

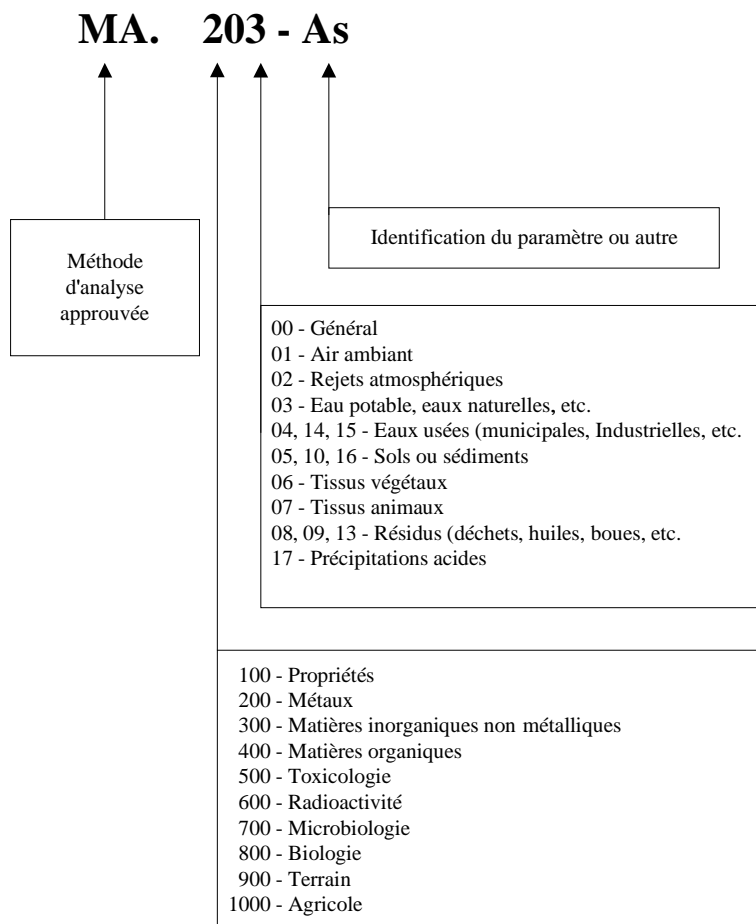
Méthode d'analyse



MA. 400 – NPEO 1.1

Détermination des surfactants de type nonylphénol polyéthoxylé et de leurs produits de dégradation : dosage par chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem

Comment fonctionne la codification?



Note – La codification des méthodes publiées avant le 14 janvier 2014 se termine par deux chiffres (p. ex. : MA. 203 – As 3.4). Le premier chiffre désigne le numéro de la méthode (3) et le deuxième correspond au numéro de l'édition (4).

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des surfactants de type nonylphénol polyéthoxylé et de leurs produits de dégradation : dosage par chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem, MA. 400 – NPEO 1.1, Rév. 6, Québec, ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2019, 12 p.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
2700, rue Einstein, bureau E.2.220
Québec (Québec) G1P 3W8

Téléphone : 418 643-1301
Télécopieur : 418 528-1091
Courriel : ceaeq@environnement.gouv.qc.ca

© Gouvernement du Québec, 2019

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	6
3. INTERFÉRENCES	6
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	10
7.1. Préparation	10
7.2. Dosage	11
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	11
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	12
10. BIBLIOGRAPHIE	12

INTRODUCTION

Les surfactants non ioniques de la famille des alkylphénols polyéthoxylés (APEO) sont utilisés à grande échelle dans l'industrie depuis plus de 40 ans, principalement dans les usines de textile et de pâtes et papiers, dans les fabriques de produits pétroliers, de cuir, de pesticides, de peintures, de résines et de revêtements protecteurs, dans les aciéries et dans les usines de fabrication de détergents domestiques et industriels. En 1994, la production mondiale était estimée à 300 000 tonnes par année, dont environ 18 000 tonnes utilisées annuellement au Canada. Près de 80 % des APEO produits sont des nonylphénols polyéthoxylés (NPEO), le reste étant constitué presque essentiellement d'octylphénols polyéthoxylés (OPEO).

Les usines de traitement d'eau dégradent les NPEO en raccourcissant progressivement la chaîne éthoxylate, le produit de dégradation ultime étant le nonylphénol. La dégradation en condition aérobie transforme le groupe alcool en acide carboxylique pour former les acides carboxyliques de nonylphénols (NPEC). La littérature mentionne la présence de ces composés dans les sédiments, les boues d'épuration, l'eau potable, l'eau de surface et l'eau souterraine, de même que dans les canards, les poissons, les plantes, les sédiments marins et autres.

