

## Triazoles et autres composés (benzotriazole, tolyltriazole, triclocarban, triclosan, bisphénol A, méthylparabène, éthylparabène et propylparabène) Méthode d'analyse dans l'eau souterraine

### Généralités

|   |   |
|---|---|
| <b>Nom de la famille de substances</b>  | Triazole : benzotriazole, tolyltriazole<br>Aniline : triclocarban<br>Alkylphénols, nonylphénols et bisphénol A : bisphénol A<br>Autres phénols : triclosan, méthylparabène, éthylparabène, propylparabène   |
| <b>Nom des substances individuelles</b>   | Benzotriazole (ou 1H-benzotriazole), tolyltriazole (ou méthyl-1H-benzotriazole), bisphénol A, triclosan, méthylparabène, éthylparabène, propylparabène.   |
| <b>Code SANDRE des substances individuelles</b>                                     | Benzotriazole : 7543<br>Bisphénol A : 2766<br>Tolyltriazole : 6660<br>Triclocarban : 6989<br>Triclosan : 5430<br>Méthylparabène : 6695<br>Éthylparabène : 6644<br>Propylparabène : 6693   |
| <b>Matrice analysée [code SANDRE du support]</b>                                    | Eau [3]   |
| <b>Principe de la méthode</b>   | Extraction sur phase solide (SPE) et analyse par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse triple quadripôle avec une ionisation en électrospray positif et négatif (UPLC/MSMS).   |
| <b>Acronyme</b>   | SPE/UPLC//MSMS_ESO  |
| <b>Domaine d'application</b>  | Bisphénol A, tolyltriazole, triclocarban et triclosan : 20 à 300 ng/L<br>Benzotriazole, méthylparabène, éthylparabène et propylparabène : 10 à 300 ng/L   |
| <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> | Le méthanol et l'eau sont de qualité HPLC/MSMS. Le dichlorométhane et l'hydroxyde d'ammonium sont de qualité « pour analyse de résidu de pesticide ».<br>La verrerie doit être nettoyée à l'eau avec un détergent puis rincée à l'eau Milli-Q® et séchée. La verrerie est ensuite calcinée à 500°C pendant 2 heures.<br>Pour éviter toute contamination (notamment en bisphénol A), il est impératif de : <ul style="list-style-type: none"> <li>- limiter les stockages intermédiaires des solvants (préparation le jour même de l'extraction).</li> <li>- éviter le contact avec les plastiques et d'autres matières organiques au cours du prélèvement, du stockage des échantillons ou de l'extraction</li> <li>- vérifier régulièrement les blancs et établir un protocole de contrôle de contamination adapté (blanc méthode et blanc solvant par série)</li> </ul> |

d'analyse et d'extraction).

**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 adéquat

## Protocole analytique

### Prétraitement

#### Fraction analysée :

Eau brute (eau de source)

#### Conditionnement et conservation des échantillons

- Protocole :

Les échantillons sont conservés à l'obscurité à 4 °C et sont extraits dans les 24 heures.

- Nature du contenant de stockage :

Verre ambré (certifié EPA) avec bouchons à vis à revêtement de PTFE (polytétrafluoroéthylène)

- Lavage du contenant :

Contenant neuf

- Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température,...) :

La stabilité des composés pendant la période de conservation (24h) a été vérifiée dans une eau de source (Evian) dopée à 100 ng/L conservée à  $4 \pm 2^\circ\text{C}$  et à l'abri de la lumière.

#### Filtration :

Aucune

#### Pré-traitement des échantillons

Aucun

### Analyse

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

Eau : 500mL

#### Extraction

- sur phase solide

Prélever 500 mL de l'échantillon

Ajuster l'échantillon à  $\text{pH } 2 \pm 0,5$  au pH-mètre, en ajoutant de l'acide chlorhydrique dilué au  $\frac{1}{2}$  (ajustement possible avec de la soude à 1 mol/L).

Ajouter 500  $\mu\text{L}$  d'un mélange de 4 étalons internes (benzotriazole-d4, bisphénol-A-d16, méthylparabène- $^{13}\text{C}_6$  et triclosan-d3 à 0,25 mg/L dans le méthanol).

Procéder à l'extraction sur phase solide Oasis® HLB 500mg : Conditionnement (débit 5 mL/min) : 6 mL de dichlorométhane, 6 mL de méthanol et 6 mL d'eau pH2.

Chargement des 500 mL de l'échantillon (débit à 10 mL/min). Séchage 1 heure sous flux d'azote (0,6 à 0,7 bar).

