

Evaluation de méthodes d'analyse dans les eaux résiduaires : alkylphénols (nonyl et octyl) et leurs éthoxylés

Francois Lestremau, Serguei Stavrovski, Ahmad El Masri

Mai 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) :

Francois Lestremau

INERIS

Francois.lestremau@ineris.fr

Serguei Stavrovski

INERIS

Serguei.stavrovski@ineris.fr

Ahmad El Masri

INERIS

ahmad.el-masri@ineris.fr

Vérification du document :

Sophie Lardy-Fontan

LNE

sophie.lardy-fontan@lne.fr

Les correspondants

INERIS : Francois Lestremau

AFB : Pierre-François Staub : pierre-francois.staub@afbiodiversite.fr

Référence du document : F. Lestremau, S. Stavrovski, A. El Masri, Evaluation de méthodes d'analyse dans les eaux résiduaires : alkylphénols (nonyl et octyl) et leurs éthoxylés - Rapport AQUAREF 2018 - 38 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>

1. INTRODUCTION.....	8
2. MATERIEL & METHODES.....	9
3. RESULTATS.....	12
3.1 Analyse des matrices non dopées.....	12
3.2 Compâraison des résultats obtenus pour les alkylphénols en fonction des méthodes de purification.....	12
3.2.1 Effluent synthétique S3.....	12
3.2.2 Eau de rejets STEU (entrée).....	13
3.2.3 Effluent de papeterie.....	14
3.2.4 Effluent d'une industrie textile.....	14
4. CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS.....	16
5. REFERENCES.....	17
6. LISTE DES ANNEXES.....	18

RESUME

Les 4-nonylphénol (mélange technique d'isomères) et de le 4-tert-octylphénol ont été inclus dans la liste des substances prioritaires depuis l'introduction de la directive cadre eau (DCE) en 2000.

Par conséquent, les alkylphénols, ainsi que leurs formes éthoxylées (qui sont les substances utilisées industriellement dont dérivent les alkylphénols), sont exigés pour surveillance dans les matrices rejets, ICPE et STEU. Dans la majorité des cas, ils sont analysés par GC/MS après une préparation d'échantillons comprenant une étape de dérivation. Pour des matrices complexes comme les rejets, de nombreux interférents sont présents, ce qui perturbe l'étape de dérivation et empêche d'obtenir un résultat probant. Ainsi, lors de l'exercice sur le RSDE ICPE, de nombreuses demandes de dérogation sur la LQ exigée ont été émises par les laboratoires prestataires en charge des analyses. Des retours sur les difficultés liées à leur analyse ont été constatés également pour l'exercice sur le RSDE STEU défini par la note technique du 12 aout 2015. Cette étude a ainsi été consacrée à l'analyse des alkylphénols (nonyl et octyl) et leurs dérivés éthoxylés dans les eaux de rejets en se focalisant en particulier sur l'étape de préparation d'échantillons. Différentes étapes de purification d'échantillons notamment par SPE ont été testées et comparées sur plusieurs types de matrices rejets.

Les différents essais conduits n'ont pas permis de dégager de procédé d'amélioration notable par rapport aux mêmes essais mis en œuvre sur des matrices non purifiées. En effet, les concentrations de dopage ont été retrouvées dans la majorité des cas, avec les échantillons purifiés selon les diverses techniques de SPE ou les échantillons non purifiés, particulièrement grâce à l'emploi d'étalon interne isotopiquement marqués par composé. Malgré le surcoût que leur utilisation engendre, il est recommandé pour l'analyse de ces matrices complexes d'avoir un recours systématique, par composé, à l'emploi de ce type d'étalon interne.

Les extraits purifiés par cartouches SPE constituées de polymères à empreintes moléculaires semblent réduire les interférences et conduire à de meilleurs résultats sur des matrices complexes, mais les plus faibles récupérations obtenues avec l'emploi de ces cartouches pourraient avoir un impact sur la limite de quantification atteignable.

Mots clés (thématique et géographique) :

Alkylphénols, eaux de rejets, méthode de purification

ABSTRACT

4-Nonylphenol and octylphenol have been included in the list of priority substances since the introduction of the Water Framework Directive (WFD) in 2000.

Therefore, alkylphenols, as well as their ethoxylated forms, have been included for monitoring in the wastewater matrices, urbans and industrials. In the majority of cases, they are analyzed by GC / MS after sample preparation including a derivation step. For complex matrices such as wastewater, many interferences are present which disrupts the derivation step and prevents obtaining a suitable result. Thus, during the campaign on the ICPE RSDE, many requests for exemption on the required LQ were issued by the laboratories providing the analysis. Returns on the difficulties related to their analysis were also noted for the campaign on the STEU RSDE defined by the technical note of August 12, 2015. This study was thus devoted to the analysis of alkylphenols (nonyl and octyl) and their ethoxylated derivatives in waste water, focusing in particular on the sample purification step. Several approaches, in particular by SPE, were tested and compared on various types of waste water matrices.

The various tests carried out did not allow to identify a significant improvement process compared to the same tests implemented on unpurified matrices. Indeed, the doping concentrations were found in the majority of the cases with the samples purified according to the various SPE techniques or the unpurified samples particularly thanks to the use of internal standard isotopically labeled by compound. Despite the extra cost of their use, it is recommended for the analysis of these complex matrices to have a systematic recourse, by compound, to the use of this type of internal standard.

Extracts purified by imprinted molecular SPE appear to reduce interference and lead to better results on complex matrices but the lowest recoveries achieved with the use of these cartridges could have an impact on the achievable quantification limit.

Key words (thematic and geographical area):

Alkylphenols, waste water, purification method

PRÉAMBULE

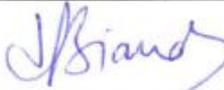
Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

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. INTRODUCTION

La surveillance des 4-nonylphénols (NP) (mélange technique d'isomères) et du 4-tert-octylphénol (OP) est définie dans les milieux aquatiques depuis l'introduction de la directive cadre eau (DCE) en 2000 [1].

Les nonylphénols mono et di éthoxylés sont des mélanges complexes d'isomères utilisés dans les applications industrielles. Leur dégradation en milieu aqueux entraîne la formation des 4-nonylphénols qui se présente également comme un mélange complexe d'isomères.

Par conséquent, étant des substances prioritaires DCE, les alkylphénols, ainsi que leurs formes éthoxylées, ont été inclus pour la surveillance dans les matrices rejets, stations de traitement des eaux usées STEU [2] et Installations Classées pour la Protection de l'Environnement ICPE [3]. Concernant ces dernières, les NP et OP font également partie du calcul de l'assiette de la redevance des substances dangereuses pour l'environnement [4].

Dans le cadre de la surveillance régulière, les alkylphénols et leurs formes mono et di éthoxylées sont généralement analysés par les laboratoires prestataires par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) après une préparation d'échantillon comprenant une étape de dérivation, mais sans inclure d'étape de purification (méthodes souvent basées sur les normes NF EN ISO 18 857-1 [5] ou NF EN ISO 18 857-2 [6]).

Les 4-nonylphénols et leurs formes mono et di éthoxylées se présentent comme des mélanges d'isomères. Quand ils sont analysés par GC, leur élution chromatographique se produit sous forme de coupe (à l'inverse d'un pic unique lors de l'analyse d'un seul isomère) ce qui entraîne un risque accru de co-élution avec d'autres composés ou un risque d'interférences spectrales. L'analyse de ces composés à des niveaux proches des limites de quantification ou dans des matrices complexes dont les eaux de rejets est ainsi plus délicate et susceptible de fournir des données ne satisfaisant pas au besoin de fiabilité exigée dans la surveillance régulière.

De plus, avec des matrices aussi complexes que les eaux de rejets non traitées, les nombreux interférents présents et notamment les composantes de la matrice peuvent potentiellement perturber l'étape de dérivation par compétition et empêcher d'obtenir un rendement de dérivation satisfaisant. Ainsi, lors de l'exercice sur le RSDE ICPE, de nombreuses demandes de dérogation sur la LQ exigée ont été émises par les laboratoires prestataires en charge des analyses de ces substances [7]. Des retours sur les difficultés liées à leur analyse ont été constatés également pour l'exercice sur le RSDE STEU défini par la note technique du 12 aout 2015 [2].

Face à ces difficultés, une enquête auprès des laboratoires d'analyse environnementale et une analyse documentaire des méthodes analytiques existantes disponibles dans la littérature scientifique et la documentation normative, ont été réalisées en se focalisant notamment sur les alkylphénols. Le travail documentaire a été élargi à d'autres domaines que celui de l'environnement pour plus d'exhaustivité, Un bilan des méthodes de préparation d'échantillons et notamment de purification a été dressé [8]. Il a été conclu qu'une préparation d'échantillons spécifique aux matrices rejets était nécessaire pour en fiabiliser la surveillance.

Ainsi, cette étude est consacrée à l'analyse des alkylphénols (nonyl et octyl) et leurs dérivés éthoxylés dans les eaux de rejets. Elle a visé en particulier à étudier leur faisabilité analytique sur différentes matrices complexes de type jets (ICPE et STEU), en se focalisant en particulier sur l'étape de préparation d'échantillons. Les travaux se sont principalement intéressés à l'étape de purification pour laquelle différentes approches notamment par extraction sur phase solide (SPE) ont été testées et comparées.

2. MATERIEL & METHODES

Composés étudiés

Les octyl et nonylphénols ainsi que leur formes mono et di éthoxylées ont été étudiés (tableau 1).

