

Méthode d'analyse en sécurité sanitaire dans les eaux

RÉFÉRENCE : ANSES/LHN/HAA - Version 02

Octobre 2018

Méthode d'analyse des acides haloacétiques dans les eaux

Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

Laboratoire national de référence Eaux destinées à la Consommation Humaine, Eaux Minérales
Naturelles et Eaux de Loisirs



Historique de la méthode

Une méthode est mise à jour afin de prendre en compte des modifications.

Une modification est qualifiée de majeure lorsqu'elle concerne le processus analytique, le domaine d'application ou des points critiques de la méthode, dont la prise en compte peut modifier les performances de la méthode d'analyse et/ou les résultats. Une modification majeure induit des adaptations. La méthode ainsi modifiée a fait l'objet d'une nouvelle validation, totale ou partielle.

Une modification est qualifiée de mineure si elle apporte des précisions utiles ou pratiques, reformule les propos pour les rendre plus clairs ou plus précis, rectifie des erreurs bénignes. Une modification mineure est sans influence sur les performances de la méthode et ne requiert pas une nouvelle validation.

Le tableau ci-dessous récapitule l'historique des versions de la présente méthode, incluant la qualification des modifications.

Version	Nature des modifications (majeure/mineure)	Date	Principales modifications
v1	Création	01/09/2018	Sans objet
v2	Mineures	16/10/2018	Mise en page
vx			

Avant-propos

La présente méthode a été développée par :

Anses - Laboratoire d'hydrologie de Nancy

Laboratoire National de Référence Eaux Destinées à la Consommation Humaine, Eaux Minérales Naturelles et Eaux de Loisirs

Adresse : 40 rue Lionnois, F 54000 NANCY

Contact : Alexandra GARNIER (alexandra.garnier@anses.fr)



Sommaire

Avant-propos	3
Introduction	7
Avertissements et précautions de sécurité	8
1. Objet et domaine d'application	9
2. Documents de référence	9
3. Termes, sigles et définitions	9
4. Principe de la méthode	10
5. Réactifs et étalons	10
5.1 Chlorure d'ammonium.....	10
5.2 Hydroxyde de potassium	10
5.3 Eau ultra pure	10
5.4 Solutions étalons mère d'acides haloacétiques.....	10
5.5 Solutions d'étalons internes	10
6. Appareillage et matériels	11
6.1 Liste de l'appareillage et du matériel	11
6.2 Matériels.....	11
7. Échantillons	13
7.1 Conditions d'acceptation des échantillons.....	13
7.2 Conservation des échantillons avant analyse	13
8. Mode opératoire	13
8.1 Préparation des étalons internes	13
8.2 Préparation de la gamme d'étalonnage	13
8.2.1 Solution mère à 10 mg/L	13
8.2.2 Gamme d'étalonnage.....	13
8.3 Préparation des contrôles qualité	14
8.4 Préparation des échantillons pour analyse	14
9. Résultats	14
9.1 Contrôle de la validité des résultats	14
9.2 Calculs et expression des résultats	15
10. Caractéristiques de performance de la méthode	15

Annexe..... 17
Bibliographie :..... 21



Table des figures

FIGURE 1 FORMULE DEVELOPPEE DE L'ACIDE ACETIQUE ET L'ACIDE MONOCHLOROACETIQUE	7
FIGURE 2 : SCHEMA DE MONTAGE DE LA CHROMATOGRAPHIE.....	12

Table des tableaux

TABLEAU 1 CARACTERISTIQUES DES NEUF HAA DOSES.	7
TABLEAU 2 : CONDITIONS OPERATOIRES LORS DU PRELEVEMENT ET DE L'ANALYSE	11
TABLEAU 3 : GRADIENT D'ELUTION	11
TABLEAU 4 : CONCENTRATIONS DES SOLUTIONS D'ETALONNAGE	14
TABLEAU 5 : IONS DIAGNOSTICS	15
TABLEAU 6 : SYNTHESE DE LA VALIDATION DES HAA SUIVANT LA NORME NF T 90-210	16

Introduction

Les acides haloacétiques (HAA) sont des acides acétiques dont un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par un ou plusieurs atomes halogénés, généralement du chlore, ou du brome. Les mécanismes réactionnels concernés par la formation d'HAA sont l'addition, la substitution et l'oxydation. La figure 1 présente la formule développée de l'acide acétique et l'acide monochloroacétique.