Elution (débit à 5 mL/min) : 6 mL de méthanol et 6 mL de dichlorométhane.

Evaporer l'extrait jusqu'à 0,5 mL sous flux d'azote dans un bain marie à 40°C (sans évaporation à sec) et reprise de l'extrait dans le méthanol.

#### Conservation de l'extrait

Conservation de l'extrait à  $-18 \pm 5^\circ\text{C}$

**Volume final avant analyse :**

0,5 mL dans le méthanol

**Méthode analytique utilisée :**

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

Colonne UPLC-HSST3® (Waters) (longueur : 10 cm, diamètre interne : 2.1 mm, diamètre des particules de silice greffé : 1.8 µm)

Phase mobile :

Voie A : Eau et méthanol à 0,5% (v/v)

Voie B : Méthanol et hydroxyde d'ammonium à 0,05% (v/v)

Débit 0,4 mL/min

Volume injecté : 2 µL

| Temps (min) | %A  | %B  |
|-------------|-----|-----|
| 0           | 100 | 0   |
| 0,75        | 100 | 0   |
| 7,5         | 0   | 100 |
| 9           | 0   | 100 |
| 9,3         | 100 | 0   |
| 12          | 100 | 0   |

Température de colonne : 30 °C

Température de l'échantillon : 10 °C

| Composés                         | Mode d'ionisation | Transition de quantification en uma<br>(Cône en V, Collision en eV) | Transition de qualification en uma<br>(Cône en V, Collision en eV) |
|----------------------------------|-------------------|---|--|
| Benzotriazole                    | ESI +             | 120>65 (50, 16)   | 120>92 (50, 16)  |
| Tolyltriazole                    | ESI +             | 134>79 (40, 20)   | 134>106 (40, 16)   |
| Benzotriazole-d4                 | ESI +             | 124>69 (50, 19)   | 124>96 (50, 15)  |
| Triclosan                        | ESI -             | 289>289 (15, 2)   | 287>287 (15, 2)  |
| Triclocarban                     | ESI -             | 313>160 (25, 15)  | 315>162 (25, 15)   |
| Triclosan-d3                     | ESI -             | 290>290 (20, 2)   | 292>292 (25, 2)  |
| Bisphénol A                      | ESI -             | 227>212 (45, 18)  | 227>133 (45, 25)   |
| Bisphénol A-d16                  | ESI -             | 241>223 (45, 18)  | 241>142 (45, 25)   |
| Méthylparabène                   | ESI -             | 151>92 (30, 20)   | 151>136 (30, 14)   |
| Ethylparabène                    | ESI -             | 165>92 (35, 25)   | 165>137 (35, 14)   |
| Propylparabène                   | ESI -             | 179>92 (35, 20)   | 179>137 (35, 14)   |
| Méthylparabène- <sup>13</sup> C6 | ESI-              | 157>98 (40, 20)   | 157>142 (40, 14)   |

Température de la source : 150 °C

Température de désolvatation : 650 °C

Débit gaz du cône : 50 L/h

Débit gaz de désolvatation : 800 L/h

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

Chromatographe : Ultra Haute pression Acquity® (Waters) équipée d'un passeur d'échantillons automatique réfrigéré, avec dispositif d'injection permettant d'introduire une prise d'essai de 2 µL à 50 µL.  
Spectromètre de masse en tandem (triple quadripôle) : XEVO-TQD®

<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

|  |   |
|--|---|
|  | (Waters).   |
| <b>Type d'étalonnage</b>               | Interne   |
| <b>Modèle utilisé</b>                  | Linéaire pondéré en 1/x   |
| <b>Étalons / Traceurs utilisés</b>     | <p>Un mélange des 4 étalons internes (benzotriazole-d4, bisphénol A-d16, méthylparabène-<sup>13</sup>C6 et triclosan-d3) est préparé à 0,25 mg/L dans le méthanol. Un volume de 0,5 mL est ajouté dans l'échantillon avant extraction.</p> <p>Les étalons internes sont utilisés pour quantifier les composés suivants :</p> <p>benzotriazole-d4 : benzotriazole et tolyltriazole<br/> bisphénolA-d16 : bisphénol A<br/> triclosan-d3 : triclosan et triclocarban<br/> méthylparabène-<sup>13</sup>C6 : méthylparabène, éthylparabène et propylparabène</p> |
| <b>Domaine de concentration</b>        | <p>Les solutions de l'étalonnage sont préparées dans le méthanol. Les domaines d'étalonnage sont les suivants :</p> <p>Benzotriazole : 2 à 1000 µg/L<br/> Tolyltriazole : 10 à 1000 µg/L<br/> Bisphénol A : 20 à 1000 µg/L<br/> Triclosan : 5 à 300 µg/L<br/> Triclocarban : 2 à 300 µg/L<br/> Méthylparabène : 2 à 1000 µg/L<br/> Éthylparabène : 2 à 1000 µg/L<br/> Propylparabène : 5 à 300 µg/L</p>   |
| <b>Méthode de calcul des résultats</b> | Étalonnage interne.   |
| Rendement                              | Sans objet, les traceurs marqués ajoutés permettent de corriger du rendement.   |
| Blancs                                 | Réaliser un blanc méthode avec une eau de source (bouteille en verre Evian®) dans les mêmes conditions que les échantillons.  |