Tableau 1. Alkylphénols et alkylphénols éthoxylés considérés dans cette étude

Nom	Abbréviation	Formule brute	Code sandre
4-nonylphénol technique	NP	C ₁₅ H ₂₄ O	1958
4-nonylphénol monoéthoxylate technique	NP1EO	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	6366
4-nonylphénol diéthoxylate technique	NP2EO	C ₁₉ H ₃₂ O ₃	6369
4-tert-octylphénol	OP	C ₁₄ H ₂₂ O	1957
4-tert-octylphénolmonoéthoxylate	OP1EO	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	6370
4-tert-octylphénoldiéthoxylate	OP2EO	C ₁₈ H ₃₀ O ₃	6371

Pour plus de renseignements sur les alkylphénols et alkylphénols éthoxylés, un mémo AQUAREF est disponible sur le site AQUAREF récapitulant les informations sur la codification Sandre, les aspects réglementaires et certains points d'intérêt au niveau analytique [9].

Le bisphénol A (BPA, C₁₅H₁₆O₂, code sandre : 2766) est inclus dans la méthode NF EN ISO 18 857-2. Cette méthode ayant servi de base à la méthode utilisée dans ces travaux, il a été également suivi et les résultats reportés à titre indicatif.

Etalons

Une solution mère contenant tous les composés ciblés à une concentration de 1 µg/mL dans l'acétone pour les OP, OP1OE, OP2OE, BPA, NP, NP1EO et le NP2EO, a été utilisée (provenant de Sigma Aldrich). Les étalons inclus dans cette solution correspondent aux formes exigées par la norme NF EN ISO 18 857-2 et au suivi réglementaire [10].

Des étalons internes isotopiquement marqués ont été utilisés pour chacun des composés suivis afin de prendre en compte les pertes lors de l'extraction (à 1 µg/mL dans l'acétone) (provenant de Sigma Aldrich).

Matrices utilisées

Quatre matrices de rejets ont été utilisées :

- eau synthétique (matrice indiquée par la FD T 90-230 sous le nom « Effluent synthétique 3 ») (préparée par dilution dans 1 litre d'eau minérale « EVIAN » de 10 mL de Viadox® (solution à 1%), 1 g de levure de boulanger fraîche et 0,1 mL d'huile végétale (isio 4 de Lesieur).
- eau d'entrée de STEU (eau de la station de Montataire, Oise)
- eau provenant d'un effluent d'une industrie textile
- eau provenant d'un effluent de papeterie

Les caractéristiques physico-chimiques des eaux testées sont présentées en annexe 1. Il peut être notamment observé que la gamme de pH s'étend entre 6,9 (rejet synthétique) et 8 (rejet de papeterie) et les taux de MES entre 16 (rejets industrie textile) et 681 mg/L (rejet de papeterie).

Matériel & performances analytiques

Les analyses ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS QP2010, Shimadzu) . La séparation est obtenue sur une colonne DB-5MS UI (30 m x 0,25 x 0,25 µm, Agilent).

La méthode analytique utilisée a été développée et validée au laboratoire pour l'analyse des alkylphénols et ethoxylés dans les eaux de rejets avec des limites de quantification de 50 ng/L pour tous les composés sauf NP2EO à 400 ng/L (méthode validée sans mettre en œuvre d'étape de purification).

Dopage des échantillons :

Pour effectuer les essais de cette étude, toutes les matrices ont été analysées sans et avec dopage des substances étudiées. Le dopage a été effectué par ajout d'1 mL d'une solution de mélange à 1 µg/mL pour obtenir une concentration ajoutée de 1 µg/L par composé.

50 µL étalons internes d'une solution à 1 µg/mL ont été ajoutés pour obtenir une concentration de 50 ng/L individuelle.

Les ajouts à ces niveaux de concentration permettaient de distinguer et d'évaluer les pertes de composés en termes de rendements et de taux de récupération.

Méthode d'extraction et d'analyse

Afin d'être en condition de pire cas, mêmes les matrices présentant un taux de matières en suspensions supérieurs à 250 mg/L ont été extraites sans passer par une séparation des phases.

Toutes les matrices ont été acidifiées à pH = 2 par ajout d'acide formique. Des extractions liquide/liquide ont ainsi été mises en œuvre sur 1 L d'échantillon avec du dichlorométhane (DCM) (3 extractions de 15 min avec 40 mL pour chaque). Dans le cas de l'eau de rejets synthétique S3, un traitement supplémentaire a été établi à la suite des extractions car l'extrait formait une émulsion avec les traces d'eaux. L'eau a pu être éliminée par une étape de congélation / décongélation (voir figure ci-après).



Figure 1. Echantillon d'eau synthétique de rejet après extraction (gauche) et après congélation/décongélation (droite)

Après le recueil du solvant suite à cette première étape, une deuxième étape d'élimination de l'eau a été réalisée par ajout de sulfate de sodium (préalablement calciné à 400°C pendant 4 heures), suivi d'une filtration sur filtre Whatman® (préalablement rincé avec du dichlorométhane). Le solvant est ensuite concentré.

Pour les 3 autres matrices testées, l'extrait issu de l'extraction liquide/liquide a uniquement été séché avec le sulfate de sodium, filtré et concentré.

A la suite de l'étape de concentration (par évaporation de solvant DCM), le volume de l'extrait a été ramené à 1 mL.

Une étape de purification a été mise en œuvre sur ces extraits (voir détails des différentes purifications dans le paragraphe suivant). Tous les échantillons ont également été analysés sans mettre en œuvre d'étape de purification.

Les extraits purifiés (et non purifiés) ont été mis à sec et repris dans 1 mL d'acétone. Un volume de 100 µL a été prélevé et dérivatisé par ajout de 20 µL d'une solution de MSTFA (temps laissé pour la dérivatisation : 15 min à température ambiante). Les extraits ont été ensuite analysés par GC/MS par injection d'1 µL d'extrait.

Procédés de purification

Sur la base du bilan du rapport [7] qui a permis d'identifier des méthodes de purification adaptées (voir annexe 2) ou de procédés utilisés au laboratoire, quatre méthodes de purification ont été testées :

- Purification par extraction sur phase solide, 3 types de cartouches SPE ont été testées :
 - o C18 (cartouche 3mL de 500 mg (Restek), élution par 10 mL du méthanol)
 - o Silice (SiOH) (cartouche Chromband 3mL de 500 mg (Macherey-Nagel), élution par 10 mL d'acétone)
 - o Empreinte moléculaire (MIP) (Affinimip SPE bisphénols (Affinisep), élution avec 3 mL de méthanol). Bien que ces cartouches aient été développées pour être appliquées à la mesure du bisphénol A, diverses applications recensées sur le site du fabricant [11] suggère sa potentialité sur les alkylphénols.
- Purification par chromatographie par exclusion stérique (GPC) uniquement pour l'effluent synthétique S3 (phase en bio-beads SX3 Biorad (Colonne Omnifit® EZ SolventPlus en verre : Longueur 500 mm/ Diamètre 25mm), élution par DCM, la fraction jusqu'à 20 min est jetée et la fraction entre 20 et 45 min conservée). L'élution des alkylphénols a été suivi à une longueur d'onde fixe 277nm.

Les conditions détaillées des procédés de purification utilisés sont présentées en annexe 2.

3. RESULTATS

3.1 ANALYSE DES MATRICES NON DOPEES

Les matrices utilisées ont été analysées telle quelle afin de déterminer la concentration d'alkylphénols initialement présents. Cette détermination a été effectuée selon la méthode décrite dans le paragraphe 2 sans mettre en œuvre d'étape de purification.

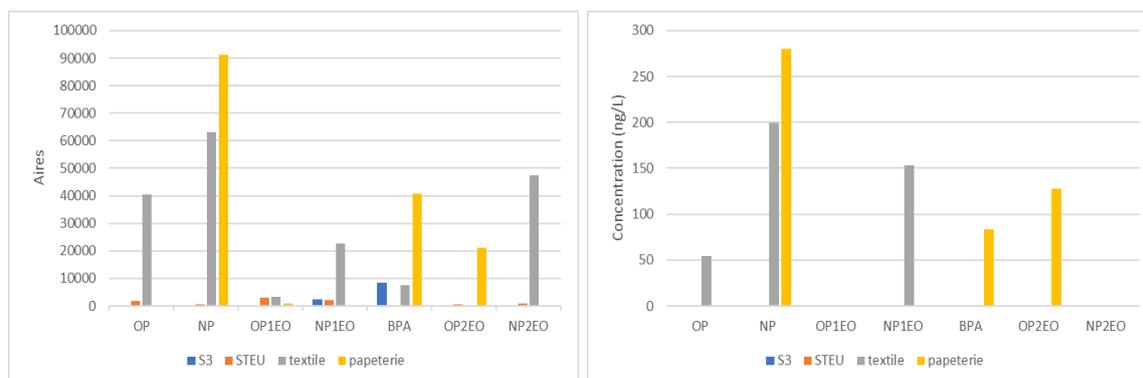


Figure 2. Aires du signal et concentrations calculées (en ng/L) obtenues pour les matrices non-dopées utilisées dans cette étude (NP2EO non quantifié car la LQ est à 400 ng/L contre 50 ng/L pour les autres composés)

Pour la matrice synthétique S3 et l'eau d'entrée de STEU, l'ensemble des molécules étudiées présentent des teneurs inférieures aux limites de quantification. Dans l'effluent de papeterie, le NP (280 ng/L), le BPA (83 ng/L) et l'OP2EO (128 ng/L) ont été quantifiés. Pour l'effluent de l'industrie textile, de l'OP (54 ng/L), du NP (199 ng/L) et du NP1EO (153 ng/L) ont été mesurés.

