

## Parabènes

### Méthode d'analyse dans l'eau (fraction aqueuse)

#### Généralités

<b>Nom de la famille de substances</b>	Parabènes
<b>Nom des substances individuelles</b>	Méthylparabène Ethylparabène Propylparabène Butylparabène
<b>Code SANDRE des substances individuelles</b>	Méthylparabène : 6695 Ethylparabène : 6644 Propylparabène : 6693 Butylparabène : 6688
<b>Matrice analysée [code SANDRE du (des) support(s)]</b>	Eau : 3
<b>Principe de la méthode</b>	Analyse par extraction sur phase solide en ligne (SPE en ligne) intégrée à la chromatographie haute performance (CLHP) et couplée à la spectrométrie de masse triple quadripôle (SM-SM) pour l'analyse par ionisation avec électrobulbion (ElectroSpray Ionization, ESI) en mode négatif.
<b>Acronyme</b>	SPE en ligne/CLHP/ SM-SM.
<b>Domaine d'application</b>	De 5 à 1000 ng/L d'eau (fraction aqueuse).
<b>Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse</b>	Sans objet
<b>Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode</b>	Les parabènes étant, entre autres, des agents conservateurs dans les formulations cosmétiques, les opérateurs doivent porter des gants pour éviter toute contamination potentielle lors des manipulations d'échantillons, de réactifs et du matériel analytique.

**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

#### Fraction analysée :

Phase aqueuse de l'eau : 3

#### Conditionnement et conservation des échantillons

- Nature du contenant de stockage :
- Lavage du contenant :
- Résultats de l'étude de stabilité :

Flacon de 1 L en verre ambré ou protégé de la lumière par une feuille d'aluminium.

Bouchon à visser ; opercule en aluminium entre le col du flacon et le bouchon.

Flacons et opercule calcinés 8 heures à 500° C.

Pour cette étude, les échantillons ont été conservés à 4°± C et à l'abri de la lumière immédiatement après leur préparation. Les analyses sont réalisées dans un délai maximum de 8 heures.

Des résultats de dopages à 220 ng/L sur des eaux naturelles de différentes origines montrent que le méthylparabène n'est pas stable au delà de 24 h (à T= 24h, en fonction du milieu, perte de -35 % à -85% de la teneur initiale mesurée). L'éthylparabène est stable 24 h (à T=48 h, en fonction du milieu, perte de -26 % à - 47% de la teneur initiale). Le propylparabène est stable jusqu'à au moins 10 jours (durée de l'étude de stabilité), les pertes mesurées à T=10 j sont inférieures à l'incertitude de mesure qui est de 11%. Le butylparabène est stable 6 jours (à T=10 j, pertes de -18% à - 28% de la teneur initiale, en fonction du milieu).

#### Filtration :

Filtration sur filtre en fibre de verre type GF/F

#### Pré-traitement des échantillons

Aucun.

### Analyse

#### Volume de la prise d'essai (mL)

Phase aqueuse : 10 mL

#### Extraction

- sur phase solide en ligne

Avant extraction, ajouter des étalons internes (méthylparabène-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>, éthylparabène-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>, propylparabène-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>, butylparabène-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>) : 10 µL d'une solution à 200 ng/mL préparée dans l'eau, dans une prise d'essai de 10 mL de phase aqueuse.

La présence de solvant polaire (méthanol, acétone...) dans les échantillons d'eau n'est possible qu'à des teneurs inférieures à 10 µL/L d'eau, au-dessus de cette teneur il y a un risque que les parabènes ne soient pas ou moins bien retenus sur la colonne d'extraction.

#### Conservation de l'extrait

Conservation à +4 ± °C.

**Méthode analytique utilisée :****1. Système de SPE en ligne**

Colonne d'extraction sur phase solide (SPE): LiChrospher C<sub>8</sub> (RP<sub>8</sub> ADS) 25 µm, 25 \* 4 mm (Merck)

**2. Conditions chromatographiques :**

- Colonne analytique: XBridge C<sub>18</sub> BEH (50 mm x 2,1 mm-3,5 µm ; Waters), thermostatée à 40 °C.