## Références de la méthode

|  |          |
|--|----------|
| <b>La méthode est dérivée de la publication suivante</b> |          |
| <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>                  | NF T90-210 (2009)  |
| <b>Domaine de validation</b>           | <p>Bisphénol A, tolyltriazole, triclocarban et triclosan : 20 à 300 ng/L<br/> Benzotriazole, méthylparabène, éthylparabène, propylparabène : 10 à 300 ng/L</p> |
| <b>Matériaux de référence utilisés</b> | Pas de matériau de référence disponible.   |
| <b>Blancs analytiques</b>              | Les résultats doivent être inférieurs à la limite de quantification.   |
| <b>Rendement</b>                       | Le rendement d'extraction est évalué dans des conditions de fidélité   |

intermédiaire selon la norme NF T90-210 (mai 2009).

L'eau de source est dopée à trois niveaux de concentration 10 et/ou 20 ng/L, 50, 100 et 300 ng/L. Deux réplicats sont extraits par série. Cette série est répétée 5 fois et analysée dans des conditions de reproductibilité.

| Composés       | Rendement moyen (écart-type, n=10) par niveau de dopage<br>(prise en compte de l'étalon interne) |               |               |           |           |
|----------------|--|---------------|---------------|-----------|-----------|
|                | 10 ng/L  | 20 ng/L       | 50 ng/L       | 100 ng/L  | 300 ng/L  |
| Bisphénol A    | -  | 104%<br>(18%) | 105%<br>(11%) | 102% (4%) | 101% (4%) |
| Tolyltriazole  | -  | 92% (15%)     | 88% (6%)      | 91% (6%)  | 99% (4%)  |
| Triclocarban   | -  | 101%<br>(17%) | 101%<br>(16%) | 98% (16%) | 88% (14%) |
| Triclosan      | -  | 95% (16%)     | 102% (7%)     | 106% (6%) | 96% (3%)  |
| Benzotriazole  | 106% (6%)  | 102% (6%)     | 100% (5%)     | 100% (4%) | 99% (4%)  |
| Méthylparabène | 94% (8%)   | 96% (5%)      | 100% (4%)     | 99% (4%)  | 100% (2%) |
| Ethylparabène  | 95% (6%)   | 95% (3%)      | 94% (4%)      | 94% (4%)  | 98% (2%)  |
| Propylparabène | 114% (9%)  | 104% (7%)     | 97% (3%)      | 99% (4%)  | 108% (8%) |

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

Limites de quantification validées selon la norme NF T90-210:2009 (plan B) par dopage des composés dans l'eau de source.

| Substances     | LQ (ng/L) |
|----------------|-----------|
| Bisphénol A    | 20        |
| Tolyltriazole  | 20        |
| Triclocarban   | 20        |
| Triclosan      | 20        |
| Benzotriazole  | 10        |
| Méthylparabène | 10        |
| Ethylparabène  | 10        |
| Propylparabène | 10        |

L'exactitude de la LQ est vérifiée par rapport à un écart maximal accepté (EMA) de 60% de la LQ (cf. profil d'exactitude avec les limites d'acceptabilité haute et basse à la LQ de 40% et 160%).

La limite de détection peut être obtenue en divisant la limite de quantification par 3.

#### Incertitudes (%) sur les résultats

L'évaluation de l'incertitude prend en compte l'incertitude liée au biais et l'incertitude liée à la fidélité.