N.B. : Dans les graphes suivants, les résultats pour les matrices non-dopées seront dénommés « blanc » (Blk).

3.2 COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS POUR LES ALKYLPHENOLS EN FONCTION DES METHODES DE PURIFICATION

Les méthodes de purification sont comparées pour chaque matrice. Cette comparaison est effectuée selon les aires observées et selon le niveau de concentrations mesurées après correction des étalons internes. Les aires obtenues pour les étalons internes sont présentées en annexe 3 et les chromatogrammes des différentes expériences en annexe 4.

3.2.1 Effluent synthétique S3

Les résultats obtenus pour l'analyse de l'effluent synthétique sont présentés en figure 3 (la quantité ajoutée pour les composés et leurs EI pour les expériences par GPC était 4 fois plus importantes que pour les autres méthodes testées).

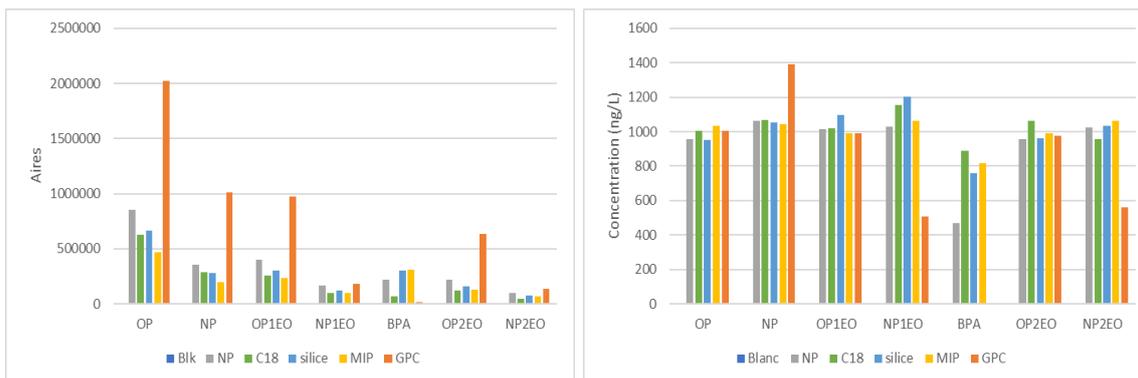


Figure 3. Aires du signal et concentrations calculées (sans correction des blancs avec dopage à 1000 ng/L) des composés suivis dans l'effluent synthétique (Blk : blanc ; NP : extrait non purifié ; extrait purifié par C18, silice, MIP ou GPC)

Il peut être constaté au niveau des aires obtenues pour les composés et leurs EI que l'extrait non purifié permet généralement d'obtenir des aires légèrement plus importantes qu'avec une purification ce qui suppose de légères pertes de composés lors de cette étape (compensées par l'utilisation d'EI adaptés pour le calcul des concentrations).

Pour les alkylphénols et leurs ethoxylés, des résultats sensiblement équivalents ont été obtenus en termes de concentrations mesurées pour toutes les méthodes testées. Seule la méthode par GPC semble fournir des résultats soit surestimés ou sous-estimés pour les formes nonylphénols. Pour le BPA, une large sous-estimation est obtenue avec la méthode sans purification alors que ~80% de la valeur de dopage mesurée est obtenue avec des extraits purifiés par SPE (aucune récupération avec une purification par GPC).

3.2.2 Eau de rejets STEU (entrée)

Les résultats obtenus pour l'analyse de l'eau d'entrée de STEU sont présentés en figure 4.

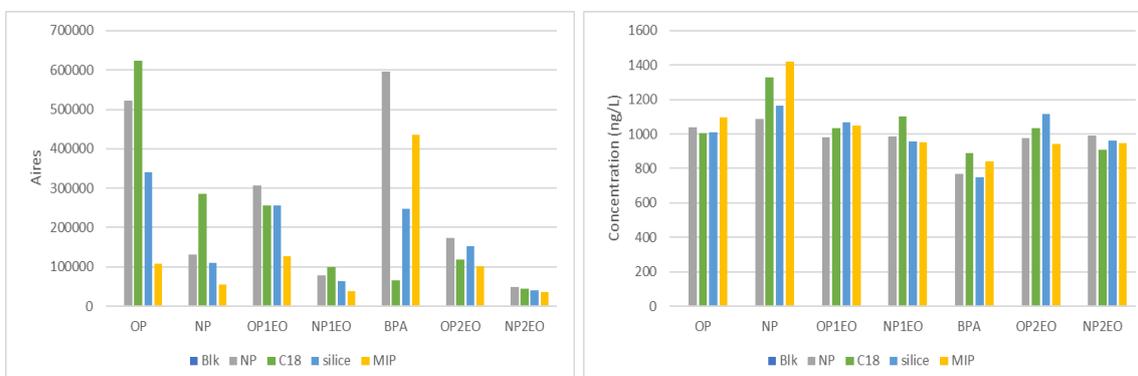


Figure 4. Aires du signal et concentrations calculées (sans correction des blancs avec dopage à 1000 ng/L) des composés suivis dans l'effluent d'entrée de STEU (Blk : blanc ; NP : extrait non purifié ; extrait purifié par C18, silice, MIP)

Aucune différence majeure n'est constatée entre les différents modes de purification sur les concentrations mesurées avec la valeur de dopage obtenue dans tous les cas (à l'exception du BPA pour lequel des concentrations autour de 800 ng/L ont été déterminées). Des différences importantes d'aires mesurées sont cependant observées avec des valeurs plus faibles d'un facteur ~5 pour la purification par SPE MIP (à l'exception du BPA). Le même phénomène est déterminé pour les étalons internes ce qui permet de compenser efficacement ces différences.

3.2.3 Effluent de papeterie

Les résultats obtenus pour l'analyse de l'effluent de papeterie sont présentés en figure 5.

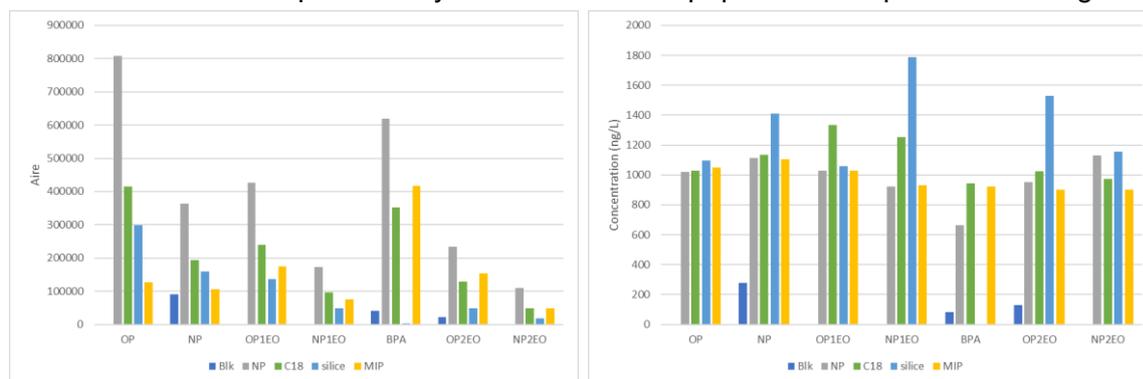


Figure 5. Aires du signal et concentrations calculées (sans correction des blancs avec dopage à 1000 ng/L) des composés suivis dans l'effluent de papeterie (Blk : blanc ; NP : extrait non purifié ; extrait purifié par C18, silice, MIP)

Comme pour l'effluent de STEU, des différences importantes en termes d'aires sont constatées. L'analyse sans purification a permis d'obtenir pour tous les composés les aires les plus abondantes suivies par l'extrait purifié par SPE C18 (~50% des aires obtenues en comparaison des extraits non purifiés) puis à des récupérations plus faibles avec la purification par SPE silice et par SPE MIP.

Des concentrations sensiblement équivalentes ont été déterminées pour toutes les conditions testées à l'exception de la purification par silice qui semble fournir des résultats surévalués pour les formes nonylphénols et l'OP2EO.

3.2.4 Effluent d'une industrie textile

Les résultats obtenus pour l'effluent d'une industrie textile sont présentés en figure 6.

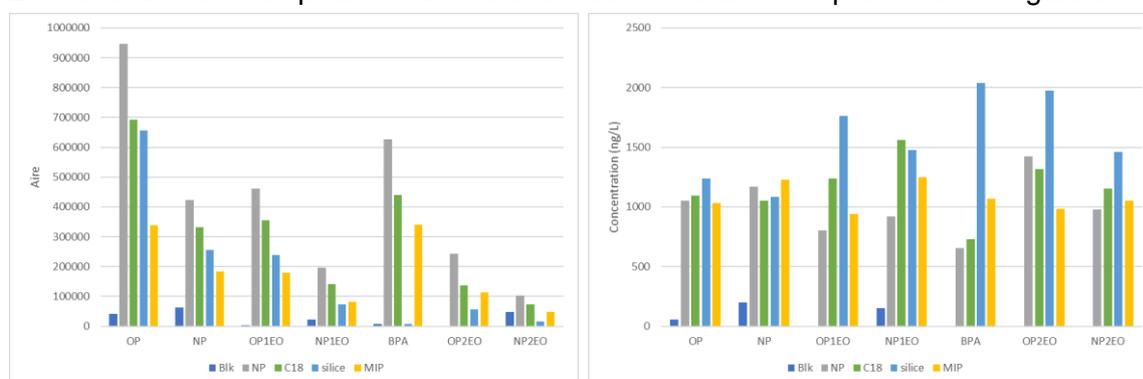


Figure 6. Aires du signal et concentrations calculées (sans correction des blancs avec dopage à 1000 ng/L) des composés suivis dans l'effluent d'une industrie textile (Blk : blanc ; NP : extrait non purifié ; extrait purifié par C18, silice, MIP)

Malgré les différences marquées en termes de composition matricielle (MES notamment), des résultats comparables à ceux mesurés pour l'effluent de papeterie sont observés. Les concentrations obtenues pour OP et NP sont proches de la valeur de dopage dans tous les cas. Une surestimation des concentrations est déterminée pour la purification par SPE silice pour les autres composés. Certains résultats obtenus avec une purification par SPE C18 sont également surévalués (OP1EO, NP1EO, OP2EO, NP2EO) ou sous-évalués pour le BPA. Les concentrations obtenues avec l'extrait non purifié sont également éloignées de la cible pour ces composés mais à un degré moindre par rapport à la SPE silice et la SPE C18.

