

# 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 le sédiment

### Généralités

<b>Nom de la famille de substances</b>	Tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques et zwitterioniques		
<b>Nom et code SANDRE des substances individuelles</b>	Nom	SANDRE	Abréviation
	Dodécyl diméthyl benzyl ammonium	8297	BAC-C12
	Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium	8298	BAC-C14
	Hexadécyl diméthyl benzyl ammonium	8299	BAC-C16
	Octadécyl diméthyl benzyl ammonium	8300	BAC-C18
	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 <sub>7-11</sub> 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)			
<b>Matrice analysée [code SANDRE du (des) support(s)]</b>	Sédiment [6] en eau de surface continentale		
<b>Principe de la méthode</b>	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) positive (UPLC-MS/MS).		
<b>Acronyme</b>	US-SLE-UPLC-MS/MS		
<b>Domaine d'application</b>	de LQ à 200 µg/kg		

<b>Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse</b>	Granulométrie et teneur en matière organique (perte au feu).
<b>Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode</b>	<p>Le méthanol, l'acétonitrile et l'eau sont de qualité LC-MS. 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 BAC et les TEAQ. Une contamination en OPEO de l'eau issue de système MilliQ a également été observée.</p> <p>Les BAC, DDAC et TEAQ ont tendance à s'adsorber sur la flaconnerie. Les solutions mères doivent être préparées au minimum tous les mois.</p>
<b>Interférents (préciser la matrice)</b>	<p>Interférents identifiés : Aucun</p> <p>Matrices testées : sable de Fontainebleau calciné, sédiment et matière en suspension</p>

## Protocole analytique

### Prétraitement

<b>Fraction analysée :</b>	Particule < 2 mm de sédiments [32]
<b>Conditionnement et conservation des échantillons</b>	
- 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
<b>Pré-traitement des échantillons liquide ou solide</b>	Tamisage humide à 2 mm, lyophilisation, broyage < 250µm et quartage Voir

### Analyse

<b>Volume ou masse de la prise d'essai (mL or mg selon la phase analysée)</b>	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 traceurs d'étalons marqués au deutérium (Benzyltriméthyldecylammonium-d5 Chloride (BDDA-d5) (100 µg/L), Hexadécylpyridinium-d5 Bromide (HexPyr-d5) (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<sub>4</sub>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<sub>4</sub>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 0,1% d'acide formique) et B (méthanol).

Débit : 500 µL.min<sup>-1</sup>

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

Température de colonne : 50°C

Volume d'injection : 20 µL

Paramètres source electrospray et analyseurs : température interface : 100 °C, mode d'ionisation positif, 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 <sup>1</sup>	MRM quantif.	CE <sup>2</sup>	MRM confirm.	CE <sup>2</sup>
BAC-C12	2,69	51	304/91	45	304/212	27
BAC-C14	3,37	46	332/91	49	332/212	29
BAC-C16	3,88	86	360/268	31	360/91	59
BAC-C18	4,33	56	388/91	53	388/58	65
DDAC-C10	3,62	20	326/186	35	326/57	55
TEAQ-C16	3,80	56	402/283	31	402/57	65
TEAQ-C18	3,93	36	428/309	29	428/55	65
TEAQ-C18 sat.	4,26	46	430/311	35	430/57	73
LaurPyr	2,25	66	248/80	33	248/57	37
OP7EO	3,87	46	532/89	41	532/133	33
OP8EO	3,90	51	576/89	47	576/133	33
OP9EO	3,92	61	620/89	51	620/133	37
OP10EO	3,93	61	664/89	51	664/133	37
OP11EO	3,95	66	708/89	51	708/133	41
CMEA	3,21	31	244/62	35	244/57	35
SADP-DMA	4,36	46	369/324	31	369/57	57
TMDD	2,58	11	244/191	11	244/153	11
Cetylbétaïne	4,21	66	328/104	31	328/85	35
BDDA-d5	1,81	41	281/96	37	281/184	27
HexPyr-d5	3,75	56	309/85	39	309/43	55

<sup>1</sup>Declustering potential (V)

<sup>2</sup>Collision energy (V)

<b>Equipements (modèles utilisés) :</b>	Chromatographie liquide ultra haute performance Agilent 1290 Spectromètre de masse Sciex API 3200 QTRAP (triple quadrupôle linéaire)
<b>Type d'étalonnage</b>	Gamme extraite dans la matrice Matrice : Sable de Fontainebleau calciné à 450°C pendant 15h
<b>Modèle utilisé Etalons / Traceurs utilisés</b>	Linéaire Traceurs de méthode globales (étalons deutérés) : - ESI positive : Benzyltriméthyldecylammonium-d5 Chloride, Hexadécylpyridinium-d5 Bromide
<b>Domaine de concentration</b>	0,5*LQ – 10*LQ
<b>Méthode de calcul des résultats</b>	
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

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

## Paramètres de validation de la méthode

<b>Norme utilisée</b>	NF T90-210 (2009)
<b>Domaine de validation</b>	De la LQ à 10*LQ
<b>Matériaux de référence utilisés</b>	Aucun matériau de référence n'existe
<b>Blancs analytiques</b> (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.
<b>Rendement</b>	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.

<b>Limite de quantification(LQ)</b> (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)
	BAC-C12	27
	BAC-C14	18
	BAC-C16	28
	BAC-C18	34
	DDAC-C10	40
	TEAQ-C16	59
	TEAQ-C18	44
	LaurPyr	105
	OPEO	48
	CMEA	13
	SADP-DMA	39
	TMDD	42
	Cetylβétaine	21

<b>Incertitudes (%) sur les résultats</b>	Incertitude définie par la fidélité intermédiaire déterminée selon les plans d'expérience de la norme NF T90-210 (2009)	
- par type de matrice	Sable de Fontainebleau calciné à 450°C pendant 15h dopé à la limite de quantification	
- par niveau de concentration		
- par molécule (reproductibilité avec méthode de détermination)	Substances	Incertitude élargie, k=2 (%) à LQ
	BAC-C12	10
	BAC-C14	20
	BAC-C16	40
	BAC-C18	40
	DDAC-C10	25
	TEAQ-C16	30
	TEAQ-C18	40
	LaurPyr	20
	OPEO	20
	CMEA	30

SADP-DMA	40
TMDD	30
Cetylbétaïne	25

---

## Contacts

**Auteurs** Laure Wiest, Barbara Giroud

**Institut** Institut des Sciences Analytiques de Lyon

**Contact** AQUAREF : [azziz.assoumani@ineris.fr](mailto:azziz.assoumani@ineris.fr), [beatrice.lalere@lne.fr](mailto:beatrice.lalere@lne.fr),  
[jp.ghestem@brgm.fr](mailto:jp.ghestem@brgm.fr)