

## Ométhoate

### Méthode d'analyse dans les eaux

#### Généralités

<b>Nom de la famille des substances</b>	<p>Organophosphoré</p> <p>L'ométhoate est un insecticide et un acaricide de la famille des organophosphorés. C'est également un des produits de dégradation du diméthoate (<i>EFSA, Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance, 2018</i>). Le diméthoate est un insecticide et acaricide et également un produit de dégradation du formothion.</p> <p>L'ométhoate est un composé très polaire avec un log Kow = -0,74 (source Chemspider/EPI/exp), un log D = -0,55 (pH 1,7 à 8) et un pKa = 15,46 ; son affinité pour les MES est considéré comme faible.</p>
<b>Nom des substances individuelles</b>	Ométhoate
<b>Code SANDRE des substances individuelles</b>	1230
<b>Matrice analysée</b>	<p>Eau : [23]</p> <p>Eau : eau douce de surface</p>
<b>Principe de la méthode</b>	<p>L'échantillon est extrait par extraction en phase solide (SPE) et analysé par chromatographie en gazeuse couplée avec un spectromètre de masse triple quadripôle avec une ionisation spécifique APGC en mode positif par voie humide (GC/APGC/MSMS). La quantification se fait par étalonnage interne en mode dilution isotopique. Le solvant d'analyse est enrichi avec 0,2% d'huile d'olive pour passiver le système chromatographique et limiter les sites actifs et ainsi garantir une meilleure inertie de l'ométhoate (trainée du pic chromatographique moins importante).</p> <p>Cette fiche a pour objet d'utiliser la source d'ionisation APGC (Waters). La technique APGC/MS peut permettre d'atteindre un niveau de sensibilité bas car elle permet des conditions d'ionisation très douce grâce à une ionisation à pression atmosphérique. Par opposition à l'impact électronique classiquement utilisé en GC/MS, l'ionisation APGC est moins énergétique, et permet de conserver les ions précurseurs à l'ionisation, et ainsi gagner en sensibilité sur des acquisitions en mode MRM.</p> <p>Une concentration par SPE a tout de même due être réalisée pour gagner en sensibilité et atteindre le seuil de 0,5 ng/L.</p>
<b>Acronyme</b>	SPE/GC/APGC/MSMS
<b>Domaine d'application</b>	0,5 à 100 ng/L d'eau

**Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse**

/

**Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode**

Pour limiter les risques de colmatage de la cartouche SPE, un volume de 100 mL peut être utilisé ; le volume final doit être de 0,2 mL pour respecter le facteur de concentration.

*NB : pour l'échantillon le plus chargé en MES (63 mg/l), 2 cartouches ont été utilisées, la première ayant colmaté ; les 2 extraits ont été réunis.*

L'huile d'olive doit être d'origine bio pour limiter la présence des composés phytosanitaires et en flacon verre.

**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

<b>Fraction analysée:</b>	Eau brute [23]
<b>Conditionnement et conservation des échantillons</b>	
- Protocole :	Les échantillons sont conservés à l'obscurité à $4 \pm 2^\circ\text{C}$ . L'extraction doit être réalisée dans les 7 jours après le prélèvement.
- Nature du contenant de stockage :	Flacon verre Contenant neuf
- Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température,...) :	Les tests de stabilité sont réalisés à $4^\circ\text{C}$ pendant 7 jours dans des flacons en verre avec 5 eaux de surface (MES $<2$ à $63$ mg/L ; conductivité $270$ à $670$ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; COT $4$ à $17$ mg/L) dopée à $5$ ng/L. La stabilité est vérifiée en comparant les concentrations mesurées à $J_{+7}$ par rapport à $J_0$ avec un critère d'instabilité maximale acceptable (IMA) fixé à $15\%$ (soit l'incertitude de mesure divisée par $2$ ). Dans ces conditions, aucune dégradation significative n'est observée après 7 jours de conservation à $4^\circ\text{C}$ .
<b>Filtration :</b>	Pas de filtration
<b>Pré-traitement des échantillons liquides</b>	Ajout de $0,1$ mL d'une solution de l'étalon interne ométhoate-d6 à $50$ $\mu\text{g}/\text{L}$ dans l'acétone.