Malgré le fait que les aires les plus faibles sont obtenues avec le procédé de purification par SPE MIP, les concentrations mesurées sont proches de la valeur de dopage pour tous les composés. Particulièrement pour les essais sur cette eau (mais cette remarque est valable pour tous les échantillons), les chromatogrammes avec une purification par SPE MIP présentent généralement moins d'interférences que les extraits non purifiés ou ceux purifiés par SPE C18, et à un degré moindre par SPE silice. En effet, il peut être supposé que la purification est plus sélective avec les MIP qu'avec les autres méthodes de purification.

4. CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

L'analyse des alkylphénols et de leurs formes éthoxylées représente une difficulté importante dans des matrices complexes comme les rejets. En effet, les interférences peuvent venir perturber les différentes étapes du protocole analytique et entraîner un impact sur la fiabilité des résultats rendus.

Afin de pouvoir améliorer le processus analytique, 4 moyens de purification (3 par extraction sur phase solide avec du C18, de la silice ou des empreintes moléculaires et un par GPC) ont été testés sur des échantillons de rejets de provenances (synthétique, urbain ou industriels) et de compositions matricielles variées.

Généralement, les concentrations de dopage ont été retrouvées dans la majorité des cas avec les échantillons purifiés selon les diverses techniques de SPE ou les échantillons non purifiés, mais des écarts ont été constatés sur certaines matrices avec l'utilisation de SPE silice et à un degré moindre de SPE C18. Les essais par GPC effectués sur une seule matrice n'ont pas permis d'obtenir des résultats pleinement concluants. Les différents essais conduits ont globalement montré que la purification par MIP permettait d'obtenir les meilleurs résultats en termes de concentrations de dopage mesurées par rapport au dopage effectué.

Les procédés de purification semblent entraîner des pertes de récupération de composés par rapport aux extraits non purifiés. Cependant, l'utilisation d'étalons internes isotopiquement marqués par composé permet dans la plupart des cas (avec ou sans purification) de compenser les pertes subies lors du processus analytique. Malgré le relatif surcoût que leur utilisation engendre, il est recommandé pour l'analyse de ces matrices complexes d'avoir un recours systématique, par composé, à l'emploi de ce type d'étalon interne.

Les extraits purifiés par SPE MIP semblent réduire les interférences constatées dans les chromatogrammes des autres extraits, notamment ceux non purifiés et conduisent globalement à un meilleur résultat de calcul des concentrations. Lors de nos expériences, l'utilisation de ces cartouches a cependant entraîné une perte importante exprimée via l'aire mesurée, estimée globalement à un facteur 5 par rapport à un extrait non purifié, qui pourrait avoir un impact sur la limite de quantification atteignable. Ainsi, pour le cas de matrices particulièrement complexes, l'utilisation des SPE MIP semble plus adaptée que les autres modes de purification.

5. REFERENCES

- [1] Directive n° 2013/39/UE du 12/08/13 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau
- [2] Note technique du 12 août 2016 relative à la recherche de micropolluants dans les eaux brutes et dans les eaux traitées de stations de traitement des eaux usées et à leur réduction
- [3] Circulaire du 5 janvier 2009 relative à la mise en œuvre de la 2ème phase de l'action RSDE pour les ICPE soumises à autorisation
- [4] Décret no 2014-1578 du 23 décembre 2014 relatif à la prise en compte des substances dangereuses pour l'environnement dans le calcul de l'assiette de la redevance pour pollution de l'eau d'origine non domestique
- [5] ISO 18857-1(2005) (Qualité de l'eau) : Dosage d'alkylphénols sélectionnés -- Partie 1: Méthode pour échantillons non filtrés par extraction en phase liquide-liquide et chromatographie en phase gazeuse avec détection sélective de masse
- [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] Lepot B., Lestremau F., 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 - retour d'expérience sur le volet métrologique – Rapport INERIS - 2016
- [8] Assoumani A., Amélioration de la surveillance dans les matrices complexes - stratégies de traitement d'échantillons pour l'analyse d'alkylphénols, organoétains et PBDE, rapport INERIS, 2019
- [9] Mémo AQUAREF : Surveillance des alkylphénols et éthoxylats.
(<https://www.aquaref.fr/memos-techniques>)
- [10] 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(nb de pages).
- [11] <https://www.affinisep.fr/cartouches-affinimip-spe-bisphenol-a/>

6. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation
Annexe 1	Caractérisation des matrices rejets testées
Annexe 2	Descriptifs des méthodes de purification testées pour l'analyse des alkylphénols et alkylphénols éthoxylés
Annexe 3	Abondances obtenues pour les étalons internes dans les différents effluents testés selon les différentes approches de préparation de l'échantillon mises en œuvre
Annexe 4	Chromatogrammes des analyses d'échantillons d'eau de rejets

ANNEXE 1

Caractérisation des matrices rejets testées

	Norme	Unités	Eau de rejet synthétique S3 (FD T 90-230)	Eau d'entrée de STEU	Eau de rejets industrie textile	Eau de rejets industrie papeterie
pH	NF EN ISO 10523		6,9	6,8	7,8	8
Conductivité avec correction automatique à 25°C	NF EN 27888	μS/cm	922	1520	1900	981
MES sur filtre sans liant Sartorius	NF EN 872	mg/l	380	84	16	681
DCO	NFT 90-101	mg(O ₂)/L	340	240	140	91
Carbone organique total	NF EN 1484	mg(C)/L	230	140	44	29
Carbone organique dissous	NF EN 1484	mg(C)/L	200	130	40	27

ANNEXE 2

Descriptifs des méthodes de purification testées pour
l'analyse des alkylphénols et alkylphénols éthoxylés

Purification par SPE

Purification sur cartouche C18 en Phase inverse

Le protocole expérimental de cette purification est basé sur les travaux de (Andreu *et al.*, 2007).

La cartouche est préconditionnée avec 10 mL du méthanol suivi par 10 mL d'eau.

L'extrait repris dans 100 mL d'eau est chargé sur la cartouche et l'élution est effectuée avec 10 mL de méthanol.

Purification sur cartouche MIP

Le protocole expérimental de cette purification est basé sur les fiches méthodes d'AFFINISEP sur les cartouches AFFINIMIP® bisphénols (Application Note AFFINIMIP® SPE BISPHEOLS).

La cartouche est préconditionnée avec 5 mL du méthanol acidifié à 2% avec de l'acide acétique, 5mL d'ACN et 5 mL d'eau.

L'extrait repris dans 10 mL d'eau est chargé sur la cartouche. Le rinçage de la cartouche est réalisé avec 10 mL d'eau, poursuivi par 6 mL d'un mélange eau/ ACN (60/40). L'élution est réalisée avec 3 mL de méthanol.

Purification sur cartouche SiOH

Le protocole expérimental de cette purification est basé sur des travaux Aquaref (O. Diago, 2011).

La cartouche est préconditionnée avec 5 mL d'hexane.

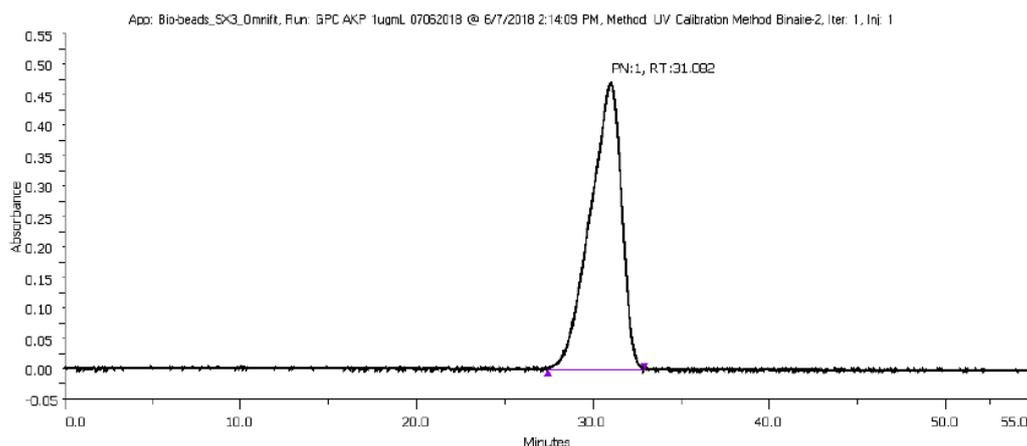
L'extrait repris dans 5 mL d'eau est chargé sur la cartouche. 2 rinçages successifs sont réalisés avec 5 mL d'hexane. Les alkylphénols sont élués avec 2 fois 5 mL d'acétone.

