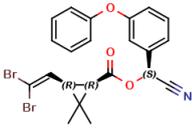


Deltaméthrine

Méthode d'analyse dans l'eau brute

Généralités

Nom de la famille de substances	Pyréthriinoïdes [119]
Nom des substances individuelles	Deltaméthrine (CAS :52918-63-5) (S)-alpha-cyano-3-phenoxybenzyl (1R,3R)-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate
Code SANDRE des substances individuelles	Deltaméthrine [1149]
Matrice analysée [code SANDRE du (des) support(s)]	Eau [3] : Méthode applicable aux eaux douces de surface et aux eaux souterraines.
Principe de la méthode	Extraction Liquide/Liquide (LLE) par du dichlorométhane. Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse triple quadripôle en mode d'ionisation par impact électronique. Quantification par étalonnage interne.
Acronyme	LLE/GC/MS-MS
Domaine d'application	1 ng/L à 100 ng/L
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	
Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode	<p>(1) Utilisation de verrerie calcinée</p> <p>(2) La deltaméthrine possèdent trois centres de chiralité. Deux sont situés sur le cycle cyclopropyle et un sur le carbone en position α du groupement cyano :</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>La molécule possède donc 8 stéréoisomères. Seule la forme « 1R,3R,αS » correspondant au code Sandre [1149] est commercialisée en raison de sa toxicité. Un phénomène d'isomérisation chimique et de photoisomérisation (UV) a été mis en évidence par Maguire et al. (1990)⁽¹⁾, Perschke et al. (1992)⁽²⁾, Mastovska et al. (2004)⁽³⁾ et You et al. (2007)⁽⁴⁾ à la fois dans l'eau et dans différents solvants, qui produit la forme « 1S,3S,αS » de la deltaméthrine qui n'est pas toxique. Il convient donc de minimiser cette isomérisation pour quantifier correctement la forme active de la molécule.</p>

Des tests effectués lors de cette étude ont montré qu'une isomérisation est observée avec certains solvants et ceux-ci sont donc à proscrire. Dans le méthanol, l'acétonitrile, l'acétone ou encore le toluène, la deltaméthrine se dégrade, provoquant l'apparition d'un second pic sur le chromatogramme situé 0,2 min avant le pic de la deltaméthrine, dans nos conditions analytiques.

La cinétique d'isomérisation est différente en fonction de la nature du solvant utilisé. Le méthanol, et les alcools en général, sont les solvants dans lesquels la réaction est la plus rapide avec un équilibre atteint avec 50% d'isomère formé en seulement 2 à 3 jours à température ambiante, à la lumière. Pour l'acétonitrile, l'acétone et le toluène, la réaction est beaucoup plus lente avec respectivement 6%, 10% et 3% d'isomère formé en 2-3 jours dans les mêmes conditions.

Il est donc recommandé d'utiliser des solvants comme l'hexane, le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle pour lesquels aucune isomérisation n'a été constatée.

Pour la préparation de solutions de dopage nécessitant un solvant miscible à l'eau (notamment d'étalon interne), l'utilisation de l'acétone est possible pour un usage dans les 24h après préparation avec conservation à 4°C à l'abri de la lumière.

Il est aussi recommandé d'utiliser de la verrerie ambrée autant que possible pour limiter la dégradation via la lumière.

Une étude de l'isomérisation en milieu aqueux a aussi été réalisée à 4°C à l'abri de la lumière. Elle montre la formation de 7% de l'isomère 1S,3S, α S au bout de 2 jours lorsque le pH de l'eau est neutre. A pH acide (pH 2-3), seulement 1% d'isomère est formé au bout de 2 jours.

Il est donc recommandé d'acidifier les prélèvements d'eau à pH=2 lors du prélèvement par ajout d'acide chlorhydrique concentré 37% (typiquement 1 à 1,2 mL pour 1L d'eau initialement à pH neutre).

- (3) Les effets matriciels (phénomènes de discrimination/adsorption dans l'injecteur) sont limités par l'emploi d'agents protecteurs (D-Gluconolactone et D-Sorbitol) en solution dans l'acétonitrile, par injection en mode sandwich lors de l'analyse des étalons et des extraits (décrit ci-après). Bien que la solution d'agents protecteurs soit préparée dans l'acétonitrile, aucune dégradation de la deltaméthrine n'a été observée lors de l'analyse.

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]

Conditionnement et conservation des échantillons

- Protocole :
- Nature du contenant de stockage :
- Lavage du contenant :
- Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température, ...):

Les échantillons sont conservés à 4°C à l'abri de la lumière.

