

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 le sédiment

Généralités

Nom de la famille de substances	Tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques et zwitterioniques		
Nom et code SANDRE des substances individuelles	Nom	SANDRE	Abréviation
	Acide benzène décyl sulfonique	8316	LAS C10
	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)]	Sédiment [6] en eau de surface continentale		
Principe de la méthode	Extraction solide-liquide assistée par ultrasons (US-SLE) et analyse par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse triple quadripôle avec une ionisation en électrospray (ESI) négative (UPLC-MS/MS).		
Acronyme	US-SLE-UPLC-MS/MS		
Domaine d'application	: de LQ à 200 µg/Kg		
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	Granulométrie et teneur en matière organique (perte au feu).		
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 est ensuite calcinée à 450°C pendant 15 heures, avant toute utilisation.</p> <p>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 du sable de Fontainebleau calciné à 450°C, pendant 15h, par série). Les substances les plus problématiques sont les LAS C10 à C13 et les laureth sulfates.</p>		
Interférents (préciser la matrice)	Interférents identifiés : Aucun Matrices testées : sable de Fontainebleau calciné, sédiment et matière en suspension		

Protocole analytique

Prétraitement

Fraction analysée :	Particule < 2 mm de sédiments [32]
Conditionnement et conservation des échantillons	
- Protocole :	Les échantillons sont conservés à l'obscurité à -18°C
- Nature du contenant de stockage :	Verre ambré, bouché avec aluminium calciné
- Lavage du contenant :	Contenant neuf, calciné à 450°C pendant 15 heures
- Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température...) :	Non réalisée
Pré-traitement des échantillons liquide ou solide	Tamisage humide à 2 mm, lyophilisation, broyage < 250 µm et quartage

Analyse

Volume ou masse de la prise d'essai (mL or mg selon la phase analysée)	500 mg de sédiment sec, broyé et tamisé
Extraction	Prélever 500 mg d'échantillon dans un tube en verre de 12 mL, préalablement calciné à 450°C pendant 15 h. Ajouter 100 µL d'une solution de traceur d'étalon marqué au deutérium (Sodium Dodecyl-d25 Sulfate (SDS-d25) (1000 µg/L)), vortexer 30 s et laisser évaporer une nuit, sous hotte, à l'obscurité.
- Solide / Liquide (préciser la nature et le volume du solvant)	Ajouter 3 mL d'une solution 90/10 [acétonitrile à 1% d'acide acétique] / [eau Evian® à 0,1 M EDTA] Vortexer 15 sec, passer aux ultrasons 15 min à 50°C puis centrifuger 10 min à 5000 rpm Prélever le surnageant dans un nouveau tube calciné -> extrait n° 1 Ajouter de nouveau 3 mL d'une solution 90/10 [acétonitrile à 1% d'acide acétique] / [eau Evian® à 0,1 M EDTA] Vortexer 15 sec et passer aux ultrasons 15 min à 50°C puis centrifuger 10 min à 5000 rpm Prélever le surnageant et l'ajouter à l'extrait n° 1 Les extraits obtenus après SLE sont évaporés à sec sous flux d'azote à 40°C. Les tubes bouchés (septum en caoutchouc) sont conservés à -18°C. Le jour de l'analyse, les extraits sont repris avec 1 mL d'un mélange acétonitrile/eau Evian®/NH ₄ OH* 30/65/5. Les tubes sont vortexés 15 sec, puis passés 10 min aux ultrasons, et 5 min à la centrifugeuse à 5000 rpm. Enfin, le surnageant est prélevé dans un vial pour injection. *Solution à 25% en NH ₄ OH

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

Volume ou masse finale avant analyse : 1 mL

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

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

Débit : 500 µL.min⁻¹

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

Température de colonne : 40°C

Volume d'injection : 10 µL

Paramètres source electrospray et analyseurs : 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	3,35	-75	297/119	-62	297/183	-38
LAS C11	3,57	-80	311/183	-48	311/119	-68
LAS C12	3,77	-85	325/183	-48	325/119	-70
LAS C13	3,94	-95	339/183	-50	339/119	-72
LAS C14	4,09	-70	353/183	-50	353/119	-76
C12EO1S	3,49	-60	309/97	-44	309/80	-78
C12EO2S	3,58	-65	353/97	-48	353/80	-88
SDS	3,29	-65	265/97	-36	265/80	-82
EHS	1,60	-55	209/97	-32	209/80	-60
SDS-d25	3,24	-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 quadrupôle linéaire)

Type d'étalonnage Gamme extraite dans la matrice
Matrice : Sable de Fontainebleau calciné à 450°C pendant 15h

Modèle utilisé Linéaire
Etalons / Traceurs utilisés Traceurs de méthode globales (étalons deutérés) :
- Sodium Dodecyl-d25 Sulfate

Domaine de concentration 0,5*LQ – 10*LQ

Méthode de calcul des résultats

Rendement	Etalonnage en matrice (Sable de Fontainebleau calciné à 450°C pendant 15h)
Blancs	Matrice utilisée : Sable de Fontainebleau calciné à 450°C pendant 15h Réaliser un blanc méthode avec du sable de Fontainebleau calciné à 450°C pendant 15h, dans les mêmes conditions que les échantillons.

Références de la méthode

La méthode est dérivée de la publication suivante	Wiest et al. (2022). Ultrasound-assisted sample preparation for simultaneous extraction of anionic, cationic and non-ionic surfactants in sediment Talanta, 241, 123220 https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123220
--	--

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	Aucun matériau de référence n'existe
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	Sédiment LQ (µg/kg)
LAS C10	6,4
LAS C11	49
LAS C12	44
LAS C13	31
LAS C14	32
C12EO1S	158
C12EO2S	124
SDS	123
EHS	11

Incertitudes (%) sur les résultats

Incertitude définie par la fidélité intermédiaire déterminée selon les plans d'expérience de la norme NF T90-210 (2009)
Sable de Fontainebleau calciné à 450°C pendant 15h dopé à la limite de quantification

Substances	Incertitude élargie, k=2 (%) à LQ
LAS C10	20
LAS C11	30
LAS C12	45
LAS C13	40
LAS C14	10
C12EO1S	35
C12EO2S	30
SDS	20
EHS	40

Contacts**Auteurs**

Laure Wiest, Barbara Giroud

Institut

Institut des Sciences Analytiques de Lyon

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