### Analyse

<b>Volume de la prise d'essai (mL)</b>	500 mL												
<b>Extraction</b>	<p>Prélever 500 mL de l'échantillon (veiller à bien agiter le flacon). Ajuster l'échantillon à <math>\text{pH } 7 \pm 1</math> si besoin, en ajoutant de l'acide chlorhydrique 37% dilué au <math>\frac{1}{2}</math>. Ajouter <math>0,1</math> mL de la solution d'ométhoate-d6 à <math>50</math> <math>\mu\text{g}/\text{L}</math> dans l'acétone. Procéder à l'extraction sur phase solide Oasis® HLB 500mg :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Conditionnement : 5mL d'acétate d'éthyle, 10mL de méthanol et 10mL d'eau pH7</li> <li>- Chargement : 500mL de l'échantillon (agiter avant chargement)</li> <li>- Séchage : 1h</li> <li>- Elution : 10 mL d'acétate d'éthyle</li> </ul> <p>Dans l'extrait ajouter 1mL d'acétate d'éthyle contenant 0,2% (v/v) d'huile d'olive. Evaporer l'extrait jusqu'à 1 mL sous flux d'azote (4 psi) dans un bain marie à <math>40^\circ\text{C}</math>.</p> <p>NB : Utilisation d'un automate d'extraction et d'un système manuel avec les débits suivants :</p> <table border="1" data-bbox="386 1850 1238 2027"> <thead> <tr> <th></th> <th>Automate (mL/min)</th> <th>Manuel (mL/min)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>conditionnement</td> <td>5</td> <td>1 à 3</td> </tr> <tr> <td>chargement</td> <td>10</td> <td>13 à 20</td> </tr> <tr> <td>élution</td> <td>5</td> <td>1 à 2,5</td> </tr> </tbody> </table>		Automate (mL/min)	Manuel (mL/min)	conditionnement	5	1 à 3	chargement	10	13 à 20	élution	5	1 à 2,5
	Automate (mL/min)	Manuel (mL/min)											
conditionnement	5	1 à 3											
chargement	10	13 à 20											
élution	5	1 à 2,5											

<b>Conservation de l'extrait</b>	Au congélateur (-18 ± 5°C).																		
<b>Volume final avant analyse :</b>	1 mL (contenant 0,2% d'huile d'olive)																		
<b>Méthode analytique utilisée :</b>	<p><u>Chromatographie :</u>            Colonne : DB-5MS (30 m, 0,25 mm ID, 0,25 µm Df)            Insert : Uniliner Topaze            Injection : 2 µL            Injection en mode splitless : 280°C            Débit : 1,2 mL/min en hélium            Pulse à l'injection : 30 Psi pendant 1,2 min</p> <p>Température de programmation du four :</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Température (°C)</th> <th>Rampe (°C/min)</th> <th>Durée (min)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>50</td> <td>-</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>50 à 280</td> <td>20</td> <td>1,8</td> </tr> </tbody> </table> <p>Ligne de transfert : 300°C            Débit du gaz make-up : 310 ml/min en azote            Temps de rétention de l'ométhoate : 8,1 min</p> <p>Spectromètre de masse :            Mode d'ionisation : APGC en mode positif par voie humide (vial d'eau positionné dans la source sans bouchon pour obtenir une ionisation avec transfert de proton)            Température de la source : 150 °C            De 0 à 4 min (pour limiter l'entrée du front de solvant dans l'analyseur et l'encrassement de l'aiguille) : corona à 20 µA et débit gaz cône à 0 L/Hr            Corona : 1 µA (à partir de 4min)            Débit gaz cône : 220 L/h (à partir de 4 min)            Débit gaz auxiliaire : 250 L/h            Cône : 30V</p> <p>Conditions d'ionisation et de fragmentation :</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Composés</th> <th>Transition de quantification en uma (énergie de collision en eV)</th> <th>Transition de qualification en uma (énergie de collision en eV)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Ométhoate</td> <td>214&gt;125 (20)</td> <td>214&gt;155 (16)</td> </tr> <tr> <td>Ométhoate-d6</td> <td>220&gt;189 (12)</td> <td>220&gt;161 (15)</td> </tr> </tbody> </table>	Température (°C)	Rampe (°C/min)	Durée (min)	50	-	5	50 à 280	20	1,8	Composés	Transition de quantification en uma (énergie de collision en eV)	Transition de qualification en uma (énergie de collision en eV)	Ométhoate	214>125 (20)	214>155 (16)	Ométhoate-d6	220>189 (12)	220>161 (15)
Température (°C)	Rampe (°C/min)	Durée (min)																	
50	-	5																	
50 à 280	20	1,8																	
Composés	Transition de quantification en uma (énergie de collision en eV)	Transition de qualification en uma (énergie de collision en eV)																	
Ométhoate	214>125 (20)	214>155 (16)																	
Ométhoate-d6	220>189 (12)	220>161 (15)																	
<b>Equipements <sup>1</sup> (modèles utilisés) :</b>	Chromatographie gazeuse (Agilent) équipée d'un passeur 7693 et d'un four GC 7890B, d'une source d'ionisation APGC (Waters Atmospheric Pressure Gas Chromatography) et un spectromètre de masse en tandem (triple quadripôle) XEVO-TQXS® (Waters) en mode MRM (Multiple Reaction Monitoring).																		
<b>Type d'étalonnage</b>	Interne																		
<b>Modèle utilisé</b>	Linéaire pondéré en 1/x																		