Méthode d'élution en mode gradient :

Temps (min.)	Eluant B : H <sub>2</sub> O/ 5% de MeOH (%)	Eluant C : H <sub>2</sub> O (%)	Eluant D: MeOH (%)	Débit du système Alliance 2795 (mL/min)	Position du système SPE	Débit de la pompe de relais <sup>(3)</sup> (mL/min)
0,0	0	100	0	1,0	(1)	0,3
3,0	0	100	0	1,0	(1)	0,3
3,1	60	0	40	0,3	(1)	0,3
3,6	60	0	40	0,3	(2)	0
9,6	5	0	95	0,3	(2)	0
11,6	5	0	95	0,3	(2)	0
12,2	60	0	40	0,3	(2)	0
14,0	60	0	40	0,3	(1)	0,3
14,5	0	100	0	1,0	(1)	0,3
24,5	0	100	0	1,0	(1)	0,3

(1) Chargement de la colonne d'extraction SPE

(2) Elution de la colonne d'extraction SPE en série avec la colonne analytique

(3) Pompe relais qui conditionne la colonne analytique avec un mélange isocratique 60% eau et 40% méthanol.

- Volume d'injection : 1 500 µL.
- Temps de rétention des composés :  
Méthylparabène : 7,74 min  
Ethylparabène : 8,23 min  
Propylparabène : 8,81 min  
Butylparabène : 9,43 min

**3. Conditions spectrométriques :**

- Mode d'ionisation : ESI(-),
- Tension du capillaire : 2,8 kV,
- RF : 0,1
- Extracteur : 3V
- Température de la source : 150° C,
- Température du gaz de désolvatation (N<sub>2</sub>) : 400° C,
- Débit en gaz de désolvatation (N<sub>2</sub>) : 800 L/h,
- Débit en gaz rideau (N<sub>2</sub>) : 50 L/h,
- Mode d'acquisition : MRM (Multiple Reaction Monitoring),
- Débit en gaz de collision (Argon) : 0,17 mL/min

## Méthode de spectrométrie de masse

Composés	Ion précurseur (m/z)	Transition (m/z)	Dwell Time (s)	Tension de cône (V)	Energie de collision (eV)
Méthylparabène	151,1	151,1 > 92 <sup>a</sup> 151,1 > 136 <sup>b</sup>	0,1 0,1	30 30	20 12
Méthylparabène- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	157,1	157,1 > 98 <sup>a</sup>	0,1	30	20
Ethylparabène	165,1	165,1 > 92,0 <sup>a</sup> 165,1 > 136 <sup>b</sup>	0,1 0,1	30 30	20 14
Ethylparabène- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	171,1	171,1 > 98,0 <sup>a</sup>	0,1	30	20
Propylparabène	179,1	179,1 > 92,0 <sup>a</sup> 179,1 > 136 <sup>b</sup>	0,1 0,1	30 30	20 16
Propylparabène- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	185,1	185,1 > 98,0 <sup>a</sup>	0,1	30	20
Butylparabène	193,1	193,1 > 92,0 <sup>a</sup> 193,1 > 136 <sup>b</sup>	0,1 0,1	30 30	22 16
Butylparabène- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	199,1	199,1 > 98,0 <sup>a</sup>	0,1	30	22

<sup>a</sup> : Transition de quantification<sup>b</sup> : Transition de confirmation
**Equipement <sup>1</sup>  
(modèles utilisés) :**

Chromatographe avec passeur d'échantillons : Alliance® 2795 (WATERS).  
Système SPE en ligne (WATERS)  
Pompe de relais : Pompe 515 (WATERS).  
Spectromètre de masse : Triple quadripôle, ACQUITY® TQD (WATERS).

**Type d'étalonnage**

Interne

**Modèle utilisé  
Étalons / Traceurs utilisés**

Linéaire  
Méthylparabène-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>.  
Ethylparabène-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>.  
Propylparabène-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>.  
Butylparabène-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>.

**Domaine de concentration**

5 à 1 000 ng/L en matrice dopée (eau de source).

**Méthode de calcul des résultats  
Rendement**

Étalonnage en matrice dopée (eau de source).  
Sans objet, les étalons internes marqués ajoutés permettent de corriger du rendement.

## Blancs

Blancs analytiques (eau de source sans ajout de parabènes) inférieurs à la limite de détection.  
Soustraction du blanc : Non.