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

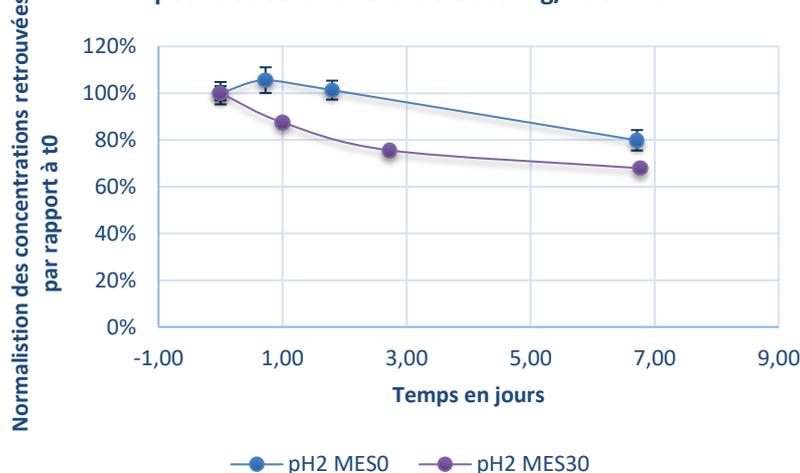
Flacons calcinés 8 heures à 500 °C, et conservés fermés avec leur bouchon.

L'étude de stabilité a été réalisée sur une eau de rivière (Eau de l'Oise) en faisant varier le taux de matières en suspension (MES).

L'étude a été réalisée sur eau filtrée et sur eau filtrée enrichie en MES à un taux de MES \approx 30 mg/L. Les eaux ont été dopées à 50 ng/L et conservées à 4°C à l'obscurité. La stabilité a été déterminée selon l'approche pseudo-isochrone de type 1 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%.

Stabilité de la deltaméthrine dans l'eau de l'Oise à pH=2 pour des échantillons à 0 et 30 mg/L de MES



Selon les critères d'acceptabilité fixés, l'échantillon sans MES, acidifié à pH 2, est stable 6 jours. L'échantillon avec 30 mg/L de MES, acidifié à pH=2, est stable 2 jours. Il est recommandé d'extraire les échantillons entre 24h et 48h après le prélèvement en prenant soin d'acidifier l'échantillon au moment du prélèvement et de le stocker à 4°C dans l'obscurité.

Filtration :

Sans Objet

Pré-traitement des échantillons

Au prélèvement de l'échantillon, ajustement du pH à pH=2, directement dans le flacon, par ajout de $\approx 1,2$ mL d'acide chlorhydrique à 37%.

Analyse

Volume de la prise d'essai

Eau : 1000 mL

Extraction

- Liquide / Liquide

Ajout de 20 μ L de solution d'étalon interne (deltaméthrine-d5 à 1 μ g/mL dans l'acétone).

1. Transfert de la totalité de l'échantillon dans une ampoule à décanter en verre de 1 L.
2. Rinçage du flacon d'échantillonnage par 30 mL de dichlorométhane et transfert du solvant dans l'ampoule.
3. Agitation mécanique par oscillation pendant 10 min.
4. Décantation de l'émulsion et récupération de la phase organique dans un flacon de 125 mL en verre.
5. Répétition à deux reprises des étapes 2 à 4.
6. Ajout de sulfate de sodium anhydre au flacon contenant les 3 extraits réunis, pour éliminer l'eau de l'extrait final.
7. Transfert de l'extrait dans un tube d'évaporation, en prenant soin de rincer le flacon après le transfert.
8. Evaporation à sec au Turbovap II sous flux d'azote à 35°C.
9. Ajout d'1 mL d'hexane dans le tube pour re-dissolution de l'extrait.

Purification

Sans Objet

Conservation de l'extrait

Conservation à 4°C à l'abri de la lumière.
Les extraits ainsi conservés sont stables au moins 42 jours (durée maximale testée).

Volume final avant analyse :

1 mL dans l'hexane.

Agents Protecteurs (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 et diminuer leurs réponses. On peut alors observer des phénomènes d'augmentation de signal lors de l'injection d'échantillon provoqués par la matrice qui bloque les sites actifs.

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 « agents protecteurs » ou « analytes 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 agents protecteurs sont préparés individuellement en solution à 50 mg/mL dans un mélange Acétonitrile (ACN)/Eau MilliQ (EMQ) :

Substances	CAS#	Solvant v/v	C mg/ml	
D-gluconolactone	90-80-2	ACN/EMQ 6:4	50	AP1
D-sorbitol	50-70-4	ACN/EMQ 5:5	50	AP2

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

Substances	CAS#	Nom de la solution mère 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 mère	Volume prélevé de solution mère (µL)	Volume final d'ACN (qsp, mL)	C µg/ml
D-gluconolactone	90-80-2	Mix AP -1	300	10	600
D-sorbitol	50-70-4				300

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

Chromatographie :

Colonne : Rxi-5MS (30 m X 0,25 mm ID x 0,25 µm ; Restek 13423)

Insert : Liner Topaz simple restriction avec fritté en verre 4 mm (Restek 23330)

Injection en mode splitless pulsé à 50 psi pendant 1 min (puis split à 100 mL/min et gaz saver de 40 mL/min à 7 min).