<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>Étalons / Traceurs utilisés</b>	Étalon interne isotope : ométhoate-d6. Préparation de la solution mère d'ométhoate-d6 dans l'acétone. Préparation d'une solution fille à 50 µg/L par dilution successive dans l'acétone. Un volume de 0,1 mL pour 500 mL d'échantillon est ajouté avant extraction.
<b>Domaine de concentration</b>	0,05 à 50 µg/L. Les solutions étalons sont préparées dans l'acétate d'éthyle contenant 0,2% (v:v) d'huile d'olive.
<b>Méthode de calcul des résultats</b>	Étalonnage interne, en mode dilution isotopique.
Rendement	Sans objet. L'ométhoate dispose de son homologue marqué, cela permet de corriger du rendement pour chaque échantillon.
Blancs	Blanc méthode (eau de source) réalisé à chaque série d'extraction. Soustraction du blanc : non, il doit être inférieur à la limite de détection.

### Références de la méthode

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

### Paramètres de validation de la méthode

<b>Norme utilisée</b>	NF T90-210 (mai 2009)												
<b>Domaine de validation</b>	LQ 0,5 à 100 ng/L												
<b>Blancs analytiques</b>	Blanc solvant (acétate d'éthyle avec 0,2% d'huile d'olive) inférieur à la limite de détection. Blanc méthode (eau de source embouteillée) inférieur à la limite de détection.												
<b>Rendement</b>	<p>L'étude de rendement est réalisée dans des conditions de fidélité intermédiaire avec 6 eaux de surface naturelles dopées chacune à trois niveaux de concentration en duplicat, extraites à des dates différentes (1 jour x 1 eau x 3 niveaux x 2 réplicats, pour 6 eaux).</p> <p>Les caractéristiques des eaux superficielles utilisées (étangs, cours d'eau) sont les suivantes: MES &lt;2 à 63 mg/L ; pH 8,0 à 8,5 ; conductivité 270 à 670 µS/cm ; COT 4 à 17 mg/L.</p> <p>Rendements moyens (n=12) avec prise en compte de l'étalon interne :</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Niveau (ng/l)</th> <th>Rendement d'extraction (%)</th> <th>Ecart-type (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0,5</td> <td>100</td> <td>14</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>102</td> <td>11</td> </tr> <tr> <td>100</td> <td>107</td> <td>9</td> </tr> </tbody> </table>	Niveau (ng/l)	Rendement d'extraction (%)	Ecart-type (%)	0,5	100	14	5	102	11	100	107	9
Niveau (ng/l)	Rendement d'extraction (%)	Ecart-type (%)											
0,5	100	14											
5	102	11											
100	107	9											

