

## Galaxolide et méthyl-triclosan

### Méthode d'analyse dans les sédiments (eau de surface continentale)

#### Généralités

<b>Nom de la famille de substances</b>	Alkylphénols, nonylphénols et bisphénols A [53] : méthyl-triclosan Divers (autres organiques) [61] : galaxolide
<b>Nom des substances individuelles</b>	Galaxolide (HHCB) Méthyl-triclosan (métabolite du triclosan)
<b>Code SANDRE des substances individuelles</b>	Galaxolide : 6618 Méthyl-triclosan : 6664
<b>Matrice analysée [code SANDRE du support]</b>	Sédiment [6] en eau de surface continentale
<b>Principe de la méthode</b>	Extraction par solvant et sels (QuEChERS) puis purification en phase solide en mode dispersif et analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse triple quadripôle (GC/MS/MS) et quantification par étalonnage interne en mode dilution isotopique.
<b>Acronyme</b>	QuEChERS /dSPE/GC/MS/MS
<b>Domaine d'application</b>	10 à 150 µg/kg
<b>Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse</b>	/
<b>Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode</b>	Une purification de l'extrait est nécessaire, notamment pour éviter un encrassement rapide de l'injecteur et/ou de la tête de colonne GC. Les effets matriciels (phénomènes de discrimination dans l'injecteur) sont limités par l'emploi d'agents protecteurs.
<b>Interférents</b>	Pas d'interférent identifié.

**AVERTISSEMENT** : Il convient que l'utilisateur de cette méthode connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. Cette méthode n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. 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 nationale en vigueur. Certains des solvants utilisés dans le mode opératoire sont toxiques et dangereux. Les manipuler avec précaution.

Il est absolument essentiel que les essais conduits conformément à cette méthode soient exécutés par du personnel ayant reçu une formation adéquate.

#### Protocole analytique

##### Prétraitement

<b>Fraction analysée</b>	Particule < 2 mm de sédiments [32]
<b>Conditionnement et conservation des échantillons</b> - Protocole : - Nature du contenant de stockage : - Lavage du contenant : - Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température,...) :	Flacons en verre ambré avec bouchon en polypropylène ou barquette aluminium étanche Contenant neuf  Non réalisée, les échantillons sont prétraités à réception.

<b>Pré-traitement des échantillons</b>	Tamisage à 2 mm et conservation de la fraction < 2 mm Séchage à l'étuve ( $\leq 40^{\circ}\text{C}$ ) ou lyophilisation Broyage < 80 $\mu\text{m}$
<b>Analyse</b>	
<b>Volume de la prise d'essai</b>	5 g de sédiment sec broyé à < 80 $\mu\text{m}$
<b>Extraction</b> - SPE (préciser le type de cartouche, la nature et les volumes des solvants de lavage et d'élution)	Sachet de sels pour extraction QuEChERS (méthode CEN 15662) : 1 g de citrate de trisodium dihydrate, 0,5 g d'hydrogénocitrate de disodium sesquihydrate, 1 g de NaCl et 4 g de $\text{MgSO}_4$  Tube de purification d-SPE (méthode CEN 15662) : 900 mg de $\text{MgSO}_4$ , 150 mg de PSA (amines primaires et secondaires) et 150 mg de C18  1. Dans un tube QuEChERS de 50 ml contenant le sédiment, ajouter - 100 $\mu\text{L}$ de la solution d'étalons internes (voir détails ci-après) - 10 ml d'eau HPLC Agiter avec l'automate Agytax (voir paramètres ci-dessous)  2. Ajouter 10 ml d'acétonitrile. Agiter avec l'automate Agytax  3. Ajouter le sachet de sels QuEChERS, secouer immédiatement puis agiter au vortex quelques secondes. Agiter avec l'automate Agytax  4. Centrifuger 5 min à 3000 rpm (à température ambiante).  5. Prélever 5 ml du surnageant et les introduire dans le tube de d-SPE de 15 ml pré-rempli de phase. Agiter au vortex quelques secondes Agiter avec l'automate Agytax  6. Centrifuger 5 min à 3000 rpm (à température ambiante)  7. Prélever 1 ml de la phase organique et l'introduire dans le vial pour analyse avec 10 $\mu\text{L}$ d'acide formique (5%), 50 $\mu\text{L}$ de la solution d'agents protecteurs et 10 $\mu\text{L}$ de la solution d'étalon d'injection (voir détails ci-après). Agiter au vortex quelques secondes.  <u>Paramètres de l'automate Agytax (extracteur automatique avec oscillations axiales contrôlées par ordinateur) :</u> Amplitude : 190 mm Vitesse : 2 m/s Accélération : 45 $\text{m}^2/\text{s}$ Durée : 60 s Nombre de cycles : 3 Ce mode d'agitation peut être remplacé par une agitation manuelle vigoureuse.
<b>Purification</b>	
<b>Conservation de l'extrait</b>	Non évaluée, conserver au congélateur en cas d'analyse différée.

