

Pesticides-Triazines

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	Triazines
Nom des substances individuelles	Atrazine, Dééthylatrazine (DEA), Deisopropylatrazine (DIA), Simazine, Terbutylazine, Terbutryne
Code SANDRE des substances individuelles	Atrazine [1107] DEA [1108] DIA [1109] Simazine [1263] Terbutylazine [1268] Terbutryne [1269]
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 adéquat.

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

Pré-traitement des échantillons liquide ou solide

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	Caractéristiques de la cartouche :
SPE	<p>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</p> <p>Conditionnement : 3 mL d'acétonitrile (HPLC grade), 3 mL de méthanol (HPLC grade), 3 mL d'eau ultrapure</p> <p>Percolation échantillon : 250 mL à un débit d'environ 8 mL/min Séchage : flux d'azote à température ambiante (21±3°C)</p> <p>Elution : 6 mL d'acétonitrile</p> <p>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</p>
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 H₂O/ACN (50/50 ; v/v)**Méthode analytique utilisée :**

Paramètres de chromatographie:

- Colonne : phase inverse greffée C18 Symmetry Shield[®] RP18, (Waters), 250 mm x3 mm ; 5µm du diamètre de particules
- Elution en mode gradient

Eluant A : eau acidifiée à 0,1 % avec de l'acide formique,

Eluant B : acétonitrile acidifié à 0,1 % avec de l'acide formique.

Temps (min)	%A	%B
0	50	50
10	10	90
12	10	90
13	50	50
23	50	50

- Débit : 0,4 mL/min,
- Volume d'injection: 20 µl.

Paramètres de détection

- Mode MRM

Substances	Transition de quantification (u.m.a.)	Transition de confirmation (u.m.a.)
Atrazine	216 > 174	216 > 104
Atrazine D5	221 > 179	221 > 101
DEA	188 > 146	188 > 104
DEA D6	194 > 147	194 > 105
DIA	174 > 104	174 > 132
DIA D5	179 > 137	179 > 101
Simazine	202 > 132	202 > 124
Simazine D10	212 > 137	212 > 134
Terbutylazine	230 > 174	230 > 104
Terbutylazine D5	235 > 179	235 > 101
Terbutryne	242 > 186	242 > 91
Terbutryne D5	247 > 191	247 > 69

Equipements¹ (modèles utilisés) :

Surveyor LC / TSQ Quantum Discovery max (Thermo Fischer Scientific)

Type d'étalonnage

Dilution Isotopique

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

Modèle utilisé Etalons / Traceurs utilisés Domaine de concentration	Modèle linéaire Molécules marquées (cf. tableau ci dessus) 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	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 suyvante	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 $95 \pm 5 \%$

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)
Atrazine	94,9	2,6	116,4	4,1	107,2	0,3
DEA	104,7	4,6	140,1	5,2	113,4	1,3
DIA	97,6	1,9	98,6	3,9	97,8	1,5
Simazine	98,7	2,9	97,8	2,9	100,2	2,2
Terbutylazine	89,7	2,0	106,4	2,2	104,3	1,2
Terbutryne	95,9	7,4	100,9	5,9	98,3	0,9

**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)
Atrazine	0,000 08	0,000 02
DEA	0,000 5	0,000 2
DIA	0,000 5	0,000 2
Simazine	0,000 5	0,000 2
Terbutylazine	0,000 08	0,000 02
Terbutryne	0,000 08	0,000 02

**Incertitudes (%)
sur les
résultats**

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

Substances	Eau souterraine			Eau potable		
	Niv. Ht	Milieu	Niv. Bas	Niv. Ht	Milieu	Niv. Bas
Atrazine	0,6	1,0	3,4	0,6	1,0	3,4
DEA	1,5	4,2	5,3	1,5	4,2	5,3
DIA	2,3	3,6	4,6	2,3	3,6	4,6
Simazine	1,5	4,2	5,3	1,5	4,2	5,3
Terbutylazine	0,6	1,0	3,4	0,6	1,0	3,4
Terbutryne	0,6	1,0	3,4	0,6	1,0	3,4

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.lediouron@lne.fr