

Méthode d'analyse des acides alkylbenzène sulfoniques, des 1- et 2-laureth sulfate, du lauryl sulfate et de l'éthylhexyl sulfate utilisée dans le cadre de la campagne EMNAT en 2018

Méthode d'analyse dans l'eau – Phase dissoute

Généralités

Nom de la famille de substances Tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques et zwitterionique

Nom des substances individuelles et Code SANDRE	Nom	SANDRE	Abréviation
		Acide benzène décyl sulfonique	8316
	Acide benzène undécyl sulfonique	8317	LAS C11
	Acide benzène dodécyl sulfonique	8318	LAS C12
	Acide benzène tridécyl sulfonique	8319	LAS C13
	Acide benzène tétradécyl sulfonique	8320	LAS C14
	1-laureth sulfate	8323	C12EO1S
	2-laureth sulfate	8324	C12EO2S
	Lauryl sulfate	5282	SDS
	Ethylhexyl sulfate	8327	EHS

Matrice analysée
[code SANDRE du (des) support(s)] Eau [3] : Eau douce de surface
Eau résiduaire

Principe de la méthode Extraction sur phase solide (SPE) et analyse par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse triple quadripôle avec une ionisation en électrospray (ESI) négative (UPLC-MS/MS).

Acronyme SPE-UPLC-MS/MS

Domaine d'application Limite inférieure : LQ
Limite supérieure : 50 µg/L

Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	Sans objet
Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode	<p>Le méthanol, l'acétonitrile et l'eau sont de qualité LC-MS.</p> <p>La verrerie doit être d'abord nettoyée à l'eau, à l'acétone et à l'éthanol. La verrerie, y compris les tubes de récupération des extraits SPE, est ensuite calcinée à 450 °C pendant 15 heures, avant toute utilisation. Les contaminations en tensioactifs liées au matériel de laboratoire, aux instruments d'analyse et aux opérateurs sont très fréquentes. Il faut vérifier régulièrement les blancs et établir un protocole de contrôle de contamination adapté (blanc méthode et blanc solvant, réalisés avec de l'eau Evian®, par série). Les substances les plus problématiques sont les LAS C10 à C13 et les laureth sulfates.</p>
Interférents (préciser la matrice)	<p>Interférents identifiés : Aucun</p> <p>Matrices testées : Eau Evian® et eaux de surface</p>

Protocole analytique

Prétraitement

Fraction analysée :	Eau : Phase dissoute [3]
Conditionnement et conservation des échantillons	
- Protocole :	Les échantillons sont conservés à l'obscurité à 4 °C et sont filtrés et extraits dès réception
- Nature du contenant de stockage :	Verre ambré
- Lavage du contenant :	Contenant neuf, calciné à 450 °C pendant 15 heures
- Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température...) :	La stabilité des composés a été vérifiée dans une eau de source (Evian®) dopée à 10*LQ conservée à 4 °C et à l'abri de la lumière pour des durées de 24 h, 48 h, 72 h et 7 jours.
Filtration :	
- Type de filtre et méthode de nettoyage :	- Filtres Merck en fibre de verre sans liant, porosité de 0,7 µm, diamètre de 142 mm (préalablement calcinés 8 heures à 450 °C) ; entre chaque échantillon, le système de filtration est nettoyé à l'eau du robinet, puis eau distillée puis 250 mL d'eau Evian®
- Type de support de filtration :	- Système (IT30 142 HW) de Millipore
Pré-traitement des échantillons liquide ou solide	Aucun

Analyse

Volume ou masse de la prise d'essai (mL or mg selon la phase analysée)	Eau : Eau douce de surface 400 mL Effluent de STEP 250 mL
---	--

Extraction

Après filtration, prélever 450 mL d'échantillon dans un flacon en verre, préalablement calciné à 450 °C pendant 15 h.

Ajouter 2,25 mL d'une solution de traceurs d'étalons marqués au deutérium (Benzyltriméthyldecylammonium-d5 Chloride (BDDA-d5) (100 µg/L), Hexadecylpyridinium-d5 Bromide (HexPyr-d5) (1000 µg/L), Sodium Dodecyl-d25 Sulfate (SDS-d25) (1000 µg/L))

- SPE (préciser le type de cartouche, la nature et les volumes des solvants de lavage et d'élution)

SPE sur Thermo Scientific™ AutoTrace™ 280 sur cartouche OASIS (Waters©) HLB 6mL, 150 mg :

- conditionnement de la colonne par 8 mL de méthanol et 4 mL d'eau qualité LC-MS et 4 mL de tampon phosphate* 0,1 M (pH = 6)
- percolation de l'échantillon (400 ou 250 mL) (à 10 mL/min)
- rinçage de la colonne par 5 mL de tampon phosphate* 0,1 M (pH = 6)
- séchage sous azote pendant 5 min
- élution par 2 fois 5 mL d'acétonitrile dans un tube A
- élution par 2 fois 5 mL d'acétonitrile/ NH₄OH** 95/5 dans un tube B

Les extraits obtenus après SPE sont évaporés à sec sous flux d'azote. Les tubes bouchés sont conservés à -18 °C.

Le jour de l'injection, les extraits sont repris avec 800 µL d'un mélange acétonitrile/eau Evian®/NH₄OH** 30/65/5.

Entre chaque échantillon, les voies du système SPE sont nettoyées avec 10 mL à 10 mL/min de méthanol, puis un mélange de solvant (eau LC-MS, Isopropanol, Acétonitrile, Méthanol 25/25/25/25 auquel est ajouté 1% d'acide formique) et enfin de l'eau LC-MS.