Elle est exprimée avec un facteur d'élargissement :  $k = 2$

#### - par type de matrice

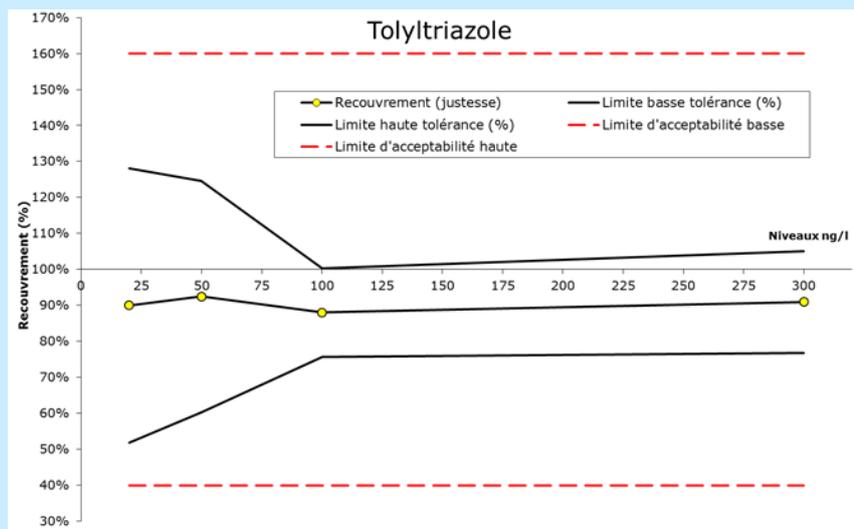
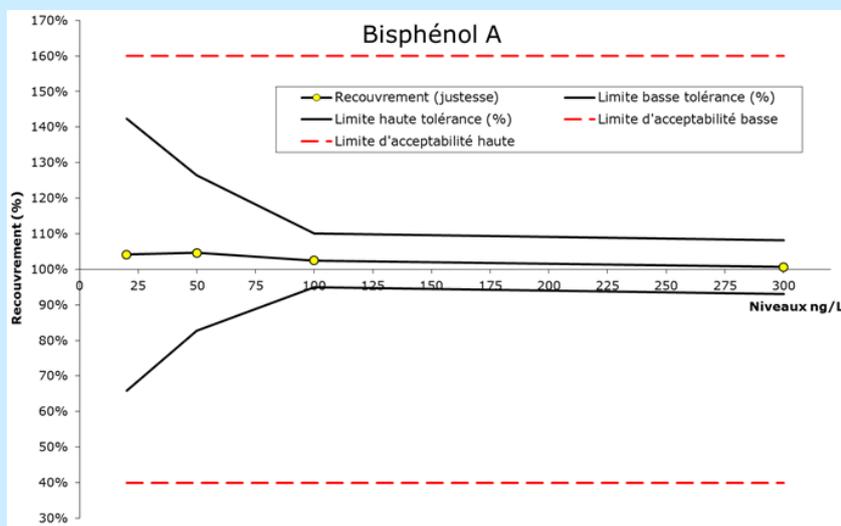
Etude dans une eau de source