**Volume avant analyse**

1 mL d'extrait

**Méthode analytique utilisée :**

Indiquer les paramètres complets de la méthode (exemple pour la chromatographie : gradient, phase mobile, débit, T °C, colonne, mode de détection)

Pour la détection par masse : mode d'ionisation et ions de quantification et de confirmation

**Chromatographie :**

Colonne Rxi-XLB (30 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm ; Restek 13723)  
Liner sky laine de verre (3,4 mm x 5,0 mm x 54 mm ; Restek 23466.5)  
Injection en mode splitless pulsé à 30 psi pendant 2 min : 1 µL  
Débit d'hélium : 1,2 mL/min  
Ligne de transfert : 310 °C

**Programmation en température de l'injecteur :**

Température (°C)	Rampe (°C/min)	Durée (min)
80	0	0,02
350	200	2,63
320	200	10,85
80	30	2,15

**Programmation en température du four :**

Température (°C)	Rampe (°C/min)	Durée (min)
60	0	2,5
120	40	0
260	5	0
320	20	5

**Spectrométrie de masse :**

Mode d'ionisation : impact électronique  
Détection en mode SRM  
Analyseur : triple quadripôle  
Température de la source : 250 °C

**Conditions d'ionisation et de fragmentation :**

Composés	Temps de rétention (min)	Transition de quantification en uma (énergie de collision en eV ; dwell time en s)	
Galaxolide	19,78	243>213 (10 ; 0,029)	258>243 (10 ; 0,029)
Musc xylène d-15	19,99	294>110 (20 ; 0,029)	312>294 (10 ; 0,029)
Méthyl-triclosan	25,86	302>252 (20 ; 0,029)	304>254 (15 ; 0,029)
Méthyl-triclosan-d3	28,81	305>252 (15 ; 0,029)	307>254 (15 ; 0,029)

**Equipements <sup>1</sup> (modèles utilisés) :**

Chromatographe en phase gazeuse Bruker équipé d'un injecteur 1079 couplé à un spectromètre de masse (triple quadripôle) MS300  
Extracteur automatisé Agytax SR1-CP57 (Gilson)

**Type d'étalonnage**

Interne en mode dilution isotopique (homologue marqué pour chaque composé)

<sup>1</sup> Les matériels cités ici constituent des exemples d'application satisfaisante. Ces mentions ne constituent pas une recommandation exclusive, ni un engagement quelconque de la part du rédacteur ou d'AQUAREF

