

Méthode d'analyse de la benzisothiazolinone, de la méthylisothiazolinone, de la méthylchloroisothiazolinone et du (benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate utilisée dans le cadre de la campagne EMNAT en 2018

Méthode d'analyse dans l'eau – Phase dissoute

Généralités

Nom de la famille de substances	Biocides										
Nom des substances individuelles et Code SANDRE	<table border="1"><thead><tr><th>Nom</th><th>SANDRE</th></tr></thead><tbody><tr><td>Benzisothiazolinone</td><td>8306</td></tr><tr><td>Méthylisothiazolinone</td><td>8553</td></tr><tr><td>Méthylchloroisothiazolinone</td><td>8252</td></tr><tr><td>(benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate</td><td>5834</td></tr></tbody></table>	Nom	SANDRE	Benzisothiazolinone	8306	Méthylisothiazolinone	8553	Méthylchloroisothiazolinone	8252	(benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate	5834
Nom	SANDRE										
Benzisothiazolinone	8306										
Méthylisothiazolinone	8553										
Méthylchloroisothiazolinone	8252										
(benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate	5834										
Matrice analysée [code SANDRE du (des) support(s)]	Eau [3] : Eau douce de surface Eau marine Eau résiduaire										
Principe de la méthode	Injection directe échantillon avec couplage Chromatographie en phase Liquide et Spectrométrie de Masse en tandem										
Acronyme	InjDir-LC/MSMS										
Domaine d'application	Sans objet										
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	Sans objet										
Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode	Sans objet										
Interférents (préciser la matrice)	Interférents identifiés : Matrices testées : Pour les eaux résiduaires, nécessité éventuelle de diluer par 5 pour diminuer les effets matriciels										

Protocole analytique

Prétraitement

Fraction analysée :	Eau : Phase dissoute [3]
Conditionnement et conservation des échantillons	

- Protocole :	Echantillon conservé à -20 °C dans flacon verre 22 mL avec bouchon et septa PTFE.
- Nature du contenant de stockage :	Verre
- Lavage du contenant :	Flacon verre 22 mL lavé avec lave-vaisselle de laboratoire (cycle de lavage chimie avec détergent et rinçage avec neutralisant et eau osmosée) puis calciné 6 h à 450 °C.
- Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température...) :	<p>Test de stabilité à :</p> <ul style="list-style-type: none"> • 5 °C (T + 2 h, T + 1 j, T + 2 j, T + 3 j, T + 7 j) sur eau naturelle de surface enrichie avec les composés d'intérêt à 10 LQ : pas de dégradation / adsorption observée • 12 °C (T + 2 h, T + 1 j, T + 3 j, T + 7 j) sur eau naturelle de surface enrichie avec les composés d'intérêt à 10 LQ : pas de dégradation / adsorption observée • -20 °C (T0, T + 1 mois) sur eau minérale enrichie avec les composés d'intérêt à 1 LQ : pas de dégradation / adsorption observée

Filtration :	
- Type de filtre et méthode de nettoyage :	- Filtre de verre GFF (0,7 µm) calciné à 450 °C pendant 6 h.
- Type de support de filtration :	- Support de filtration en verre lavé avec lave-vaisselle de laboratoire (cycle de lavage chimie avec détergent et rinçage avec neutralisant et eau osmosée) puis calciné 6 h à 450 °C.

Pré-traitement des échantillons liquide ou solide	Aucun
--	-------

Analyse

Volume ou masse de la prise d'essai (mL or mg selon la phase analysée)	Eau : Eau douce de surface 1 mL Eau marine 1 mL Effluent de STEP 1 mL
---	---

Extraction	
- Micro-extraction (support, durée d'exposition, température, sel)	Sans objet

Conservation de l'extrait	Sans objet
----------------------------------	------------

Volume ou masse finale avant analyse :	1 mL, injection 100 µL
---	------------------------

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

Conditions chromatographiques :

Colonne : Luna Omega Polar C18 de longueur : 10 cm, de diamètre interne : 2,1 mm et de diamètre de particule 1,6 µm
Température colonne : 45 °C
Composition phase mobile :
Voie A : Eau MilliQ 0,1 % acide formique 5mM acétate d'ammonium
Voie B : Méthanol
Débit : 0,4 mL/min

Gradient chromatographique :

Temps (min)	% Voie A	% Voie B
0	95	5
8,5	15	85
9	0	100
9,5	0	100
10	95	5
13	95	5

Conditions spectrométrie de masse triple quadripôle :

Mode d'ionisation : ESI JetStream
Température désolvation : 120 °C
Débit désolvation : 14 L/min
Température gaz gainant : 200 °C
Débit gaz gainant : 11 L/min
Tension capillaire : 3000 V
Nozzle Voltage : 0 V
Ion Funnel : HP 200 LP100
Température des quadripôles : 100 °C
Delta EMV : 200 V
Acquisition en mode Dynamique MRM (Multi Reaction Monitoring)
Temps de cycle : 800 ms

Composés	MRM(s) quantifiant(s) (EC, eV)	MRM qualifiants (EC, eV)
Benzisothiazolinone	152,0>108,9 (24)	152,0>51 (60)
Méthylisothiazolinone	116,0>45,0 (32)	116,0>52,9 (44)
Méthylchloroisothiazolinone	150,0>86,9 (36)	150,0>86,9 (28)
(benzothiazol-2-ylthio)methyl thiocyanate	239,0>180,0 (8)	239,0>136 (28)