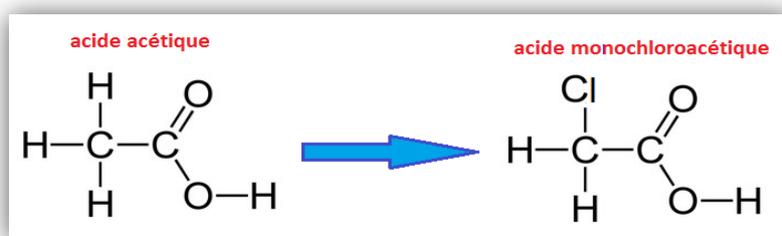


Figure 1 formule développée de l'acide acétique et l'acide monochloroacétique

Cette méthode analytique est destinée aux neuf acides haloacétiques principaux, dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1 Caractéristiques des neuf HAA dosés.

Nom complet	Abréviation	Masse Molaire g/mol	N° CAS	Formule	Formule développée
Acide Monochloroacétique	MCAA	94,45	79-11-8	CH ₂ ClCOOH	
Acide Dichloroacétique	DCAA	128,91	79-43-6	CHCl ₂ COOH	
Acide Trichloroacétique	TCAA	163,36	76-03-9	CCl ₃ COOH	
Acide Monobromoacétique	MBAA	138,90	79-08-3	CH ₂ BrCOOH	
Acide Dibromoacétique	DBAA	217,84	631-64-1	CHBr ₂ COOH	
Acide Tribromoacétique	TBAA	296,7	75-96-7	CBr ₃ COOH	
Acide Bromochloroacétique	BCAA	173,36	5589-96-8	CHBrClCOOH	
Acide Chlorodibromoacétique	CDBAA	252,26	20428-75-5	CBr ₂ ClCOOH	
Acide Bromodichloroacétique	BDCAA	207,81	71133-14-7	CBrCl ₂ COOH	



Avertissements et précautions de sécurité

Il convient que l'utilisateur de la présente méthode connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. Il incombe à l'utilisateur d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité et de s'assurer de la conformité à la réglementation en vigueur.

Il est essentiel que les manipulations conduites conformément à la présente méthode soient exécutés par du personnel ayant reçu une formation appropriée.

1. Objet et domaine d'application

Ce document décrit une méthode d'analyse pour neuf acides haloacétiques (acide monochloroacétique, acide monobromoacétique, acide dichloroacétique, acide bromochloroacétique, acide dibromoacétique, acide trichloroacétique, acide bromodichloroacétique, acide chlorodibromoacétique et acide tribromoacétique) dans les eaux douces par chromatographie ionique et détection par spectrométrie de masse.

La limite de quantification est de 5 µg/L pour chacun des composés.

2. Documents de référence

- [1] US EPA 557: Determination of haloacetic acids, Bromate, and Dalapon in drinking water by ion chromatography electrospray ionization tandem Mass spectrometry (IC-ESI-MS/MS)
- [2] NF T 90-210 : Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire
- [3] Application Note 454 Thermofisher : Analysis of Haloacetic Acids in drinking water by IC-MS/MS

3. Termes, sigles et définitions

Ci : Chromatographie ionique

HAA : Acide Haloacétique

MCAA : Acide Monochloroacétique

MBAA : Acide Monobromoacétique

DCAA : Acide Dichloroacétique

BCAA : Acide Bromochloroacétique

DBAA : Acide Dibromoacétique

TCAA : Acide Trichloroacétique

BDCAA : Acide Bromodichloroacétique

CDBAA : Acide Chlorodibromoacétique

TBAA : Acide Tribromoacétique

Ei : Etalon interne

MTBE : Méthyl tert-butyl éther



4. Principe de la méthode

L'échantillon est préalablement stabilisé par du chlorure d'ammonium, afin de stopper la formation d'acides haloacétiques dans les flacons de prélèvements en présence d'oxydant. Les acides haloacétiques sont séparés par chromatographie en phase liquide par l'application d'une résine échangeuse d'anions comme phase stationnaire et d'une solution d'hydroxyde de potassium comme éluant. La détection s'effectue au moyen d'un spectromètre de masse (simple quadripôle).

