

## Produits phytosanitaires

### Méthode d'analyse dans les eaux - Phase dissoute

#### Généralités

<b>Nom de la famille de substances</b>	Produits phytosanitaires (herbicides, fongicides et insecticides)																				
<b>Nom des substances individuelles</b>	Acétochlore (ATC), Chlorfenvinphos (CFV), Chlorpyrifos-éthyl (CPE), Chlorpyrifos-méthyl (CPM), 3,4 Dichloroaniline (DCA), Diflufénicanil (DFF), Féntrothion (FNT), Métolachlore (MTC) et Procymidone (PCM) La méthode a aussi été testée sur Atrazine (ATZ), mais méthode non sensible.																				
<b>Code SANDRE des substances individuelles</b>	<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%;">Acétochlore :</td> <td style="width: 25%;">1903</td> <td style="width: 25%;">3,4 Dichloroaniline :</td> <td style="width: 25%;">1586</td> </tr> <tr> <td>Chlorfenvinphos :</td> <td>1464</td> <td>Diflufénicanil :</td> <td>1814</td> </tr> <tr> <td>Chlorpyrifos-éthyl :</td> <td>1083</td> <td>Féntrothion :</td> <td>1187</td> </tr> <tr> <td>Chlorpyrifos-méthyl :</td> <td>1540</td> <td>Métolachlore :</td> <td>2974</td> </tr> <tr> <td>Procymidone :</td> <td>1664</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	Acétochlore :	1903	3,4 Dichloroaniline :	1586	Chlorfenvinphos :	1464	Diflufénicanil :	1814	Chlorpyrifos-éthyl :	1083	Féntrothion :	1187	Chlorpyrifos-méthyl :	1540	Métolachlore :	2974	Procymidone :	1664		
Acétochlore :	1903	3,4 Dichloroaniline :	1586																		
Chlorfenvinphos :	1464	Diflufénicanil :	1814																		
Chlorpyrifos-éthyl :	1083	Féntrothion :	1187																		
Chlorpyrifos-méthyl :	1540	Métolachlore :	2974																		
Procymidone :	1664																				
<b>Matrice analysée [code SANDRE du (des) support(s)]</b>	Eau [3] : eau douce de surface																				
<b>Principe de la méthode</b>	<p>Principales étapes :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Filtration des échantillons d'eau</li> <li>- Extraction sur barreau aimanté SBSE, après ajout d'un traceur analytique</li> <li>- Ajout d'un étalon interne d'injection dans le tube TDAS d'analyse</li> <li>- Mise en tube du barreau aimanté SBSE</li> <li>- Désorption thermique</li> <li>- Dosage par GC-MS-MS.</li> </ul>																				
<b>Acronyme</b>	SBSE / TD / GC-MS-MS																				
<b>Domaine d'application</b>	<p>Limite inférieure : LQ (2,5 ng/L – 100 ng/L)</p> <p>Limite supérieure : 5 µg/L – 200 µg/L</p>																				
<b>Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Utilisation de solvants commerciaux de qualité « HPLC » ou « pesticides »</li> <li>- Rinçage de la verrerie lavée à l'acétone de qualité « pestipur »</li> </ul>																				
<b>Interférents (préciser la matrice)</b>	<p>Interférents identifiés : Aucun</p> <p>Matrices testées : Eau Evian® et eaux de surface</p>																				

**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 : phase dissoute [3]

### Conditionnement et conservation des échantillons

- Protocole :
- Nature du contenant de stockage :
- Lavage du contenant :
- Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température,...) :

S/O

Flacons en verre ou en PET bruns

Lavage à la machine, rinçage à l'acétone

24 heures à 4 °C

Les tests pour la conservation des barreaux ont été réalisés :

- les échantillons d'eau doivent être traités dès que possible et au plus tard 24 h après le prélèvement
- Une étude de conservation des barreaux après extraction a été réalisée pour un stockage au réfrigérateur jusqu'à une semaine et au congélateur. Les meilleurs résultats en matière de rendements et de répétabilité ont été obtenus après congélation des barreaux au moins 24 h. Le protocole d'extraction est donc modifié en ajoutant une étape de congélation des barreaux après extraction des échantillons et de la gamme d'étalonnage.

### Filtration :

- Type de filtre et méthode de nettoyage :
- Type de support de filtration :

- Filtres Whatman en microfibre de verre GF/F®, porosité de 0,7 µm, diamètre de 47 mm (préalablement rincés avec 200 mL d'eau ultrapure et séchés au moins 2 h à l'étuve à 105 °C)

- Système de filtration en verre (1 litre) Sartorius®

## Analyse

### Volume ou masse de la prise d'essai (mL or mg selon la phase analysée)

Eau : eau douce de surface **20 mL**

### Extraction

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

#### **SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) / TD (Thermo Desorption)**

Ajout de 2,00 g de chlorure de sodium. 3 h sous agitation à 800 rpm et à température ambiante. Les barreaux SBSE sont ensuite rincés à l'eau MilliQ® et séchés sur Kimwipes® avant stockage au congélateur.

### Méthode analytique utilisée :

Thermodésorption :

Le barreau SBSE est désorbé 10 minutes à 300 °C avec un débit d'hélium de 75 mL/min (split 1/75).

Séparation GC-MS-MS :

Colonne 5-MS (Zebron®) 30m x 0,25mm x 0,25µm

He débit constant : 1 mL/min.