Purification par GPC

La purification sur GPC a été réalisée sur un système de la marque Gilson (GX271). Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Volume injecté : 1mL
- Débit d'élution : 1mL/min
- Phase mobile : DCM
- Gradient d'élution Isocratique
- Colonne : Colonne Omnifit® EZ SolventPlus en verre : Longueur 500 mm/ Diamètre 25 mm
- Phase stationnaire : bio-beads SX3 Biorad
- Fraction récupérée : entre 15-35 minutes
- Détection : UV à 270 nm

Un chromatogramme de GPC obtenu par injection des étalons des composés d'intérêt est présenté ci-dessous. L'injection de composés modèles permet de déterminer les temps de rétention des composés et ainsi de pouvoir caller les fenêtres de collecte des extraits traités par cette technique.



Chromatogramme GPC du mélange d'étalon d'alkylphénols, d'alkylphénols éthoxylés et du BPA par détection UV

Références citées dans cette annexe :

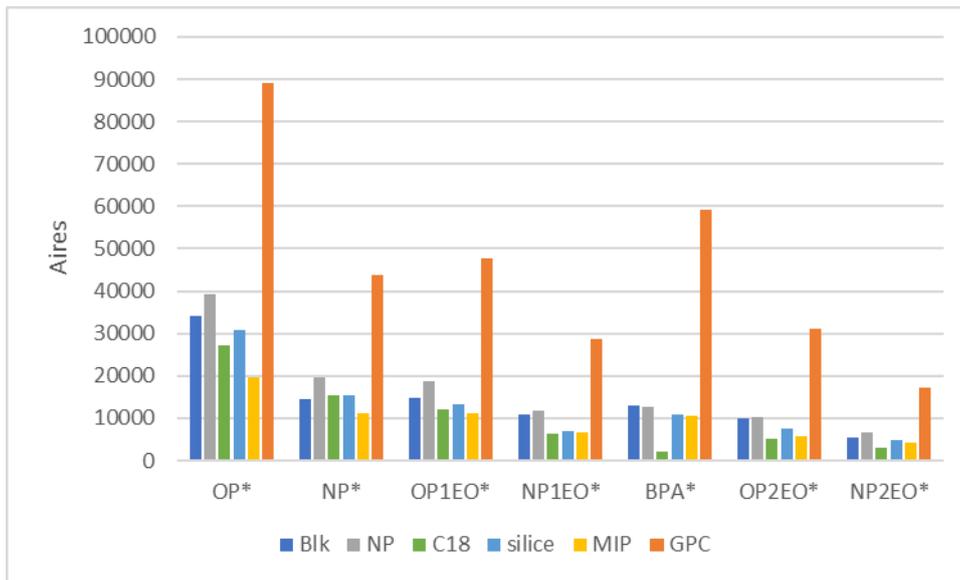
Andreu, V. *et al.* (2007) 'Quantitative determination of octylphenol, nonylphenol, alkylphenol ethoxylates and alcohol ethoxylates by pressurized liquid extraction and liquid chromatography–mass spectrometry in soils treated with sewage sludges', *Science of The Total Environment*, 378(1–2), pp. 124–129. doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.01.024.

Application Note AFFINIMIP® SPE BISPHEOLS (no date) *full-text*.

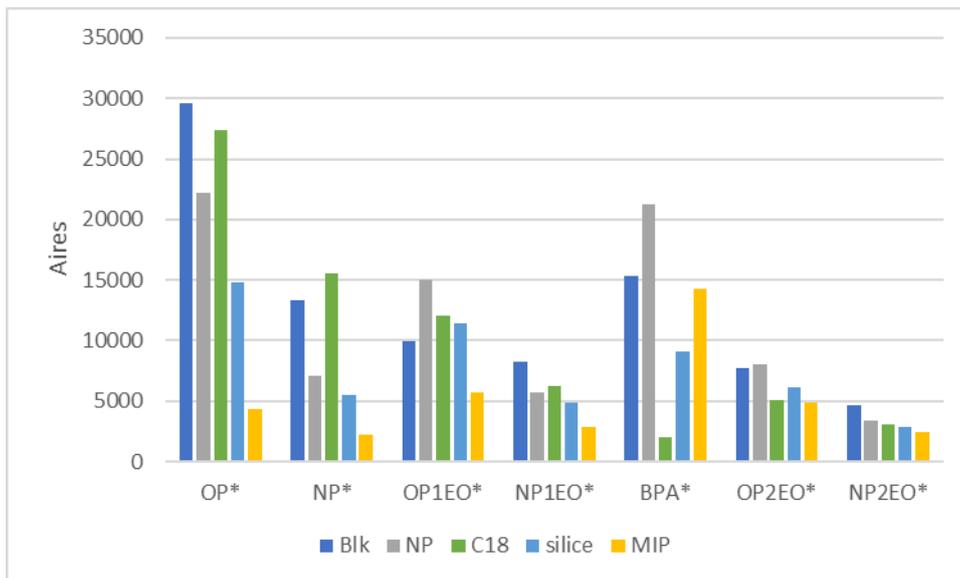
O. Diago, F. L. (2011) *ANALYSE DE SUBSTANCES PRIORITAIRES DANS LES SEDIMENTS*. rapport AQUAREF. Disponible à: https://www.aquaref.fr/system/files/2010_fiche%25232_DRC_11_112048_02879A_VF.pdf

ANNEXE 3

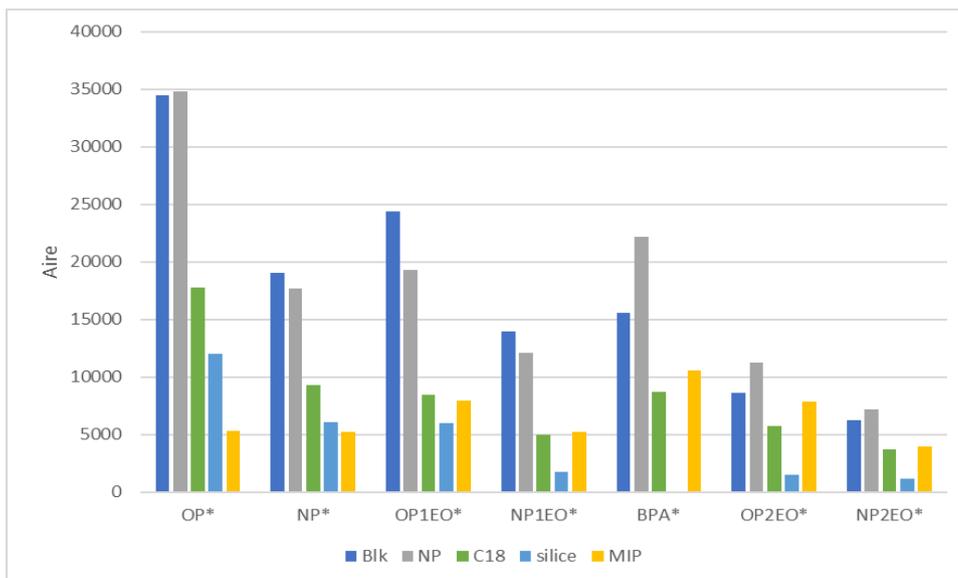
Abondances obtenues pour les étalons internes dans les différents effluents testés selon les différentes approches de préparation de l'échantillon mises en œuvre



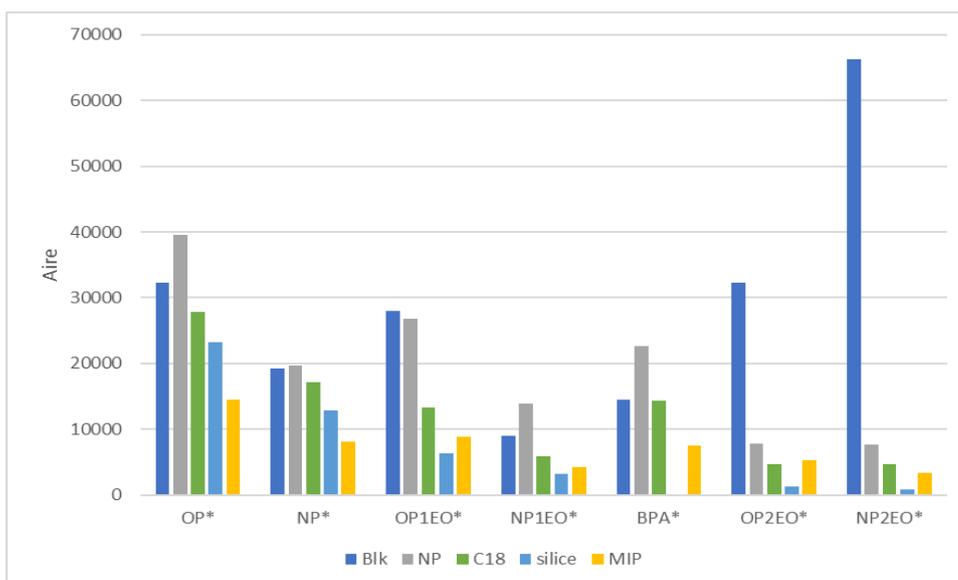
Comparaison des abondances observées pour les étalons internes dopés dans un effluent synthétique selon la méthode de préparation et un échantillon référence (Blk : blanc ; NP : extrait non purifié ; extrait purifié par C18, silice, MIP ou GPC)



Comparaison des abondances observées pour les étalons internes dopés dans un effluent d'entrée de STEU selon la méthode de préparation et un échantillon référence (Blk : blanc ; NP : extrait non purifié ; extrait purifié par C18, silice, MIP)



