), les nonylphénols mono et di-éthoxylés (NPE1O et NP2EO), les octylphénols mono et di-éthoxylés (OP1EO et OP2EO) ont été inclus dans divers textes législatifs relatifs à leur surveillance réglementaire dans les milieux ou les rejets.

Le mémo AQUAREF [3] consacré à cette famille de substances et librement accessible sur le site internet AQUAREF récapitule leur suivi réglementaire.

<https://www.aquaref.fr/memos-techniques> (voir remarque sur évolution du document ci-après)

## 1.3 ENJEUX ANALYTIQUES

La surveillance du 4-nonylphénol (4-NP) et du 4-tert-octylphénol (4-t-OP) dans les milieux aquatiques est définie depuis l'introduction de la Directive Cadre sur l'Eau en 2000 pour laquelle ils ont été identifiés comme substances prioritaires.

Pourtant, pendant de nombreuses années, de nombreuses confusions ont perduré sur le suivi du 4-nonylphénol notamment sur des problèmes de nomenclature ou d'utilisation de solutions étalons. En effet, le 4-nonylphénol est un mélange complexe d'isomères constitués de nombreuses ramifications possibles sur la chaîne alkyle. Afin d'apporter un éclaircissement sur ce sujet, des travaux et un rapport spécifique lui ont été consacrés ce qui a permis d'émettre des recommandations pour sa surveillance [4] (la forme exigée pour la surveillance, 4-tert-octylphénol (code sandre 1959), étant une substance individuelle et non un mélange, sa définition et sa mesure pour la surveillance est moins problématique).

Les NPEO étant liés industriellement aux nonylphénols, les difficultés de nomenclature sont comparables.

Comme pour les nonylphénols, de nombreux codes CAS existent pour les nonylphénols éthoxylés. Ils ont été répertoriés dans une note établie en 2009 [5]. Une relation entre les codes CAS et les code Sandre a également été effectuée dans cette note. Cette note a ensuite servi de base en 2015 à l'élaboration d'un mémo consacré à l'analyse des alkylphénols et alkylphénols éthoxylés. Un extrait de ce mémo AQUAREF [3] (version de septembre 2018) sur la correspondance entre les codes CAS et Sandre est présenté dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Définition des alkylphénols éthoxylés selon les numéros CAS (2ème colonne) et Sandre (2 dernières colonnes) selon [3](voir commentaire ci-après)

Nonylphénols monoéthoxylés NP1EO	27986-36-3	4-nonylphénol monoéthoxylé (mélange d'isomères de chaîne alkyl en position para)	6366	6366
	104-35-8	4-n-nonylphénol monoéthoxylé (isomère linéaire (n) en position para)	5345	
Nonylphénols diéthoxylés NP2EO	20427-84-3	4-n-nonylphénol diéthoxylé (isomère linéaire (n) en position para)	5346	6369
	27176-93-8	4- nonylphénol diéthoxylé (mélange d'isomères de chaîne alkyl en position para)	6369	
	156609-10-8	4-t-nonylphénol diéthoxylé (isomère en position para à chaîne ramifiée)	2875	

**Ce tableau est extrait directement du document [3] et doit pas être repris car le document [3] va être modifié au regard des constatations soulevées lors de cette étude (voir conclusion).**

#### **Nonylphénols monoéthoxylés :**

Cette substance est généralement référencée sous l'abréviation NP1EO.

Dans ce tableau, il est indiqué que les différents CAS et les Sandre renvoient vers les formes 4-nonylphénol monoéthoxylés. 2 formes ont été distinguées :

- Une forme linéaire avec le monoéthoxylé en position para, avec renvoi vers les CAS 104-35-8 et Sandre 5345. Cette forme n'est pas a priori pertinente pour la surveillance car seuls les mélanges de composés ramifiés sont utilisés industriellement.
- Une forme de mélange d'isomères avec le monoéthoxylé en position para, avec renvoi vers les CAS 27986-36-3 et le Sandre 6366.

Il est globalement considéré que le code Sandre 6366 englobe les différentes espèces para de NP1EO.

#### **Nonylphénols diéthoxylés :**

Cette substance est généralement référencée sous l'abréviation NP2EO.

Dans ce tableau, il est indiqué que les différents CAS et les Sandre renvoient vers les formes 4-nonylphénol diéthoxylés. 3 formes ont été distinguées :

- Une forme linéaire, avec le diéthoxylé en position para, avec renvoi vers les CAS 20427-84-3 et Sandre 5346. Cette forme n'est a priori pas pertinente pour la surveillance car seul les mélanges de composés ramifiés sont utilisés industriellement
- Une forme de mélange d'isomères, avec le diéthoxylé en position para, avec renvoi vers les CAS 27176-93-8 et le Sandre 6369
- Une forme en position tert de la chaîne alkyle, avec renvoi vers les CAS 156609-10-8 et le Sandre 2875.

Il est globalement considéré que le code Sandre 6369 englobe les différentes espèces de nonylphénols diéthoxylés en position para.

### **1.4 BILAN ET OBJECTIFS DE L'ETUDE**

A la suite de visites de laboratoires effectuées dans le cadre des actions AQUAREF entre 2016 et 2018, le besoin d'effectuer un point sur l'analyse des NP1EO et NP2EO et en particulier d'évaluer l'adéquation des solutions commerciales aux besoins de la surveillance est apparu critique.

Ce document effectue un état des lieux sur le suivi réglementaire des nonylphénols éthoxylés puis s'intéresse ensuite à la caractérisation et la comparabilité de solutions étalons commerciales de différents fournisseurs.

Des recommandations sont enfin émises pour améliorer et harmoniser leur surveillance dans un cadre réglementaire.

## **2. ANALYSE D'ÉTALONS DE NONYLPHÉNOLS ÉTHOXYLES**

L'analyse des nonylphénols éthoxylés peut entraîner des difficultés car une seule concentration doit être rendue pour des mélanges complexes d'isomères.

Les alkylphénols éthoxylés peuvent être dosés par chromatographie en phase liquide couplée à de la spectrométrie masse. Dans ce cas, leur élution est globalement obtenue sous la forme d'un pic unique. Cette approche est très peu répandue au sein des laboratoires officiant dans le cadre des marchés de surveillance.

Ils peuvent être également analysés par chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à la spectrométrie de masse (MS) généralement après une étape de dérivation. C'est le cas dans le cadre de la norme NF EN ISO 18857-2 (2012) « Dosage d'alkylphénols sélectionnés - Partie 2 : dosage par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse d'alkylphénols, de leurs éthoxylates et de bisphénol-A dans des échantillons non filtrés après extraction en phase solide et dérivation » [6]. Pour les alkylphénols éthoxylés, cette méthode est applicable dans un domaine de travail allant de 0,03 µg/l à 0,2 µg/l et concerne la mesure des « 4-Nonylphénol monoéthoxylate (mélange d'isomères) » et des « 4-Nonylphénol diéthoxylate (mélange d'isomères) ». Pour ce texte, aucun CAS n'est associé à ces 2 formes. Dans le cadre des marchés de surveillance, les laboratoires mettent en œuvre cette norme ou les principes de cette norme dans le cadre de méthodes internes.

Dans le cadre de ces travaux, les analyses ont été effectuées sur des étalons, avec ou sans dérivation, par GC couplée avec une double détection MS/FID selon le même principe appliqué à l'étude sur les alkylphénols [4]. La détection par ionisation de flamme (FID) permet d'obtenir une réponse en fonction des liaisons C-H. Dans le cadre de l'analyse d'étalons, vu qu'il n'est pas sélectif dans la mesure des composés organiques, il va ainsi permettre de détecter d'éventuelles impuretés présentes avec les alkylphénols éthoxylés. L'analyse par MS permet d'identifier les composés et d'effectuer un lien avec la norme NF EN ISO 18857-2 notamment sur le suivi des ions préconisés dans cette norme.

### **Étalons évalués**

Pour chaque nonylphénol éthoxylé (NP1EO et NP2EO) considéré, 3 étalons ont été évalués provenant de 2 fournisseurs différents. Le choix s'est porté sur des étalons déjà utilisés au laboratoire lors de travaux précédents. Deux solutions étalons provenant d'un même fournisseur mais acquises à différentes dates ont été également analysées afin de comparer d'éventuels changements entre différents lots.

Les étalons testés sont récapitulés dans le tableau ci-dessous.

*Tableau 2. Etalons testés dans le cadre de cette étude*

Appellation	Nonylphénols monoéthoxylés			Nonylphénols diéthoxylés		
	1	2	2	1	2	2
Fournisseur						
Dénomination commerciale	Nonylphenol mono ethoxylate branched isomers	Nonylphenol mono ethoxylate (technical)	Nonylphenol mono ethoxylate (technical)	Nonylphenol diethoxylate-branched isomers	Nonylphenol Diethoxylate (technical)	Nonylphenol diethoxylate (technical)
Référence	ULM 7146-1.2	32894	32894	ULM 7147-1.2	32898	32898
Lot	SDDL-005	BCBV8923	BCBT6286	SDEA-013	BCBW1307	SZDB282XV
Format du produit	Solution à 100 µg/mL dans le nonane	Solution à 50 µg/mL dans l'acétone	Solution à 50 µg/mL dans l'acétone	Solution à 100 µg/mL dans le nonane	Solution à 50 µg/mL dans l'acétone	Solution à 50 µg/mL dans l'acétone
N° CAS	27986-36-3	Non fourni	Non fourni	Non fourni	Non fourni	Non fourni
Pureté mesurée (certificat)	>98 %	> 99 %*	> 99 %	> 98 %	> 99 %	> 99 %
Technique de caractérisation indiqué sur le certificat	Non précisée+	CG/MS	CG/MS	Non précisée+	CG/MS	CG/MS
Date du contrôle	non précisé	25/09/17	6/02/17	Non précisé	20/11/17	9/10/13

\* Il est précisé dans le certificat que cette pureté correspond à la somme des isomères ortho et para substitués.

