

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

Généralités

Nom de la famille de substances	Triazole : benzotriazole, tolyltriazole Aniline : triclocarban Alkylphénols, nonylphénols et bisphénol A : bisphénol A Autres phénols : triclosan, méthylparabène, éthylparabène, propylparabène
Nom des substances individuelles	Benzotriazole (ou 1H-benzotriazole), tolyltriazole (ou méthyl-1H-benzotriazole), bisphénol A, triclosan, méthylparabène, éthylparabène, propylparabène.
Code SANDRE des substances individuelles	Benzotriazole : 7543 Bisphénol A : 2766 Tolyltriazole : 6660 Triclocarban : 6989 Triclosan : 5430 Méthylparabène : 6695 Éthylparabène : 6644 Propylparabène : 6693
Matrice analysée [code SANDRE du support]	Eau [3]
Principe de la méthode	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).
Acronyme	SPE/UPLC//MSMS_ESO
Domaine d'application	Bisphénol A, tolyltriazole, triclocarban et triclosan : 20 à 300 ng/L Benzotriazole, méthylparabène, éthylparabène et propylparabène : 10 à 300 ng/L
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	Sans objet
Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode	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 ». 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. Pour éviter toute contamination (notamment en bisphénol A), il est impératif de : <ul style="list-style-type: none"> - limiter les stockages intermédiaires des solvants (préparation le jour même de l'extraction). - éviter le contact avec les plastiques et d'autres matières organiques au cours du prélèvement, du stockage des échantillons ou de l'extraction - vérifier régulièrement les blancs et établir un protocole de contrôle de contamination adapté (blanc méthode et blanc solvant par série)

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 μL 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 (Cône en V, Collision en eV)	Transition de qualification en uma (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- ¹³ 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

**Equipements¹
(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®

¹ 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).
Type d'étalonnage	Interne
Modèle utilisé	Linéaire pondéré en 1/x
Étalons / Traceurs utilisés	<p>Un mélange des 4 étalons internes (benzotriazole-d4, bisphénol A-d16, méthylparabène-¹³C6 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 bisphénolA-d16 : bisphénol A triclosan-d3 : triclosan et triclocarban méthylparabène-¹³C6 : méthylparabène, éthylparabène et propylparabène</p>
Domaine de concentration	<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 Tolyltriazole : 10 à 1000 µg/L Bisphénol A : 20 à 1000 µg/L Triclosan : 5 à 300 µg/L Triclocarban : 2 à 300 µg/L Méthylparabène : 2 à 1000 µg/L Éthylparabène : 2 à 1000 µg/L Propylparabène : 5 à 300 µg/L</p>
Méthode de calcul des résultats	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

La méthode est dérivée de la publication suivante	
Norme dont est tirée la méthode	/
Niveau de validation selon Norman	Niveau 1

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée	NF T90-210 (2009)
Domaine de validation	<p>Bisphénol A, tolyltriazole, triclocarban et triclosan : 20 à 300 ng/L Benzotriazole, méthylparabène, éthylparabène, propylparabène : 10 à 300 ng/L</p>
Matériaux de référence utilisés	Pas de matériau de référence disponible.
Blancs analytiques	Les résultats doivent être inférieurs à la limite de quantification.
Rendement	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 (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% (18%)	105% (11%)	102% (4%)	101% (4%)
Tolyltriazole	-	92% (15%)	88% (6%)	91% (6%)	99% (4%)
Triclocarban	-	101% (17%)	101% (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