Comparaisons des abondances observées pour les étalons internes dopés dans un effluent de papeterie selon la méthode de préparation et un échantillon référence (Blk : blanc ; NP : extrait non purifié ; extrait purifié par C18, silice, MIP)

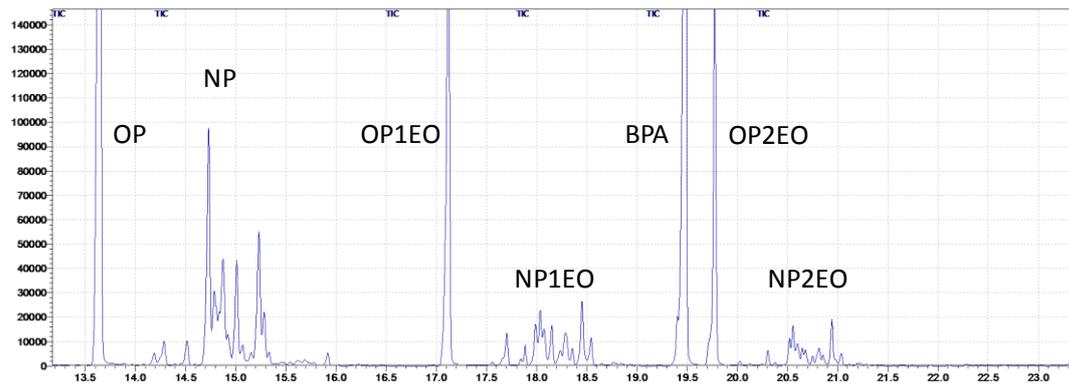


Comparaison des abondances observées pour des étalons internes dopés dans un effluent de textile selon la méthode de préparation et un échantillon référence (Blk : blanc ; NP : extrait non purifié ; extrait purifié par C18, silice, MIP)

ANNEXE 4

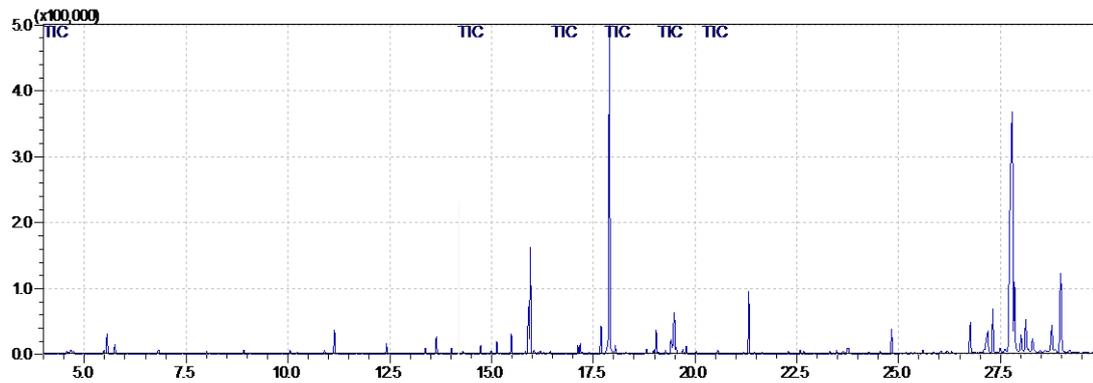
Chromatogrammes des analyses
d'échantillons d'eau de rejets

Etalons (1000 ng/mL) (avec zoom sur la zone d'élution des composés)