5. Réactifs et étalons

Avertissement : Des appellations commerciales ou fournisseurs peuvent être mentionnées dans le descriptif des produits nécessaires à la mise en œuvre de la présente méthode. Ces informations sont données à l'intention des utilisateurs de la méthode et ne signifient nullement que l'Anses recommande l'emploi exclusif de ces produits. Des produits équivalents peuvent être utilisés s'il est démontré qu'ils conduisent aux mêmes résultats.

5.1 Chlorure d'ammonium

Chlorure d'ammonium pour analyse à 99.8 % de NH_4Cl .

N° CAS : 12125 - 02 – 9

Masse Molaire : 53,49 g/mol

5.2 Hydroxyde de potassium

Solution concentrée d'hydroxyde de potassium (KOH) : cartouche prête à l'emploi pour générateur d'éluant.

5.3 Eau ultra pure

Fraîchement soutirée.

5.4 Solutions étalons mère d'acides haloacétiques

Mélange de 9 acides haloacétiques à 1000 $\mu\text{g/mL}$ dans le MTBE (solution commerciale de la société RESTEK France (91 Lisses).

5.5 Solutions d'étalons internes

Marqués au carbone 13.

Solution de MCAA-2-13C à 1000 $\mu\text{g/mL}$

Solution de MBAA-1-13C à 1000 $\mu\text{g/mL}$

Solution de DCAA-2-13C à 1000 $\mu\text{g/mL}$

Solution de TCAA-2-13C à 1000 $\mu\text{g/mL}$

Solutions d'étalons internes commercialisées par ThermoFisher Scientific.

6. Appareillage et matériels

Avertissement : Des appellations commerciales ou fournisseurs peuvent être mentionnées dans le descriptif des appareils et matériels nécessaires à la mise en œuvre de la présente méthode. Ces informations sont données à l'intention des utilisateurs de la méthode et ne signifient nullement que l'Anses recommande l'emploi exclusif de ces matériels. Des matériels équivalents peuvent être utilisés s'il est démontré qu'ils conduisent aux mêmes résultats.

6.1 Liste de l'appareillage et du matériel

Matériel courant de laboratoire et

- Système de chromatographie ionique (Ci)
- Spectromètre de masse : simple quadripôle

6.2 Matériels

Tableau 2 : Conditions opératoires lors du prélèvement et de l'analyse

Etapes	Conditions opératoires
Prélèvement des échantillons	Tubes en verre brun 50 mL Stabilisant NH ₄ Cl : 5 mg pour 50 mL
Analyse	Equipement : ICS 5000+ (Thermo) Chromatographie ionique : <ul style="list-style-type: none"> ➤ Colonne: AS 24 2x250 mm ➤ Pré colonne : AG 24 2x50 mm Température colonne : 10° C Eluant : KOH (voir graphe d'élution) Suppresseur : ASRS 2 mm Débit pompe : 0,28 ml/min Volume injecté : 100 µL Equipement : MSQ Surveyor (Thermo) Conditions MSQ : ESI - <ul style="list-style-type: none"> ➤ température de la sonde: 475 °C ➤ Tension de cône : 40 V