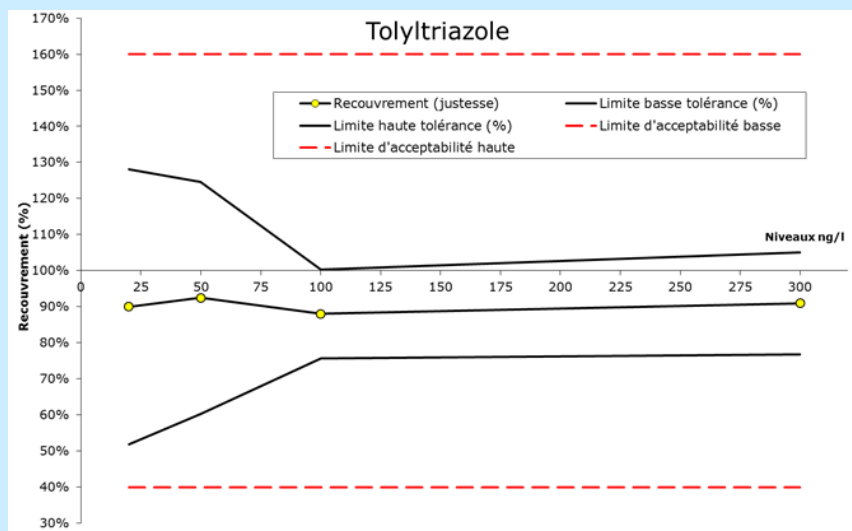
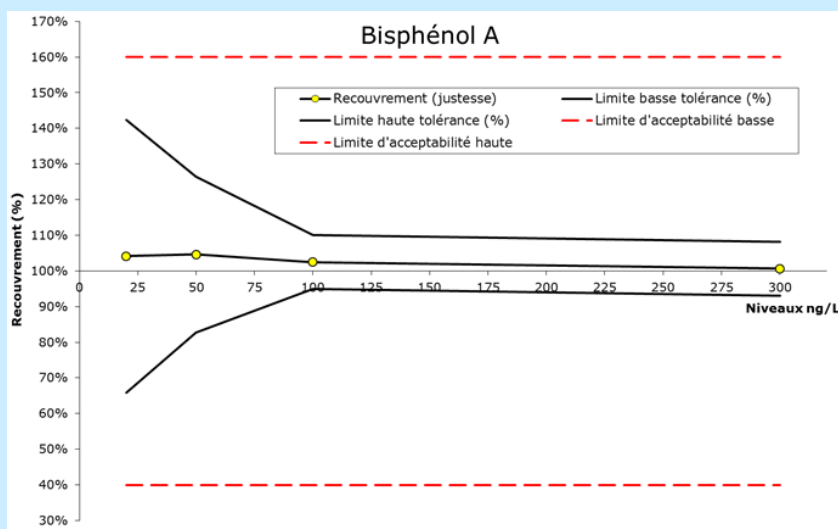
Etude dans une eau de source