Equipements (modèles utilisés) :

Chromatographe en phase Liquide (pompe binaire, passeur multisampler, four colonne) : chaine 1290 Agilent Technologies
Spectromètre de masse : QQQ 6495 Agilent Technologies

Type d'étalonnage

Externe X

Modèle utilisé

Calcul des rendements de quantification : eau minérale enrichie à la LQ (eau minérale enrichie à la LQ Benzisothiazolinone 5000 ng/L ; Méthylisothiazolinone 50 ng/L ; Méthylchloroisothiazolinone 200 ng/L ; (benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate 2 ng/L)

Vérification du rendement de quantification et limite de quantification contractuelle en début, milieu et fin de chaque séquence analytique

Étalons / Traceurs utilisés

Quantification externe (ajout dosé en matrice à la LQ)
Analyse d'un échantillon suivi de l'analyse du même échantillon avec ajout dosé à la LQ (Benzisothiazolinone 5000 ng/L ; Méthylisothiazolinone 50 ng/L ; Méthylchloroisothiazolinone 200 ng/L ; (benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate 2 ng/L).

Domaine de concentration

Sans objet

Méthode de calcul des résultats

Rendement

Utilisation du rendement : NON
Vérification d'intervalle de conformité
Correction par le calcul : NON
Étalonnage en matrice : OUI

Matrice utilisée : eau minérale
Appareillage : identique analyses échantillons
Réactifs : identique analyses échantillons
Méthode : identique analyses échantillons

Blancs

Soustraction du blanc : OUI
La limite de quantification est conditionnée par la quantité de composé quantifiée dans le blanc protocole.

Références de la méthode

La méthode est dérivée de la publication suivante

Sans objet

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée

Sans objet

Domaine de validation

Sans objet

Matériaux de référence utilisés

Sans objet

Blancs analytiques
(concentration ou résultat maximum acceptable)

Blancs système analytique et méthode (LC/MSMS) réalisés avec matrice eau ultra pure, 2 blancs d'injection entre chaque échantillon.

Blancs méthode (filtration, LC/MSMS) réalisés avec matrice eau minérale à chaque campagne de prélèvement en triplicat.

Benzisothiazolinone; Méthylisothiazolinone; Méthylchloroisothiazolinone ; (benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate n'ont pas été détectés dans les blancs de contrôle.

Rendement

- **Par type de matrice**

Le rendement a été déterminé par analyse d'eau minérale enrichie à 10 LQ 1 fois par campagne soit 3 réplicats.

- Par niveau de concentration

Substances	matrice / [C](ng/L)	R %	matrice / [C](ng/L)	R %	matrice / [C](ng/L)	R %
Benzisothiazolinone	43636	86	46140	99	45844	100
Méthylisothiazolinone	708	96	500	99	409	99
Méthylchloroisothiazolinone	2074	99	1900	102	1907	100
(benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate	28	100	20	103	20	101

Limite de quantification(LQ)

(indiquez la méthode de détermination en précisant la matrice testée)

Les limites de quantification et de détection ont été déterminées par analyse d'une eau minérale enrichie à la LQ 2 fois par campagne, avant et après filtration, soit 6 réplicats par modalité. Pour la limite de quantification : vérification que le rapport signal/bruit observé est égal à 9 pour la transition de quantification et que le rapport TQ/TC soit conforme.

Les résultats sont la moyenne des 6 réplicats réalisés. .

Substances	LQ (ng/L) théorique	LQ (ng/L) quantifiée	LD (ng/L) théorique	LD (ng/L) quantifiée
Benzisothiazolinone eau non filtrée	4574 ± 447	4102 ± 652	1524 ± 149	1367 ± 12
Benzisothiazolinone eau filtrée	4580 ± 447	4022 ± 581	1526 ± 149	1340 ± 193
Méthylisothiazolinone eau non filtrée	42 ± 18	50 ± 16	14 ± 6	17 ± 5
Méthylisothiazolinone eau filtrée	46 ± 18	44 ± 6	15 ± 6	14 ± 2
Méthylchloroisothiazolinone eau non filtrée	238 ± 36	228 ± 74	79 ± 12	76 ± 25
Méthylchloroisothiazolinone eau filtrée	231 ± 36	209 ± 46	77 ± 12	70 ± 15
(benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate eau non filtrée	1,7 ± 0,3	1,4 ± 0,5	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1
(benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate eau filtrée	1,6 ± 0,3	1,4 ± 0,3	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1

Incertitudes (%) sur les résultats

Les incertitudes ont été déterminées selon le principe d'exactitude de la LQ présumée, comme défini par la NF T 90-210, sur eaux de référence (EVIAN® verre), par 12 essais en conditions de fidélité intermédiaire (avec facteur d'élargissement $k = 2$).

Composés	Incertitude /LQ en % ($k = 2$) $2 \times CV_{FI}$
Benzisothiazolinone	14
Méthylisothiazolinone	7
Méthylchloroisothiazolinone	6
(benzothiazol-2-ylthio)méthyl thiocyanate	15

Contacts

Auteurs Pardon Patrick, Dévier Marie-Hélène, Labadie Pierre, Budzinski Hélène

Institut EPOC UMR 5805 équipe LPTC

Contact AQUAREF : azziz.assoumani@ineris.fr, beatrice.lalere@lne.fr, jp.ghestem@brgm.fr

