

Méthode d'analyse

MA. 400 – NPEO 1.1

2024-11-27 (Révision 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

Cette publication a été réalisée par le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ) du ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs (MELCCFP). Elle a été produite par la Direction des communications du MELCCFP.

Renseignements

Téléphone : 418 521-3830
1 800 561-1616 (sans frais)

Télécopieur : 418 646-5974
Formulaire : www.environnement.gouv.qc.ca/formulaires/renseignements.asp
Internet : www.environnement.gouv.qc.ca

Pour obtenir un exemplaire du document

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs
675, boul. René-Lévesque Est, 4^e étage, boîte 23
Québec (Québec) G1R 5V7

Téléphone : 418 521-3848

Ou

Visitez notre site Web : www.environnement.gouv.qc.ca

Dépôt légal – 2025
Bibliothèque et Archives nationales du Québec
ISBN : 978-2-555-00156-5 (PDF)

Tous droits réservés pour tous les pays.

© Gouvernement du Québec, 2025

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
1. Domaine d'application	2
2. Principe et théorie	2
3. Interférence	2
4. Conservation	2
5. Matériel et appareillage	3
6. Réactifs et étalons	3
7. Protocole d'analyse	5
7.1 Préparation	5
7.2 Dosage	6
8. Calcul et expression des résultats	7
9. Critères d'acceptabilité	7
10. Bibliographie	8

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'application se situe entre 0,3 µg/l et 100 µg/l pour les nonylphénols éthoxylés (NP₁₋₁₇EO) dans les eaux usées et entre 0,03 µg/l et 10 µg/l dans les autres types d'eau.

Le domaine d'application se situe entre 0,6 µg/l et 100 µg/l pour l'acide nonylphénoxy acétique (NP₁EC) et pour l'acide nonylphénoxy acétique (NP₂EC) dans les eaux usées et entre 0,06 µg/l et 10 µg/l dans les autres types d'eau.

Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons.

Les données de validation et de performance méthodologique sont disponibles dans les documents qualité de la Division de chimie organique du milieu.

2. Principe et théorie

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

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*).

3. Interférence

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. Conservation

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de verre préalablement rincé avec de l'hexane et par la suite du méthanol. Protéger l'échantillon de la lumière. Ajouter 1,25 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. Matériel et 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. Chromatographe en phase liquide couplé à un spectromètre de masse en tandem :
 - Dégazeur de marque Agilent, modèle 1290;
 - Pompe binaire de marque Agilent, modèle 1290;
 - Échantillonneur automatique de marque Agilent, modèle 1290;
 - Colonne chromatographique Poroshell 120 EC-C8 2.1 X 100 mm ou l'équivalent;
 - Spectromètre de masse en tandem de marque Agilent, modèle 6470B Triple Quad LC/MS avec une source « Agilent Jet Stream, source type electrospray »;
 - Système informatisé de commande du chromatographe en phase liquide et du spectromètre de masse et de traitement des données.

6. Réactifs et étalons

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS ou de qualité équivalente ou supérieure, à moins d'indication contraire. Tous les solvants utilisés sont de qualité pesticide ou équivalent, HPLC ou LCMS.

L'eau utilisée est de l'eau ultrapure qui est conforme aux spécifications de l'ASTM eau de type 1.

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

À moins d'indication contraire, tous les réactifs sont entreposés à la température de la pièce, alors que les étalons et matériaux de référence sont entreposés au congélateur. Les réactifs et les étalons peuvent être utilisés jusqu'à épuisement même si la date d'expiration est dépassée, à moins que les résultats analytiques démontrent une dégradation de la performance de la méthode et/ou que les critères d'acceptabilité ne soient plus respectés.

- 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 % en solution dans l'eau, CH₂O (CAS n° 50-00-0)
- 6.5. Nonylphénol pentaéthoxylate de différents groupes d'isomères dont la moyenne est de 5 groupes d'éthoxylates IGEPAL® CO-520 (CAS n° 68412-54-4)
- 6.6. Nonylphénol nonaéthoxylate de différents groupes d'isomères dont la moyenne est de 9 groupes d'éthoxylates IGEPAL® CO-630 (CAS n° 68412-54-4)