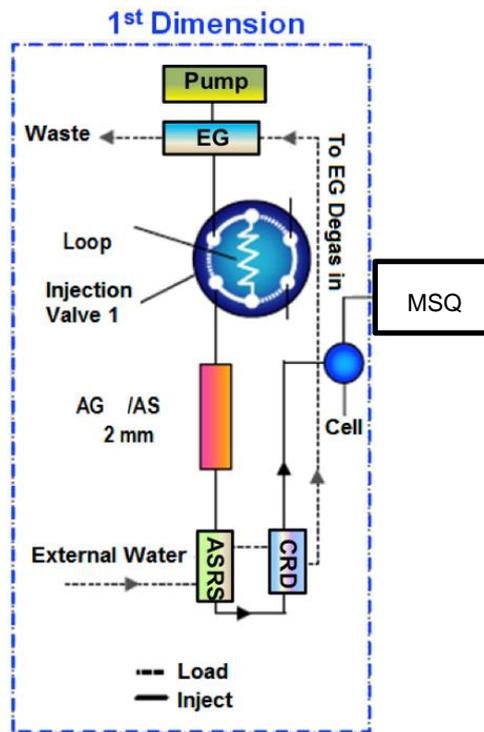
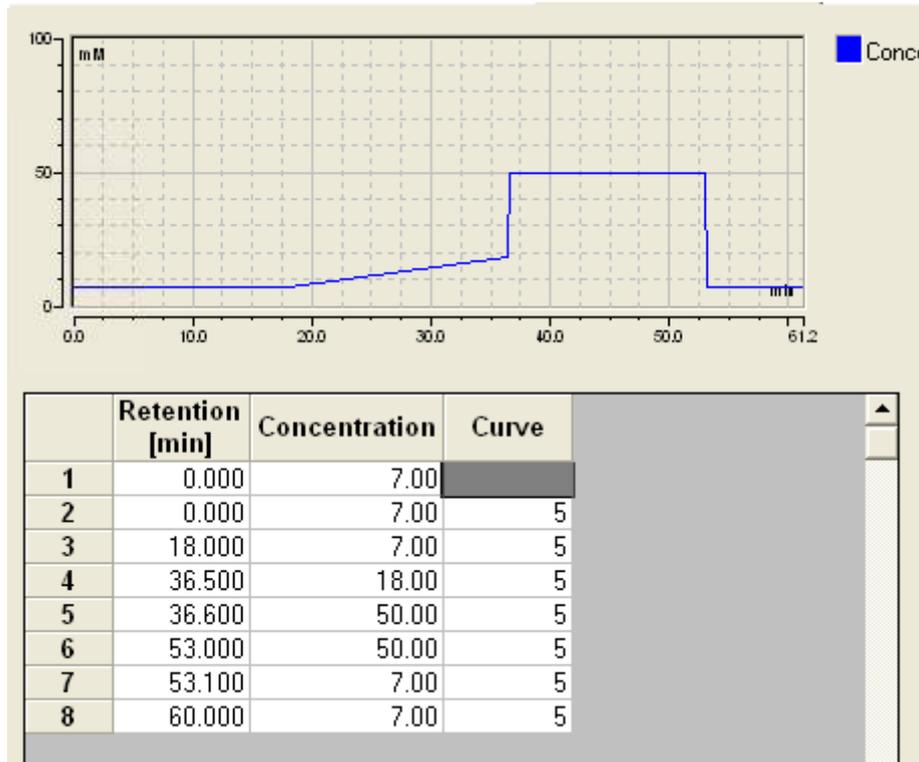


Figure 2 : Schéma de montage de la chromatographie

7. Échantillons

7.1 Conditions d'acceptation des échantillons

Les échantillons sont conditionnés dans des vials en verre brun de 50 mL contenant 5 mg de NH_4Cl . Ne pas rincer les vials avant prélèvement.

Les échantillons doivent être acheminés au laboratoire à une température comprise entre 2 et 8°C.

Note :

Le stabilisant a pour rôle d'éliminer le résiduel d'oxydant présent dans les échantillons d'eaux de consommation et éviter la formation d'acides haloacétiques dans les flacons de prélèvements. Cette stabilisation des échantillons doit être impérativement réalisée sur le terrain.