## Références de la méthode

**La méthode est dérivée de la  
publication suivante**

SETAC Europe 24<sup>th</sup> Annual Meeting- Basel- **Parabens in water and sediment: occurrence in river and lakes in different rural and urban environments Fabrizio Botta<sup>1</sup>, Fabrice Alliot<sup>2</sup>, Valeria Dulio<sup>1</sup>, François Lestremou<sup>1</sup> and Marc Chevreuil<sup>2</sup>.** <sup>1</sup>INERIS, BP 2 Parc ALATA – Verneuil en Halatte, 60550 France. <sup>2</sup>LHE-EPHE, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu – Paris, 75005 France

<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

Niveau de validation selon  
Norman

Niveau 1

## Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée

NF T90-210 (2009)

Dans le cadre de cette méthode développée, le protocole de validation étudie la fonction d'étalonnage, la limite de quantification, les rendements et l'incertitude (ISO 5725-2). La validation est réalisée en fidélité intermédiaire (2 extractions par jour sur 5 jours d'essais).

Domaine de validation

5 à 1 000 ng/L de composé en phase aqueuse.

Matériaux de référence utilisés

Pas de matériau de référence disponible.

Les essais sont réalisés sur la phase aqueuse de l'eau naturelle (eau de l'Oise filtrée sur filtre GF/F) en présence d'étalons internes (méthylparabène-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>, éthylparabène-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>, propylparabène-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>, butylparabène-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>, à 200 ng/L chacun).

Blancs analytiques (concentration  
ou résultat maximum acceptable)

Blanc analytique (eau de source sans ajout de parabènes) inférieur à la limite de détection.

Rendement

Détermination suivant NF T90-210 (2009) réalisée par ajout d'une quantité connue de chacun des 4 composés dans de l'eau naturelle (eau de l'Oise).

- par molécule

Valeur des niveaux (Exprimée en ng/L)	Méthyl- parabène		Ethyl- parabène		Propyl- parabène		Butyl- parabène	
	Rdt (n=10)	Ecart type (n=10)	Rdt (n=10)	Ecart type (n=10)	Rdt (n=10)	Ecart type (n=10)	Rdt (n=10)	Ecart type (n=10)
	%	%	%	%	%	%	%	%
5 (LQ)	96	15	100	13	92	16	100	13
10	99	16	98	9	92	5	98	15
220	101	5	102	6	99	5	101	13
550	100	4	101	3	99	6	101	6

Nombre d'essais : 2 répétitions/jour sur 5 jours successifs.

**- par milieu****Etude de différentes matrices**

Détermination suivant NF T90-210 (2009) réalisée par ajout d'une quantité connue (220 ng/L) de chacun des 4 composés dans de l'eau naturelle autre que celle de l'eau de l'Oise.

Valeur des niveaux (Exprimée en ng/L)	Méthyl-parabène		Ethyl-parabène		Propyl-parabène		Butyl-parabène	
	Rdt (n=10)	Ecart type (n=10)	Rdt (n=10)	Ecart type (n=10)	Rdt (n=10)	Ecart type (n=10)	Rdt (n=10)	Ecart type (n=10)
	%	%	%	%	%	%	%	%
<b>Eau de source</b>	101	6	99	7	95	4	100	9
<b>Eau d'étang</b>	98	6	94	5	96	5	101	8

Nombre d'essais : 2 répétitions/jour sur 5 jours successifs.

**Limite de quantification(LQ)  
Limite de détection (LD)**

LQ : Détermination suivant NF T90-210 (2009) réalisée par ajout d'une quantité connue de chacun des 4 composés dans de l'eau naturelle (eau de l'Oise).

Nombre d'essais à la LQ : 2 répétitions/jour pendant 5 jours.

Composés	LQ (ng/L eau en phase aqueuse)	LD (ng/L eau en phase aqueuse)
<b>Méthylparabène</b>	5	2
<b>Ethylparabène</b>	5	2
<b>Propylparabène</b>	5	2
<b>Butylparabène</b>	5	2

La valeur de la LD est définie comme étant 1/3 LQ, la valeur déterminée est arrondie selon la règle d'arrondissement de Gauss.