Fournisseur n°1 : LGC Promochem (producteur : Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (CIL))

Fournisseur n°2 : Sigma Aldrich

+ : sur le site de CIL, il est indiqué une caractérisation par GC/MS

Les certificats d'analyses accompagnant chacun des étalons évalués sont présentés en Annexe 1.

#### **Numéro CAS :**

Il peut être souligné que hormis pour le fournisseur 1 dans le cas du NP1EO, aucun numéro CAS n'est fourni. Selon le CAS, le numéro 27986-36-3 correspond à un NP1EO de position indéfinie (ortho, méta ou para) et avec une chaîne alkyle linéaire.

#### **Pureté :**

Tous les mélanges sont annoncés avec une pureté supérieure ou égale à 98%. Le fournisseur 1 n'indique pas la méthode de caractérisation avec son certificat (par GC/MS sur son site internet). Pour le fournisseur 2, la caractérisation est effectuée à base de GC/MS avec les chromatogrammes et les spectres de masse sont fournis avec le certificat.

Pour la solution avec la référence 32898 (lot BCBW1307), le certificat qui nous a été fourni comportait un chromatogramme ne présentant qu'un seul pic alors que le profil chromatographique du NP2EO doit avoir la forme d'un massif. Après contact avec le fournisseur, il nous a indiqué que cela était une erreur et nous a fourni un certificat corrigé avec le bon chromatogramme (annexe 2).

Le fournisseur 2 nous a également indiqué que les solutions avec les références 32894 et 32898 étaient également utilisées pour la fabrication du mélange de référence 33623 (mélange vendu sous le nom « Alkylphenol Internal Standard Mix 7-solution for DIN EN ISO 18857-2 » et contenant tous les composés inclus dans la norme NF EN ISO 18857-2).

## Analyse des étalons :

### Analyse de pureté d'un étalon

Les tests de l'étude précédente sur les alkylphénols [4] s'étaient appuyés sur le gradient de température de la norme ISO 24293 [7]. Ce gradient permettait de séparer les différents isomères du mélange d'isomères du 4-NP mais également de mettre en évidence les impuretés présentes dans le mélange étalon. Pour les essais préliminaires, ce même gradient a été repris pour injecter les étalons de 4-nonylphénols (mélange d'isomères (4-NP) + forme linéaire (4- n -NP)) et ceux des nonylphénols éthoxylés (NP1EO : ref 32894, BCBT6286 ; NP2EO : ref 32898, BCBW1307).

La programmation de température en gradient était la suivante (avec colonne RXi-5MS (Restek) :

Four : 50 °C-4 min-8°C/min-170°C-10 min-10°C/min-320-20 minutes

Les chromatogrammes obtenus pour l'injection de ces solutions (non-dérivatisées) avec détection par FID sont présentés ci-dessous.

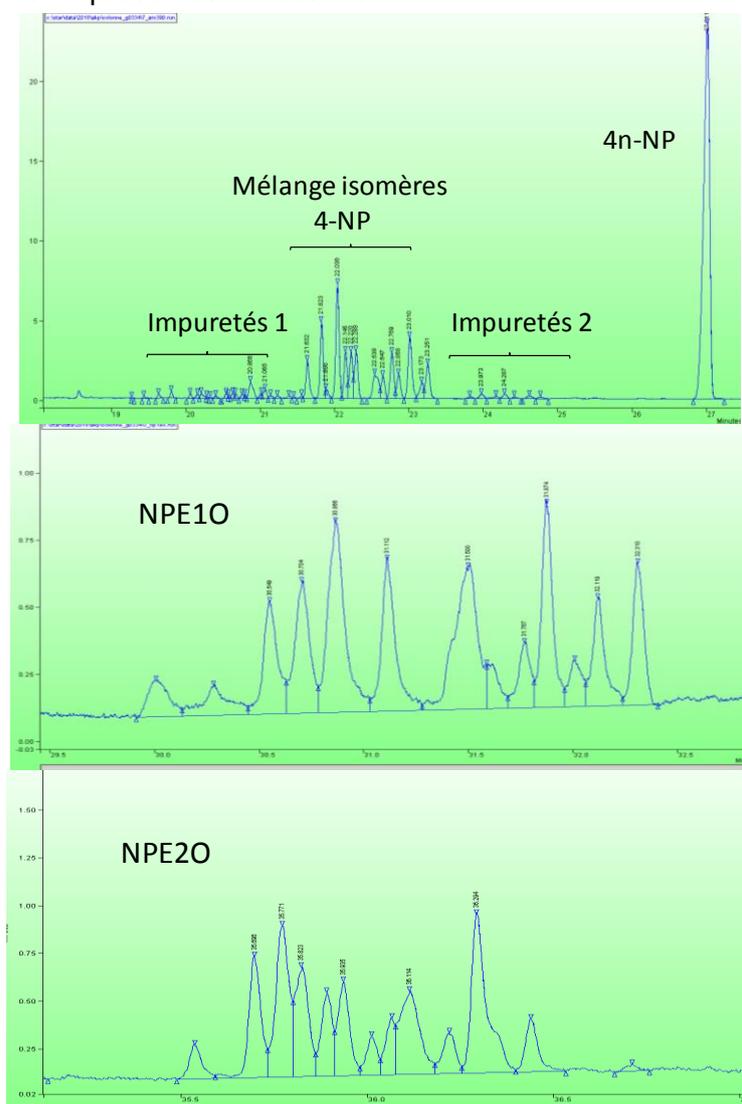


Figure 2. Chromatogrammes par GC/FID de 4-NP, de NP1EO et NP2EO

Comme pour le mélange de 4-NP, cette analyse révèle la présence de nombreux isomères. Cependant, à l'inverse du mélange de 4-NP qui présente distinctement des impuretés avant et après la coupe des isomères de 4-NP, les mélanges des NPE1O et NPE2O ne montrent aucune trace >2 % de telles impuretés. Cette caractérisation est en accord avec les certificats fournis par les fabricants dont les chromatogrammes ne montrent pas d'impuretés importantes et qui stipulent une pureté à >98%.

L'analyse de ces différents mélanges par GC/FID et GC/MS en mode scan des solutions non-dérivatisées et dérivatisées par du MSTFA selon le protocole de la norme NF EN ISO 18857-2 confirme que ce mélange ne semble pas présenter d'impuretés importantes (le pic unique et intense observé dans les chromatogrammes correspond à du 4-n-NP qui a été ajouté en tant qu'étalon interne) (Annexe 3).

#### Comparaison des mélanges de NP1EO et NP2EO

Les différents mélanges ont été dérivatisés par du MSTFA et analysés par GC/MS avec une détection des ions préconisés par la norme NF EN ISO 18857-2 : ions m/z 251, 265, 279, 307 pour NP1EO et 295, 309, 323, 351 pour NP2EO.

La programmation du four était : 120 °C pendant 4 min - 10°C/min jusqu'à 230°C- 5 min à 20°C/min jusqu'à 320 -tenu 5 minutes

Un exemple est présenté en figure 3 pour un étalon de NP1EO (réf 32894, BCBT6286) et figure 4 pour celui de NP2EO (réf 32898, BCBW1307). Les analyses des autres références sont fournies en annexe 4 pour les étalons de NP1EO et annexe 5 pour les étalons de NP2EO.