7.2 Conservation des échantillons avant analyse

La conservation des échantillons se fait à une température comprise entre 2 et 8°C. Les échantillons sont conservés à l'obscurité et analysés dans les 14 jours suivant le prélèvement.

8. Mode opératoire

8.1 Préparation des étalons internes

Introduire 100 μL de chaque étalon interne à 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (5.5) dans une fiole jaugée de 25 mL pour obtenir une solution des 4 étalons internes à une concentration de 4 mg/L (durée de stabilité = 14 jours).

8.2 Préparation de la gamme d'étalonnage

8.2.1 Solution mère à 10 mg/L

Introduire 5 ml d'eau ultra pure dans un tube en verre brun (ou entouré de papier d'aluminium). Prélever 50 μl de la solution commerciale des 9 HAA à 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (5.4) et les introduire dans ce tube en verre. On obtient une solution à 10 mg/L (durée de stabilité = 14 jours).

8.2.2 Gamme d'étalonnage

Introduire dans 5 fioles jaugées de 20 mL, 10 ; 20 ; 40 ; 60 ; 100 μL de la solution à 10 mg/L (8.2.1), Compléter jusqu'au trait de jauge chaque fiole avec une eau minérale de type Evian.

Prélever 6 mL de chacune des solutions d'étalonnage et les introduire dans des vials de 10 mL.

Prélever ensuite 30 μL de la solution d'étalons internes à 4 mg/L (8.1) et les introduire dans les 6 mL de chacune des solutions d'étalonnage. La concentration finale en étalon interne est de 20 $\mu\text{g}/\text{L}$. Refermer les vials à l'aide des bouchons filtrants.

La gamme est refaite à chaque séquence analytique.



Tableau 4 : Concentrations des solutions d'étalonnage

	Std 0	Std 1	Std 2	Std 3	Std 4	Std 5
Concentration en $\mu\text{g/L}$	0	5	10	20	30	50
Vol. Solution mère à 10 mg/L (μL) (8.2.1)	0	10	20	40	60	100
Vol. eau Evian	Qsp 20 mL					
Transfert prise d'essai	6 mL (dans vials)					
Mix Etalon interne (8.1)	30 μL (ajout dans vials)					

8.3 Préparation des contrôles qualité

Dans chaque série analytique, des contrôles systématiques sont réalisés :

- Un blanc d'eau minérale servant à préparer les gammes d'étalonnage et contenant les 4 étalons internes.
- Des contrôles qualités internes à 5, 10 et 40 $\mu\text{g/L}$ préparés à partir de solution étalon issus de numéros de lots différents de la gamme d'étalonnage.

Note : Afin d'évaluer l'effet matrice, un dopage aléatoire des échantillons naturels peut être réalisé. Le niveau de dopage est en milieu de gamme.

8.4 Préparation des échantillons pour analyse

Pour les eaux très turbides, filtrer les échantillons sur des filtres à 0,45 μm .

Prélever 6 mL d'échantillon, les mettre dans les vials, puis ajouter 30 μL de solution d'étalon interne (8.1) à 4 mg/L . La concentration finale en étalon interne est de 20 $\mu\text{g/L}$. Refermer les vials à l'aide des bouchons filtrants.

Diluer si besoin les échantillons avant ajout d'étalon interne.

9. Résultats

9.1 Contrôle de la validité des résultats

La validation des résultats est soumise à plusieurs contrôles qualité. Les critères d'acceptabilité définis ci-dessous sont donnés à titre indicatif et peuvent varier en fonction du matériel utilisé.

Pour chaque acide haloacétique, un ion de quantification et un ou deux ions de qualification sont utilisés. Le mode de mesure est en aire (counts*min).