<b>Modèle utilisé</b>	Linéaire pondéré en 1/x Etalons internes : méthyl-triclosan-d3 (pour le méthyl-triclosan) et musc xylène-d15 (pour le galaxolide) à 10 mg/L et 20 mg/L respectivement, dans l'acétone.
<b>Etalons internes utilisés</b>	Etalon d'injection : 1,2,3,4-tétrachloronaphtalène ; solution à 10 mg/L dans l'acétone.  Agents protecteurs : éthylglycérol à 100 g/L, gulonolactone à 20 g/L, acide shikimique à 10 g/L et D-sorbitol à 10 g/L, dans un mélange eau/acétonitrile (40/60, v/v).
<b>Domaine de concentration</b>	Etalonnage de 5 à 150 µg/L dans l'acétonitrile.
<b>Méthode de calcul des résultats</b>	Etalonnage interne, en mode dilution isotopique.
<b>Rendement</b>	Sans objet. Chaque composé dispose d'un homologue marqué ; cela permet de corriger du rendement pour chaque échantillon.
<b>Blancs</b>	Blanc méthode (sable de Fontainebleau)

## Références de la méthode

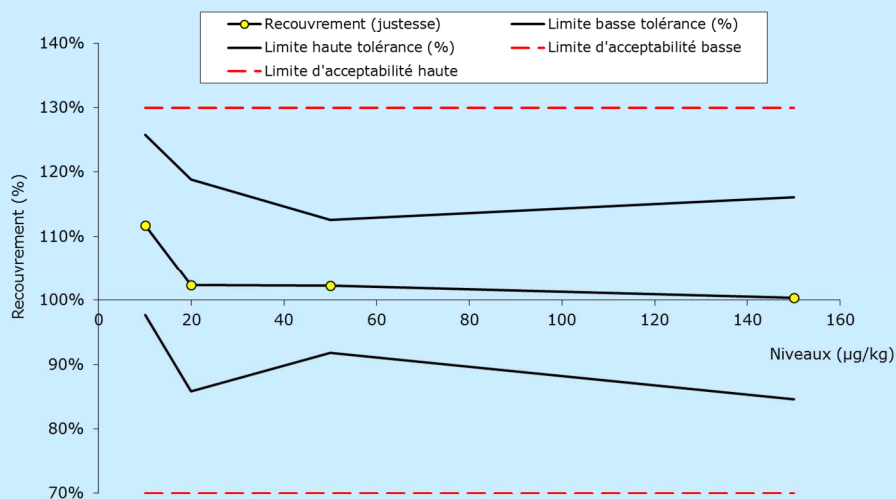
<b>La méthode est dérivée de la publication suivante</b>	<p>-Payá P., Anastassiades M., Mack D., Sigalova I., Tasdelen B., Oliva J. and Barba A., <i>Analysis of pesticide residues using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in combination with gas and liquid chromatography and tandem mass spectrometric detection</i>, Analytical and Bioanalytical Chemistry 389 (2007) 1697–1714.</p> <p>-Yudthavorasit S., Meecharoen W. and Leepipatpiboonet N., <i>New practical approach for using an analyte protectant for priming in routine gas chromatographic analysis</i>, Food Control 48 (2015) 25-32.</p> <p>-Han L., Sapozhnikova Y. and Lehotay S.J., <i>Method validation for 243 pesticides and environmental contaminants in meats and poultry by tandem mass spectrometry coupled to low-pressure gas chromatography and ultrahigh performance liquid chromatography</i>, Food Control 66 (2016) 270-282.</p> <p>-Herry R., <i>Let's Shake and Check</i>, Gilson Technical note CL0015.pour Agytax.</p> <p>-<i>Technique QuEChERS simplifiée, DisQuE</i>, plaquette Waters (2012).</p> <p>-<i>RoQ Quechers kits - une solution QuEChERS plus facile pour l'analyse multirésidus dans les aliments</i>, plaquette Phenomenex (2013).</p>
<b>Norme dont est tirée la méthode</b>	/
<b>Niveau de validation selon Norman</b>	Niveau 1

