

Triallate

4-méthyl-2,6-di-t-butyl-phénol (BHT) 2-éthylhexyl-4-méthoxycinnamate (EHMC)

Méthode d'analyse dans les eaux brutes

Généralités

Nom des substances individuelles	Triallate 4-méthyl-2,6-di-t-butyl-phénol (BHT, Butylated Hydroxytoluene) 2-éthylhexyl-4-méthoxycinnamate (EHMC)
Code SANDRE des substances individuelles	Triallate : [1281] 4-méthyl-2,6-di-t-butyl-phénol : [7815] 2-éthylhexyl-4-méthoxycinnamate : [7816]
Matrice analysée	Eau : [3]
Principe de la méthode	Extraction par extraction liquide-liquide (ELL) puis analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à un spectromètre de masse triple quadripôle (MS-MS).
Acronyme	ELL/GC/MS-MS
Domaine d'application	Triallate : de 200 à 8 000 ng/L (jusqu'à un taux de MES de 230 mg/L) 4-méthyl-2,6-di-t-butyl-phénol : de 210 à 8 500 ng/L (jusqu'à un taux de MES de 230 mg/L) 2-éthylhexyl-4-méthoxycinnamate : de 650 à 8 600 ng/L (jusqu'à un taux de MES de 40 mg/L, au-delà, séparation des phases avec extraction de la phase particulaire avec DCM)
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	MES (matières en suspension)
Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode	Le 2-éthylhexyl-4-méthoxycinnamate étant un filtre ultra-violet utilisé 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. Des contaminations analytiques ont été observées lors de l'étape d'ELL de par sa possible présence dans certains polymères se trouvant en contact avec le solvant 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 adéquate.

Protocole analytique

Prétraitement

Fraction analysée

Eau brute : [23]

Conditionnement et conservation des échantillons

- Nature du contenant de stockage :

Flacon de 125 ou 250 mL en verre ambré (ou protégé de la lumière par une feuille d'aluminium).

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

Flacons en verre ambré et opercules en aluminium sont calcinés 8 heures à 500° C.

- Conditions et durée de conservation :

4 ± 3 °C, à l'abri de la lumière, pendant 24H.

- Résultats de l'étude de stabilité :

Pour cette étude de stabilité, les échantillons ont été conservés à 4 ± 3°C dans des flacons en verre ambré, immédiatement après leur préparation, pendant un délai maximum de 5 jours. Des résultats de rendement d'extraction (à 4 000 ng/L) sur des eaux naturelles de différentes teneurs en MES (de 19 mg/L à 40 mg/L, 3 essais pour chaque niveau) montrent une perte des composés selon la nature de l'échantillon, en particulier le 2-éthylhexyl-4-méthoxycinnamate :

	Pourcentage de perte		
	24 heures	48 heures	5 jours
2-éthylhexyl-4-méthoxycinnamate (EHMC)	-11 à -45%	- 43 à -65%	-78 à -82%
4-méthyl-2,6-di-t-butyl-phénol (BHT)	0 à -15%	0 à -23%	0 à -47%
Triallate	0 à -6%	0 à -13%	0 à -28%

Analyse**Volume ou masse de la prise d'essai**

Eau : 100 mL

Extraction Liquide Liquide (ELL)

Procéder à l'ELL par agitation mécanique dans des ampoules de 250 mL en verre calcinés selon les paramètres suivants :
Avant l'ELL, ajouter 50 ng de chaque étalon interne marqué dans les 100 mL d'échantillon d'eau (par exemple 10 µL d'une solution à 5 ng/µL dans l'acétone).
Solvant : dichlorométhane
Nombre de cycles : 2
Volume par cycle : 5 mL
Durée du cycle : 10 min.
Récupérer et rassembler les extraits (pas d'étape de concentration des extraits).

Conservation de l'extrait

Extrait conservé à l'abri de la lumière à $4 \pm 3^{\circ}\text{C}$. Temps de conservation : 2 mois minimum.

Volume final avant analyse

10 mL

Méthode analytique utilisée**Conditions chromatographiques****Analyse GC/MS/MS**

Un traceur d'injection peut être ajouté avant analyse, par exemple l'atrazine-¹³C₃ à 50 ng/mL.

-Colonne : RXi - 5MS (Crossbond® 5% diphenyle / 95% diméthyle polysiloxane) de longueur : 30 m, de diamètre interne : 0,25 mm et d'épaisseur de film de phase stationnaire : 0,25 µm.

-Gaz vecteur : Hélium.

-Débit du gaz vecteur de la colonne : 1,0 mL/min.