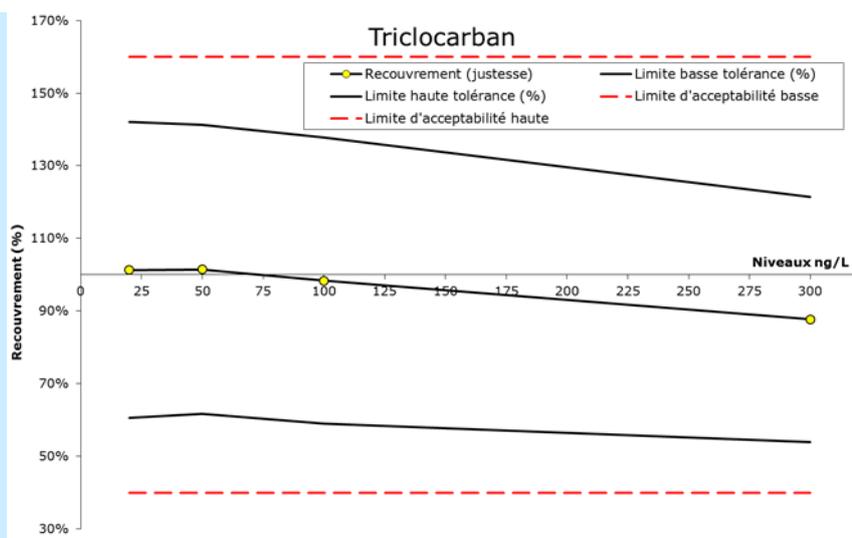
**- par niveau de concentration**

| Composé        | LQ  | Incertitude (k=2) |          |          |
|----------------|-----|-------------------|----------|----------|
|                |     | 50 ng/L           | 100 ng/L | 300 ng/L |
| Benzotriazole  | 20% | 15%               | 10%      | 10%      |
| Bisphénol A    | 50% | 30%               | 10%      | 10%      |
| Tolytriazole   | 55% | 45%               | 35%      | 30%      |
| Triclocarban   | 50% | 50%               | 50%      | 50%      |
| Triclosan      | 45% | 20%               | 20%      | 15%      |
| Méthylparabène | 30% | 15%               | 10%      | 10%      |
| Ethylparabène  | 25% | 20%               | 20%      | 10%      |
| Propylparabène | 35% | 10%               | 10%      | 25%      |

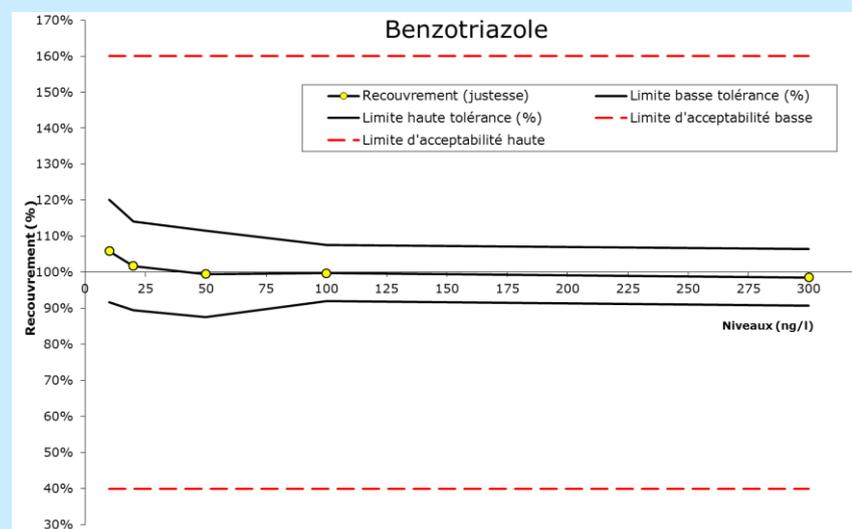
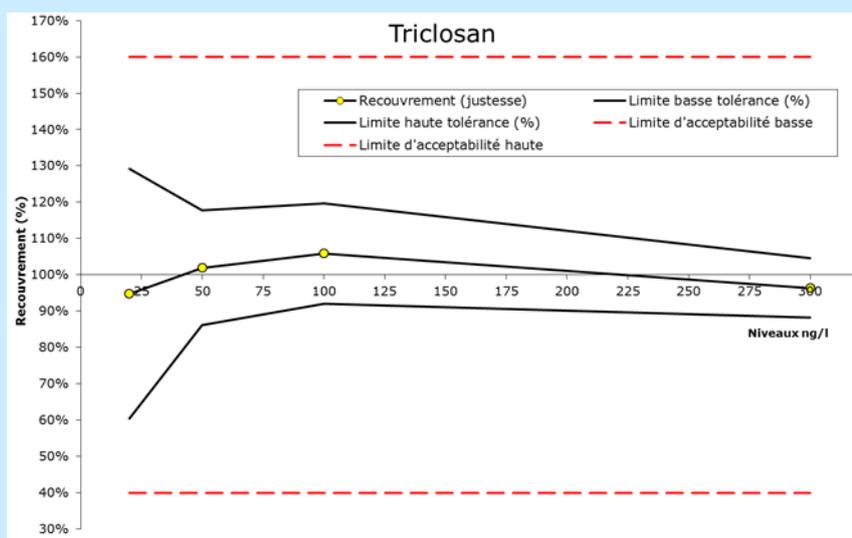
**- par molécule**  
(reproductibilité avec méthode de détermination)