*13 mL de K₂HPO₄ à 1 M et 87 mL de KH₂PO₄ à 1 M, dans 1 L

**Solution à 25 % en NH₄OH

Conservation de l'extrait

A sec, à -18 °C (temps maximum de conservation : 1 mois)

Volume ou masse finale avant analyse :

800 µL

Méthode analytique utilisée :

Indiquer les paramètres complets de la méthode (exemple pour la chromatographie : gradient, phase mobile, débit, T °C, colonne, mode de détection)

Pour la détection par masse : mode d'ionisation et ions de quantification et de confirmation

Colonne Poroshell 120 (Agilent©) C18 (50 mm x 2,1 mm i.d, 1,9 µm) avec un pré-filtre en ligne Krudkatcher (Phenomenex©).

Température de colonne : 40 °C

Volume d'injection : 20 µL

Phase mobile : A (Eau LC-MS à 1mM d'acétate d'ammonium) et B (méthanol).

Débit : 500 µL.min⁻¹

Gradient chromatographique :

Temps (min)	A (%)	B(%)
3 (Equil.)	60	40
0	60	40
4	0	100
6	0	100

Paramètres source électrospray et analyseurs :

ESI Positive

Température interface : 100 °C

Mode d'ionisation négatif, tension de capillaire : - 4200 V

Gaz de nébulisation : 50 psi

Gaz séchant : 55 psi

Température gaz séchant 500 °C

Résolution unitaire.

Analytes et traceurs marqués	tR (min)	DP ¹	MRM quantif.	CE ²	MRM confirm.	CE ²
LAS C10	3,41	-75	297/119	-62	297/183	-38
LAS C11	3,60	-80	311/183	-48	311/119	-68
LAS C12	3,81	-85	325/183	-48	325/119	-70
LAS C13	3,97	-95	339/183	-50	339/119	-72
LAS C14	4,11	-70	353/183	-50	353/119	-76
C12EO1S	3,53	-60	309/97	-44	309/80	-78
C12EO2S	3,62	-65	353/97	-48	353/80	-88
SDS	3,34	-65	265/97	-36	265/80	-82
EHS	1,71	-55	209/97	-32	209/80	-60
SDS-d25	3,27	-65	290/98	-38	290/80	-84

¹Declustering Potential (V)

²Collision Energy (V)

Equipements (modèles utilisés) :

Chromatographie liquide ultra haute performance Agilent 1290 Spectromètre de masse Sciex API 3200 QTRAP (triple quadripôle linéaire)

Type d'étalonnage

Gamme extraite dans la matrice

Matrice : Eau de source (bouteille en verre Evian®)

Modèle utilisé

Linéaire

Étalons / Traceurs utilisés

Traceurs de méthodes globales (étalons marqués par un isotope) :
- ESI negative: Sodium Dodecyl-d25 Sulfate

Domaine de concentration

0,5*LQ – 10*LQ

Méthode de calcul des résultats

Rendement

Etalonnage en matrice (eau Evian®)

Blancs

Matrice utilisée : eau Evian®

Réaliser un blanc méthode avec une eau de source (bouteille en verre Evian®) dans les mêmes conditions que les échantillons.

Références de la méthode

La méthode est dérivée de la publication suivante

Wiest et al. (2021). A multi-family offline SPE LC-MS/MS analytical method for anionic, cationic and non-ionic surfactants quantification in surface water Talanta, 32, 122441

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122441>

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée

NF T90-210 (2009)

Domaine de validation

De la LQ à 10*LQ

Matériaux de référence utilisés

Sans objet

Blancs analytiques (concentration ou résultat maximum acceptable)

Les blancs méthode doivent être vérifiés régulièrement et ne doivent pas dépasser la valeur de 0,5*LQ pour chaque composé.

Rendement

La détermination des rendements n'est pas indispensable avec le protocole défini ici, puisque la quantification est systématiquement réalisée à partir d'une gamme extraite, prenant donc en compte les rendements d'extraction.

Limite de quantification(LQ)

(indiquez la méthode de détermination en précisant la matrice testée)

Limites de quantification validées selon la norme NF T90-210 avec 5*2 séries de dopages d'eau de source (Evian®) (précision intermédiaire et répétabilité) et test d'exactitude (LQ +/- 60 % x LQ).

Substances	Eau de surface LQ (ng/L)	Eau de rejet LQ (ng/L)
LAS C10	15	24
LAS C11	113	181
LAS C12	101	162
LAS C13	72	115
LAS C14	120	190
C12EO1S	430	688
C12EO2S	340	544
SDS	485	776
EHS	50	70

Incertitudes (%) sur les résultats

Selon NF T90-210 (2009)

- par type de matrice

Eau de source (bouteille en verre Evian®) dopée à la limite de quantification et à 10*LQ

- par niveau de concentration

- par molécule
(reproductibilité avec méthode de détermination)

Substances	Incertitude élargie, k = 2 (%)	
	à LQ	à 10*LQ
LAS C10	35	20
LAS C11	50	15
LAS C12	30	25
LAS C13	35	20
LAS C14	30	10
C12EO1S	40	10
C12EO2S	40	25
SDS	35	20
EHS	50	5

Contacts

Auteurs Laure Wiest, Barbara Giroud

Institut Institut des Sciences Analytiques de Lyon

Contact AQUAREF : azziz.assoumani@ineris.fr, beatrice.lalere@lne.fr,
jp.ghestem@brgm.fr