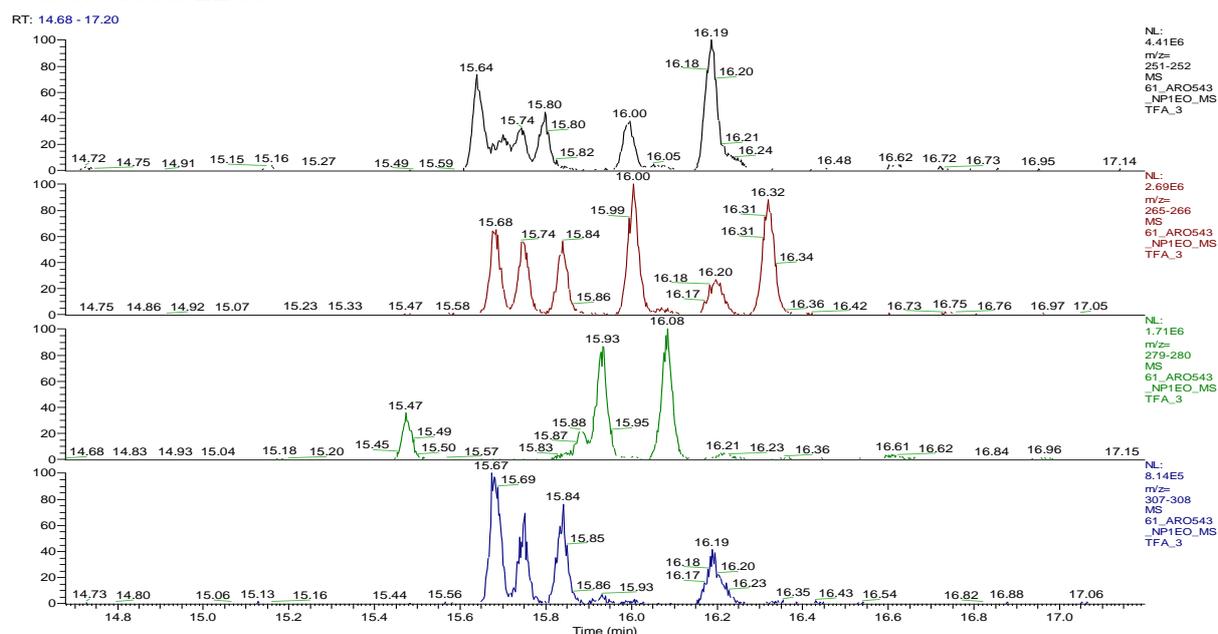


Figure 3: Profil de l'analyse de l'étalon NP1EO-MSTFA (réf 32894, BCBT6286)

RT: 19.08 - 22.42

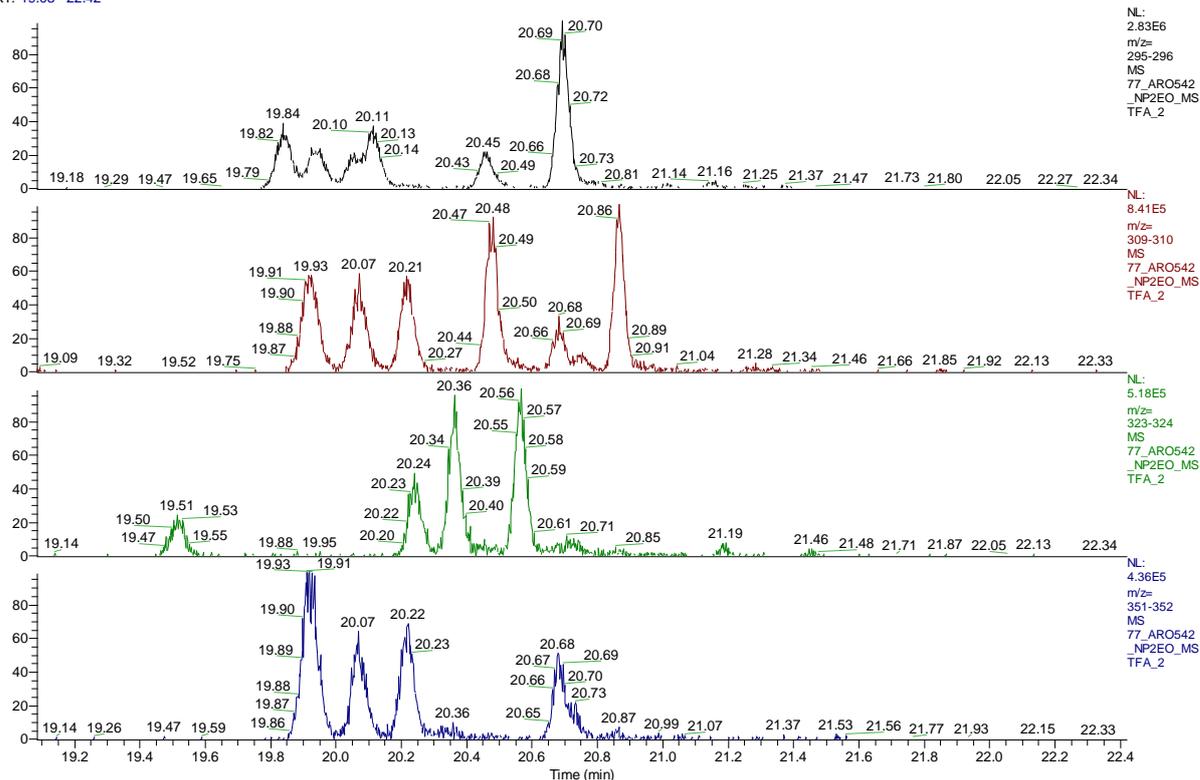


Figure 4: Profil de l'analyse de l'étalon NP2EO-MSTFA (réf 32898, BCBW1307)

Les profils isomériques des 3 références analysées respectivement pour NP1EO et NP2EO sont similaires pour les différents ions suivis. Ce résultat suggère que les sources de nonylphénols éthoxylés sont identiques. Le fait d'utiliser des étalons de composition identique pour des mélanges complexes d'isomères présente un avantage : cela permet d'obtenir une homogénéité de l'étalonnage dans le cas de l'analyse par différents laboratoires utilisant des étalons issus de fournisseurs différents comme cela se produit dans le cadre de la surveillance régulière. D'autres étalons par différents fournisseurs, non testés dans cette étude, sont disponibles et les laboratoires devront vérifier, soit via le certificat du fabricant soit expérimentalement, qu'ils sont bien conformes pour leur utilisation.

### 3. CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Les nonylphénols éthoxylés exigés dans le suivi réglementaire des milieux aquatiques et des rejets, NP1EO et NP2EO, sont des mélanges complexes d'isomères ce qui entraîne des problèmes spécifiques lors de leur mesure. Des recommandations, listées ci-dessous, sont émises concernant leur définition, nomenclature et sur les étalons analytiques :

- **Définition :**

Chaîne alkyle : la chaîne nonyl comprend toutes les formes de ramification possibles ainsi que la forme linéaire.

Positionnement de la chaîne alkyle par rapport au groupement phénol : en prenant en compte le fait qu'il est difficile de distinguer si le groupement alkyl est en position exclusivement para, il est ainsi considéré que les NP1EO et NP2EO peuvent comprendre des formes ortho et méta.

Le NP1EO peut être défini comme un mélange technique de nonylphénols monoéthoxylés.

Le NP2EO peut être défini comme un mélange technique de nonylphénols diéthoxylés.

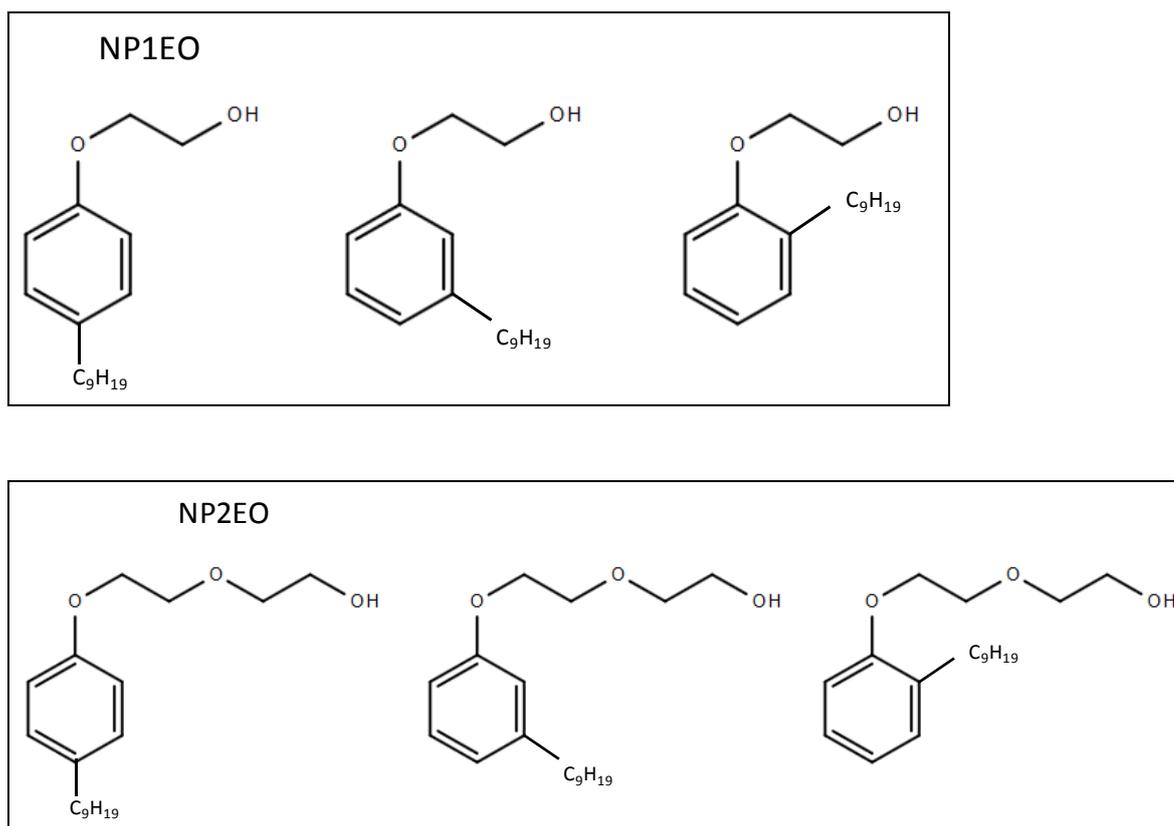


Figure 5. Structures de NP1EO et NP2EO correspondant au suivi réglementaire (mélange d'une chaîne ramifiée en position ortho, méta ou para pour chaque forme).

