

Cyperméthrine

Méthode d'analyse dans l'eau brute

Généralités

Nom de la famille de substances	Pyréthrinoïdes [119]
Nom des substances individuelles	Cyperméthrine (CAS 52315-07-8)
Code SANDRE des substances individuelles	Cyperméthrine : [1140]
Matrice analysée [code SANDRE du support]	Eau [3] : Eau douce de surface Eau souterraine
Principe de la méthode	Extraction liquide-liquide par du toluène et analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse triple quadripôle par impact électronique et quantification par étalonnage interne
Acronyme	GC/MS/MS
Domaine d'application	Cyperméthrine : 2 à 160 ng/L
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	Taux de matières en suspension. La méthode a été validée avec une teneur en MES de ~20 mg/L
Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode	Utilisation de verrerie calcinée. Les effets matriciels (phénomènes de discrimination/adsorption dans l'injecteur) sont limités par l'emploi d'agents protecteurs (L-Gluconolactone et D-Sorbitol, en solution dans l'acétonitrile) et par injection en mode sandwich des étalons et des extraits (décrit ci-après).
Interférents (préciser la matrice)	Pas d'interférents identifiés

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

- Protocole :
- Nature du contenant de stockage :
- Lavage du contenant :

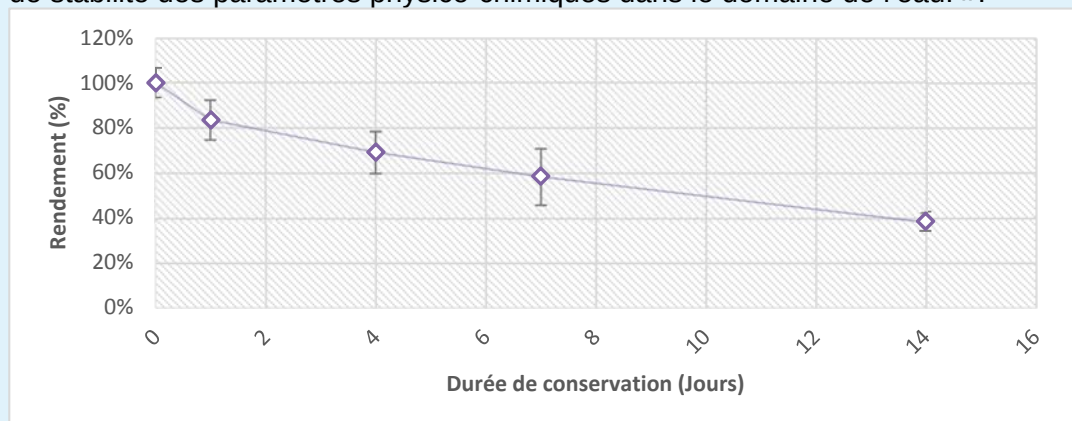
Flacon de 1 L en verre ambré ou protégé de la lumière par une feuille en aluminium avec bouchon avec membrane en PTFE ou en aluminium.

Flacons calcinés 8 heures à 500 °C, et conservés fermés avec leur bouchon à l'abri de la lumière.

- Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température,...) :

Etude de stabilité

L'étude de stabilité a été réalisée sur une eau de rivière (eau de l'Oise avec un taux de MES = 19 mg/L) dopée à 80 ng/L (n=10 pour t_0 et n=6 pour les autres jours) et conservée à 4°C à l'obscurité selon l'approche pseudo-isochrone de type 2 issue du rapport Aquaref de 2016 « Lignes directrices pour la conduite et la validation d'études de stabilité des paramètres physico-chimiques dans le domaine de l'eau. ».



Le critère d'instabilité maximale acceptable (IMA) a été fixé à 20%. Dans ces conditions, le composé est stable 1 jour.

Pré-traitement des échantillons liquide ou solide

Sans objet

Analyse

Volume ou masse de la prise d'essai	Eau : 1000 ml
Extraction -Liquide-Liquide (préciser la nature et le volume du solvant ainsi que les paramètres d'utilisation de l'appareil)	Dans 1 ampoule à décanter de 1 litre, transférer la totalité de l'échantillon, ajouter 20 µl de la solution d'étalon interne (cyperméthrine-d6 dans du méthanol à 1 µg/ml). Extractions par 50, 50 et 20 ml de toluène par agitation pendant 10 minutes. Récupération et pool des différents extraits puis séchage sur sulfate de sodium (préalablement conditionné par chauffage à 400 °C pendant 4 heures). Rinçage du sulfate de sodium par 20 ml de toluène qui est ajouté à l'extrait. Concentration de l'extrait par Turbovap sous flux d'azote à 40 °C jusqu'à 0,5 ml.
Purification	Sans objet.
Conservation de l'extrait	Les extraits sont stables jusqu'à au moins 6 semaines (conservation à -18°C).
Volume ou masse finale avant analyse	500 µL dans du toluène.