**Limite de quantification (LQ)**  
**Limite de détection (LD)**

0,5 ng/L

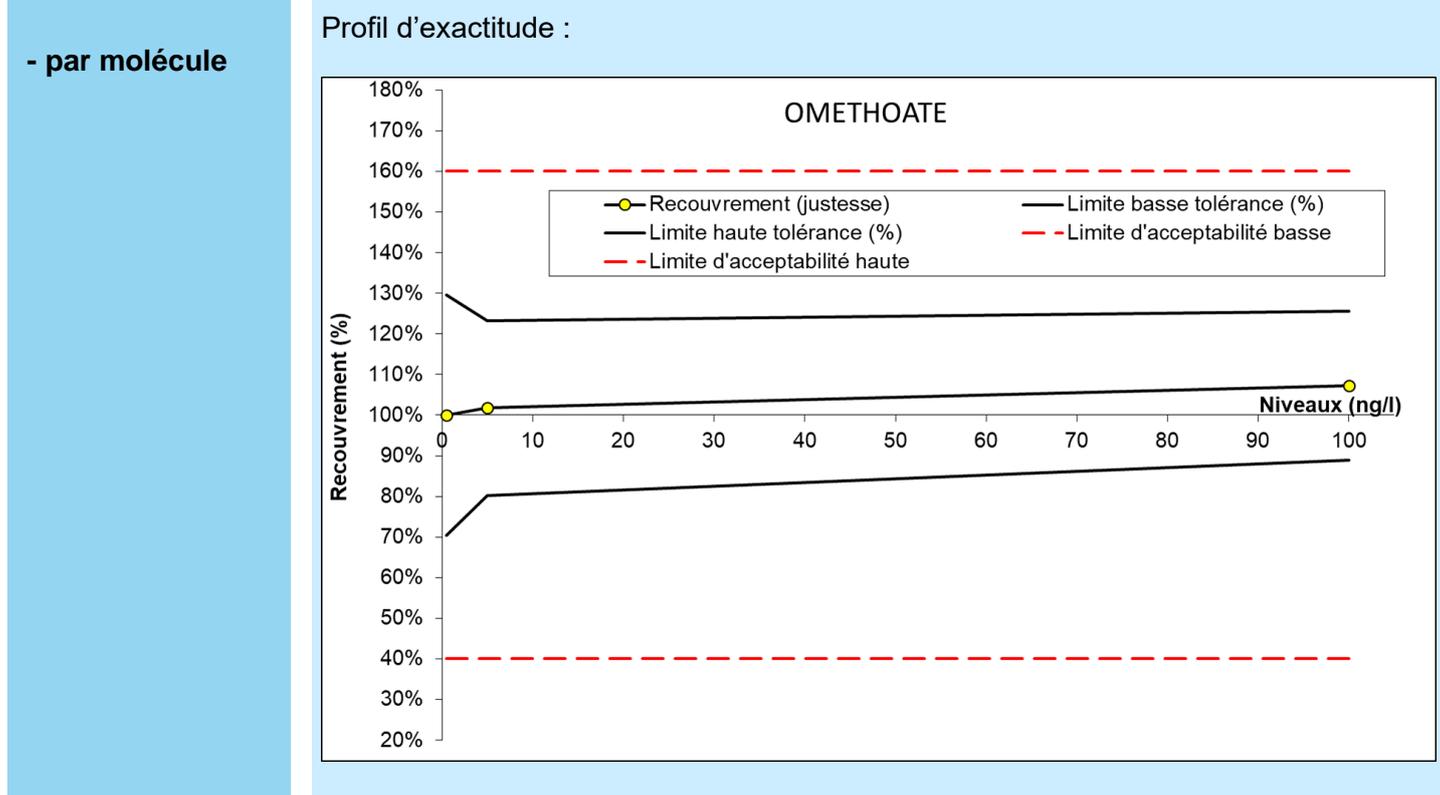
La limite de détection est obtenue en divisant la limite de quantification par 3.

**Incertitudes (%) sur les résultats**

L'évaluation de l'incertitude est effectuée en utilisant la norme ISO 11352, par ajout du composé dans 6 eaux superficielles avec réalisation de deux répliquats pendant 6 jours différents à 3 niveaux de concentration.

Elle prend en compte l'incertitude liée au biais et l'incertitude liée à la fidélité. Elle est exprimée avec un facteur d'élargissement :  $k=2$ .

	0,5 ng/L	5 ng/L	100 ng/L
Ométhoate	40%	30%	30%



## Contacts

<b>Auteurs</b>	S. Bristeau et L. Amalric
<b>Institut</b>	BRGM
<b>Contact</b>	<a href="mailto:s.bristeau@brgm.fr">s.bristeau@brgm.fr</a> ; <a href="mailto:l.amalric@brgm.fr">l.amalric@brgm.fr</a>