## Paramètres de validation de la méthode

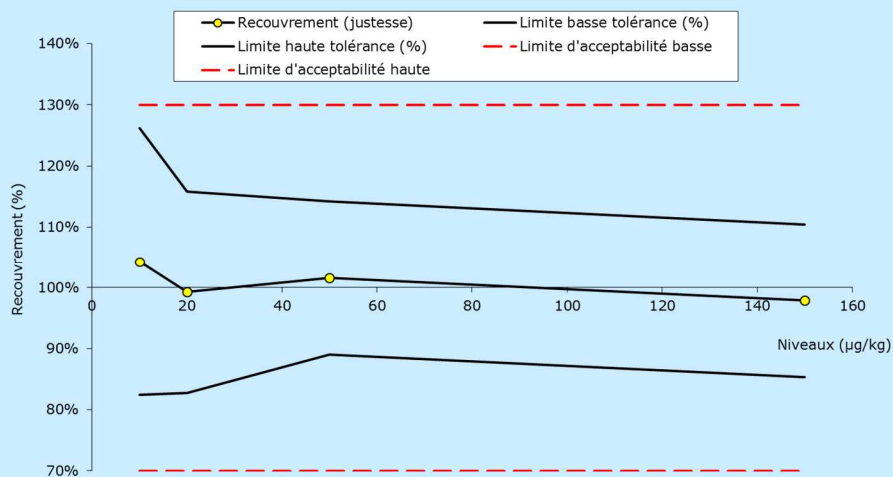
<b>Norme utilisée</b> <b>Domaine de validation</b>	NF T90-210 (mai 2009) 10 à 150 µg/kg				
<b>Matériaux de référence utilisés</b>	Pas de matériau de référence disponible. Les essais sont réalisés sur 5 sédiments de rivière présentant des teneurs en COT de 0,14 à 2,6 %, des fractions granulométriques < 50 µm de 63 à 86 %, des teneurs en hydrocarbures totaux de 18 à 900 mg/kg, en PCB de < 15 à 34 µg/kg et en HAP de < 10 à 126 µg/kg.				
<b>Blancs analytiques</b> (concentration ou résultat maximum acceptable)	Blanc méthode inférieur à la limite de détection.				
<b>Rendement</b>	L'étude du rendement est réalisée dans des conditions de fidélité intermédiaire avec 5 sédiments de rivière. Les échantillons sont dopés à 4 niveaux de concentrations (10, 20, 50 et 150 µg/kg).				
<b>- par niveau de concentration</b>	Rendement relatif moyen et écart-type en % (n=14 par niveau)				
	Composés	10 µg/kg	20 µg/kg	50 µg/kg	150 µg/kg
	Galaxolide	112 ± 7	102 ± 9	102 ± 5	100 ± 8
	Méthyl-triclosan	104 ± 11	99 ± 9	102 ± 6	98 ± 6
<b>Limite de quantification (LQ)</b>	10 µg/kg Validée selon la norme NF T90-210 :2009 (plan B) par dopage des composés dans des sédiments naturels d'eau douce (rivière).				
<b>Limite de détection (LD)</b>	Obtenue en divisant la limite de quantification par 3.				
<b>Incertitudes (%) sur les résultats</b>	L'évaluation de l'incertitude est réalisée en utilisant la norme ISO 11352, par ajout des composés dans des sédiments naturels d'eau douce, avec réalisation de 2 répliquats pendant 7 jours différents à 4 niveaux de concentration. Elle prend en compte l'incertitude liée au biais et l'incertitude liée à la fidélité. Elle est exprimée avec un facteur d'élargissement : k=2.				
<b>- par niveau de concentration</b>	Composés	Incertitude élargie en % (k=2)			
		10 µg/kg	20 µg/kg	50 µg/kg	150 µg/kg
	Galaxolide	30	25	15	20
	Méthyl-triclosan	30	25	20	20

### Profils d'exactitude :

#### Galaxolide



#### Méthyl-triclosan



### Contacts

**Auteurs**

Girardeau Benjamin, Amalric Laurence

**Institut**

BRGM

**Contact**

[l.amalric@brgm.fr](mailto:l.amalric@brgm.fr)