- Analyte Protectants (AP)

Les sites actifs présents tout au long de la chaîne analytique peuvent provoquer des phénomènes d'adsorption, de trainée de pic et/ou de dégradation de certains pesticides sensibles. Ces phénomènes peuvent se produire pour un système « propre » lors de l'injection d'une gamme en solvant par exemple car les sites actifs vont préférentiellement agir sur les pesticides. Dans d'autres cas, ils peuvent également s'accroître à mesure que le système s'encrasse. Un moyen pour contourner ce problème est l'ajout en excès, à la fois dans les étalons et dans les échantillons, de composés hydroxylés bloquant les sites actifs par des liaisons hydrogènes. Ces composés sont appelés « analyte protectants » ou AP. Un mélange de plusieurs substances de volatilité différente permet de couvrir toute la durée de l'analyse et ainsi de « protéger » tous les composés analysés.

Les substances retenues sont préparées individuellement en solution à 50 mg/mL dans un mélange Acétonitrile (ACN)/Eau MilliQ (EMQ).

Substances	CAS#	Solvant	C mg/ml	Nom de la solution individuelle
D-gluconolactone	90-80-2	ACN/EMQ 6:4	50	AP1
D-sorbitol	50-70-4	ACN/EMQ 1:1	50	AP2

Un mélange (Mix AP-1) est ensuite réalisé dans l'acétonitrile aux concentrations suivantes :

Substances	CAS#	Nom de la solution individuelle	Volume prélevé de solution individuelle (mL)	Volume final d'ACN (qsp, mL)	C mg/ml
D-gluconolactone	90-80-2	AP1	4	10	20
D-sorbitol	50-70-4	AP2	2		10

La solution d'AP finale (Mix AP-2) est ensuite préparée dans l'acétonitrile à partir de la solution MIX AP-1, aux concentrations suivantes :

Substances	CAS#	Nom de la solution individuelle	Volume prélevé de solution individuelle (µL)	Volume final d'ACN (qsp, mL)	C µg/ml
D-gluconolactone	90-80-2	Mix AP -2	300	10	600
D-sorbitol	50-70-4				300

Cette solution est utilisée lors des injections (voir ci-dessous).

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

Chromatographie :

Colonne : HP 5MS-UI (30 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm ; Agilent 19091S-433UI)
Insert : Ultra Inert Liner, Splitless, Single Taper, Wool (Agilent 5190-2293)
Injection en mode splitless pendant 1 min puis split à 100 mL/min et gaz saver de 40 mL/min à 7 min.
Débit d'hélium sur la colonne : 1,3 mL/min.
Température de l'injecteur : 250 °C.
Température de la ligne de transfert : 310 °C.
Volume d'injection de l'extrait : 1 µL, en mode sandwich **

Utilisation d'agents protecteurs (AP) : lors de l'injection des étalons et des extraits, la solution MIX AP-2 (voir ci-dessus) est injectée en mode sandwich : programmation de l'automate d'injection en « mode sandwich » (**): 1 µL d'échantillon, 1 µL d'air, 1 µL de solution MIX AP-2 et 1 µL d'air

Programmation en température du four :

Température (°C)	Rampe (°C/min.)	Durée (min.)
50	/	1
310	10	5

Spectrométrie de masse :

Mode d'ionisation : impact électronique (70 eV)
Analyseur : triple quadripôle
Température de la source : 230 °C
Cellule de collision : « Quench gas » (hélium) = 4 mL/min et collision gas (azote) = 1,5 mL/min

Conditions de fragmentation

Composés	Temps de rétention (min)	Transition de quantification en uma (énergie de collision en eV)	Transition de qualification en uma (énergie de collision en eV)
Cyperméthrine*	25,4	163 -> 127 (9)	163 -> 91 (9)
Cyperméthrine d6	25,4	169 -> 96 (9)	/

*Somme des isomères de la cyperméthrine (4 pics, intégrés ensemble).

La cyperméthrine marquée ¹³C₆ présente les mêmes transitions que la cyperméthrine non-marquée, il est donc impératif d'utiliser comme étalon interne la cyperméthrine marquée d6.

Equipements ¹ (modèles utilisés) :	Chromatographe en phase gazeuse Agilent 7890B avec un injecteur SSL (split/splitless) couplé à un spectromètre de masse Agilent 7010B type quadripôle avec source HES (High efficiency source). Système d'agitation des ampoules de marque Toulemonde.
Type d'étalonnage	Interne
Modèle utilisé	Linéaire pondéré 1/x.
Etalons / Traceurs utilisés	Cyperméthrine-d6.
Domaine de concentration	Cyperméthrine : de 2 à 160 ng/ml dans du toluène.
Méthode de calcul des résultats	Etalonnage interne en mode dilution isotopique.
Rendement	Cyperméthrine : le rendement est corrigé pour chaque échantillon par son homologue marqué.
Blancs	Blanc matrice : Eau de source Soustraction du blanc : non