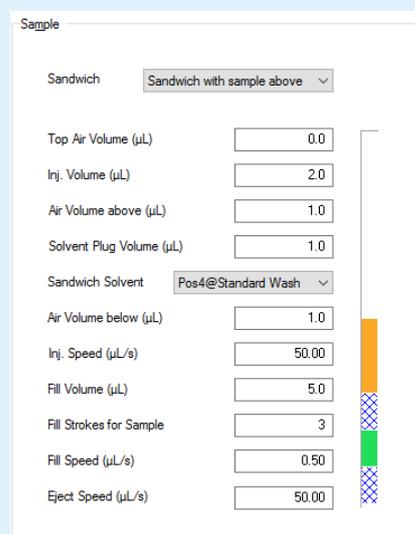
Méthode analytique utilisée :

Débit constant d'hélium sur la colonne à 1,3 mL/min.

Température de l'injecteur : 250 °C.

Température de la ligne de transfert : 310 °C.

Volume d'injection : 2 µL, en mode sandwich avec 1 µL d'une solution d'agents protecteurs.



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 » : 2 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	25	5

Spectrométrie de masse :

Mode d'ionisation : impact électronique (70 eV)

Analyseur : triple quadripôle

Température de la source : 300 °C

Cellule de collision : Quench gaz = 4 mL/min et collision gas = 1,5 mL/min

Conditions de fragmentation

Composés	Temps de rétention (min)	Transition de quantification en uma (Energie de collision en eV)	Transition de qualification en uma (Energie de collision en eV)
Deltaméthrine	13,60	181 > 152 (21)	181 > 127 (25) 208 > 181 (8)
Deltaméthrine-d5	13,58	185 > 156 (21)	

Equipements ¹	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).
Type d'étalonnage	Interne
Modèle utilisé	Quadratique du 2 nd degré pondéré 1/x
Etalons / Traceurs utilisés	Deltaméthrine-d5 (CAS :1217633-23-2)
Domaine de concentration	Deltaméthrine : 1 à 100 ng/mL dans l'hexane Deltaméthrine-d5 : 20 ng/mL (par rapport à l'étalon interne que nous avons utilisé, nous avons fait attention à ne pas dépasser cette concentration pour limiter l'apport d'une interférence à un temps de rétention très proche, sur la transition de quantification de la deltaméthrine)
Méthode de calcul des résultats Rendement	Etalonnage interne en mode dilution isotopique. Pas de correction du rendement : Le rendement est corrigé automatiquement dans chaque échantillon par la présence de la deltaméthrine-d5.
Blancs	Matrice utilisée : eaux naturelles Soustraction du blanc : non

Références de la méthode

La méthode est dérivée des publications suivantes	<ul style="list-style-type: none"> • ⁽¹⁾ R.J. Maguire "Chemical and photochemical isomerization of deltamethrin" / J. Agric. Food Chem, 38 (1990)1613-1617 • ⁽²⁾ H. Perschke, M. Hussain "Chemical isomerization of deltamethrin in alcohols" / J. Agric. Food Chem, 40 (1992) 686-690 • ⁽³⁾ K. Mastovska, S.J. Lehotay "Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues" / J. Chrom. A, 1040 (2004) 259-272 • ⁽⁴⁾ J. You, M.J. Lydy "A solution for isomerization of pyrethroid insecticides in gas chromatography" / J. Chrom. A, 1166 (2007) 181-190 • Fiche méthode Aquaref MA-75 « Pyréthriinoïdes dans les sédiments » (2017) • Fiche méthode Aquaref MA-76 « Cyperméthrine dans eaux brutes » (2017)
Norme dont est tirée la méthode	/
Niveau de validation selon Norman	Niveau 1

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée	NF T90-210 (Novembre 2018) 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)
-----------------------	--

