

Méthode d'analyse de la 4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one, de l'octylisothiazolinone et de la 1-(4-(2-cloro-a,a,a-p-trifluorotolyloxy)-2-fluorophenyl)-3-(2,6-difluorobenzolyl) urea utilisée dans le cadre de la campagne EMNAT en 2018

Méthode d'analyse dans le sédiment

Généralités

Nom de la famille de substances	Biocides
Nom des substances individuelles	4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one (64359-81-5) Octylisothiazolinone (26530-20-1) 1-(4-(2-cloro-a,a,a-p-trifluorotolyloxy)-2-fluorophenyl)-3-(2,6-difluorobenzolyl) urea (101463-69-8)
Code SANDRE des substances individuelles	(4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one [8301] Octylisothiazolinone [8302] 1-(4-(2-cloro-a,a,a-p-trifluorotolyloxy)-2-fluorophenyl)-3-(2,6-difluorobenzolyl) urea [1676]
Matrice analysée [code SANDRE du (des) support(s)]	Sédiments [6] en eau de surface continentale X
Principe de la méthode	Extraction par micro-ondes et analyse par couplage Chromatographie en phase Liquide et Spectrométrie de Masse en tandem
Acronyme	Micro-onde-LC/MSMS
Domaine d'application	
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	
Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode	
Interférents (préciser la matrice)	/

Protocole analytique

Prétraitement

Fraction analysée :	Sédiments : fraction analysée inférieure à 2 mm
Conditionnement et conservation des échantillons	
- Protocole :	
- Nature du contenant de stockage :	Echantillon conservé à -20°C dans flacon verre 1 L ambré avec bouchon et septa PTFE. Après lyophilisation, échantillon conservé à température ambiante dans flacon verre 1 L ambré avec bouchon et septa PTFE. Flacon verre 1 L ambré 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.
Filtration :	/
Pré-traitement des échantillons liquide ou solide	Tamisage humide à 2 mm, lyophilisation, broyage < 250 µm et quartage.

Analyse

Volume ou masse de la prise d'essai (mL or mg selon la phase analysée)	Sédiments 2g sec
Dérivation	/
Extraction	Extraction assistée par micro-onde : appareil StartE Matra : 15 mL Chauffage : montée en 5 min à 70°C (450W) et 5 min à 70°C (400W) Nombre de cycle : 1 Solvant : Méthanol
- Autre (préciser)	Concentration par évaporateur vortex sous vide (RapidVap) : Température : 50°C Pression : 300mbar Vitesse d'agitation : 40%
Purification (type de purification, paramètres de purification, méthode de concentration)	/
Conservation de l'extrait	Congélation -20°C
Minéralisation	
- Type d'appareil utilisé :	Sans objet
- Durée et température de minéralisation :	
- Réactifs utilisés :	
Volume ou masse finale avant analyse :	3 mL

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 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
10	0	100
11	0	100
12	95	5
15	95	5

Volume d'injection : 10 µL

Conditions spectrométrie de masse triple quadrupôle :

Mode d'ionisation : ESI JetStream positif
Température dessolvation : 120°C
Débit dessolvation : 14 L/min
Température gaz gainant : 400°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)
4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one	282,0>169,8 (12)	282,0>57,1 (20)
Octylisothiazolinone	214,1>101,9(12)	214,1>84(42)
Octylisothiazolinone d17	231,2>103(116)	x
1-(4-(2-cloro-a,a,a-p-trifluorotolyoxy)-2-fluorophenyl)-3-(2,6-difluorobenzolyl) urea	489,1>157,8 (20)	489,1>140,8 (60)
Diflubenzuron d4	315,1>157,9 (12)	x

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	Interne X Externe X
--------------------------	------------------------

Modèle utilisé	<p><u>Quantification par étalonnage interne</u> (dilution isotopique) : Diflubenzuron d4 (0.1ng/g) pour 1-(4-(2-chloro-a,a,a-p-trifluorotolyloxy)-2-fluorophenyl)-3-(2,6-difluorobenzoyl) urea et Octylisothiazolinone d17 (0.05 ng/g) pour Octylisothiazolinone</p> <p>Calcul des coefficients de réponse : injection d'un mélange de solution standard à 1 LQ avec Diflubenzuron d4 (0,1 ng/g) Octylisothiazolinone d17 (0.05 ng/g)</p> <p>Calcul des rendements de quantification : injection d'un mélange de solution standard à 1 LQ avec Diflubenzuron d4 (0.1 ng/g) Octylisothiazolinone d17 (0.05 ng/g)</p> <p>Vérification des coefficients de réponse, rendement de quantification et limite de quantification contractuelle en début, milieu et fin de chaque séquence analytique.</p> <p><u>Quantification externe</u> (ajout dosé en matrice à la LQ) Analyse d'un échantillon suivi de l'analyse du même échantillon avec ajout dosé à la LQ</p>
Etalons / Traceurs utilisés	
Domaine de concentration	

