

## Produits phytosanitaires

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

#### Références de la méthode

<b>La méthode qui suit est dérivée de la publication suivante</b>	<i>Publication en cours</i>
<b>Norme dont est tirée la méthode</b>	S/O
<b>Niveau de validation selon Norman</b>	Niveau 2
<b>Code SANDRE de la méthode</b> (suivant niveau de validation)	S/O

#### Généralités

<b>Nom de la famille de substances</b>	Produits phytosanitaires (herbicides, fongicides et insecticides)
<b>Nom des substances individuelles</b>	Azoxystrobine (AZS), Carbendazime (CBZ), Chlorfenvinphos (CFV), Chlorpyrifos ethyl (CPE), Chlorpyrifos methyl (CPM), Chlortoluron (CTU), Dichloroaniline (DCA), Dichlorophénylméthyl urée (DCMU), Diflufénicanil (DFF), Dimétomorph (DMM), Diuron (DIU), Fénitrothion (FNT), Flufénoxuron (FFX), Isoproturon (IPU), Linuron (LINU), Norflurazone (NFZ), Norflurazon désméthyl (NFZD), Procymidone (PCM), Spiroxamine (SPX) et Tébuconazole (TBZ)
<b>Code(s) SANDRE des substances individuelles</b>	Azoxystrobine : 1950 Carbendazime : 1129 Chlorfenvinphos : 1464 Chlorpyrifos ethyl 1083: Chlorpyrifos methyl : 1540 Chlortoluron : 1136 3,4 Dichloroaniline : 1586 1-(3,4-Dichlorophényl)-3-méthyl urée : 1929 Diflufénicanil : 1814 Dimétomorph : 1403 Diuron : 1177

	Fénitrothion : 1187 Flufénoxuron : 1676 Isoproturon : 1208 Linuron : 1209 Norflurazone : 1669 Norflurazone désméthyl : 2737 Procymidone : 1664 Spiroxamine : 2664 Tébuconazole : 1694
<b>Matrice analysée</b>	Eau : Eau douce de surface
<b>Acronyme</b> [MSr4]	SBSE / LD / LC-MS-MS
<b>Principe de la méthode</b>	Principales étapes : - Filtration des échantillons d'eau - Extraction sur barreau aimanté SBSE, après ajout d'un traceur analytique - Désorption liquide - Reprise dans solvant d'injection et ajout d'un étalon interne d'injection - Dosage par LC-MS-MS.
<b>Domaine d'application</b> [MSr5]	Limite inférieure : LQ Limite supérieure : dépend du dernier point de gamme injecté, du volume désorbé et de la dilution de l'échantillon (à titre d'indication pour un dernier point de gamme à 100 µg/L, un volume désorbé de 200 µL et sans dilution de l'échantillon : 5 µg/L). Dans tous les cas, < 10 µg/L pour des raisons de contamination des barreaux.
<b>Autres paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse</b>	S/O
<b>Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode</b>	- Utilisation de solvants commerciaux de qualité « HPLC » ou « pesticides » - Rinçage de la verrerie lavée à l'acétone de qualité « pestipur »

**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 : Phase dissoute
<b>Conditionnement et conservation des échantillons</b>	
- Protocole [MSr9] :	S/O
- Nature du contenant de stockage :	Flacons en verre ou en PET bruns
- Lavage du contenant :	Lavage à la machine, rinçage à l'acétone

- Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température,...) :	24 heures à 4 °C Les tests pour la conservation des barreaux sont en cours : - pour les échantillons d'eau sous différentes conditions de température (4°C et -18°C) - pour les barreaux après extraction
<b>Filtration :</b> - Type de filtre et méthode de nettoyage :	- 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 heures à l'étuve à 105 °C)
- Type de support de filtration :	- Système de filtration en verre (1 litre) Sartorius
<b>Pré-traitement des échantillons liquide ou solide</b>	S/O

## Analyse

<b>Volume ou masse de la prise d'essai (mL ou mg) selon la phase analysée</b>	Eau : Eau douce de surface <b>20 mL</b>
<b>Dérivation</b> <sup>[N12]</sup> - Conditions (réactifs, solvants, pH, température et durée)	S/O
<b>Extraction</b> - Liquide / Liquide (préciser la nature et le volume du solvant) - Micro-onde (préciser la nature et le volume du solvant ainsi que les paramètres d'utilisation de l'appareil) - SPE (préciser le type de cartouche, la nature et les volumes des solvants de lavage et d'élution) - PFE <sup>[MSr13]</sup> ( (T°C, P, solvant d'extraction, nombre de cycles, % de flush) - Micro extraction (support, durée d'exposition, température, sel) - Autre (préciser)	<b>SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) / LD (Liquid Desorption)</b> <i>Publication en cours</i>
<b>Purification</b> (type de purification, paramètres de purification, méthode d'évaporation)	S/O