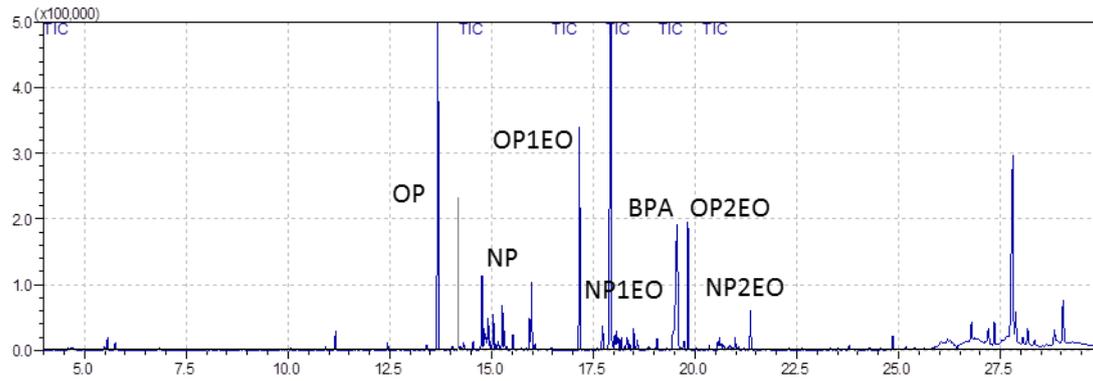


Eau synthétique S3

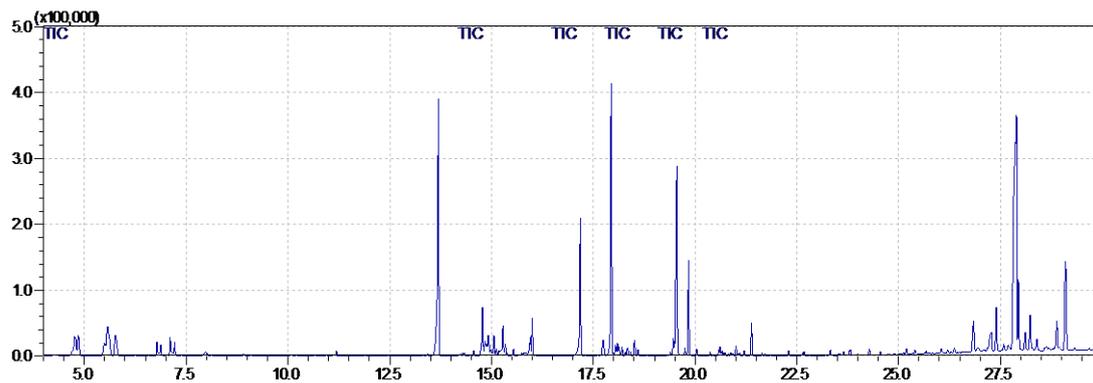
Eau non dopée/non purifiée



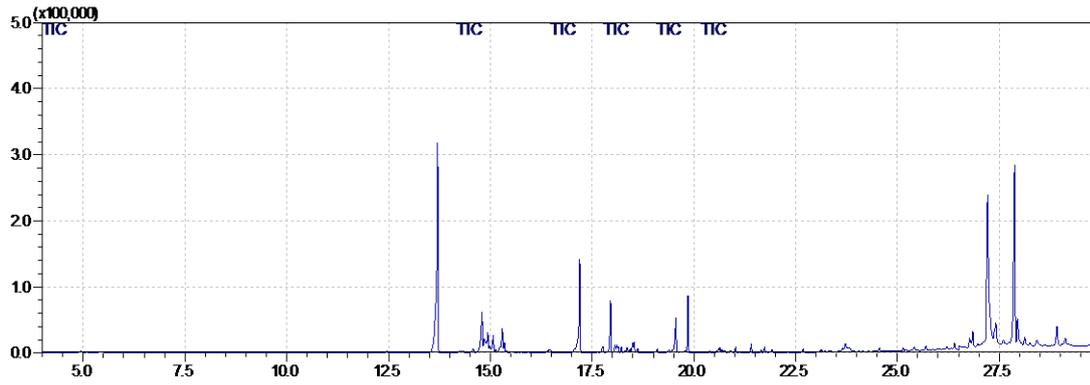
Eau dopée non purifiée



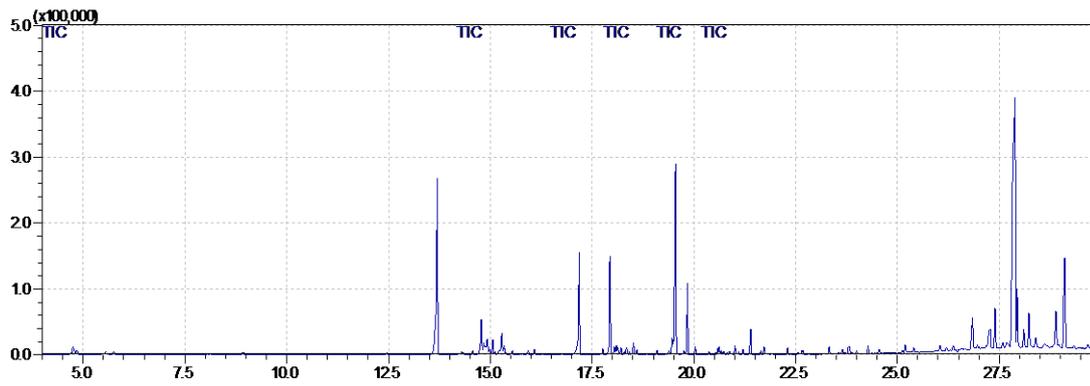
Purification SPE SIOH



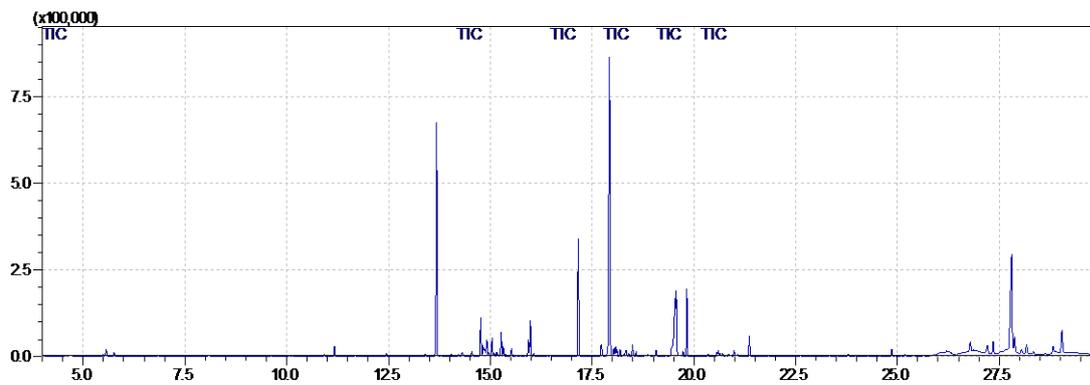
Purification SPE C18



Purification SPE MIP

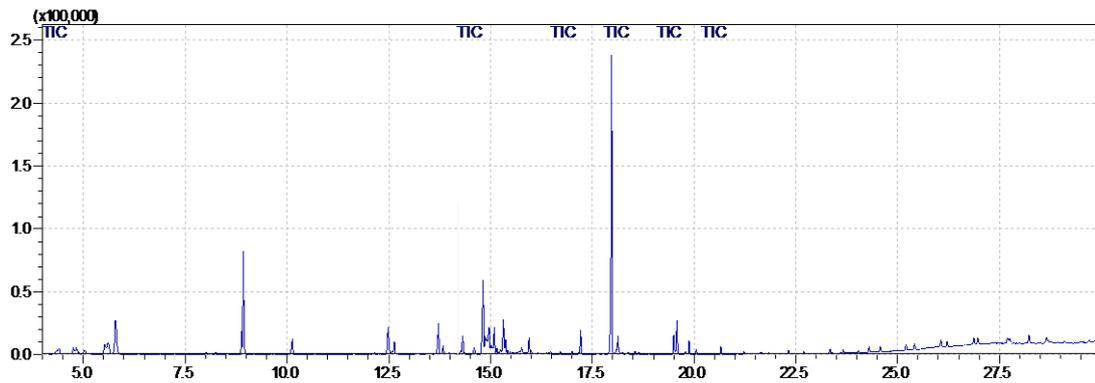


Purification GPC

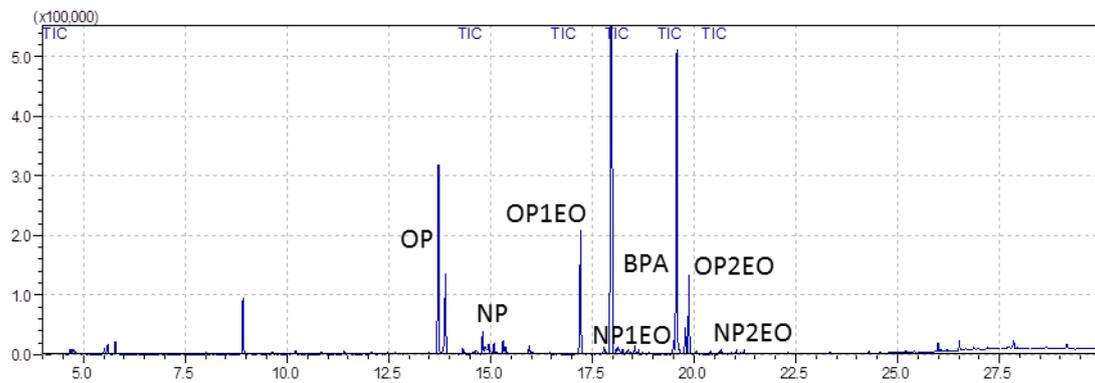


Eau entrée de STEU

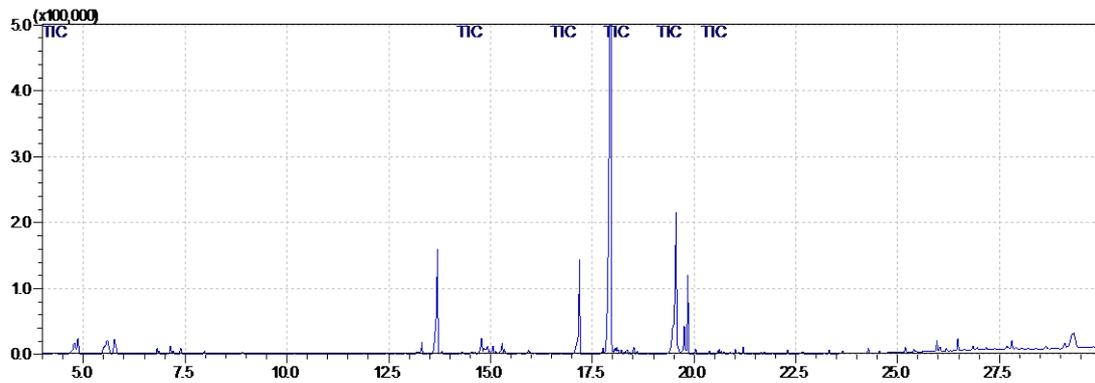
Eau non dopée/non purifiée



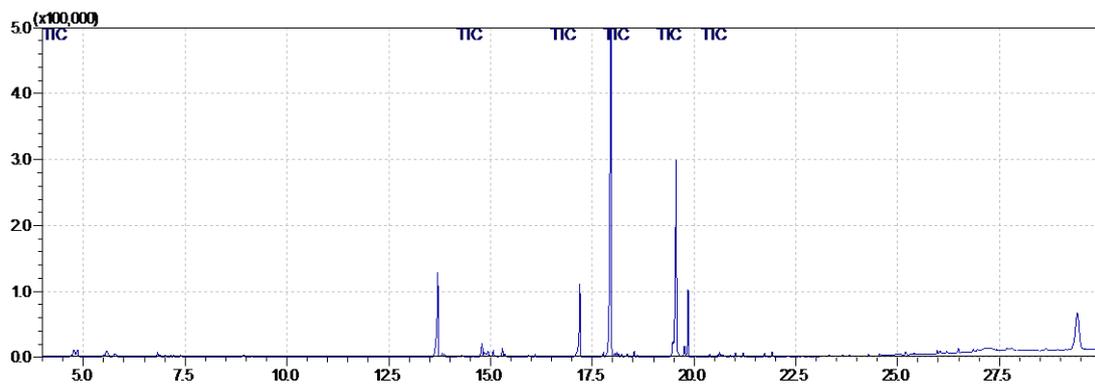
Eau dopée non purifiée



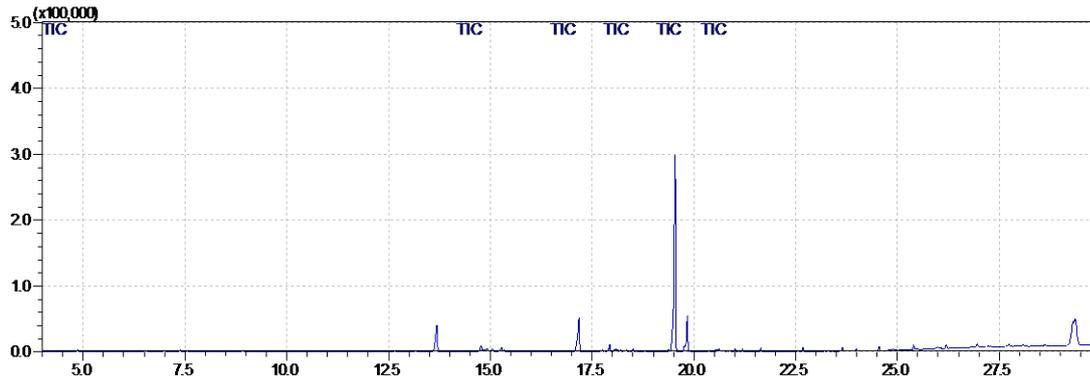
Purification SPE SIOH



Purification SPE C18