Tableau 5 : ions diagnostics

	MCAA	MBAA	DCAA	BCAA	DBAA	TCAA	BDCAA	CDBAA	TBAA
Ion quanti (m/z)	93	137	127	173	217	117	163	207	251
Ion quali 1 (m/z)	95	139	129	171	215	119	161	209	253
Ion quali 2 (m/z)	-	-	-	-	-	121	165	205	249
Etalon interne (m/z)	MCAA : 94	MBAA : 138	DCAA : 128			TCAA : 118			
Ratio	93/95	137/139	127/129	173/171	217/215	117/119 117/121	163/161 163/165	207/205 207/209	251/249 251/253
Valeur cible	3.13	1.03	1.57	1.29	1.94	1.04 3.28	1.61 2.23	2.26 1.45	2.92 1.03
Tolérance *	[2.19 ; 4.07]	[0.72 ; 1.34]	[1.1 ; 2.04]	[0.9 ; 1.68]	[1.36 ; 2.52]	[0.73 ; 1.35] [2.3 ; 4.26]	[1.13 ; 2.09] [1.56 ; 2.9]	[1.58 ; 2.94] [1.02 ; 1.89]	[2.04 ; 3.8] [0.72 ; 1.34]

* : Tolérance valeur cible +/- 30 %, cette tolérance peut être augmentée pour des valeurs proches de la LQ.

Note : les ions de diagnostic correspondent aux ions pseudo-moléculaires à l'exception de TCAA, TBAA, CDBAA et BDCAA qui correspondent aux formes décarboxylées.

9.2 Calculs et expression des résultats

Le résultat est exprimé en µg/L avec 2 chiffres significatifs.

10. Caractéristiques de performance de la méthode

Les caractéristiques des performances de la méthode ont été établies par le LHN suivant 2 référentiels :

- NF T 90-210 : Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire.
- NF ISO 11352 : Qualité de l'eau - Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité.



L'étude des performances, NF T 90-210, de la méthode a porté sur :

- la validation du domaine d'étalonnage ;
- l'évaluation de la limite de quantification dans 2 matrices :
 - Eau destinée à la consommation humaine ;
 - Eau superficielle.
- l'exactitude de la méthode sur 3 niveaux de concentration dont la LQ (5 µg/L, 20 µg/L et 40 µg/L) pour les 2 matrices;

Les conclusions obtenues sont décrites dans le tableau ci-dessous.

Tableau 6 : Synthèse de la validation des HAA suivant la norme NF T 90-210

Caractéristique de performance	Valeur cible prédéterminée	Ecart Maximal Acceptable (EMA)	Conclusion(s)
Etalonnage	5 µg/L	40 %	Vérifié
	10 µg/L	20 %	
	20 µg/L	20 %	
	30 µg/L	20 %	
	50 µg/L	20 %	
Limite de quantification	5 µg/L	60 %	Acceptable
Exactitude (ESO)	5 µg/L	60 %	Acceptable
	20 µg/L	40 %	
	40 µg/L	40 %	

Les incertitudes intra-laboratoire élargies ont été estimées suivant la norme NF ISO 11352 à partir des données de validation de méthode. Elles sont de l'ordre de **50 %** à la limite de quantification et d'environ **30 %** en milieu et haut de gamme. Des incertitudes légèrement supérieures peuvent être observées pour les eaux superficielles par rapport aux eaux souterraines.

Annexe

1. Script de la configuration CI-MS Logiciel Chroméléon V6.8

Column_TC.AcquireExclusiveAccess

Compartment_TC.AcquireExclusiveAccess

Pump_Relay_3.State = Closed

HomeNeedle

ResetVials StartVialPosition=1, EndVialPosition=50

PumpAXP.State = On

; vanne AXP pour équilibre sur le flux de la source débit similaire pompe DP.