L'évaluation du risque associé aux NPEO a révélé que ces substances pouvaient se trouver en concentrations dangereuses pour l'environnement dans les effluents municipaux et industriels non traités ou soumis uniquement à un traitement primaire. Ces concentrations peuvent dépasser les niveaux au-dessus desquels des effets chroniques sont observés chez les organismes aquatiques. Les concentrations de NPEO dans les effluents des usines de traitement des eaux usées utilisant un traitement secondaire ou tertiaire sont habituellement plus faibles, parce qu'une biodégradation des NPEO se produit en cours d'épuration. Toutefois, certains sous-produits de la biodégradation, tels des dérivés éthoxylés à faible poids moléculaire ou même le nonylphénol, sont plus persistants et plus toxiques que les NPEO précurseurs évacués des usines de traitement. Il a été rapporté que les NPEO causaient chez divers organismes aquatiques certains désordres du système endocrinien dont l'importance n'est pas encore bien comprise.

Au cours des dernières années, le gouvernement fédéral a placé ces composés sur la liste des substances toxiques au sens de la Loi canadienne sur la protection de l'environnement. En 2004, le gouvernement fédéral a annoncé un plan de réduction de ces substances pour la fin de 2009. Une réduction de 97 % de l'utilisation du nonylphénol et des nonylphénols polyéthoxylés était alors ciblée.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode d'analyse permet d'analyser simultanément 19 substances, soit les nonylphénols éthoxylés, qui comprennent de 1 à 17 unités éthoxylates (NP₁₋₁₇EO), l'acide nonylphénoxy acétique (NP₁EC) et l'acide nonylphénoxyéthoxy acétique (NP₂EC) dans l'eau souterraine, l'eau de surface, l'eau potable et les eaux usées industrielles et municipales.

Le domaine d'étalonnage se situe entre 0 et 8 µg/l de NPEC, mais il est possible d'aller à 80 µg/l. Pour les échantillons fortement contaminés, une dilution appropriée de l'échantillon ou de l'extrait peut être utilisée.

Le domaine d'étalonnage se situe entre 0 et 800 µg/l de NPEO. Pour les échantillons fortement contaminés, une dilution appropriée de l'échantillon ou de l'extrait peut être utilisée.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

L'échantillon est dilué dans un mélange de méthanol, d'eau et d'acide formique contenant les étalons internes.

La quantification est réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase liquide couplé à un spectromètre de masse en tandem (LC-MS/MS), en mode MRM (*Multiple Reaction Monitoring*). La colonne chromatographique est de type C₈.

3. INTERFÉRENCES

Les interférences peuvent être causées par des contaminants contenus dans la verrerie ou les appareils d'extraction. Tous les solvants, la verrerie, les réactifs et les appareils doivent être vérifiés régulièrement par l'analyse de solutions témoins.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de verre préalablement rincé avec du méthanol. Protéger l'échantillon de la lumière. Ajouter 1,5 ml de formaldéhyde 37 % à 125 ml d'échantillon. Conserver l'échantillon à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 12 jours.

5. APPAREILLAGE

Les marques de commerce apparaissant ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre indicatif.

- 5.1. Balance dont la sensibilité est de 0,0001 g.
- 5.2. Système d'évaporation sous jet d'argon avec aiguilles.
- 5.3. HPLC-MS/MS composé des éléments suivants :
 - 5.3.1. Dégazeur pour phases mobiles;
 - 5.3.2. Pompe binaire capable de mélanger deux solvants à des débits aussi faibles que 100 µl/min;
 - 5.3.3. Injecteur automatique capable d'injecter 200 µl;
 - 5.3.4. Colonne chromatographique Zorbax Eclipse Plus C8, 100 × 4,6 mm, 5 µm (Agilent Technologies) ou l'équivalent;

- 5.3.5. Spectromètre de masse quadripolaire en tandem, équipé d'une source d'ionisation par électroébulisaison (*electrospray*) (ESI), de type orthogonal (API 5000, PESCiex);
- 5.3.6. Système informatisé de contrôle des instruments et de traitement de données (Analyst, ABSciex).

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les solvants utilisés sont de qualité HPLC ou l'équivalent. Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS ou de qualité équivalente ou supérieure, à moins d'indication contraire. L'eau utilisée est de l'eau déminéralisée, traitée sur charbon activé et sur résine libre de matières organiques.