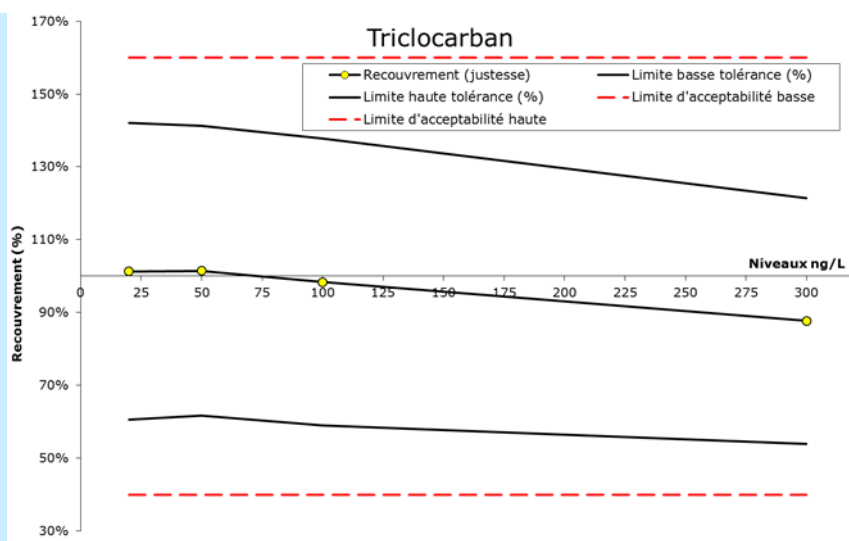
- par niveau de concentration

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%

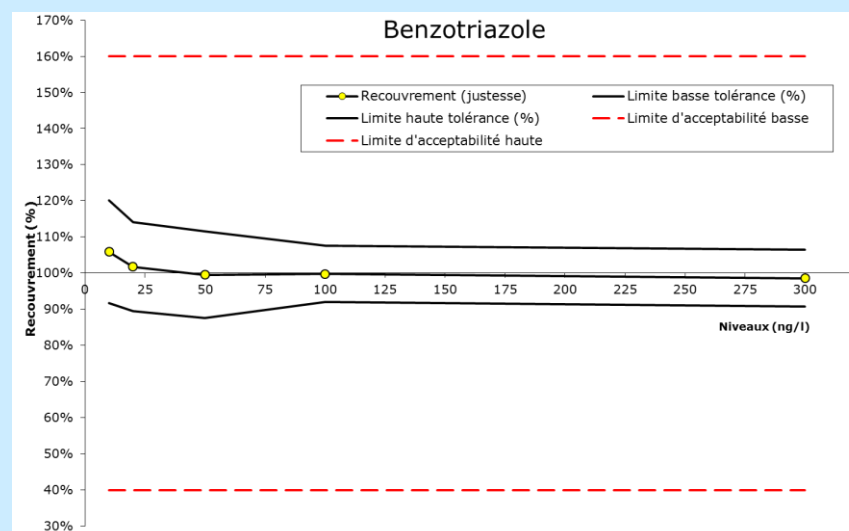
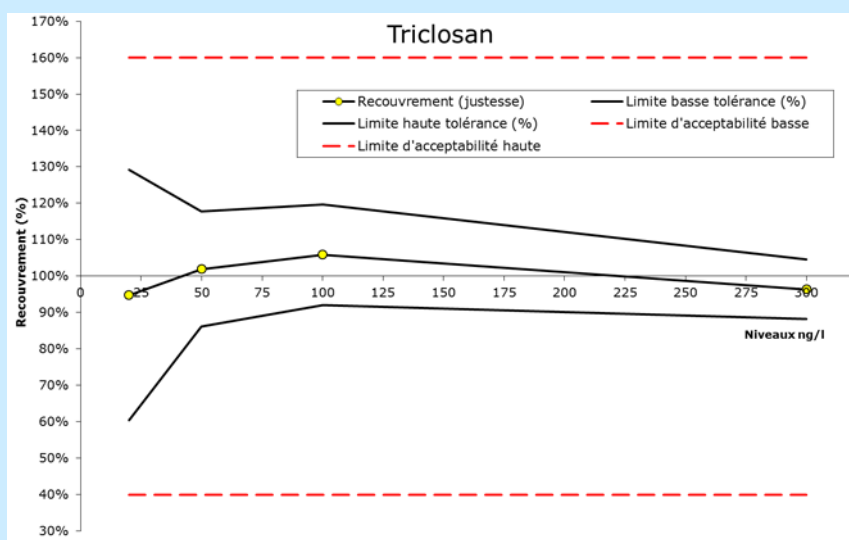
- par molécule
(reproductibilité avec méthode de détermination)