- 6.7. Nonylphénol monoéthoxylate mélange d'isomères (NP₁EO) à 100 µg/ml dans le nonane (CIL ULM-7146) (CAS n° 27986-36-3)
- 6.8. Acide nonylphénoxy acétique mélange d'isomères à 100 µg/ml dans le nonane (CIL ULM-4688) (CAS n° 3115-49-9) (NP₁EC)
- 6.9. Acide para-n-nonylphénoléthoxy acétique à 100 µg/ml dans le nonane (CIL ULM-4690) (numéro CAS non disponible) (NP₂EC)
- 6.10. Acide nonylphénoléthoxy acétique mélange d'isomères à 100 µg/ml dans le méthanol (qualité technique) (Accustandard PEO-012S) (numéro CAS non disponible) (NP₂EC qualité technique)
- 6.11. p-n-Nonylphénol diéthoxylate-¹³C₆ à 100 µg/ml dans le méthanol (CIL CLM-4307-M) (numéro CAS non disponible) (NP₂EO-¹³C₆)
- 6.12. p-n-Nonylphénol triéthoxylate-¹³C₆ à 100 µg/ml dans le nonane (CIL CLM-4516) (numéro CAS non disponible) (NP₃EO-¹³C₆)
- 6.13. p-n-Nonylphénol monoéthoxylate-¹³C₆ à 100 µg/ml dans le méthanol (CIL CLM-4512-M) (numéro CAS non disponible) (NP₁EO-¹³C₆)
- 6.14. Solution mère IGEPAL CO-520 à 250 mg/l

Peser une quantité de solution IGEPAL CO-520, en dessous de 0,2 g, la mettre dans une fiole de 10 ml et compléter au méthanol. À partir de la concentration calculée de cette solution, introduire le volume nécessaire pour obtenir une concentration de 250 mg/l dans une fiole de 10 ml et compléter au trait de jauge avec du méthanol.
- 6.15. Solution mère IGEPAL CO-630 à 250 mg/l

Peser une quantité de solution IGEPAL CO-630, en dessous de 0,2 g, la mettre dans une fiole de 10 ml et compléter au méthanol. À partir de la concentration calculée de cette solution, introduire le volume nécessaire pour obtenir une concentration de 250 mg/l dans une fiole de 10 ml et compléter au trait de jauge avec du méthanol.
- 6.16. Solution standard de calibration IGEPAL à 500 µg/l

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire 100 µl de la solution IGEPAL CO-520 à 250 mg/l et 100 µl de la solution IGEPAL CO-630 à 250 mg/l, compléter au trait de jauge avec du méthanol.
- 6.17. Solution standard de calibration NP₁EO à 500 µg/l

Dans une fiole jaugée de 25 ml, introduire 125 µl de la solution NP₁EO mélange d'isomères à 100 mg/l. Évaporer à sec dans le ballon jaugé et dissoudre à nouveau à l'aide de méthanol. Compléter au trait de jauge avec du méthanol.
- 6.18. Solution étalon d'injection de NP₂EO-¹³C₆ à 10 mg/l

Dans un ballon jaugé de 10 ml, mesurer 1,0 ml de la solution mère de nonylphénol diéthoxylate-¹³C₆ à 100 mg/l (méthanol). Compléter à 10 ml avec le méthanol.
- 6.19. Solution étalon d'extraction NP₃EO-¹³C₆ à 10 mg/l

Dans un ballon jaugé de 10 ml, mesurer 1,0 ml de la solution mère de nonylphénol triéthoxylate-¹³C₆ à 100 mg/l (nonane). Évaporer à sec dans le ballon jaugé et dissoudre à nouveau à l'aide de méthanol. Compléter à 10 ml avec le méthanol.
- 6.20. Solution étalon d'extraction NP₁EO-¹³C₆ à 10 mg/l

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

6.21. Solution intermédiaire de NP₁EC à 20 mg/l

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

6.22. Solution intermédiaire de para-NP₂EC à 20 mg/l

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

6.23. Solutions étalons de 500 µg/l de NP₁EC, de para-NP₂EC et de NP₂EC (qualité technique)

Dans une fiole jaugée de 10 ml, ajouter 0,250 ml de la solution 20 mg/l de NP₁EC et de para-NP₂EC et 50 µl de la solution 100 mg/l de NP₂EC (qualité technique), et compléter avec du méthanol.

6.24. Solution d'eau préservée (conserver à température pièce)

Dans un contenant exempt de contamination, verser environ 200 ml d'eau ultrapure et 2,5 ml de formaldéhyde.

6.25. Solution de STD-int+Extraction 40 %/60 % méthanol/eau (conserver à température pièce)

Dans une fiole de 500 ml, verser 200 ml de méthanol, 10,0 ml d'acide formique et 1 000 µl de la solution étalon d'injection de NP₂EO-¹³C₆ à 10 mg/l, 1 000 µl de la solution étalon d'extraction de NP₃EO-¹³C₆ à 10 mg/l et 4,0 ml de la solution étalon d'extraction NP₁EO-¹³C₆ à 10 mg/l. Compléter à 500 ml avec l'eau.