-Injection en mode splitless, insert à simple restriction, avec fritté, désactivé. Programmation de la vanne de fuite (split) :

Temps (minute)	Etat d'ouverture de vanne de fuite	Rapport de débit de fuite / débit colonne
Initial (avant injection)	ON	20
0,00	OFF	/
5,00	ON	20

- Température de l'injecteur : 280 °C

- Programmation en température du four :

Température (°C)	Rampe (°C/min.)	Durée (min.)
80	-	1,00
300	6	10,00

Durée d'analyse : 46,67 min

- Volume injecté : 1 µL

- Rinçage de la seringue d'injection (seringue de 10 µL) :

Pré-injection : 3 fois 5 µL d'acétone et 2 fois 5 µL d'échantillon.

Post-injection : 4 fois 5 µL d'acétone puis 4 fois 5 µL d'iso-octane.

Conditions du spectromètre de masse

Type : spectromètre de masse avec analyseur TripleQuad

Mode d'ionisation : Impact Electronique (EI)

Délai du solvant : 10 min

Température de la ligne de transfert : 280 °C

Température de la source : 250 °C

Température du manifold : 40 °C

Courant d'émission du filament : 50 µA

CID gaz réglé à 2,0 mTorr – Le gaz de collision est de l'argon.

Tension du multiplicateur d'électrons : réglée automatiquement.

Tableau des transitions et des énergies de collision appliquées. Les ions d'identification (q) et de quantification (Q) sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Composés	Temps de rétention (min)	Transition (u.m.a.)	Energie de collision (V)
BHT-D ₂₁	14,57	240,3 > 222,2 (Q)	14
		222,2 > 190,0 (q)	10
BHT	14,84	205,1 > 177,0 (Q)	10
		220,2 > 205,1 (q)	13
Simazine-D ₁₀	18,98	211,10 > 179,10 (Q)	9
		211,10 > 193,20 (q)	9
Atrazine- ¹³ C ₃ (Traceur d'injection)	19,30	203,1 > 106,0 (Q)	17
		218,0 > 176,0 (q)	9
Triallate	20,70	268,0 > 184 (Q)	22
		128,0 > 86,0 (q)	8
		268,0 > 226,0 (q)	24
EHMC-D ₁₅	28,07	179 ,0 > 161,0 (Q)	16
EHMC	28,25	161,0 > 133,0 (Q)	11
		178,0 > 161,0 (q)	16

Equipements ¹

Appareil de chromatographie : VARIAN 450
 Détecteur de masse : VARIAN TQ320 (triple quadripôle).
 Passeur d'échantillon : MPS2 Gerstel®.
 Injecteur split/splitless : Injecteur VARIAN 1177

Type d'étalonnage

Etalonnage interne

Modèle utilisé

Modèle linéaire.

Étalons internes

Etalonnage interne
 Les étalons internes sont préparés dans l'acétone à 10 ng/μL.

Composé	Étalon interne
BHT	BHT-D ₂₁
Triallate	Simazine-D ₁₀
EHMC	EHMC-D ₁₅

Traceurs d'injection

Atrazine-¹³C₃ mis en solution dans l'acétone à 10 ng/μL.

Le taux de recouvrement des étalons internes est calculé par rapport au traceur d'injection, par ratio des surfaces étalon interne / traceur d'injection, à concentration égale dans l'échantillon et dans les solutions étalons. Le taux de recouvrement doit être compris entre 50 et 150 %.

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

Domaine de concentration	En gamme de solutions étalon préparées dans le dichlorométhane : de 2 ng/mL à 100 ng/mL, avec les étalons internes et le traceur d'injection à 50 ng/mL (6 points de concentration préparés : 2, 5, 10, 50, 80 et 100 ng/mL).
Méthode de calcul des résultats	Calcul des rendements par étalonnage interne.
Rendements	
Blancs	Matrice utilisée : Eau d'Evian et eau de l'Oise non filtrée, avec une teneur en MES mesurée de 19 mg/L, ayant subi tout le protocole d'analyse. Blancs analytiques : réactifs seuls, inférieurs à la limite de détection. Soustraction du blanc : Non, la mesure est inférieure à la limite de détection.

Références de la méthode

La méthode est dérivée des publications suivantes	<ul style="list-style-type: none"> - Détermination of UV filters and antimicrobial agents in environmental water samples. P. Cuderman, E. Heath. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, Volume 387, Issue 4, p 1343-1350. - Détermination of triallate and its metabolite 2,3,3-trichloroprop-2-en-sulfonic acid in soil and water samples. W. Wang, R. Kreuzig, M. Bahadir. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1998, Volume 360, Issue 5, p 564-567. - Analysis of the antioxidant butylated hydroxytoluene (BHT) in water by means of solid phase extraction combined with GC/MS. E. Fries, W. Püttmann. Water Research, 2002, Volume 36, Issue 9, p 2319-2327.
Niveau de validation selon Norman	Niveau 1