## Incertitudes (%) sur les résultats

Estimation des incertitudes réalisée à partir des données de fidélité intermédiaire par interpolation à différents niveaux de concentration couvrant le domaine de la méthode.

Facteur d'élargissement :  $k = 2$

Nombre d'essais par niveau de concentration : 2 répétitions/jour pendant 5 jours.

**Matrice : eau naturelle (eau de l'Oise), phase aqueuse.**

**Valeur des niveaux : (ng/L en dopant ajouté)**

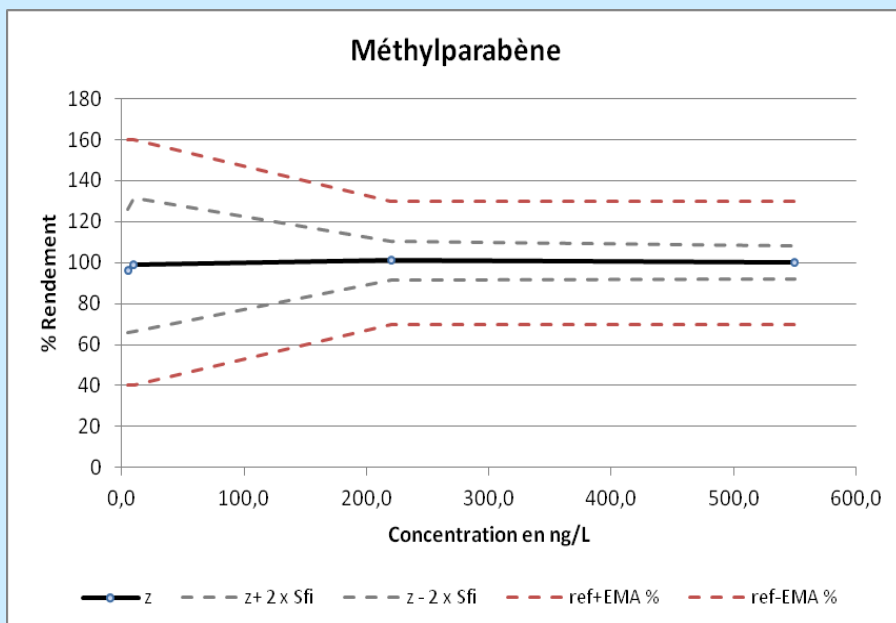
En noir trait plein : recouvrement (justesse)

En gris trait pointillé : valeur haute et basse de fidélité intermédiaire

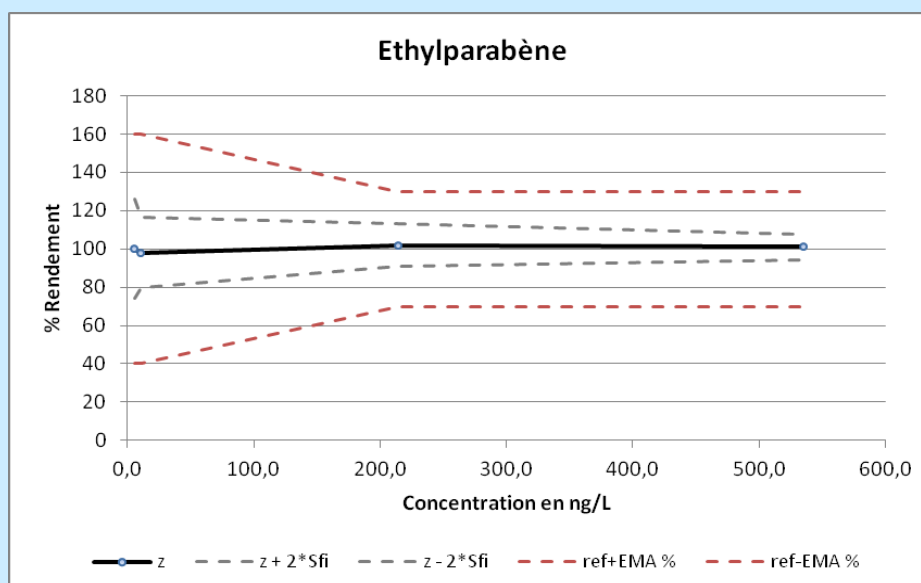
En rouge trait pointillé : limite haute et basse d'acceptabilité