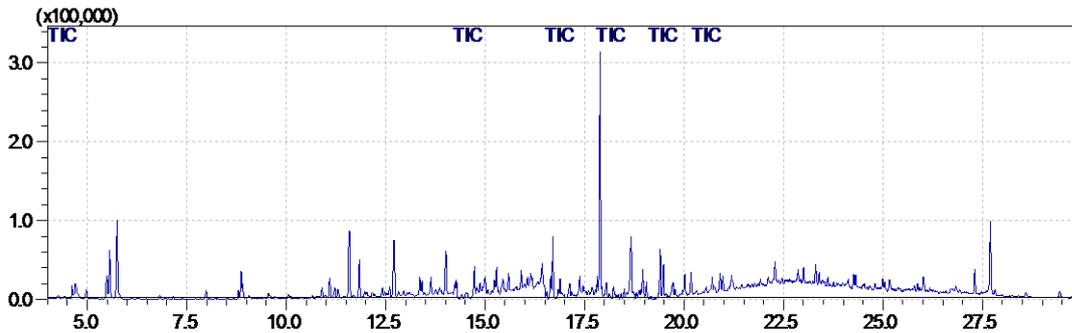


Purification SPE MIP

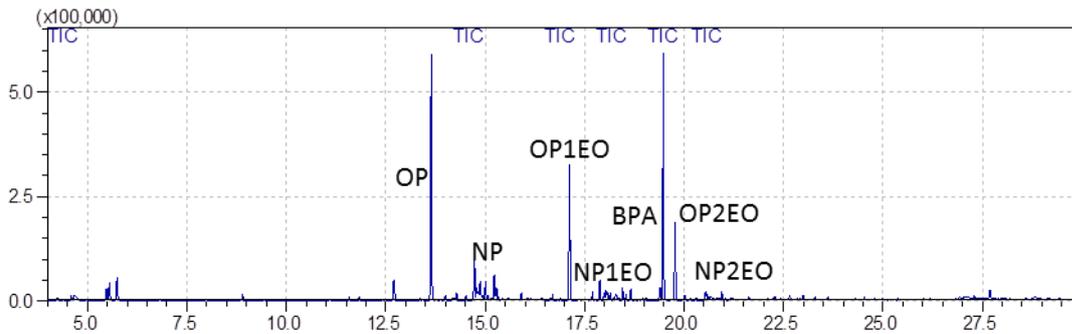


Effluent d'une papeterie

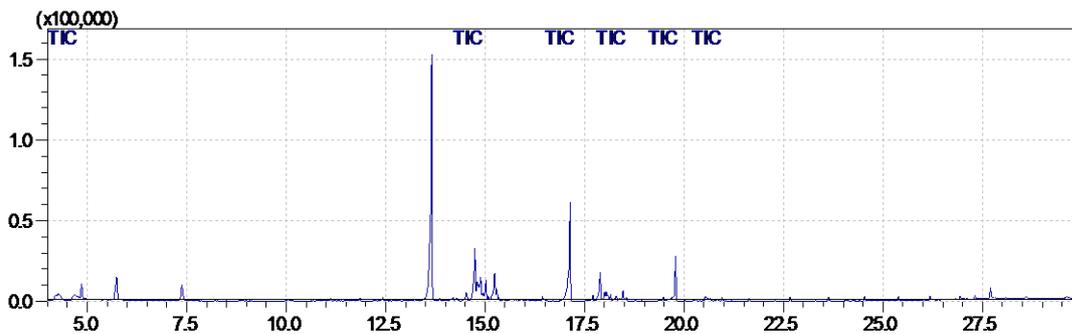
Eau non dopée/non purifiée



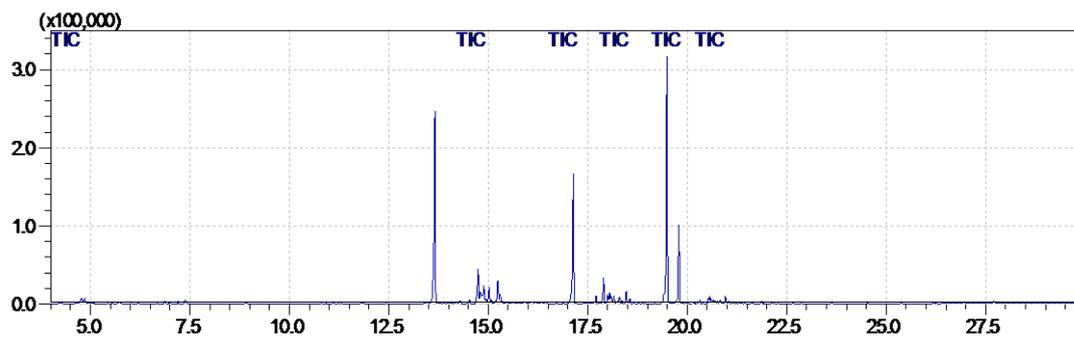
Eau dopée non purifiée



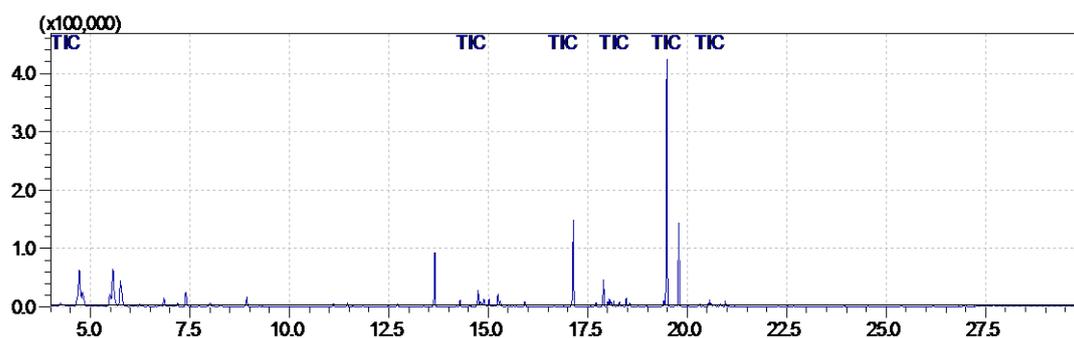
Purification SPE SIOH



Purification SPE C18

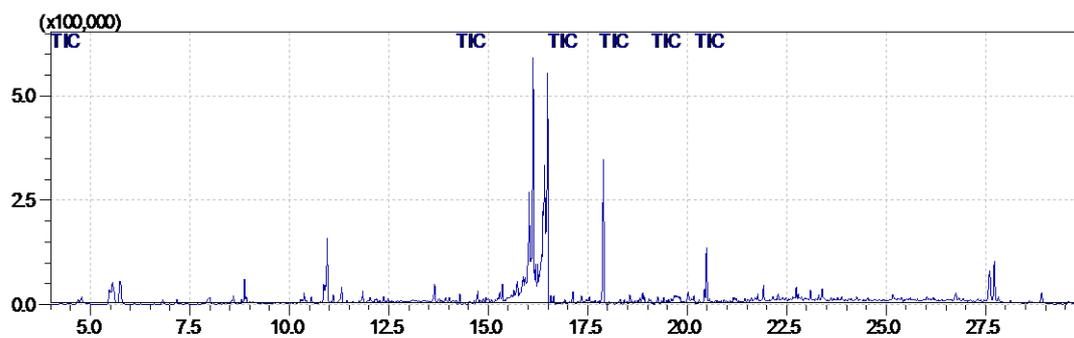


Purification SPE MIP

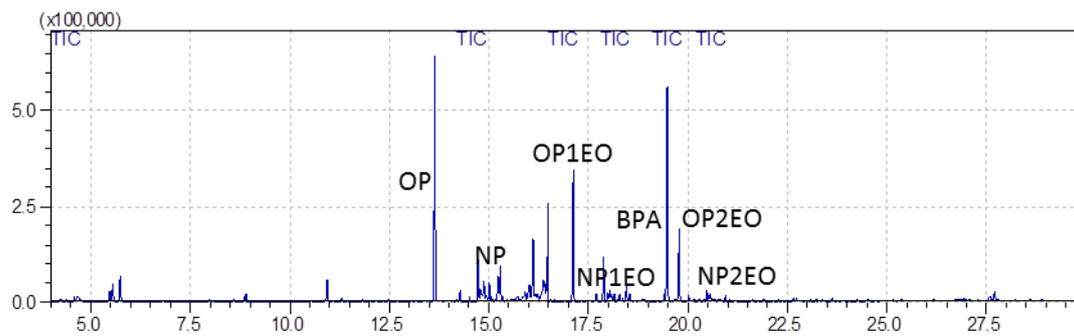


Effluent d'une industrie textile

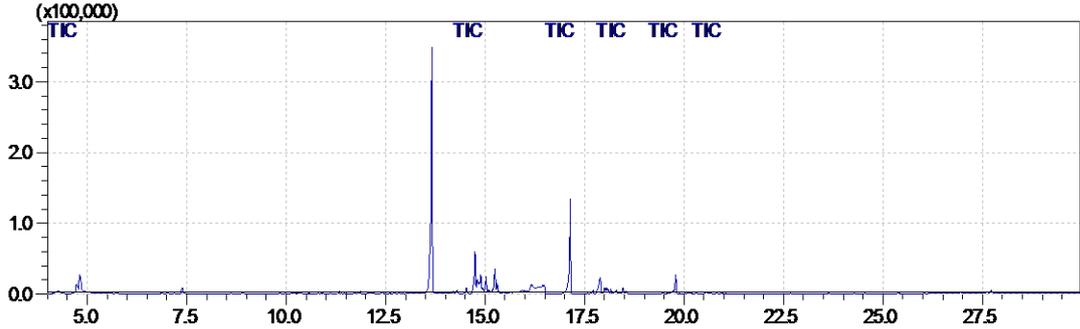
Eau non dopée/non purifiée



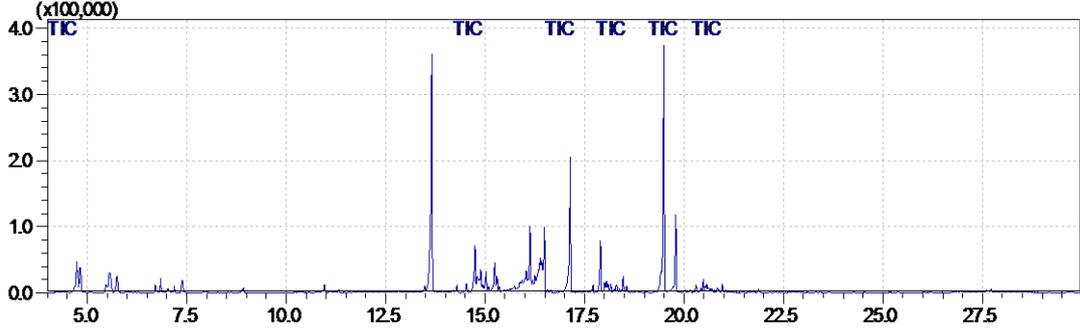
Eau dopée non purifiée



Purification SPE SIOH



Purification SPE C18



Purification SPE MIP