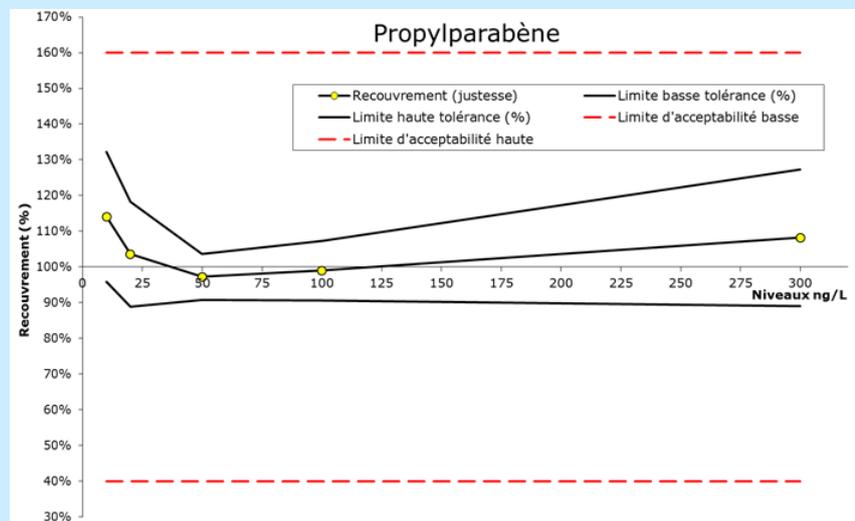
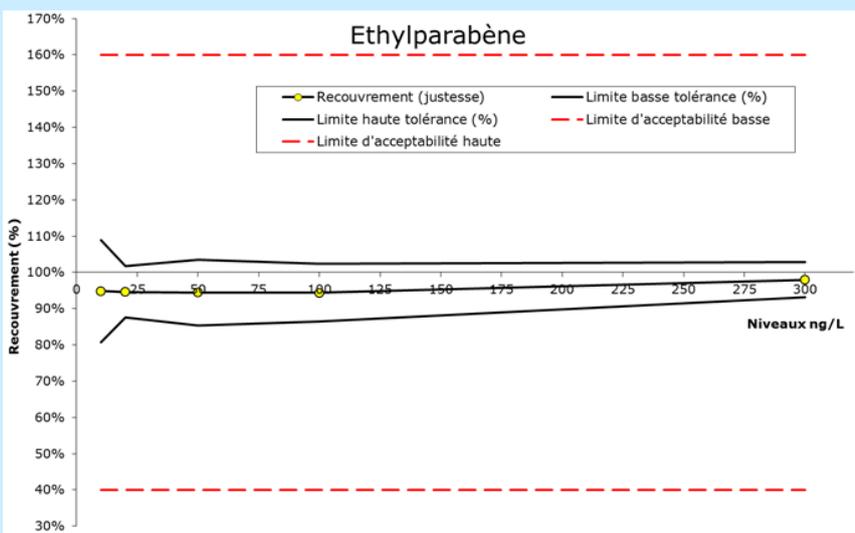
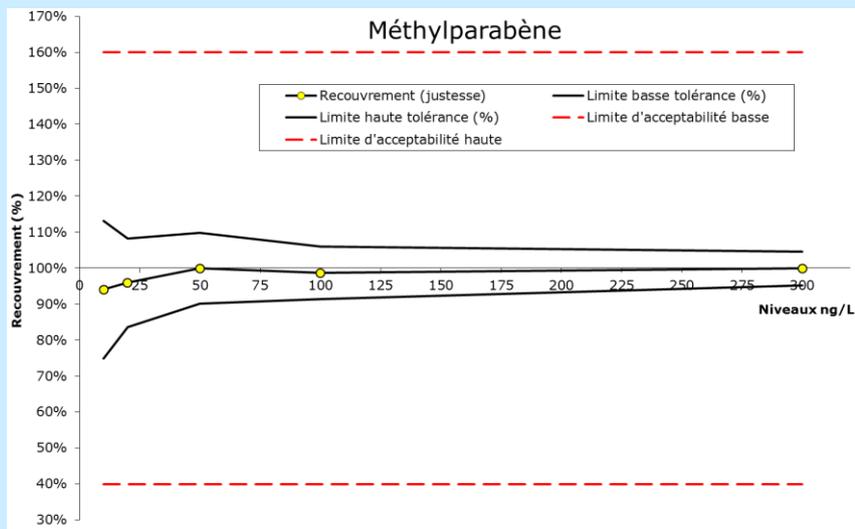
Profil d'exactitude :





Les performances analytiques pour le triclocarban peuvent être améliorées par l'utilisation de l'étalon interne marqué triclocarban-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> (non utilisé pour cette fiche).





## Contacts

|                 |                    |
|-----------------|--------------------|
| <b>Auteurs</b>  | Sébastien Bristeau |
| <b>Institut</b> | BRGM               |
| <b>Contact</b>  | s.bristeau@brgm.fr |