Références de la méthode

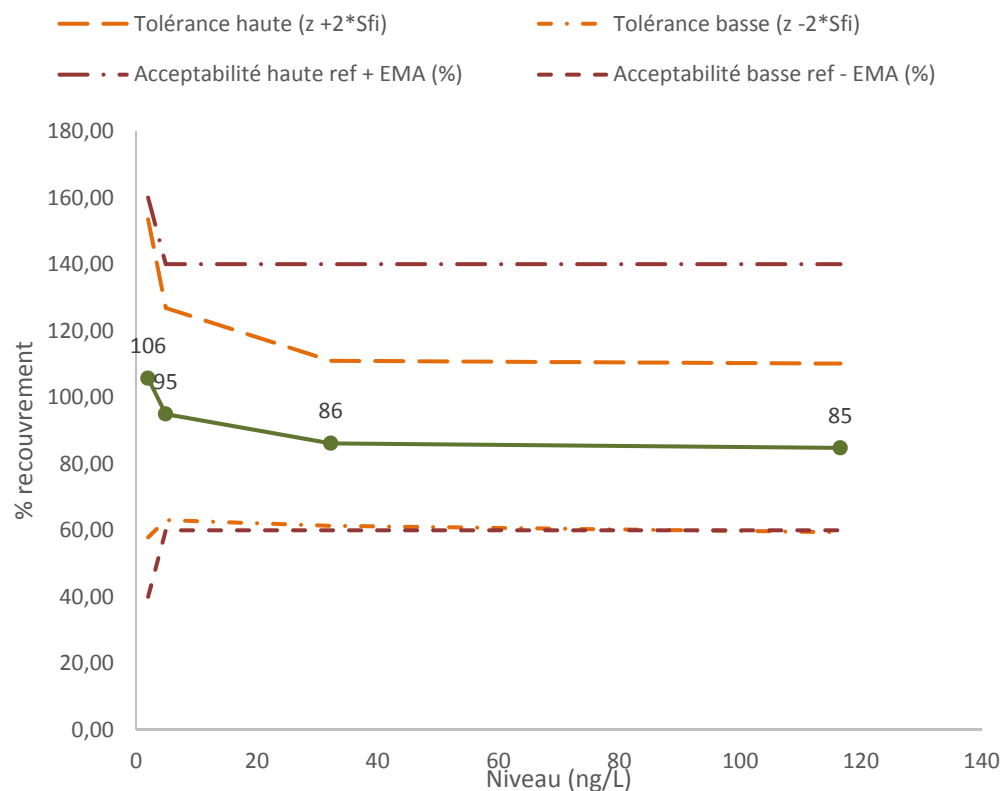
La méthode est dérivée des publications suivantes	- Poster : F. Murcia, K. Le Menach, P. Pardon, S. Augagneur, N. Armstrong, N. Tapie, I. Auby, H. Budzinski, Approche multirésidus pour le suivi des pesticides dans différents compartiments (eau, sédiment, huîtres) de l'environnement aquatique du bassin d'Arcachon - M.M. Hladik, K.L. Smalling, K.M. Kuivila, 2009, Methods of analysis- Determination of pyrethrinoid insecticides in water and sediment using gas chromatography/mass spectrometry: U.S. Geological Survey Techniques and Methods 5-C2, 18p. - K. Maštovská, S.J. Lehotay, 2004, Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues - Journal of Chromatography A, 1040, 259–272
Norme dont est tirée la méthode	/
Niveau de validation selon Norman	Niveau 1

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

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée	NF T90-210 (mai 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	Cyperméthrine : 2 à 160 ng/L				
Matériaux de référence utilisés	Pas de matériaux d'essai disponible. Les essais sont réalisés par ajout de la cyperméthrine dans des eaux naturelles.				
		pH	MES (mg/L)	Conductivité (µS/cm)	
	Eau de l'Oise	8.1	19	462	
	Eau étang	8.1	11	421	
Blancs analytiques	Sans objet.				
Rendement	L'étude de rendement est réalisée dans des conditions de fidélité intermédiaire sur deux échantillons d'eau, dopés à 4 niveaux de concentrations correspondant à la LQ , ~2* LQ, 20% et 80% de la gamme. n=5 avec l'eau de l'Oise n=2 avec l'eau d'étang				
- par niveau de concentration	Concentration théorique (ng/L)	1,9	4,9	32	117
	Concentration calculée (ng/L)	2,0 +/- 0,5	4,6 +/- 0,8	28 +/- 4	99 +/- 15
	Rendement relatif moyen (%)	105	94	88	85
	Ecart-type (%)	24	16	12	12
Limite de quantification (LQ)	Validée selon la norme NF T90-210 :2009 (plan B) par dopage du composé dans de l'eau selon le plan d'essai utilisé pour l'étude des rendements.				
	Substance	LQ (ng/L)			
	Cyperméthrine	1,9			
Limite de détection (LD)	Obtenue en divisant la limite de quantification par 3.				
Incertitudes (%) sur les résultats	L'évaluation de l'incertitude est réalisée en utilisant la norme ISO 11352, par ajout du composé dans une eau avec réalisation de 2 répliquats pendant 7 jours différents à 4 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.				
- par niveau de concentration		Concentration			
		1,9 ng/L	4,9 ng/L	32 ng/L	117 ng/L
	Incertitude élargie en % (k = 2)	60	50	45	40

Profil d'exactitude :



Contacts

Auteurs	Hervé Adrien, Ahmad El Masri, Francois Lestremau
Institut	INERIS
Contact	francois.lestremau@ineris.fr