- **Nomenclature CAS et Sandre :**

Aucun code CAS ne répond exactement aux formes exigées réglementairement. Par conséquent, il est recommandé de ne pas assigner de code CAS au suivi réglementaire de ces 2 substances. Les codes Sandre 6366 pour le NP1EO et 6369 pour le NP2EO sont exclusivement à prendre en compte dans le rendu des résultats. La définition du code Sandre devra également être corrigée/précisée afin de garantir que l'ensemble des formes (isomères) de la molécule pertinente à surveiller soit pris en compte et également afin de garantir la comparabilité des résultats.

Suivant les modifications proposées (et en attente des modifications du sandre), ci-joint une proposition pour la mise à jour du tableau du mémo alkylphénols AQUAREF. Cette proposition devra être discutée et validée au sein d'AQUAREF.

Nonylphénols monoéthoxylés NP1EO		nonylphénols monoéthoxylé (mélange d'isomères de chaîne alkyl en position ortho, méta ou para)	6366	6366
	27986-36-3	4-nonylphénol monoéthoxylé (mélange d'isomères de chaîne alkyl en position para)		
	104-35-8	4-n-nonylphénol monoéthoxylé (isomère linéaire (n) en position para)	5345	
Nonylphénols diéthoxylés NP2EO		nonylphénols diéthoxylé (mélange d'isomères de chaîne alkyl en position ortho, méta ou para)	6369	6369
	20427-84-3	4-n-nonylphénol diéthoxylé (isomère linéaire (n) en position para)	5346	
	27176-93-8	4-nonylphénol diéthoxylé (mélange d'isomères de chaîne alkyl en position para)		
	156609-10-8	4-t-nonylphénol diéthoxylé (isomère en position para à chaîne ramifiée)	2875	

- **Etalons :**

*Nomenclature* : la plupart des étalons testés de ces substances ne font pas référence à des n° CAS. Cela est en corrélation avec les constatations que les CAS existants ne reflètent pas les formes nonylphénols éthoxylés constituant les étalons et correspondant aux substances à surveiller. Pour les autres étalons vendus selon des numéros CAS, la composition du produit vendu ne correspond pas à la définition du numéro CAS mais répond au suivi réglementaire.

*Pureté* : les étalons analysés, en accord avec les certificats présentés par les fournisseurs, ne semblent pas contenir d'impuretés supérieures à 2%.

*Composition des produits vendus commercialement* : les 2 mélanges testés pour NP1EO et NP2EO présentent le même profil isomérique et correspondent aux exigences du suivi réglementaire d'un suivi d'un mélange d'isomère. Ils peuvent par conséquent être utilisés pour celui-ci. D'autres étalons non testés lors de cette étude peuvent être utilisés à conditions de s'assurer qu'ils sont effectivement constitués d'un mélange technique d'isomères de nonylphénols éthoxylés.

La solution commercialisée pour effectuer l'analyse des 7 composés de la norme DIN EN ISO 18857-2 (NF EN ISO 18857-2) peut également être utilisée pour l'analyse de ces 2 substances.

#### **4. REFERENCES**

- [1] F. Botta, V. Dulio, Etude sur les contaminants émergents dans les eaux françaises Résultats de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM, rapport INERIS, 2014
- [2] E. Ughetto, les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels - Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées (RSDE) – seconde phase, rapport INERIS, 2015
- [3] Mémo AQUAREF « Surveillance des alkylphénols et éthoxylats », 2018 <https://www.aquaref.fr/memos-techniques>
- [4] C. Chatellier, F. Lestremau – Considérations sur certains aspects métrologiques liés à la mesure du 4-nonylphénol - Etat de l'art et perspectives – rapport AQUAREF, 2014
- [5] M.-P. Strub – N° CAS du nonylphénol et de l'octylphénol – rapport AQUAREF, 2009
- [6] NF EN ISO 18857-2 (2012) (Qualité de l'eau) : Dosage d'alkylphénols sélectionnés - Partie 2 : dosage par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse d'alkylphénols, de leurs éthoxylates et de bisphénol-A dans des échantillons non filtrés après extraction en phase solide et dérivation.
- [7] ISO 24293 (2009) (Qualité de l'eau) : Détermination des isomères individuels de nonylphénol - Méthode par extraction en phase solide (SPE) et chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (CG/SM)

## 5. LISTE DES ANNEXES

<b>Repère</b>	<b>Désignation</b>
Annexe 1	Certificats d'analyse des fournisseurs de solutions étalons pour les alkylphénols éthoxylés
Annexe 2	Rectificatif sur le certificat d'analyse du fournisseur pour la solution d'alkylphénols diéthoxylés
Annexe 3	Analyse des différents mélanges NP1EO et NP2EO par GC/FID et GC/MS (mode scan)
Annexe 4	Analyse par GC/MS (mode SIM) d'étalons de NP1EO dérivés par MSTFA
Annexe 5	Analyse par GC/MS (mode SIM) d'étalons de NP2EO dérivés par MSTFA



## **ANNEXE 1**

---

Certificats d'analyse des fournisseurs de solutions étalons  
pour les nonylphénols éthoxylés (NP1EO et NP2E0)





AR0510

**Product Name:** NONYLPHENOL MONOETHOXYLATE-BRANCHED ISOMERS  
(Isotopic Label & Enrichment Specification) UNLABELED 100 UG/ML IN NONANE

**Lot Number:** SDDL-005

**Catalog Number:** ULM-7146-S

**Product Information**

Chemical Purity Specification:  $\geq 98\%$   
Labeled CAS Number: NA  
Unlabeled CAS Number: 27986-36-3  
MW\*: 264.4  
Chemical Formula:  $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2)_2OH$   
Storage: Store at room temperature away from light and moisture.  
Stability: See storage and expiration date.

**Certification**

Cambridge Isotope Laboratories, Inc. guarantees that this material meets or exceeds the specifications stated. Absolute identity as well as chemical and isotopic purities are assured by the use of unambiguous synthetic routes and multiple chemical analyses whenever possible. Results are representative of QC testing at time of release from Quality Control unless otherwise stated.

Volumetric measurements were made with Class A glassware. Gravimetry is traceable to the NIST through calibrated balances and certified, calibrated, standard weights. The calibrations are traceable to the NIST under Test No. 822/270236-04. The calibrations also meet specifications outlined in ISO 9001, ISO/IEC 17025, ANSI/NSCL Z540-1-1994, NCR Document 10CFR50 Appendix B, and applicable subdocuments.

This COA references the bulk catalog number before packaging. The COA also applies to the CIL finished good catalog number. Some possible packaging sizes and their corresponding suffix are -1.2, -1, -0.5, -10, or -0.1.

\* For isotopically labeled compounds, MW listed is for the fully enriched product.

Approved by: T. J. Eckersley

Timothy J. Eckersley, Ph.D., Quality Review

**Quality Control Tests and Results**

QC Release Date	04/15/2014
Expiration Date	04/15/2024
Concentration Based on Gravimetry	100.9 ± 1.0 µg/mL (k=2)
Chemical Purity of Neat Material	>98%

CIL subscribes to the following standards for different products: ISO Guide 34, ISO/IEC 17025, ISO 13485 and cGMP as appropriate.

50 Frontage Road, Andover, MA 01810-5413 USA • 1.800.322.1174 (North America) • +1.978.749.8000 (International) • isotope.com



ARO 511

Product Name: NONYLPHENOL DIETHOXYLATE-BRANCHED ISOMERS  
(Isotopic Label & Enrichment Specification) UNLABELED 100 UG/ML IN NONANE

Lot Number: SDEA-013

Catalog Number: ULM-7147-S

Product Information

Chemical Purity Specification: >= 98%
Labeled CAS Number: NA
Unlabeled CAS Number: NA
MW\*: 308.46
Chemical Formula: C9H19C6H4O(C2H4O)2H
Storage: Store at room temperature away from light and moisture.
Stability: See storage and expiration date.

Certification

Cambridge Isotope Laboratories, Inc. guarantees that this material meets or exceeds the specifications stated. Absolute identity as well as chemical and isotopic purities are assured by the use of unambiguous synthetic routes and multiple chemical analyses whenever possible. Results are representative of QC testing at time of release from Quality Control unless otherwise stated.

Volumetric measurements were made with Class A glassware. Gravimetry is traceable to the NIST through calibrated balances and certified, calibrated, standard weights. The calibrations are traceable to the NIST under Test No. 822/270236-04. The calibrations also meet specifications outlined in ISO 9001, ISO/IEC 17025, ANSI/NSCL Z540-1-1994, NCR Document 10CFR50 Appendix B, and applicable subdocuments.

This COA references the bulk catalog number before packaging. The COA also applies to the CIL finished good catalog number. Some possible packaging sizes and their corresponding suffix are -1.2, -1, -0.5, -10, or -0.1.

\* For isotopically labeled compounds, MW listed is for the fully enriched product.

Approved by: T. J. Eckersley
Timothy J. Eckersley, Ph.D., Quality Review

Quality Control Tests and Results

Table with 2 columns: Test Name, Result. Rows include QC Release Date (05/13/2014), Expiration Date (05/13/2024), Concentration Based on Gravimetry (100.0 ± 1.0 µg/mL (k=2)), and Chemical Purity of Neat Material (>98%).