Les quantités sont à titre indicatif et peuvent être modifiées sans inconvénient (poids, volumes, concentration) pour refléter les besoins analytiques du laboratoire ou les contraintes d'une préparation.

- 6.1. Méthanol, CH₃OH (CAS n° 67-56-1)
- 6.2. Acide formique, CH₂O₂ (CAS n° 64-18-6)
- 6.3. Acétate d'ammonium (qualité CLHP), CH₃CO₂NH₄ (CAS n° 631-61-8)
- 6.4. Formaldéhyde 37 %, CH₂O (CAS n° 50-00-0)
- 6.5. Nonylphénols éthoxylés (qualité expérimentale) (mélange CGN 7427-20 NPE9) (NPEO)
- 6.6. Acide nonylphénoxy acétique (CIL ULM-4688) (numéro CAS non disponible) (NP₁EC)
- 6.7. Acide para-nonylphénoléthoxy acétique (CIL ULM-4690) (numéro CAS non disponible) (NP₂EC)
- 6.8. Acide nonylphénoléthoxy acétique (qualité technique) (Accustandard PEO-012S) (numéro CAS non disponible) (NP₂EC qualité technique)
- 6.9. Nonylphénol diéthoxylate-anneau-¹³C₆ (CIL CLM-4307-M) (numéro CAS non disponible) (NP₂EO-¹³C₆)
- 6.10. Nonylphénol triéthoxylate-anneau-¹³C₆ (CIL CLM-4516) (numéro CAS non disponible) (NP₃EO-¹³C₆)
- 6.11. Nonylphénol monoéthoxylate-anneau-¹³C₆ (CIL CLM-4512-M) (numéro CAS non disponible) (NP₁EO-¹³C₆)
- 6.12. N-Ethyl-d5-Perfluoro-1-octane sulfonamide (d-n-EtFOSA-m)(numéro CAS non disponible)

6.13. Solution étalon d'injection de NP₂EO-¹³C₆ à 10 ppm

Dans un ballon jaugé de 10 ml, mesurer 1,0 ml de la solution mère de nonylphénol diéthoxylate-anneau-¹³C₆ à 100 ppm (méthanol) (cf. 6.9). Compléter à 10 ml avec le méthanol.

6.14. Solution étalon de NP₃EO-¹³C₆ à 10 ppm

Dans un ballon jaugé de 10 ml, mesurer 1,0 ml de la solution mère de nonylphénol triéthoxylate-anneau-¹³C₆ à 100 ppm (nonane) (cf. 6.10). Évaporer à sec dans le ballon jaugé et dissoudre à nouveau à l'aide de méthanol (cf. 6.1). Compléter à 10 ml avec le méthanol.

6.15. Solution étalon de NP₁EO-¹³C₆ à 10 ppm

Dans un ballon jaugé de 10 ml, mesurer 1,0 ml de la solution mère de nonylphénol monoéthoxylate-anneau-¹³C₆ à 100 ppm (méthanol) (cf. 6.11). Compléter à 10 ml avec le méthanol.

6.16. Solution intermédiaire de NP₁EC à 20 ppm

Dans un ballon jaugé de 5 ml, mesurer 1,0 ml de la solution mère de l'acide nonylphénoxy acétique à 100 ppm (nonane) (cf. 6.6). Évaporer à sec dans le ballon jaugé et dissoudre à nouveau à l'aide de méthanol (cf. 6.1). Compléter à 5 ml avec le méthanol.

6.17. Solution intermédiaire de para-NP₂EC à 20 ppm

Dans un ballon jaugé de 5 ml, mesurer 1,0 ml de la solution mère de l'acide nonylphénoléthoxy acétique à 100 ppm (nonane) (cf. 6.7). Évaporer à sec dans le ballon jaugé et dissoudre à nouveau à l'aide de méthanol (cf. 6.1). Compléter à 5 ml avec le méthanol.

6.18. Solution étalon de 500 ppb de NP₂EC qualité technique

Dans une fiole jaugée de 10 ml, ajouter 50 µl de la solution NP₂EC 100 ppm (cf. 6.8) et compléter avec du méthanol.

6.19. Solution étalon de 10 ppm de NP₁EC et de para-NP₂EC

Additionner 1,0 ml de la solution NP₁EC 20 ppm (cf. 6.16) à 1,0 ml de la solution NP₂EC 20 ppm (cf. 6.17) dans un contenant de 5 ml.

6.20. Solutions étalons de 500 ppb de NP₁EC et de para-NP₂EC

Dans une fiole jaugée de 10 ml, ajouter 0,5 ml de la solution 10 ppm de NP₁EC et de NP₂EC (cf. 6.19) et compléter avec du méthanol.