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée	NF T90-210 (2009) NF ISO 11352 (2012) pour la détermination de l'incertitude de mesure. Les valeurs d'incertitudes ont été estimées à l'aide du logiciel MUKit, il s'agit d'incertitudes relatives élargies pour un niveau de confiance de 95% (k=2).
Domaine de validation	Triallate : de 200 à 8 000 ng/L 4-méthyl-2,6-di-t-butyl-phénol : de 210 à 8 500 ng/L 2-éthylhexyl-4-méthoxycinnamate : de 650 à 8 600 ng/L
Matériaux de référence utilisés	Pas de matériau de référence disponible.
Blancs analytiques (concentration ou résultat maximum acceptable)	Blanc analytique (eau d'Evian et eau de l'Oise avec une teneur en MES mesurée de 19 mg/L) inférieur à la limite de quantification. Pas de soustraction de blanc.
Rendement	Détermination suivant NF T90-210 : 2009 réalisée par ajout d'une quantité connue de chacun des 3 composés dans de l'eau naturelle (eau de l'Oise).

- par molécule

Valeur des niveaux (ng/L)	BHT	
	Rendement	Ecart type
	(n=10) %	(n=10) %
212 (LQ)	95	9
424	90	5
2120	90	9
8480	100	5

Valeur des niveaux (ng/L)	Triallate	
	Rendement	Ecart type
	(n=10) %	(n=10) %
202 (LQ)	99	12
404	96	9
2020	101	9
8080	98	5

Valeur des niveaux (ng/L)	EHMC	
	Rendement	Ecart type
	(n=10) %	(n=10) %
648 (LQ)	92	13
1296	89	8
2160	96	11
8640	93	4

-par type de matrice

Test sur d'autres matrices d'eau brute par ajout d'une quantité connue de chacun des 3 composés (concentration dans l'échantillon à 4 000 ng/L)

Eau d'étang (de la Neuville en Hez) (MES = 6 mg/L)

Composés	Rendement (%) (n=3)	Ecart type (%) (n=3)
BHT	86	1
Triallate	101	5
EHMC	91	3

Eau de source (de la Neuville en Hez) (MES < 2 mg/L)

Composés	Rendement (%) (n=3)	Ecart type (%) (n=3)
BHT	91	2
Triallate	105	1
EHMC	92	2

Eau de rivière (de l'Oise) (MES= 40 mg/L) (échantillon naturel prélevé à un jour différent de celui utilisé à 19 mg/L)

Composés	Rendement (%) (n=2)	Ecart type (%) (n=2)
BHT	84	4
Triallate	101	4
EHMC	77	2

Eau de rivière (de l'Oise) (MES= 234 mg/L) (échantillon naturel prélevé à un jour différent de celui utilisé à 19 mg/L)

Composés	Rendement (%) (n=2)	Ecart type (%) (n=2)
BHT	79	4
Triallate	88	1
EHMC	43	5

**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 3 composés dans de l'eau naturelle brute (eau de l'Oise avec MES= 19 mg/L).