CIL subscribes to the following standards for different products: ISO Guide 34, ISO/IEC 17025, ISO 13485 and cGMP as appropriate.

50 Frontage Road, Andover, MA 01810-5413 USA • 1.800.322.1174 (North America) • +1.978.749.8000 (International) • isotope.com

# Certificat d'analyse du mélange NP1EO (lot BCBV8923)

AR0 543.1

**SIGMA-ALDRICH**

360 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103 USA  
 Email USA: techserv@sigma.com Outside USA: eurtechserv@sigma.com

## Certificate of Analysis

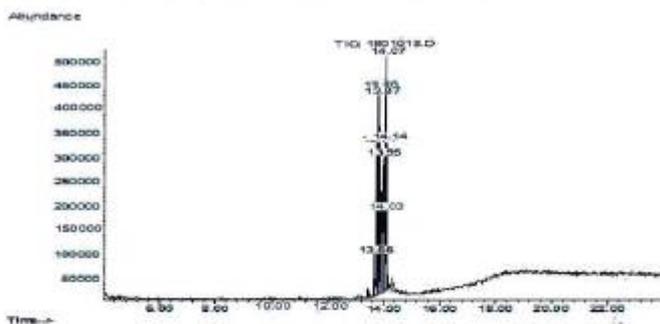
<b>Product Name:</b>	NONYLPHENOL MONOETHOXYLATE SOLUTION	
	50µg/mL in acetone, technical, analytical standard	
<b>Product Number:</b>	32894	
<b>Batch Number:</b>	BCBV8923	
<b>Brand:</b>	Sigma-Aldrich	
<b>CAS Number:</b>		
<b>Formula:</b>		
<b>Formula Weight:</b>		
<b>Storage Temperature:</b>		
<b>Expiration Date:</b>	AUG 2022	
<b>Quality Release Date:</b>	25 SEP 2017	
<b>TEST</b>	<b>SPECIFICATION</b>	<b>RESULT</b>
CONCENTRATION COMP1	~ 50 UG/ML	50 UG/ML
SOLVENT	ACETONE	ACETONE
PURITY (GC AREA %)	≥ 98.0 %	>99%(SUM OF ORTHO-AND PARA-SUBSTITUTED ISOMERS)
<b>IDENTIFICATION (GC-MS)</b>	CORRESPONDS TO REQUIREMENTS	CORRESPONDS

*Claudia Geltner*

Dr. Claudia Geltner  
 Manager Quality Control  
 Buchs, Switzerland

### Chromatographic Data

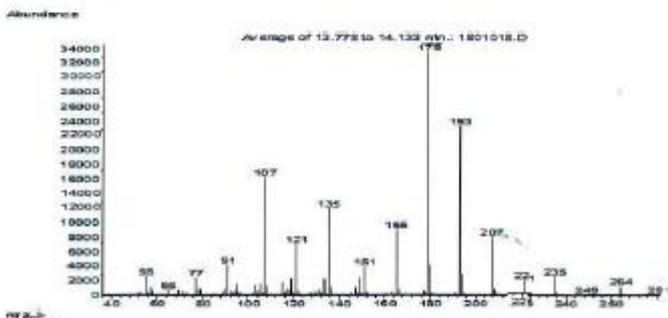
GC: HP 5890      MSD: HP 5971  
 Carrier: Helium 1 mL/min      Column: JW-5 MS, 25 m x 0.25 mm x 0.25 µm  
 Inject: 280 °C, 2 µL splitless      Program: 80 °C (1 min), 10 °C/min to 320 °C (10 min)



Area Percent Report

peak #	R.T. min	Int. scan	Area	PK TY	PKR height	con. app	con. % max	% of total
--------	----------	-----------	------	-------	------------	----------	------------	------------

### Mass Spectrum



# Certificat d'analyse du mélange NP1EO (lot BCBT6286)

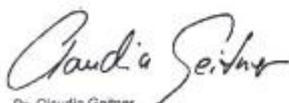
**SIGMA-ALDRICH**

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103 USA  
 Email USA: techserv@sigma.com Outside USA: eckrichsen@sigma.com

## Certificate of Analysis

**Product Name:** NONYLPHENOL MONOETHOXYLATE SOLUTION  
 50µg/mL in acetone, technical, analytical standard  
**Product Number:** 32894  
**Batch Number:** BCBT6286  
**Brand:** Sigma-Aldrich  
**CAS Number:**  
**Formula:**  
**Formula Weight:**  
**Storage Temperature:**  
**Expiration Date:** JAN 2022  
**Quality Release Date:** 06 FEB 2017

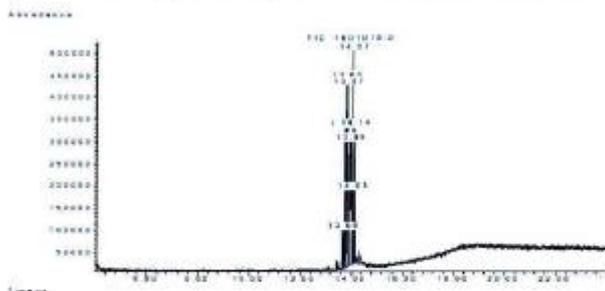
TEST	SPECIFICATION	RESULT
CONCENTRATION COMP1	50 UG/ML	50 UG/ML
SOLVENT	ACETONE	ACETONE
PURITY (GC AREA %)	≥ 98.0 %	>99%
IDENTIFICATION (GC-MS)	CORRESPONDS TO REQUIREMENTS	CORRESPONDS



Dr. Claudia Geitner  
 Manager Quality Control  
 Buchs, Switzerland

### Chromatographic Data

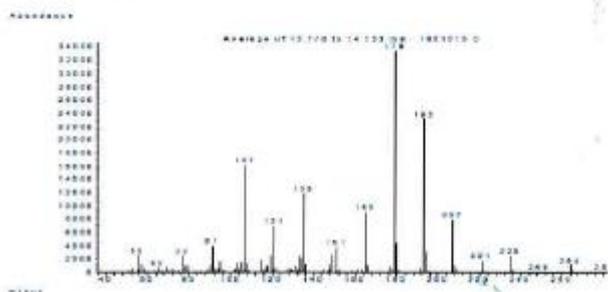
GC: HP 6890      MSD: HP 5971  
 Carrier: Helium 1 mL/min      Column: JW-5 MS, 25 m x 0.25 mm x 0.25 µm  
 Injector: 250 °C, 2 µL, splitless      Program: 60 °C (1 min), 10 °C/min to 320 °C (10 min)



Area Percent Report

peak #	RT, min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	area	corr. % area	% of total
1	14.133	13.93	14.13	14.33	1	~450000	~450000	~100%	~100%

### Mass Spectrum

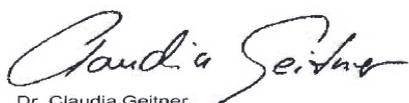


# Certificat d'analyse du mélange NP2EO (lot BCBW1307)

## Certificate of Analysis

**Product Name:** NONYLPHENOL DIETHOXYLATE SOLUTION  
50µg/mL in acetone, technical, analytical standard  
**Product Number:** 32898  
**Batch Number:** BCBW1307  
**Brand:** Sigma-Aldrich  
**CAS Number:**  
**Formula:** C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>  
**Formula Weight:** 308.46  
**Storage Temperature:**  
**Expiration Date:** OCT 2022  
**Quality Release Date:** 20 NOV 2017

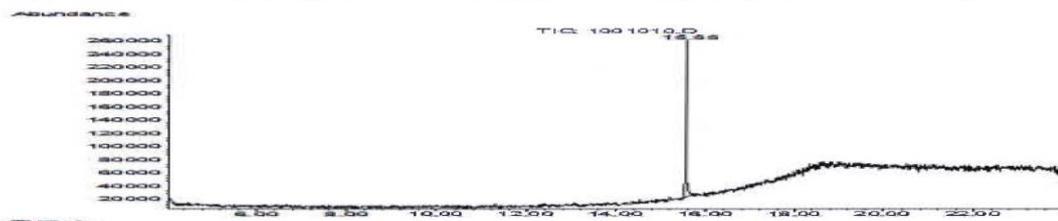
TEST	SPECIFICATION	RESULT
CONCENTRATION COMP1	~ 50 UG/ML	50 UG/ML
SOLVENT	ACETONE	ACETONE
PURITY (GC AREA %)	≥ 98.0 %	>99%
IDENTIFICATION (GC-MS)	CORRESPONDS TO REQUIREMENTS	CORRESPONDS



Dr. Claudia Geitner  
Manager Quality Control  
Buchs, Switzerland

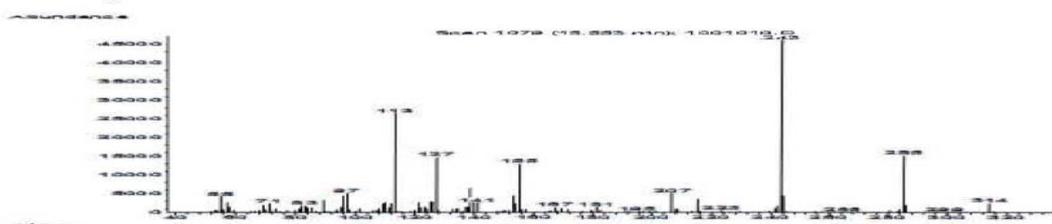
### Chromatographic Data

GC: HP 5890  
Carrier: Helium 1 mL/min  
Injector: 280 °C, 2 µL splitless  
MSD: HP 5971  
Column: JW-S MS, 25 m x 0.25 mm x 0.25 µm  
Program: 80 °C (1 min), 10 °C/min to 320 °C (4 min)



peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. %	% of max total
2	15.553	980	992	1008	PV	284458	4742293	100.00%	100.00%