- par molécule

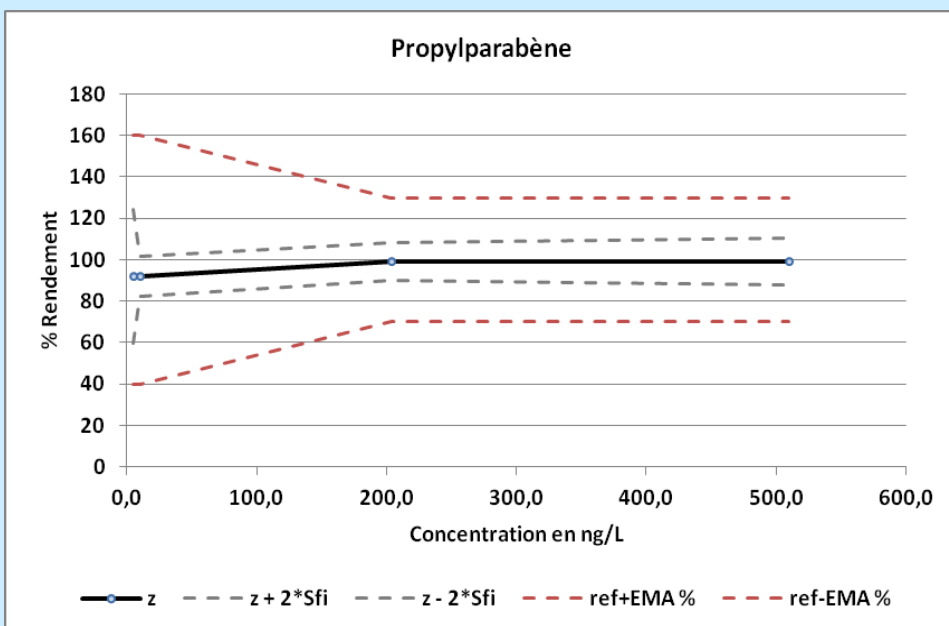
### - Méthylparabène



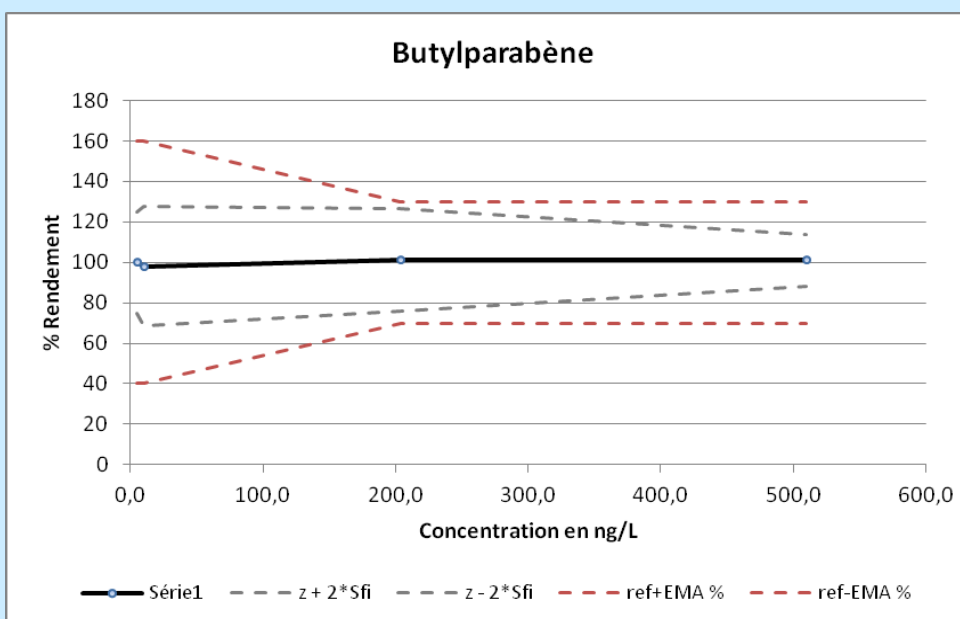
### - Ethylparabène



### - Propylparabène



### - Butylparabène



## Contacts

**Auteurs**

Claudine CHATELLIER, François LESTREMAU

**Institut**

INERIS

**Contact**

francois.lestremau@ineris.fr