

Pesticides : famille des phénylurées dans eaux potables et eaux souterraines

Références de la méthode

La méthode qui suit est dérivée de la publication suivante	An Interlaboratory Study to evaluate potential Matrix Reference Materials for pesticides in Water. K. El Mrabet, M. Poitevin, J. Vial*, V. Pichon, S. Amarouche, G. Hervouet, B. Lalere Journal of Chromatography A, 1134 (2006) 151-161
Norme dont est tirée la méthode	
Niveau de validation selon Norman	Niveau 2
Code SANDRE de la méthode (suivant niveau de validation)	454

Généralités

Nom de la famille de substances	Phénylurées
Nom des substances individuelles	chlortoluron, diuron, isoproturon, linuron
Code(s) SANDRE des substances individuelles	1136, 1177, 1208, 1209
Matrice analysée	Eau potable Eau souterraine (MES<250 mg/l)
Acronyme [MSr3]	SPE/DI/LC-MS ²
Principe de la méthode	Extraction sur phase solide suivie d'une détermination par dilution isotopique associée à la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem

Domaine d'application _[MSr4]	0,004 à 1 µg de composé / l d'eau (MES <250 mg/l)
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	
Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode	

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 : Eau brute
Conditionnement et conservation des échantillons	
- Protocole _[MSr7] :	A 4°C à l'abri de la lumière pendant 72 heures
- Nature du contenant de stockage :	Verre ambré
- Lavage du contenant :	
- Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température,...) :	
Filtration :	
- Type de filtre et méthode de nettoyage :	
- Type de support de filtration :	
Pré-traitement des échantillons liquide ou solide	Extraction sur phase solide dès que possible. Une fois extraits les composés sur la cartouche, séchée sous flux d'azote, sont stables à -20°C pendant plus d'un an.

Analyse

Volume ou masse de la prise d'essai (mL ou mg selon la phase analysée)	Eau : Eau potable : 250 ml Eau souterraine : 250 ml
---	--

Dérivation^[N10]

- Conditions (réactifs, solvants, pH, température et durée)

Extraction

- 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)

Caractéristiques de la cartouche :

Nature : copolymère de divinylbenzène fonctionnalisé par des groupements de vinylpyrrolidone (exemple : OASIS HLB),

Volume : 6 cc

Surface spécifique : 810 m²/g

Diamètre particules : 30 µm

Quantité : 200 mg

Extraction automatique

Robot : ASPEC GX 274 (GILSON)

Conditionnement : 3 ml d'acétonitrile (HPLC grade), 3 ml de méthanol(HPLC grade), 3 ml d'eau ultrapure

Percolation échantillon : 250 ml à un débit d'environ 8 ml/min

Séchage : flux d'azote à température ambiante (21±3°C)

Elution : 6 ml d'acétonitrile

- PFE ^[MSr11](T°C, P, solvant d'extraction, nombre de cycles, % de flush)

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

- Autre (préciser)

Eluat évaporé à sec sous flux d'azote à température ambiante (21±3°C)

Reprise des analytes par 0,5 ml d'acétonitrile (HPLC grade), puis 0,5 ml d'eau ultrapure

Purification

(type de purification, paramètres de purification, méthode de concentration)

Conservation de l'extrait

L'extrait peut être conservé pendant plus d'un an à -20°C

Minéralisation

Type d'appareil utilisé

Durée et température et de minéralisation :

Réactifs utilisés :