### Mass Spectrum





## **ANNEXE 2**

---

Rectificatif sur le certificat d'analyse du fournisseur pour la solution de nonylphénols diéthoxylés



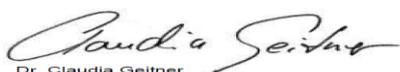
# Certificat d'analyse du mélange NP2EO (lot BCBW1307)

**SIGMA-ALDRICH**

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103 USA  
 Email USA: techserv@sial.com Outside USA: eurtechserv@sial.com

## Certificate of Analysis

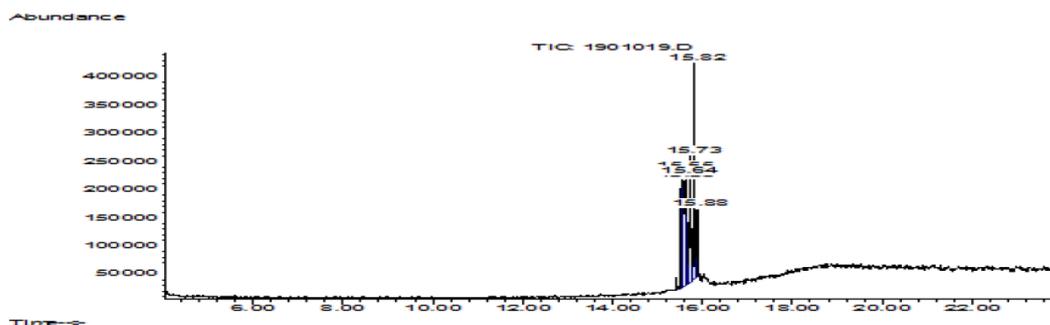
<b>Product Name:</b>	NONYLPHENOL DIETHOXYLATE SOLUTION	
	50µg/mL in acetone, technical, analytical standard	
<b>Product Number:</b>	32898	
<b>Batch Number:</b>	BCBW1307	
<b>Brand:</b>	Sigma-Aldrich	
<b>CAS Number:</b>		
<b>Formula:</b>	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Formula Weight:</b>	308.46	
<b>Storage Temperature:</b>		
<b>Expiration Date:</b>	OCT 2022	
<b>Quality Release Date:</b>	20 NOV 2017	
<b>TEST</b>	<b>SPECIFICATION</b>	<b>RESULT</b>
CONCENTRATION COMP1	~ 50 UG/ML	50 UG/ML
SOLVENT	ACETONE	ACETONE
PURITY (GC AREA %)	≥ 98.0 %	>99%
IDENTIFICATION (GC-MS)	CORRESPONDS TO REQUIREMENTS	CORRESPONDS



Dr. Claudia Geitner  
 Manager Quality Control  
 Buchs, Switzerland

### Chromatographic Data

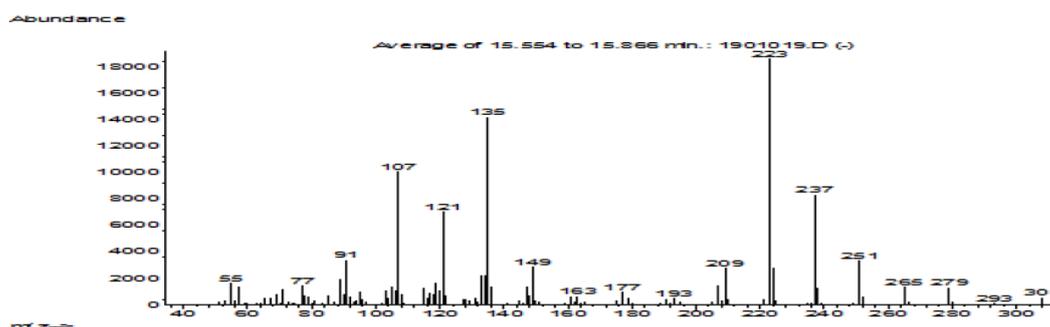
GC:	HP 5890	MSD:	HP 5971
Carrier:	Helium 1 mL/min	Column:	JW-5 MS, 25 m x 0.25 mm x 0.25 µm
Injector:	280 °C, 5 µL <u>splitless</u>	Program:	60 °C (1 min), 10 °C/min to 320 °C (2 min)



### Area Percent Report

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
--------	----------	------------	----------	-----------	-------	-------------	------------	--------------	------------

### Mass Spectrum





## **ANNEXE 3**

---

Analyse des différents mélanges NP1EO et NP2EO par  
GC/FID et GC/MS (mode scan)



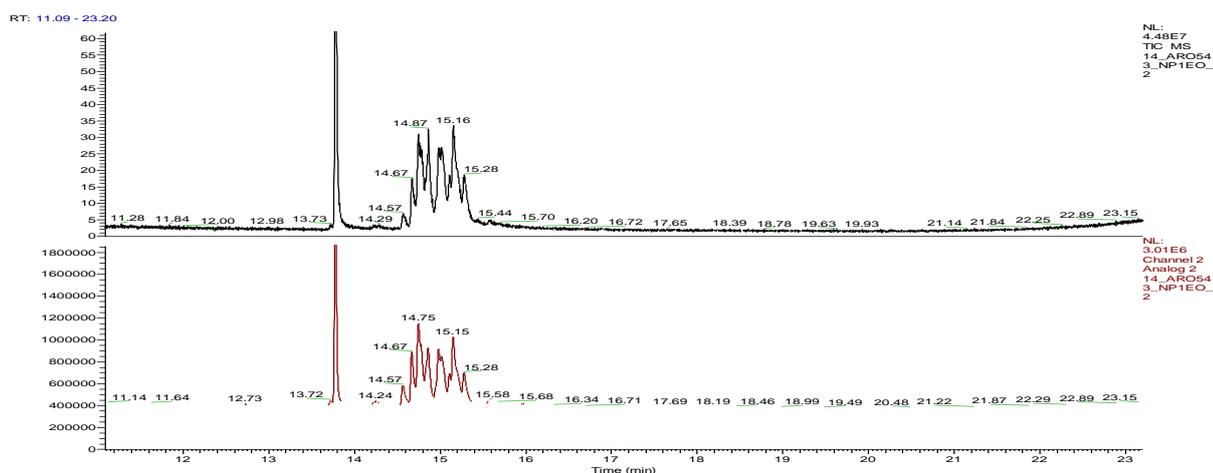


Figure 6: profil CG/MS et CG/FID NP1EO (ref 32894, BCBT6286)

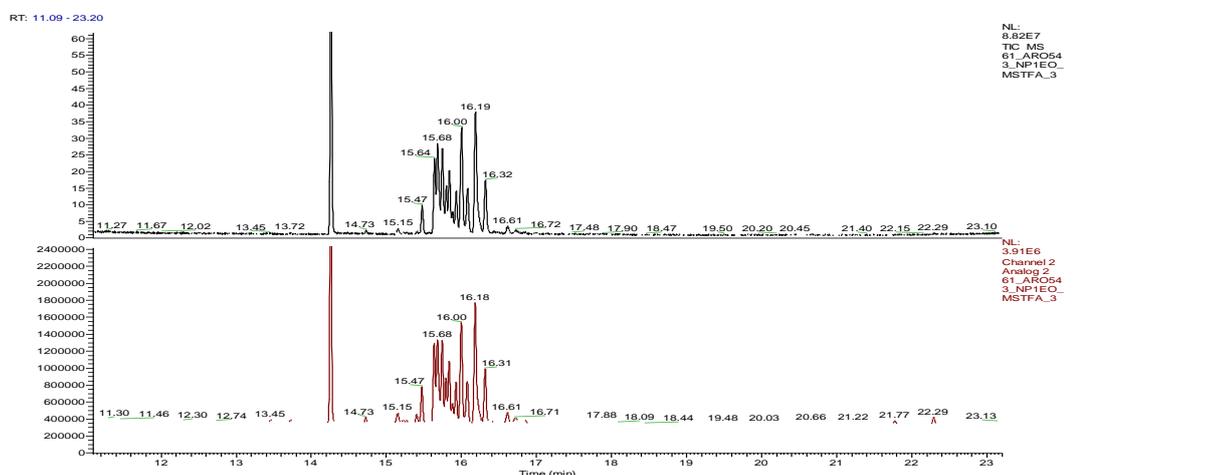


Figure 7: profil CG/MS et CG/FID NP1EO-MSTFA (ref 32894, BCBT6286)