<b>Conservation de l'extrait</b>	En cours																																																																																								
<b>Minéralisation</b> Type d'appareil utilisé Durée et température et de minéralisation : Réactifs utilisés :	S/O																																																																																								
<b>Volume<sub>[MSr15]</sub> ou masse finale avant analyse :</b>	200 µL																																																																																								
<b>Méthode analytique utilisée</b> 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	LC-MS-MS  Séparation HPLC. <i>Publication en cours</i>  Ionisation par électrospray en mode positif (ESI+)																																																																																								
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Molécule</th> <th>Ion précurseur (m/z) [M+H]<sup>+</sup></th> <th>Ion fils 1 (m/z)</th> <th>Ion fils 2 (m/z)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>FNT</td><td>278</td><td>125</td><td>71</td></tr> <tr><td>SPX</td><td>298</td><td>144</td><td>51</td></tr> <tr><td>CPE</td><td>350</td><td>198</td><td>61</td></tr> <tr><td>FFX</td><td>489</td><td>158</td><td>76</td></tr> <tr><td>DIU</td><td>233</td><td>72</td><td>46</td></tr> <tr><td>DIU D6 (IS)</td><td>239</td><td>78</td><td>66</td></tr> <tr><td>DCA</td><td>162</td><td>127</td><td>51</td></tr> <tr><td>DCMU</td><td>219</td><td>162</td><td>66</td></tr> <tr><td>LINU</td><td>249</td><td>160</td><td>61</td></tr> <tr><td>IPU</td><td>207</td><td>72</td><td>51</td></tr> <tr><td>DMM</td><td>388</td><td>301</td><td>76</td></tr> <tr><td>PCM</td><td>284</td><td>256</td><td>76</td></tr> <tr><td>TBZ</td><td>308</td><td>70</td><td>76</td></tr> <tr><td>AZS</td><td>404</td><td>372</td><td>61</td></tr> <tr><td>CBZ</td><td>192</td><td>160</td><td>56</td></tr> <tr><td>DFF</td><td>395</td><td>266</td><td>86</td></tr> <tr><td>NFZ</td><td>304</td><td>284</td><td>101</td></tr> <tr><td>NFZD</td><td>290</td><td>270</td><td>81</td></tr> <tr><td>CPM</td><td>322</td><td>125</td><td>71</td></tr> <tr><td>CFV</td><td>359</td><td>155</td><td>76</td></tr> <tr><td>CTU</td><td>213</td><td>72</td><td>51</td></tr> </tbody> </table>	Molécule	Ion précurseur (m/z) [M+H] <sup>+</sup>	Ion fils 1 (m/z)	Ion fils 2 (m/z)	FNT	278	125	71	SPX	298	144	51	CPE	350	198	61	FFX	489	158	76	DIU	233	72	46	DIU D6 (IS)	239	78	66	DCA	162	127	51	DCMU	219	162	66	LINU	249	160	61	IPU	207	72	51	DMM	388	301	76	PCM	284	256	76	TBZ	308	70	76	AZS	404	372	61	CBZ	192	160	56	DFF	395	266	86	NFZ	304	284	101	NFZD	290	270	81	CPM	322	125	71	CFV	359	155	76	CTU	213	72	51
Molécule	Ion précurseur (m/z) [M+H] <sup>+</sup>	Ion fils 1 (m/z)	Ion fils 2 (m/z)																																																																																						
FNT	278	125	71																																																																																						
SPX	298	144	51																																																																																						
CPE	350	198	61																																																																																						
FFX	489	158	76																																																																																						
DIU	233	72	46																																																																																						
DIU D6 (IS)	239	78	66																																																																																						
DCA	162	127	51																																																																																						
DCMU	219	162	66																																																																																						
LINU	249	160	61																																																																																						
IPU	207	72	51																																																																																						
DMM	388	301	76																																																																																						
PCM	284	256	76																																																																																						
TBZ	308	70	76																																																																																						
AZS	404	372	61																																																																																						
CBZ	192	160	56																																																																																						
DFF	395	266	86																																																																																						
NFZ	304	284	101																																																																																						
NFZD	290	270	81																																																																																						
CPM	322	125	71																																																																																						
CFV	359	155	76																																																																																						
CTU	213	72	51																																																																																						
<b>Equipement <sup>1</sup> (modèles utilisés) :</b>	API 4000, Applied Biosystems																																																																																								
<b>Type d'étalonnage</b>	Interne																																																																																								
<b>Modèle utilisé</b>	Linéaire (1/x)																																																																																								
<b>Étalons / Traceurs utilisés</b>	Traceur de méthode globale : linuron à 0,25 µg/L + traceur d'injection : diuron D6 à 1 µg/L																																																																																								

<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>Domaine de concentration</b>	0,1 à 100 µg/L
<b>Méthode de calcul des résultats</b>	
Rendement	Utilisation du rendement : Non
Blancs <sup>[MSr20]</sup>	

## Paramètres de validation de la méthode

<b>Norme utilisée</b> <sup>[MSr21]</sup>	XP T90-210
<b>Modèle utilisé</b>	Linéaire (1/x)
<b>Domaine de validation</b>	De LQ à 10 µg/L maximum
<b>Matériaux de référence certifiés utilisés</b>	S/O
<b>Blancs analytiques</b> (concentration ou résultat maximum acceptable)	Des blancs solvants doivent être injectés en début de série d'analyses pour s'assurer de la stabilité de la ligne de base et de la propreté du système, puis régulièrement au cours de l'analyse et des blancs SBSE afin de vérifier l'absence de contamination.
<b>Rendement</b> - par type de matrice - par niveau de concentration - par molécule (si moyenne préciser le nombre de répétitions et l'écart-type)	<i>En cours</i>
<b>Limite de détection (LD)</b> <b>Limite de quantification (LQ)</b> <sup>[MSr24]</sup> (indiquez la méthode de détermination en précisant la matrice testée)	<i>En cours</i>
<b>Spécificité de la méthode (préciser la matrice)</b>	Testée : Oui dans quelle matrice ? Eau Evian et eau de surface
<b>Incertitudes (%) sur les résultats</b> - par type de matrice - par niveau de concentration - par molécule (reproductibilité avec méthode de détermination)	<i>En cours</i>

## Contacts

<b>Auteurs</b>	Christelle Margoum
<b>Institut</b>	Cemagref Lyon
<b>Adresses mail</b>	christelle.margoum@cemagref.fr