Volume_[MSr13] ou masse finale avant analyse :	1 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	<p>LC :</p> <p>§ Colonne : phase inverse greffée C18 (exemple :SymmetryShield RP18 de Waters), 250 mm de longueur, 3 mm de diamètre interne et 5µm du diamètre de particules,</p> <p>§ Eluant A : eau acidifiée à 0,1 % avec de l'acide formique, éluant B : acétonitrile acidifié à 0,1 % avec de l'acide formique.</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Gradient</th> <th>% A</th> <th>% B</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>T = 0 min</td> <td>50</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>T = 10 min</td> <td>10</td> <td>90</td> </tr> <tr> <td>T = 12 min</td> <td>10</td> <td>90</td> </tr> <tr> <td>T = 13 min</td> <td>50</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>T = 23 min</td> <td>50</td> <td>50</td> </tr> </tbody> </table> <p>§ Débit : 0,4 ml/min, § Volume d'injection : 20 µl.</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Composés</th> <th>Transition de quantification</th> <th>Transition de confirmation</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Chlortoluron</td> <td>213 > 72</td> <td>213 > 140</td> </tr> <tr> <td>Chlortoluron D6</td> <td>219 > 78</td> <td>219 > 140</td> </tr> <tr> <td>Diuron</td> <td>233 > 160</td> <td>233 > 72</td> </tr> <tr> <td>Diuron D6</td> <td>239 > 78</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Isoproturon</td> <td>207 > 72</td> <td>207 > 165</td> </tr> <tr> <td>Isoproturon D6</td> <td>213 > 78</td> <td>213 > 78</td> </tr> <tr> <td>Linuron</td> <td>249 > 182</td> <td>249 > 160</td> </tr> <tr> <td>Linuron D6</td> <td>255 > 185</td> <td>255 > 160</td> </tr> </tbody> </table>	Gradient	% A	% B	T = 0 min	50	50	T = 10 min	10	90	T = 12 min	10	90	T = 13 min	50	50	T = 23 min	50	50	Composés	Transition de quantification	Transition de confirmation	Chlortoluron	213 > 72	213 > 140	Chlortoluron D6	219 > 78	219 > 140	Diuron	233 > 160	233 > 72	Diuron D6	239 > 78		Isoproturon	207 > 72	207 > 165	Isoproturon D6	213 > 78	213 > 78	Linuron	249 > 182	249 > 160	Linuron D6	255 > 185	255 > 160
Gradient	% A	% B																																												
T = 0 min	50	50																																												
T = 10 min	10	90																																												
T = 12 min	10	90																																												
T = 13 min	50	50																																												
T = 23 min	50	50																																												
Composés	Transition de quantification	Transition de confirmation																																												
Chlortoluron	213 > 72	213 > 140																																												
Chlortoluron D6	219 > 78	219 > 140																																												
Diuron	233 > 160	233 > 72																																												
Diuron D6	239 > 78																																													
Isoproturon	207 > 72	207 > 165																																												
Isoproturon D6	213 > 78	213 > 78																																												
Linuron	249 > 182	249 > 160																																												
Linuron D6	255 > 185	255 > 160																																												
Equipement ¹(modèles utilisés) :	Surveyor LC / TSQ Quantum Discovery max (Thermo Fischer Scientific)																																													
Type d'étalonnage	Dilution Isotopique																																													
Modèle utilisé	Modèle linéaire																																													
Etalons / Traceurs utilisés	Molécules marquées (cf. tableau ci dessus)																																													
Domaine de concentration	De 0,001 à 0,25 µg de composé / ml de solvant de reprise																																													
Méthode de calcul des résultats																																														
Rendement	Utilisation du rendement : non Vérification d'intervalle de conformité : oui Correction par le calcul : non Etalonnage en matrice : non																																													
Blancs _[MSr18]	Blanc : oui Appareillage : oui Réactifs : oui Méthode : oui Matrice (préciser) : eau ultrapure																																													