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

Composés	LQ (ng/L)	LD (ng/L)
BHT	212	71
Triallate	202	67
EHMC	648	216

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

Incertitudes (%) sur les résultats

Méthode d'évaluation : NF ISO 11352 : 2012

Facteur d'élargissement : k = 2

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

- par molécule

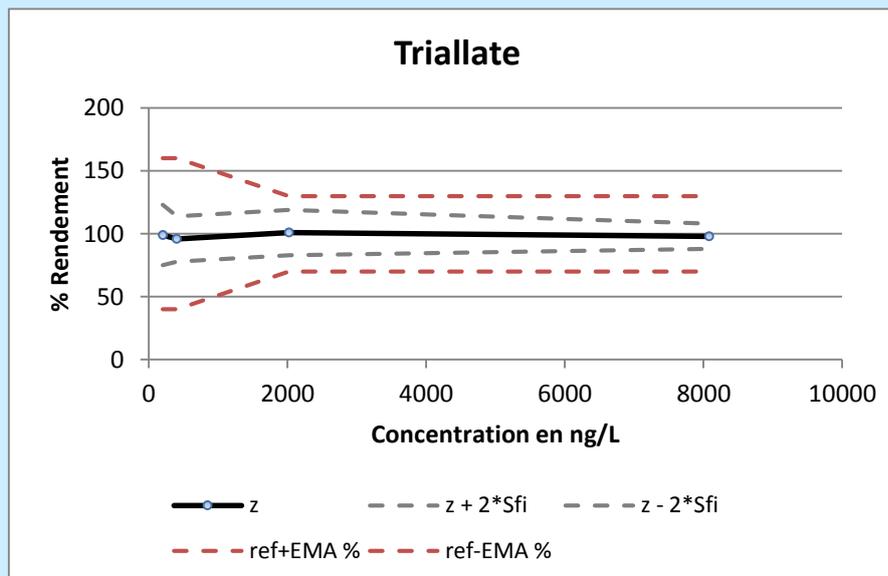
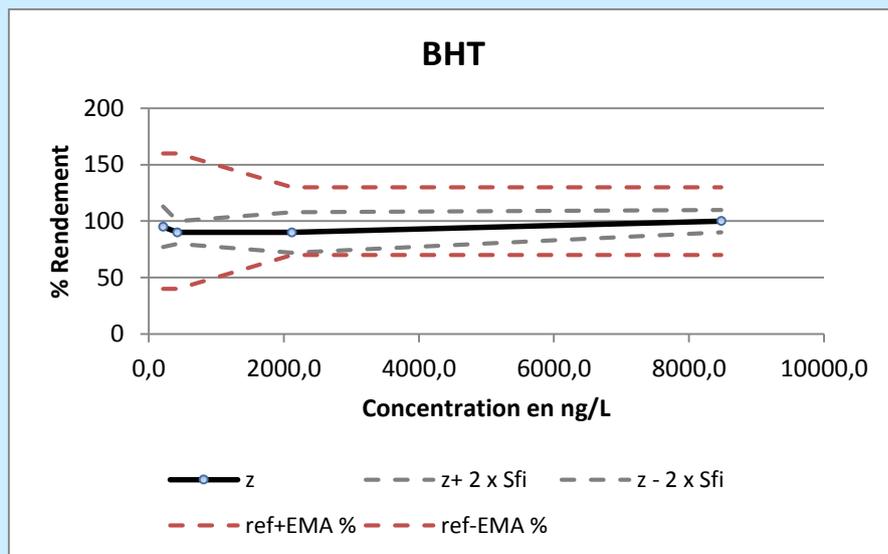
Matrice : eau naturelle (eau de l'Oise), eau brute (MES = 19 mg/L).

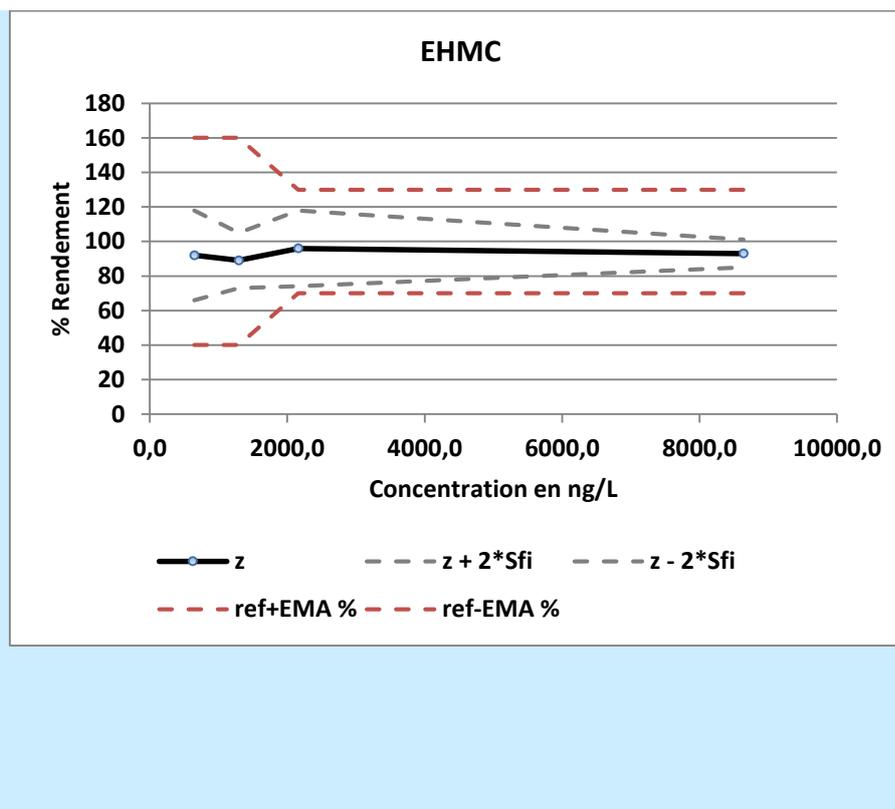
Valeur des niveaux : (ng/L)

En noir trait plein : justesse

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

En rouge trait pointillé : limite haute et basse d'écart maximal acceptable (EMA)





Contacts

Auteurs	Claudine CHATELLIER, François LESTREMAU
Institut	INERIS
Contact	Claudine CHATELLIER ; claudine.chatellier@ineris.fr François LESTREMAU ; francois.lestremau@ineris.fr