Méthode de calcul des résultats	
Rendement	Utilisation du rendement : NON Vérification d'intervalle de conformité Correction par le calcul : NON Etalonnage en matrice : OUI
Blancs	Matrice utilisée : sable de Fontainebleau Appareillage : identique analyses échantillons Réactifs : identique analyses échantillons Méthode : identique analyses échantillons 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

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée

Domaine de validation

Matériaux de référence utilisés

Blancs analytiques

(concentration ou résultat maximum acceptable)

Blancs système analytique et méthode (LC/MSMS) réalisés par injection de blanc solvant (méthanol), 2 blancs d'injection entre chaque échantillon.

Blancs manipulation (Microonde-LC/MSMS) : réalisés sans matrice avec ajout de solution d'étalonnage interne à chaque série d'analyses (1 blanc manipulation pour 10 échantillons).

Blancs méthode (Microonde-LC /MSMS) : réalisés avec matrice sable de Fontainebleau avec ajout de solution d'étalonnage interne à chaque campagne de prélèvement en duplicat

Les composés n'ont pas été détectés dans les blancs de contrôle.

Rendement

- par type de matrice

Le rendement a été déterminé par analyse d'une matrice exempte des substances d'intérêt, sable de Fontainebleau, enrichie à 10 LQ 1 fois par campagne.

- par niveau de concentration

Substances	matrice [C](ng/g)	R %
4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one	68	49
Octylisothiazolinone	0.64	99
1-(4-(2-cloro-a,a,a-p-trifluorotolyloxy)-2-fluorophenyl)-3-(2,6-difluorobenzolyl) urea	1,4	98

- par molécule

Limite de quantification(LQ)

Limite de détection (LD)

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

Les limites de quantification et de détection ont été déterminées par analyse d'une matrice exempte des substances d'intérêt (sable de Fontainebleau). Pour la limite de quantification : comparaison de la limite de quantification théorique et de la limite de quantification quantifiée et vérification que le rapport signal/bruit observé est au moins égal à 9 pour la transition de quantification et que le rapport TQ/TC soit conforme

1 duplicat QC par campagne.

Substances	LQ 1 (ng/g) théorique	LQ 1 (ng/g) quantifiée	LD 1 (ng/g) théorique	LD 1 (ng/g) quantifiée
4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one	5,4	5,3	1,8	1,8
Octylisothiazolinone	0,053	0,056	0,018	0,019
1-(4-(2-cloro-a,a,a-p-trifluorotolyloxy)-2-fluorophenyl)-3-(2,6-difluorobenzolyl) urea	0,053	0,065	0,018	0,021

Substances	LQ 2 (ng/g) théorique	LQ 2 (ng/g) quantifiée	LD 2 (ng/g) théorique	LD 2 (ng/g) quantifiée
4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one	5,2	5,0	1,7	1,7
Octylisothiazolinone	0,051	0,056	0,017	0,019
1-(4-(2-cloro-a,a,a-p-trifluorotolyloxy)-2-fluorophenyl)-3-(2,6-difluorobenzolyl) urea	0,051	0,055	0,017	0,019

Des ajouts dosés en matrice ont également été réalisés à 1LQ afin de déterminer la limite de quantification extrapolée en matrice en vérifiant que le critère rapport signal/bruit observé soit au moins égal à 9 pour la transition de quantification et que le rapport TQ/TC soit conforme

Incertitudes (%) sur les résultats

- par type de matrice

Les incertitudes ont été évaluées comme étant la fidélité intermédiaire à la LQ présumée en mettant en œuvre le protocole de vérification défini dans la détermination selon le principe d'exactitude de la LQ présumée, comme défini par la NF T 90-210, sur sédiment de référence (sable de Fontainebleau), par 12 essais en conditions de fidélité intermédiaire (avec facteur d'élargissement $k=2$).

Données reprises des essais sur sédiment de référence, car non évaluées sur BOUE.

Composés	Incertitude /LQ en % ($k=2$) $2 \times CV_{FI}$
4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one	31
Octylisothiazolinone	32
1-(4-(2-cloro-a,a,a-p-trifluorotolyloxy)-2-fluorophenyl)-3-(2,6-difluorobenzolyl) urea	39

- par niveau de concentration

- par molécule

(reproductibilité avec méthode de détermination)

Contacts

Auteurs

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

Institut

EPOC UMR5805 équipe LPTC

Contact

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