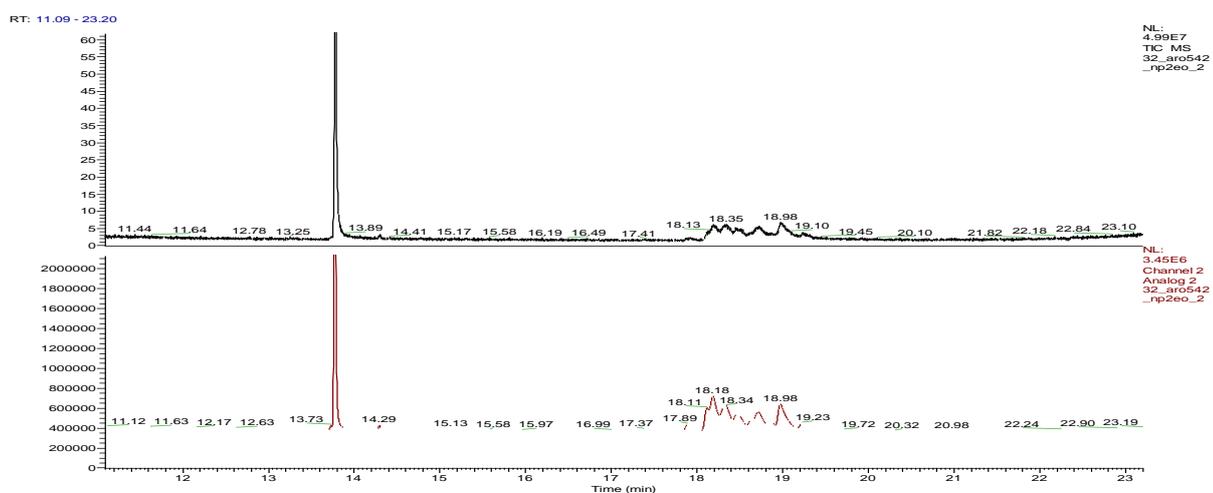
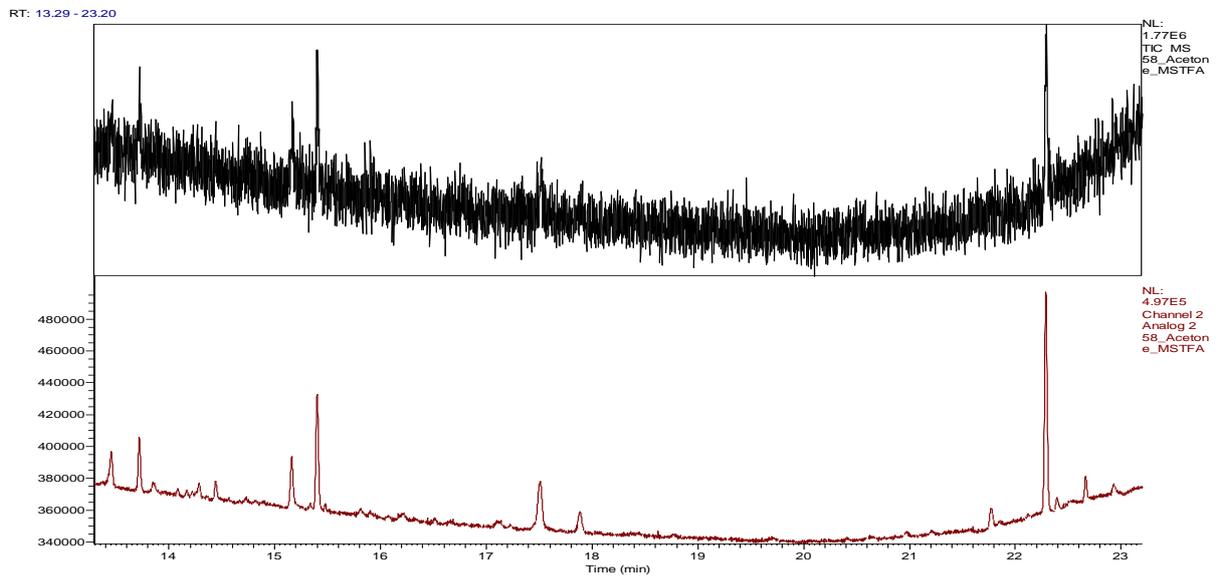
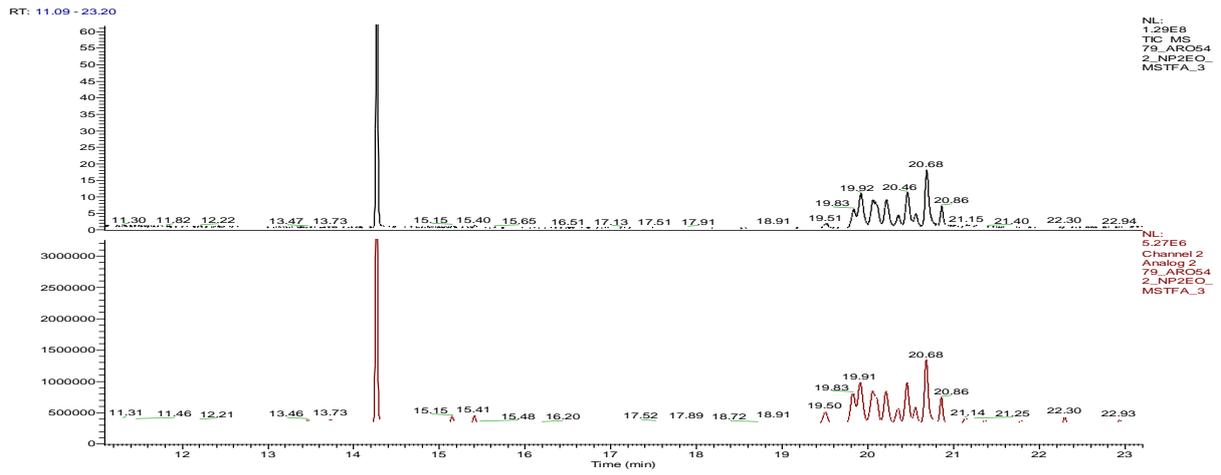


Figure 8: profil CG/MS et CG/FID NP2EO (ref 32898, BCBW1307)



## **ANNEXE 4**

---

Analyse par GC/MS (mode SIM) d'étalons de NP1EO dérivés  
par MSTFA



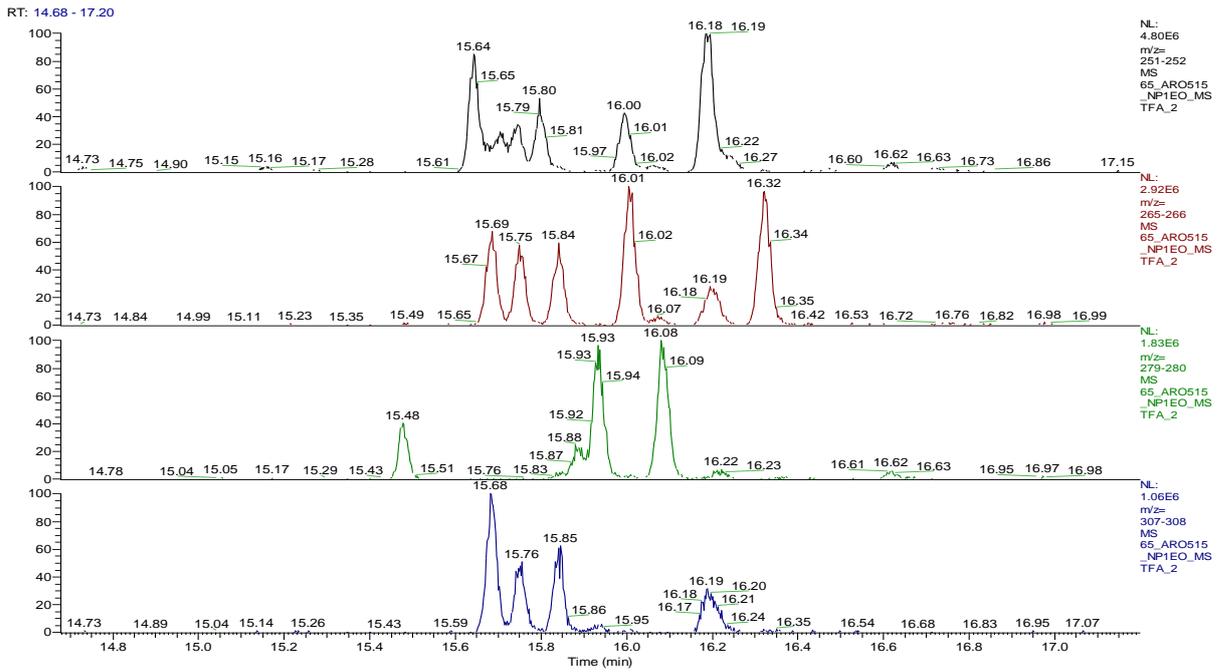


Figure 11: Profil NP1EO-MSTFA (réf 32894, BCBV8923)

