

Pesticides-PhénylUrées

Méthode d'analyse dans les eaux- Phase dissoute par Dilution isotopique chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem

Généralités	
Nom de la famille de substances	Phénylurées
Nom des substances individuelles	Chlortoluron, Diuron, Isoproturon, Linuron
Code SANDRE des substances individuelles	Chlortoluron [1136] Diuron [1177] Isoproturon [1208] Linuron [1209]
Matrice analysée [code SANDRE du (des) support(s)]	Eau [3] : Eau de surface Eau souterraine Autre : eau potable
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
Acronyme	SPE/DI/LC-MS ²
Domaine d'application	0,004 à 1 µg de composé / l d'eau (MES<5mg/l)
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	MES
Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode	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.
Interférents (préciser la matrice)	Interférents identifiés : Matrices testées : dans les échantillons d'eaux testés : eaux souterraines et eaux de surface, aucune interférence n'a été mise en évidence.

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 [23] si MES < 5mg/L.
Si MES > 5mg/L, les performances de la présente méthode ne sont plus garanties. Le recours à une étape de filtration est alors indispensable. Phase aqueuse de l'eau [3]

Conditionnement et conservation des échantillons

A 4°C à l'abri de la lumière pendant 72 heures

Stockage : Bouteille en verre ambré

Analyse

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

Eau : Eau potable : 250 mL
Eau souterraine : 250 mL
Eau de surface : 250 mL

Extraction

SPE

Caractéristiques de la cartouche :

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

Volume : 6 c.c.

Surface spécifique : 810 m²/g

Diamètre particules : 30 µm

Quantité : 200 mg

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

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. Cette reprise doit être opérée au moment de l'injection. Si l'extrait doit être stocké avant analyse, il est recommandé de le conserver dans une solution d'acétonitrile

Conservation de l'extrait	Stabilité en solution acétonitrile dans des flacons en verre ambré à -20°C pendant une période supérieure à 1 année.																																													
Volume ou masse finale avant analyse :	1 mL H ₂ O/ACN (50/50 ; v/v)																																													
Méthode analytique utilisée :	<p>Paramètres de chromatographie:</p> <ul style="list-style-type: none"> Colonne : phase inverse greffée C18 SymmetryShield[®] RP18, Waters), 250 mm x 3 mm ; 5µm du diamètre de particules Elution en mode gradient <p>Eluant A : eau acidifiée à 0,1 % avec de l'acide formique, Eluant B : acétonitrile acidifié à 0,1 % avec de l'acide formique.</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Temps (min)</th> <th>%A</th> <th>%B</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>50</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>10</td> <td>10</td> <td>90</td> </tr> <tr> <td>12</td> <td>10</td> <td>90</td> </tr> <tr> <td>13</td> <td>50</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>23</td> <td>50</td> <td>50</td> </tr> </tbody> </table> <ul style="list-style-type: none"> Débit : 0,4 mL/min, Volume d'injection: 20 µl. <p>Paramètres de détection</p> <ul style="list-style-type: none"> Mode MRM <table border="1"> <thead> <tr> <th>Substances</th> <th>Transition de quantification (u.m.a.)</th> <th>Transition de confirmation (u.m.a.)</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>NA</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>	Temps (min)	%A	%B	0	50	50	10	10	90	12	10	90	13	50	50	23	50	50	Substances	Transition de quantification (u.m.a.)	Transition de confirmation (u.m.a.)	Chlortoluron	213 > 72	213 > 140	Chlortoluron D6	219 > 78	219 > 140	Diuron	233 > 160	233 > 72	Diuron D6	239 > 78	NA	Isoproturon	207 > 72	207 > 165	Isoproturon D6	213 > 78	213 > 78	Linuron	249 > 182	249 > 160	Linuron D6	255 > 185	255 > 160
Temps (min)	%A	%B																																												
0	50	50																																												
10	10	90																																												
12	10	90																																												
13	50	50																																												
23	50	50																																												
Substances	Transition de quantification (u.m.a.)	Transition de confirmation (u.m.a.)																																												
Chlortoluron	213 > 72	213 > 140																																												
Chlortoluron D6	219 > 78	219 > 140																																												
Diuron	233 > 160	233 > 72																																												
Diuron D6	239 > 78	NA																																												
Isoproturon	207 > 72	207 > 165																																												
Isoproturon D6	213 > 78	213 > 78																																												
Linuron	249 > 182	249 > 160																																												
Linuron D6	255 > 185	255 > 160																																												
Equipements¹ (modèles utilisés) :	Surveyor LC / TSQ Quantum Discovery max (Thermo Fischer Scientific)																																													
Type d'étalonnage	Dilution Isotopique																																													
Modèle utilisé Etalons / Traceurs utilisés	Modèle linéaire Molécules marquées (cf. tableau ci dessus)																																													
Domaine de	De 0,001 à 0,25 µg de composé / mL de solvant de reprise																																													

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

concentration	
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	Appareillage : oui (acétonitrile) Réactifs : oui Méthode : oui (eau de référence de laboratoire) Matrice (préciser) : non Soustraction du blanc : Non

Références de la méthode

La méthode 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
Niveau de validation selon Norman	Niveau 1

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée Domaine de validation	Guide EURACHEM et XP T 90-210 (Partie 5.1) 0,004 à 1 µg de composé / L d'eau
Matériaux de référence utilisés	Matériau de référence certifié : 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	Les rendements ont été vérifiés sur 3 matrices différentes : eau de référence de laboratoire, eau potable et eau naturelle (eaux de la Marne) Quel que soit le type de matrice, le niveau de concentration et la molécule, le rendement doit être de l'ordre de 95 ± 5 %.

Substances	R% Eau Ultrapure [0,5] (µg/L)	CV% (n=3)	R% Eau potable [0,5] (µg/L)	CV% (n=3)	R% Eau de surface [0,15] (µg/L)	CV% (n=3)
Chlorotoluron	98,9	0,7	110,4	4,6	99,9	1,7
Isoproturon	98,1	1,1	106,6	3,4	101	1
Diuron	99,1	0,7	102,1	2,8	101,3	1,5
Linuron	99,3	0,3	112,1	3	106,3	1,5

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

Evaluation par rapport signal/bruit puis confirmation par dopage d'eau potable

Substances	LQ (µg/L)	LD (µg/L)
Isoproturon	0,000 08	0,000 02
Diuron	0,008	0,002
Linuron	0,00 5	0,000 2
Chlortoluron	0,000 5	0,000 2

Incertitudes (%) sur les résultats

Evaluation : NF ENV 13005 (GUM)
Facteur d'élargissement : k = 2

Substances	Eau Douce			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

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

Contacts

Auteurs

Béatrice LALERE, Véronique LE DIOURON

Institut

Laboratoire national de métrologie et d'essais

Contact

Beatrice.lalere@lne.fr ; veronique.lediouon@lne.fr