6.26. Phase mobile A pour l'analyse des NPEO et des NPEC : eau + acétate d'ammonium 1 mM + acide formique 0,1 % (utiliser au maximum un mois)

Dissoudre 0,154 g d'acétate d'ammonium et ajouter 2,0 ml d'acide formique dans environ 2,0 l d'eau ultrapure.

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

Dissoudre 0,154 g d'acétate d'ammonium et ajouter 2,0 ml d'acide formique dans environ 2,0 l de méthanol.

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 assurer 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.
- Dans des tubes de 7 ml, mettre 0,5 ml de l'échantillon d'eaux usées et ajouter 750 µl de STD-int+Extraction 40 % / 60 % méthanol/eau et 750 µl de méthanol.

- Dans les cas de l'eau souterraine, de l'eau de surface et de l'eau potable : dans un tube jaugé à 0,5 ml, mettre 5,0 ml d'échantillon d'eau et réduire le volume à 0,5 ml par évaporation sous jet d'argon, ajouter 750 µl de STD-int+Extraction 40 % / 60 % méthanol/eau et 750 µl de méthanol.
- Pour le CQ d'analyse, suivre la même procédure que pour les échantillons en ajoutant le volume de la solution CQ DMR, inscrit sur la feuille désignée.
- À chaque analyse, pour la préparation des solutions de la courbe de calibration, suivre les indications contenues dans le tableau ci-dessous :

Tableau des concentrations pour courbe de calibration

Identification	Eau	Ajout			Solution A std inj.+surro	MeOH
		Std CO- 500+630 500 ppb	Std NP ₁ EO 500 ppb	NP ₁₂ EC + NP ₂ EC tech. 500 ppb		
	ml	µl	µl	µl	µl	µl
Courbe de calibration						
LEVEL 1NPEO	0,5	15,5	5	5	750	725
LEVEL 2NPEO	0,5	62,5	10	10	750	668
LEVEL 3NPEO	0,5	100	25	25	750	600
LEVEL 4NPEO	0,5	125	40	40	750	545
LEVEL 5NPEO	0,5	250	60	60	750	380
LEVEL 6NPEO	0,5	400	100	100	750	150
Blanc	0,5				750	750
CQ*	0,5 eu / 5 en-n, en-s, ep				750	
CQ laboratoire **	0,5 eu / 5 en-n, en-s, ep				750	

* Se référer au formulaire pour la préparation du CQ.

** Utilisation de la solution de CQ laboratoire. Se référer au formulaire de préparation. L'ensemble des solutions utilisées pour la préparation du CQ laboratoire sont réalisées par un technicien différent que le technicien responsable de la méthode.

7.2 Dosage

- Passer au vortex quelques secondes.
- Centrifuger à 1 000 tours par minute (RPM) pendant 20 minutes.
- Pour effectuer les dilutions, suivre la procédure du DR-09-COS-690.

- Injecter les étalons ainsi que les extraits en LC-MS/MS.

NOTE – Pour connaître les conditions de fonctionnement des différentes composantes de l'appareil, veuillez consulter le document de référence approprié dans la documentation qualité de la Division de chimie organique du milieu.

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.

Les résultats sont exprimés en $\mu\text{g/l}$ 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	Lorsqu'il y a un résultat positif et jusqu'à concurrence de 10 fois la limite de détection, il sera soustrait du résultat des échantillons.
Ajout dosé dans un échantillon	La récupération doit être entre 50 % et 130 % pour 80 % des composés.
Matériaux de référence et CQ laboratoire	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de l'écart défini dans le système de gestion de l'information du laboratoire. Le critère doit être respecté pour 80 % des composés analysés.
Courbe d'étalonnage	$r^2 \geq 0,95$
Étalon d'extraction	Le pourcentage de récupération doit être entre 70 % et 120 %.
Solution de calibration	Un écart de 25 % est accepté entre les valeurs de la nouvelle et de l'ancienne solution de calibration pour 80 % des composés.
Duplicata	Les résultats sont acceptés si l'écart entre les valeurs et la moyenne des résultats est inférieur à 30 % pour tous les résultats plus grands que la LQM.

Les chimistes peuvent valider les résultats des analyses à partir de l'ensemble des données du contrôle de la qualité, même s'il y a dépassement des critères.

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.

ASTM D7742-11, *Standard Practice for Determination of Nonylphenol Polyethoxylates (NP_nEO, 3 ≤ n ≤ 18) and Octylphenol Polyethoxylates (OP_nEO, 2 ≤ n ≤ 12) in Water by Single Reaction monitoring (SRM) Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS)*, 2011.

ASTM D1193-06, *Standard Specifications for Reagent Water*, 2001.



**Environnement,
Lutte contre
les changements
climatiques,
Faune et Parcs**

Québec 