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

Soustraction du blanc : non

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée ^[MSr19]	Guide EURACHEM et XP T 90-210 (Partie 5.1)																																														
Modèle utilisé	Linéaire																																														
Domaine de validation	0,004 à 1 µg de composé / l d'eau																																														
Matériaux de référence certifiés utilisés	SL-MR-2-PEE-01 (LNE)																																														
Blancs analytiques (concentration ou résultat maximum acceptable)	Blancs réactifs, réalisés avec 250 ml d'eau ultrapure doivent être inférieurs à 0,000 02 à 0,000 2 µg de composé / l d'eau (limites de détection)																																														
Rendement - par type de matrice	Quel que soit le type de matrice, le niveau de concentration et la molécule, le rendement doit être de l'ordre de 95 ± 5 %																																														
- par niveau de concentration																																															
- par molécule (si moyenne préciser le nombre de répétitions et l'écart-type)																																															
Limite de détection (LD) Limite de quantification (LQ) ^[MSr21] (indiquez la méthode de détermination en précisant la matrice testée)	Evaluation par rapport signal/bruit puis confirmation par dopage d'eau de consommation <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <thead> <tr> <th>Composé</th> <th>LD en µg/l d'eau</th> <th>LQ en µg/l d'eau</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Isoproturon</td> <td>0,000 02</td> <td>0,000 08</td> </tr> <tr> <td>Diuron</td> <td>0,002</td> <td>0,008</td> </tr> <tr> <td>Linuron</td> <td>0,000 2</td> <td>0,00 5</td> </tr> <tr> <td>Chlortoluron</td> <td>0,000 2</td> <td>0,000 5</td> </tr> </tbody> </table>						Composé	LD en µg/l d'eau	LQ en µg/l d'eau	Isoproturon	0,000 02	0,000 08	Diuron	0,002	0,008	Linuron	0,000 2	0,00 5	Chlortoluron	0,000 2	0,000 5																										
Composé	LD en µg/l d'eau	LQ en µg/l d'eau																																													
Isoproturon	0,000 02	0,000 08																																													
Diuron	0,002	0,008																																													
Linuron	0,000 2	0,00 5																																													
Chlortoluron	0,000 2	0,000 5																																													
Spécificité de la méthode (préciser la matrice)	Interférents identifiés : néant Validée par la technique SM ² : vérification entre la transition de quantification et la transition de confirmation. matrice testée : eau potable et eau souterraine																																														
Incertitudes (%) sur les résultats	d'évaluation : NF ENV 13005 (GUM) Facteur d'élargissement : k = 2																																														
- par type de matrice	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Composé</th> <th colspan="3">Eau souterraine</th> <th colspan="3">Eau potable</th> </tr> <tr> <th>Niv. Ht</th> <th>Milieu</th> <th>Niv. Bas</th> <th>Niv. Ht</th> <th>Milieu</th> <th>Niv. Bas</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Isoproturon</td> <td>1,0</td> <td>2,0</td> <td>4,6</td> <td>1,0</td> <td>2,0</td> <td>4,6</td> </tr> <tr> <td>Diuron</td> <td>2,3</td> <td>4,0</td> <td>4,2</td> <td>2,3</td> <td>4,0</td> <td>4,2</td> </tr> <tr> <td>Linuron</td> <td>2,3</td> <td>3,6</td> <td>4,6</td> <td>2,3</td> <td>3,6</td> <td>4,6</td> </tr> <tr> <td>Chlortoluron</td> <td>1,5</td> <td>4,2</td> <td>5,3</td> <td>1,5</td> <td>4,2</td> <td>5,3</td> </tr> </tbody> </table>						Composé	Eau souterraine			Eau potable			Niv. Ht	Milieu	Niv. Bas	Niv. Ht	Milieu	Niv. Bas	Isoproturon	1,0	2,0	4,6	1,0	2,0	4,6	Diuron	2,3	4,0	4,2	2,3	4,0	4,2	Linuron	2,3	3,6	4,6	2,3	3,6	4,6	Chlortoluron	1,5	4,2	5,3	1,5	4,2	5,3
Composé	Eau souterraine			Eau potable																																											
	Niv. Ht	Milieu	Niv. Bas	Niv. Ht	Milieu	Niv. Bas																																									
Isoproturon	1,0	2,0	4,6	1,0	2,0	4,6																																									
Diuron	2,3	4,0	4,2	2,3	4,0	4,2																																									
Linuron	2,3	3,6	4,6	2,3	3,6	4,6																																									
Chlortoluron	1,5	4,2	5,3	1,5	4,2	5,3																																									
- par niveau de concentration	Concentration : µg de composé/l d'eau Niv. Bas : concentration la plus faible de la gamme d'étalonnage Milieu : concentration du milieu de la gamme d'étalonnage Niv. Haut : concentration la plus élevée de la gamme d'étalonnage																																														

- par molécule
(reproductibilité avec méthode de
détermination)

Contacts

Auteurs	Béatrice LALERE, Véronique LE DIOURON
Institut	Laboratoire national de métrologie et d'essais
Adresses mail	Beatrice.lalere@lne.fr ; veronique.lediouron@lne.fr