- 6.21. Solutions étalons de 50 ppb de NP₁EC, de para-NP₂EC et NP₂EC (qualité technique)

Dans un flacon de 2 ml, ajouter 100 µl de la solution 500 ppb de NP₁EC et para-NP₂EC (cf. 6.20) et 100 µl de la solution 500 ppb de NP₂EC (qualité technique) (cf. 6.18) à 0,8 ml de méthanol.

- 6.22. Solutions étalons de 5 ppb de NP₁EC, de para-NP₂EC et de NP₂EC (qualité technique)

Dans un flacon de 2 ml, ajouter 100 µl de la solution 50 ppb de NP₁EC, para-NP₂EC et NP₂EC (qualité technique) (cf. 6.21) à 0,9 ml de méthanol.

- 6.23. Solution mère de NPEO à 399 mg/l (la concentration peut différer, les solutions subséquentes varient en fonction de la solution mère préparée)

Dans une fiole jaugée de 50 ml, dissoudre 19,969 mg du mélange NPEO (cf. 6.5) dans environ 40,0 ml de méthanol (cf. 6.1). Compléter au trait de jauge à l'aide de méthanol.

- 6.24. Solution intermédiaire de NPEO à 40 mg/l

Dans une fiole jaugée de 50 ml, diluer 5,0 ml de la solution mère de NPEO à 399 mg/l (cf. 6.23) dans environ 40,0 ml de méthanol (cf. 6.1). Compléter au trait de jauge à l'aide de méthanol.

- 6.25. Solution étalon de 4 000 ppb de NPEO

Dans une fiole jaugée de 10 ml, diluer 1,0 ml de la solution étalon de NPEO de 40 ppm (cf. 6.24) dans environ 8,0 ml de méthanol. Compléter au trait de jauge à l'aide de méthanol.

- 6.26. Solution étalon de 400 ppb de NPEO

Dans une fiole jaugée de 10 ml, diluer 1,0 ml de la solution étalon de NPEO de 4 000 ppb (cf. 6.25) dans environ 8,0 ml de méthanol. Compléter au trait de jauge à l'aide de méthanol.

- 6.27. Solution étalon de 40 ppb de NPEO

Dans une fiole jaugée de 10 ml, diluer 1,0 ml de la solution étalon de NPEO de 400 ppb (cf. 6.26) dans environ 8,0 ml de méthanol. Compléter au trait de jauge à l'aide de méthanol.

- 6.28. Solution d'eau préservée

Dans un contenant exempt de contamination, verser environ 100,0 ml d'eau ultra pure et 1,2 ml de formaldéhyde (cf. 6.4).

- 6.29. Solution de dilution (MeOH)

Dans un contenant exempt de contamination, verser 700,0 ml de méthanol (cf. 6.1), 10,0 ml d'acide formique (cf. 6.2) et 1 000 µl de la solution étalon d'injection de NP₂EO-¹³C₆ à 10 ppm (cf. 6.13), 1 000 µl de la solution étalon d'injection de NP₃EO-¹³C₆ à 10 ppm (cf. 6.14), 4,0 ml de la solution étalon d'extraction NP₁EO-¹³C₆ à 10 ppm (cf. 6.15), 200 µl de

la solution N-Ethyl-d5-Perfluoro-1-octane sulfonamide (d-n-EtFOSA-m) de 50 ppm (cf. 6.12). Compléter à 1 000 ml avec le méthanol.

- 6.30. Phase mobile A pour l'analyse des NPEO et des NPEC : eau + acétate d'ammonium 1 mM + acide formique 0,1 %

Dissoudre 0,308 g d'acétate d'ammonium (cf. 6.3) et ajouter 4,0 ml d'acide formique (cf. 6.2) dans environ 4,0 l d'eau ultra pure.

- 6.31. Phase mobile B pour l'analyse des NPEO et des NPEC : méthanol + acétate d'ammonium 1 mM + acide formique 0,1 %

Dissoudre 0,308 g d'acétate d'ammonium (cf. 6.3) et ajouter 4,0 ml d'acide formique (cf. 6.2) dans environ 4,0 l de méthanol (cf. 6.1).