Pump_1.Pressure.LowerLimit = 200 [psi]

Pump_1.Pressure.UpperLimit = 3000 [psi]

Range = 6

Smoothing = None

CR_TC = On

Pump_1_Pressure.Step = 0.20 [s]

Pump_1_Pressure.Average = Off

DeliverSpeed = 4.0 [ml/min]

DelayVolume = 0 [µl]

FlushFactor = 10

Sampler.LoadPosition

DeliverSample

EndSamplePrep

Data_Collection_Rate = 5.0 [Hz]

Temperature_Compensation = 1.7 [%/°C]

CellHeater.Mode = On

CellHeater.TemperatureSet = 20.00 [°C]

Column_TC.Mode = On

Column_TC.TemperatureSet = 10.00 [°C]



Compartment_TC.Mode = On
Compartment_TC.TemperatureSet = 15.00 [°C]
Suppressor1.Type = ASRS_2mm

CurrentSet = 35 [mA]
Wait Compartment_TC.TemperatureState
; Suppressor1.Carbonate = 0.0
; Suppressor1.Bicarbonate = 0.0
; Suppressor1.Hydroxide = 65.0
; Suppressor1.Tetraborate = 0.0
; Suppressor1.Other eluent = 0.0
; Suppressor1.Recommended Current = 49
PumpAXP.Flow = 0.280 [ml/min]
Pump_1.Flow = 0.280 [ml/min]
Pump_1.Curve = 5

Trigger ArretMSQ CD_1 > 30, True=300.00, Delay=2.0
Pump_1.motor = off
Pump_1.Motor = Off
Operation = StandbyNoWarning
EndTrigger

-0.200 Smoothing = Gaussian
SmoothingPoints = 15

0.000
CDet1.Autozero
Concentration = 7.00 [mM]
EGC_1.Curve = 5
InjectValve_2.loadPosition

DeliverSpeed = 4.0 [ml/min]
DelayVolume = 125 [µl]

FlushFactor = 10
HomeNeedle
DeliverSample Volume=Full
EndSamplePrep
; commande passeur

Wait MS.Ready and PumpAXP.Ready
Wait CycleTimeState
Inject
Pump_1_Pressure.AcqOn
CD_1.AcqOn
CD_1_Total.AcqOn
;MS Data Acquisition On

Pump_Relay_1.State Closed
Concentration = 7.00 [mM]
EGC_1.Curve = 5

0.500 BeginOverlap

11.000 InjectValve_2.loadPosition

15.500 InjectValve_2.injectPosition
18.000 Concentration = 7.00 [mM]
 EGC_1.Curve = 5

21.000 InjectValve_2.loadPosition

31.200 InjectValve_2.injectPosition

36.500 Concentration = 18.00 [mM]
 EGC_1.Curve = 5



36.600 Concentration = 50.00 [mM]

EGC_1.Curve = 5

37.000 InjectValve_2.loadPosition

53.000 Concentration = 50.00 [mM]

EGC_1.Curve = 5

53.100 Concentration = 7.00 [mM]

EGC_1.Curve = 5

54.000 InjectValve_2.injectPosition

60.000 InjectValve_2.loadPosition

Pump_1_Pressure.AcqOff

Concentration = 7.00 [mM]

EGC_1.Curve = 5

65.000 CD_1.AcqOff

CD_1_Total.AcqOff

Compartment_TC.ReleaseExclusiveAccess

Column_TC.ReleaseExclusiveAccess

End

Bibliographie :

- Mathew, J., R. McMillin, J. Gandhi, S. Mohsin, and S. Czyborra. 2009. "Trace level haloacetic acids in drinking water by direct injection ion chromatography and single quadrupole mass spectrometry." *Journal of Chromatographic Science* 47 (7):505-509.
- Meng, L., S. Wu, F. Ma, A. Jia, and J. Hu. 2010. "Trace determination of nine haloacetic acids in drinking water by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry." *J Chromatogr A* 1217 (29):4873-6. doi: 10.1016/j.chroma.2010.04.074.
- Uansiri, S., and W. Kanchanamayoon. 2010. "Separation of nine haloacetic acids in water samples by ion chromatography." *Journal of Applied Sciences* 10 (1):75-78.
- Verrey, Dominique, Mari-Vorgan Louyer, Olivier Thomas, and Estelle Baurès. 2013. "Direct determination of trace-level haloacetic acids in drinking water by two-dimensional ion chromatography with suppressed conductivity." *Microchemical Journal* 110:608-613.