- injecteur 1079 en mode split :

Température (°C)	Rate (°C/min)	Hold (min)	Total (min)
60	0	10	10
280	200	10	21,1

- four colonne :

Température (°C)	Rate (°C/min)	Hold (min)	Total (min)
50	0	10	10,00
180	30	0	14,33
240	5	0	26,33
280	10	0	30,33
300	30	5	36,00

- détection MS-MS :

Voir les paramètres dans le tableau 1 en fin de document

Reconditionnement du barreau SBSE : 50 minutes à 300 °C.

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

GC-MS-MS 4000®, Varian

**Type d'étalonnage**

Interne

**Modèle utilisé**

Linéaire

**Etalons / Traceurs utilisés**

Traceur de méthode globale : chlorpyrifos-éthyl d10 + traceur d'injection : hexabromobenzène à 100 ng par tube

**Domaine de concentration**

**Méthode de calcul des résultats**

Rendement

Utilisation du rendement : Non puisque quantification systématique avec une gamme extraite.

Blancs

## Références de la méthode

**La méthode est dérivée de la publication suivante**

A. Assoumani, C. Margoum, C. Guillemain, M., Coquery, Use of experimental designs for the optimization of stir bar sorptive extraction coupled to GC-MS/MS and comprehensive validation for the quantification of pesticides in freshwaters, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2014), DOI 10.1007/s00216-014-7638-6

**Norme dont est tirée la méthode**

S/O

**Niveau de validation selon Norman**

Niveau 1

## Paramètres de validation de la méthode

**Norme utilisée**

NF T90-210 (2009)

**Domaine de validation**

De LQ à 200 µg/L au maximum

<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

<b>Matériaux de référence utilisés</b>	S/O																																								
<b>Rendement</b>	La détermination des rendements n'est pas indispensable avec le protocole défini ici, puisque la quantification est systématiquement réalisée à partir d'une gamme extraite, prenant donc en compte les rendements d'extraction du jour.																																								
<b>Limite de quantification(LQ) Limite de détection (LD)</b>	<p>Les limites de quantification sont déterminées par application de la norme NF T90-210 (2009) avec n = 5 duplicats de dopage dans l'eau</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Composé</th> <th>LQ (ng/L)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>ACT</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>CFV</td> <td>25</td> </tr> <tr> <td>CPE</td> <td>25</td> </tr> <tr> <td>CPM</td> <td>2,5</td> </tr> <tr> <td>DCA</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>DFF</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>FNT</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>MTC</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>PCM</td> <td>5</td> </tr> </tbody> </table>	Composé	LQ (ng/L)	ACT	5	CFV	25	CPE	25	CPM	2,5	DCA	100	DFF	50	FNT	5	MTC	5	PCM	5																				
Composé	LQ (ng/L)																																								
ACT	5																																								
CFV	25																																								
CPE	25																																								
CPM	2,5																																								
DCA	100																																								
DFF	50																																								
FNT	5																																								
MTC	5																																								
PCM	5																																								
<b>Incertitudes (%) sur les résultats</b>	<p>Incertitudes élargies (k = 2) déterminées expérimentalement dans des eaux de natures différentes à 3 niveaux de concentrations (LQ, 20% et 80% du domaine), selon la norme XP T90-220 (2003), approche 3 (par plans d'expériences spécifiques)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Composé</th> <th>LQ (%)</th> <th>20% (%)</th> <th>80% (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>ATC</td> <td>16,9</td> <td>16,7</td> <td>20,4</td> </tr> <tr> <td>CFV</td> <td>20,3</td> <td>12,8</td> <td>14,4</td> </tr> <tr> <td>CPE</td> <td>18,7</td> <td>15,5</td> <td>9,5</td> </tr> <tr> <td>CPM</td> <td>20,8</td> <td>14,5</td> <td>11,5</td> </tr> <tr> <td>DCA</td> <td>18,8</td> <td>20,2</td> <td>12,2</td> </tr> <tr> <td>DFF</td> <td>25,0</td> <td>14,3</td> <td>16,6</td> </tr> <tr> <td>FNT</td> <td>23,0</td> <td>14,4</td> <td>16,1</td> </tr> <tr> <td>MTC</td> <td>14,7</td> <td>14,0</td> <td>12,6</td> </tr> <tr> <td>PCM</td> <td>18,6</td> <td>12,9</td> <td>15,3</td> </tr> </tbody> </table>	Composé	LQ (%)	20% (%)	80% (%)	ATC	16,9	16,7	20,4	CFV	20,3	12,8	14,4	CPE	18,7	15,5	9,5	CPM	20,8	14,5	11,5	DCA	18,8	20,2	12,2	DFF	25,0	14,3	16,6	FNT	23,0	14,4	16,1	MTC	14,7	14,0	12,6	PCM	18,6	12,9	15,3
Composé	LQ (%)	20% (%)	80% (%)																																						
ATC	16,9	16,7	20,4																																						
CFV	20,3	12,8	14,4																																						
CPE	18,7	15,5	9,5																																						
CPM	20,8	14,5	11,5																																						
DCA	18,8	20,2	12,2																																						
DFF	25,0	14,3	16,6																																						
FNT	23,0	14,4	16,1																																						
MTC	14,7	14,0	12,6																																						
PCM	18,6	12,9	15,3																																						

## Contacts

<b>Auteurs</b>	Christelle Margoum
<b>Institut</b>	Irstea (Cemagref) Lyon
<b>Contact</b>	christelle.margoum@irstea.fr