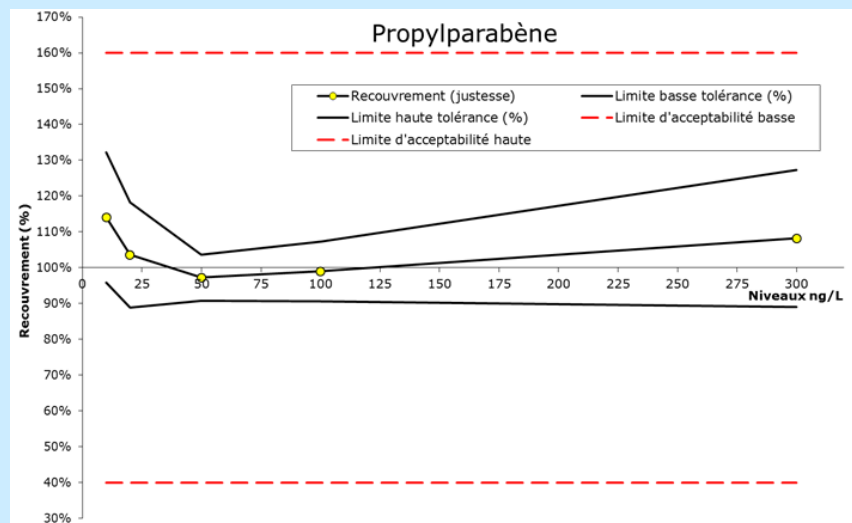
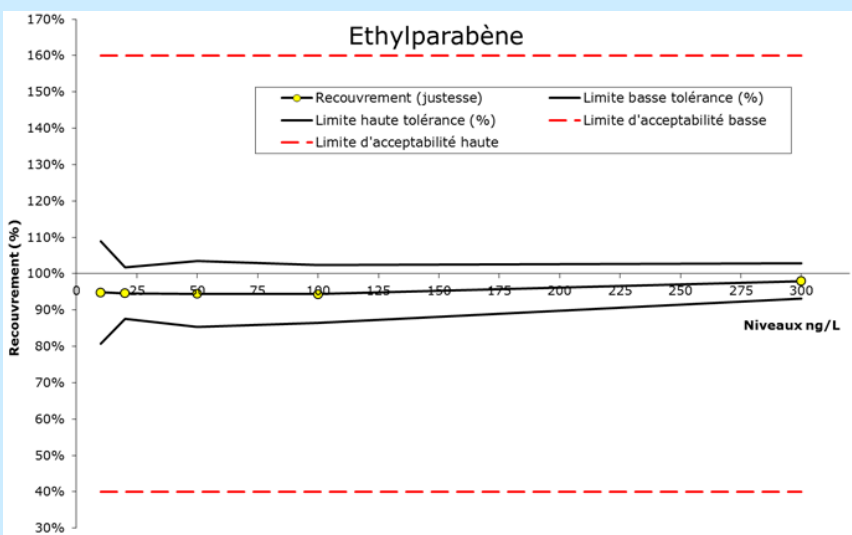
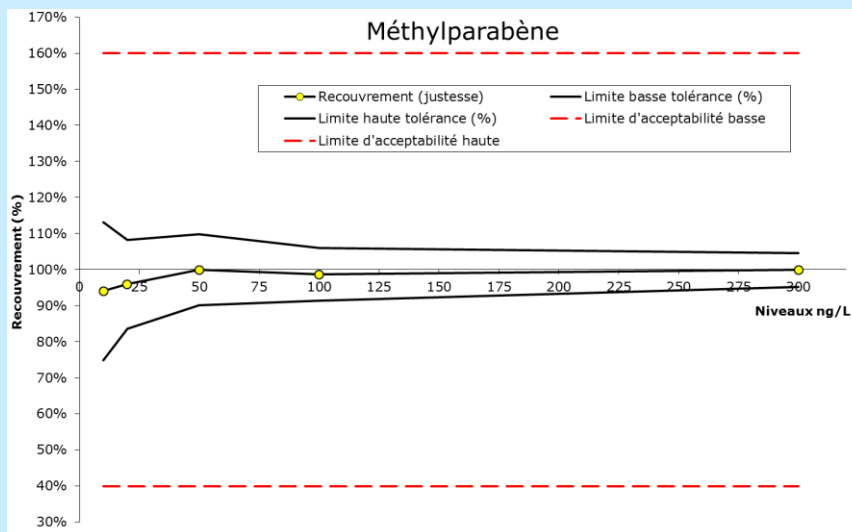
Profil d'exactitude :





Les performances analytiques pour le triclocarban peuvent être améliorées par l'utilisation de l'étalon interne marqué triclocarban-¹³C₆ (non utilisé pour cette fiche).





Contacts

Auteurs	Sébastien Bristeau
Institut	BRGM
Contact	s.bristeau@brgm.fr