

Méthode d'analyse des alkyl diméthyl benzyl ammoniums, du didécyl diméthyl ammonium, des stepanquats GA 90 (C16 et C18), du laurylpyridinium, du triton X-100, du N-(2-hydroxyéthyl)dodécaneamide, du N-[3-(diméthylamino)propyl] octadécaneamide, du surfynol 104 et de l'hexadécylbétaine 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
	Dodécyl diméthyl benzyl ammonium	8297	BAC-C12
	Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium	8298	BAC-C14
	Didecyl diméthyl ammonium	6636	DDAC-C10
	Stepanquat GA 90 (C16)*	8328	TEAQ-C16
	Stepanquat GA 90 (C18)*	8329	TEAQ-C18**
	Laurylpyridinium	8330	LaurPyr
	Triton X-100	8322	OPEO***
	N-(2-hydroxyéthyl)dodécaneamide	8325	CMEA
	N-[3-(diméthylamino)propyl] octadécaneamide	8326	SADP-DMA
	Surfynol 104****	6649	TMDD
	Hexadécylbétaine	8331	Cetyl bétaine
	*L'appellation non commerciale du stepanquat est triethanolamine esterquat (TEAQ)		
	**Comprend 2 homologues désignés (saturé (TEAQ-C18 sat) et monoinsaturé (TEAQ-C18))		
	***Comprend 5 homologues désignés (OP ₇₋₁₁ EO avec n=7 à 11 groupements éthoxylés)		
	****L'appellation non commerciale du surfynol 104 est 2,4,7,9-tetraméthyl-5-decyne-4,7-diol (TMDD)		
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) positive (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 BAC et les Stepanquat GA 90. Une contamination en Triton X-100 de l'eau issue de système MilliQ a également été observée.</p> <p>Les BAC, DDAC et Stepanquat ont tendance à s'adsorber sur la flaconnerie. Les solutions mères doivent être préparées au minimum tous les 3 mois, et les solutions filles tous les mois.</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 de l'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) (100µg/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 6 mL, 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* 0,1M (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 1M 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 : 50 °C

Volume d'injection : 40 µL

Phase mobile : A (Eau LC-MS à 0,1 % d'acide formique) et B (méthanol)

Débit : 500 µL.min⁻¹

Gradient chromatographique :

Temps (min)	A (%)	B(%)
3 (Equil.)	50	50
0	50	50
5	0	100
7	0	100

Paramètres source electrospray et analyseurs :

ESI Positive

température interface : 100 °C

tension de capillaire : + 5500 V

gaz de nébulisation : 50 psi

gaz séchant : 60 psi

température gaz séchant 450 °C

résolution unitaire.

Analytes et traceurs marqués	tR (min)	DP ¹	MRM quantif.	CE ²	MRM confirm.	CE ²
BAC-C12	2,78	51	304/91	45	304/212	27
BAC-C14	3,40	46	332/91	49	332/212	29
DDAC-C10	3,66	20	326/186	35	326/57	55
TEAQ-C16	3,82	56	402/283	31	402/57	65
TEAQ-C18	3,93	36	428/309	29	428/55	65
TEAQ-C18 sat.	4,23	46	430/311	35	430/57	73
LaurPyr	2,25	66	248/80	33	248/57	37
OP ₇ EO	3,94	46	532/89	41	532/133	33
OP ₈ EO	3,96	51	576/89	47	576/133	33
OP ₉ EO	3,98	61	620/89	51	620/133	37
OP ₁₀ EO	4,00	61	664/89	51	664/133	37
OP ₁₁ EO	4,02	66	708/89	51	708/133	41
CMEA	3,27	31	244/62	35	244/57	35
SADP-DMA	4,19	46	369/324	31	369/57	57
TMDD	2,65	11	244/191	11	244/153	11
Cetylbétaïne	4,25	66	328/104	31	328/85	35
BDDA-d5	1,88	41	281/96	37	281/184	27
HexPyr-d5	3,63	56	309/85	39	309/43	55

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 Etalons / Traceurs utilisés

Linéaire
Traceurs de méthodes globales (étalons marqués par un isotope) :
- ESI positive : Benzyltriméthyldecylammonium-d5 Chloride,
Hexadecylpyridinium-d5 Bromide

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)
BAC-C12	60	96
BAC-C14	40	64
DDAC-C10	50	80
TEAQ-C16	280	450
TEAQ-C18	210	340
LaurPyr	30	50
OPEO	100	160
CMEA	100	160
SADP-DMA	50	80
TMDD	100	160
Cetylbétaïne	100	160

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)

Incertitude élargie, k = 2 (%)		
Substances	à LQ	à 10*LQ
BAC-C12	30	10
BAC-C14	30	25
DDAC-C10	50	25
TEAQ-C16	30	30
TEAQ-C18	30	30
LaurPyr	30	10
OPEO	40	20
CMEA	30	15
SADP-DMA	20	5
TMDD	40	15
Cetylbétaïne	35	15

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