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie* (DR-12-SCA-01) sont suivies pour s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

7.1. PRÉPARATION

- Toute la vaisselle est préalablement rincée au méthanol Optima.
- Dans des tubes de 7 ml, ajouter 0,5 ml de l'échantillon d'eaux usées et 1,5 ml de la solution de dilution (cf. 6.29).
- Dans les cas des eaux souterraines, de l'eau de surface et de l'eau potable : dans un tube jaugé à 0,5 ml, ajouter 5,0 ml d'eau et réduire le volume à 0,5 ml, ajouter 1,5 ml de la solution de dilution (cf. 6.29).
- Pour la préparation des solutions de la courbe de calibration, des échantillons et des ajouts, suivre les indications contenues dans le tableau suivant.

IDENTIFICATION	VOL. I.	NPE9 Blend 40 ppb	NPE9 Blend 400 ppb	NPE9 Blend 4 mg/l	Para-NP ₁ 2EC + NP ₂ EC (qualité tech.) 5 ppb	Para-NP ₁ 2EC + NP ₂ EC (qualité tech.) 50 ppb	Para-NP ₁ 2EC 500 ppb	NP ₂ EC (qualité tech.) 500 ppb	Solution de dilution (MeOH)	
	ml	µl	µl	µl	µl	µl	µl	µl	ml	
Blanc	0,5								1,5	
Solutions étalons NPEO 2 ppb et NPEC 0,2 ppb	0,5	25			20				1,5	
Solutions étalons NPEO 4 ppb et NPEC 0,4 ppb	0,5	50			40				1,5	
Solutions étalons NPEO 8 ppb et NPEC 0,8 ppb	0,5	100			80				1,5	
Solutions étalons NPEO 20 ppb et NPEC 2 ppb	0,5		25			20			1,5	
Solutions étalons NPEO 40 ppb et NPEC 4 ppb	0,5		50			40			1,5	
Solutions étalons NPEO 80 ppb et NPEC 8 ppb	0,5		100			80	si nécessaire		1,5	
Solutions étalons NPEO 200 ppb et NPEC 20 ppb	0,5			25			20	20	1,5	
Solutions étalons NPEO 400 ppb et NPEC 40 ppb	0,5			50			40	40	1,5	
Solutions étalons NPEO 800 ppb et NPEC 80 ppb	0,5			100			80	80	1,5	
Échantillon	0,5								1,5	
Échantillon + ajout	0,5		50			40			1,5	

7.2. DOSAGE

- Passer au vortex quelques secondes.
- Centrifuger et faire les dilutions appropriées.
- Injecter les étalons ainsi que les extraits en HPLC-MS/MS.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats d'analyse sont obtenus à l'aide d'un système informatisé de traitement de données.

L'aire des pics est corrigée par l'étalon d'injection pour les NPEO. Le logiciel utilise la régression quadratique pour déterminer la concentration des composés d'intérêt dans les échantillons en traçant la courbe de l'aire du pic en fonction de la concentration dans les étalons et en appliquant une correction 1/x.

Les résultats sont exprimés en µg/l d'échantillon en prenant en compte des dilutions de l'extrait, le cas échéant.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés sont définis dans le document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

Élément de contrôle	Critère d'acceptabilité
Blanc de méthode	Le blanc est intégré à la courbe de calibration.
Ajout dosé dans un échantillon	La récupération doit être entre 50 % et 130 % pour 80 % des composés.
Matériaux de référence	Les critères d'acceptabilité sont définis dans les paramètres et natures du système de gestion des échantillons du laboratoire. Les critères doivent être respectés pour 80 % des composés.
Coefficient de corrélation de la courbe d'étalonnage	$r \geq 0,9$.
Étalon d'extraction	Le pourcentage de récupération doit être entre 70 % et 120 %.
Solution étalon	Un écart de 25 % est accepté entre les valeurs de la nouvelle et de l'ancienne solution étalon pour 80 % des composés.

10. BIBLIOGRAPHIE

NOTE - Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique.

BERRYMAN, D., F. HOUDE, C. DEBLOIS et M. O'SHEA. *Suivi des nonylphénols éthoxylés dans l'eau brute et l'eau traitée de onze fournisseurs d'eau potable au Québec*, Québec, ministère de l'Environnement, janvier 2003.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. Disponible en ligne au http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs. Disponible en ligne au http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf.

DI CORCIA, A., et R. SAMPERI. « Monitoring Aromatic Surfactants and their Biodegradation Intermediates in Raw and Treated Sewages by Solid-phase Extraction and Liquid Chromatography », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 28, 1994.

HOUDE, F., C. DEBLOIS et D. BERRYMAN. « Liquid Chromatographic: Tandem mass spectrometric determination of nonylphenol polyethoxylates and nonylphenol carboxylic acids in surface water », *J. of Chromatography A.*, vol. 961, n° 2, p. 245-256, 2002.