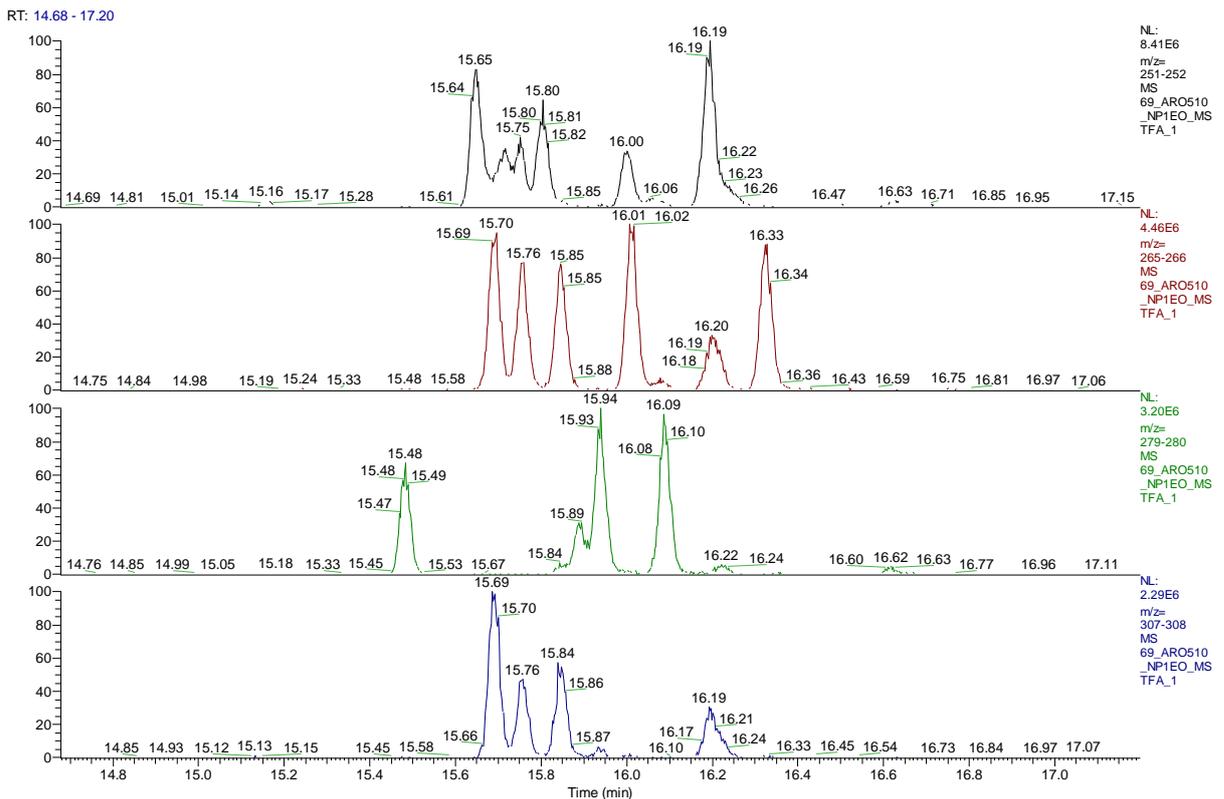


Figure 12: Profil NP1EO-MSTFA (réf ULM-7146-1.2, SDDL-005)



## **ANNEXE 5**

---

Analyse par GC/MS (mode SIM) d'étalons de NP2EO dérivés  
par MSTFA



RT: 19.08 - 22.42

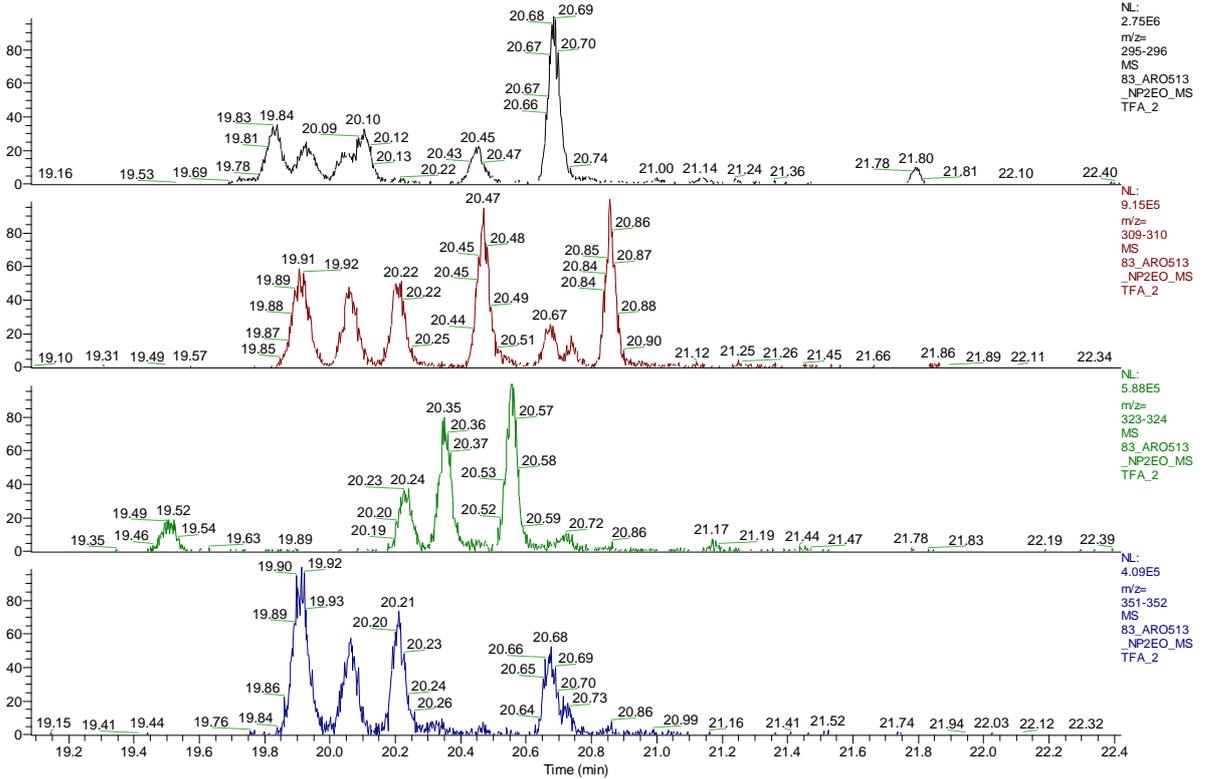


Figure 13: Profil NP2EO-MSTFA (réf 32898, SZDB282XV)

RT: 19.08 - 22.42

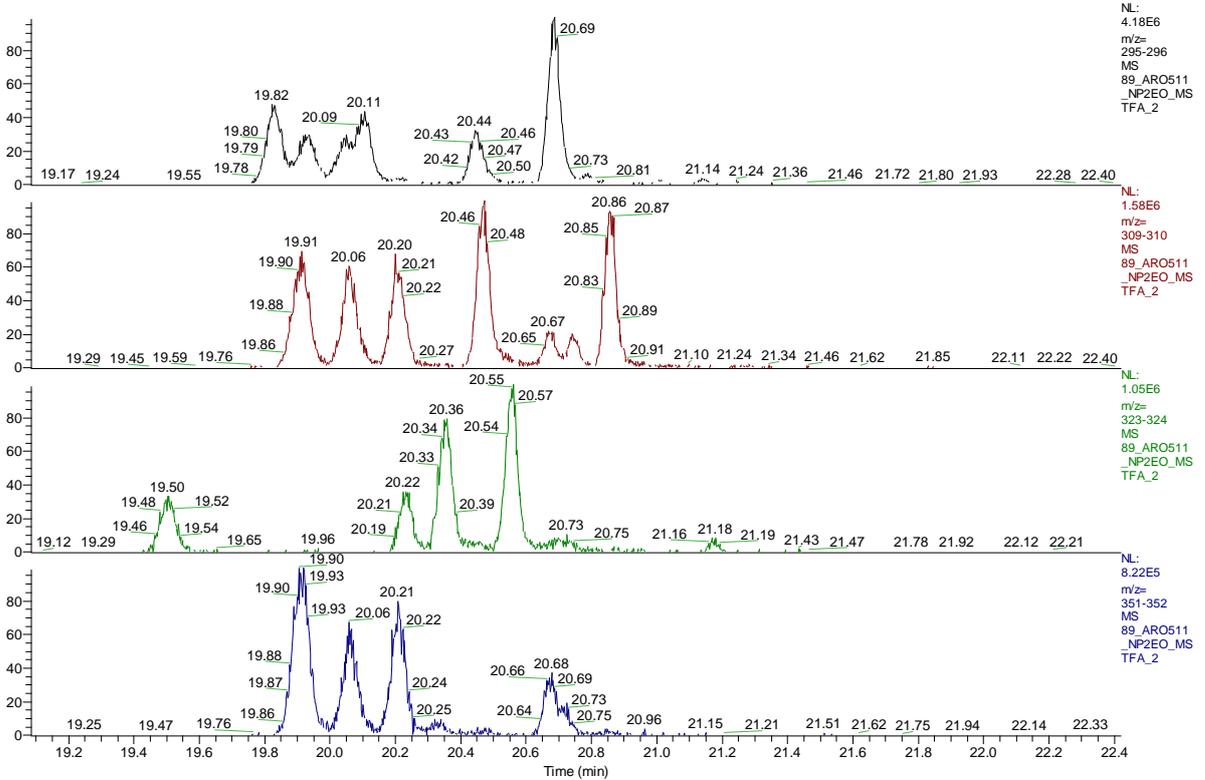


Figure 14: Profil NP2EO-MSTFA (réf ULM7147-1.2, SDEA-013)