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

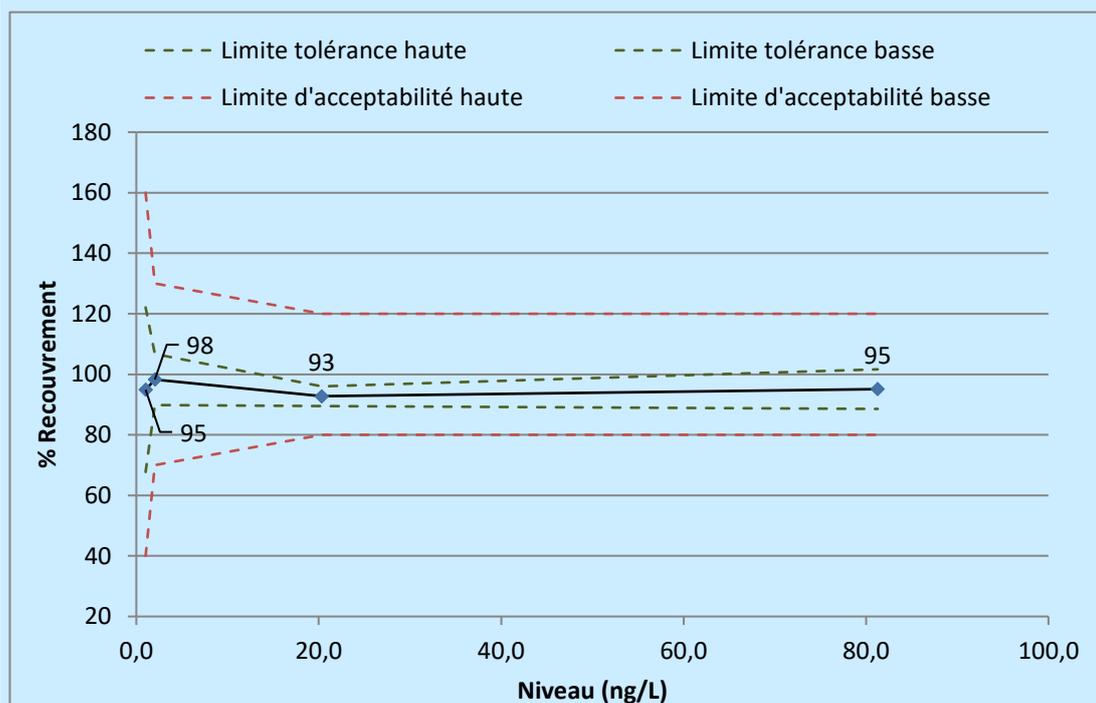
Domaine de validation	Deltaméthrine 1 à 100 ng/L																																																		
Matériaux de référence utilisés	<p>Pas de matériaux disponibles</p> <p>Les essais sont réalisés par ajout de deltaméthrine dans des eaux naturelles (rivières, sources, étang).</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th>Matrices</th> <th>pH</th> <th>MES (mg/L)</th> <th>Conductivité (µS/cm)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Eau de l'Oise</td> <td>8,1</td> <td>15,6</td> <td>603</td> </tr> <tr> <td>Eau de la Brèche</td> <td>8,1</td> <td>40,7</td> <td>619</td> </tr> <tr> <td>Eau du Thérain</td> <td>8,0</td> <td>27,5</td> <td>720</td> </tr> <tr> <td>Eau de la Nonette</td> <td>8,0</td> <td>7,1</td> <td>852</td> </tr> <tr> <td>Eau de source</td> <td>8,0</td> <td>0,9</td> <td>669</td> </tr> <tr> <td>Eau Evian</td> <td>7,3</td> <td>0,4</td> <td>592</td> </tr> <tr> <td>Eau Etang</td> <td>8,0</td> <td>6,1</td> <td>638</td> </tr> <tr> <td>Mélange 4 rivières enrichi en MES</td> <td>8,2</td> <td>57,1</td> <td>693</td> </tr> </tbody> </table>	Matrices	pH	MES (mg/L)	Conductivité (µS/cm)	Eau de l'Oise	8,1	15,6	603	Eau de la Brèche	8,1	40,7	619	Eau du Thérain	8,0	27,5	720	Eau de la Nonette	8,0	7,1	852	Eau de source	8,0	0,9	669	Eau Evian	7,3	0,4	592	Eau Etang	8,0	6,1	638	Mélange 4 rivières enrichi en MES	8,2	57,1	693														
Matrices	pH	MES (mg/L)	Conductivité (µS/cm)																																																
Eau de l'Oise	8,1	15,6	603																																																
Eau de la Brèche	8,1	40,7	619																																																
Eau du Thérain	8,0	27,5	720																																																
Eau de la Nonette	8,0	7,1	852																																																
Eau de source	8,0	0,9	669																																																
Eau Evian	7,3	0,4	592																																																
Eau Etang	8,0	6,1	638																																																
Mélange 4 rivières enrichi en MES	8,2	57,1	693																																																
Blancs analytiques	Pas de contamination détectée supérieure au 1/3 de la LQ.																																																		
Rendement	L'étude de rendement est réalisée dans des conditions de fidélité intermédiaire sur huit échantillons d'eau dopés en double à 4 niveaux de concentration (1 ng/L, 2 ng/L, 20 ng/L et 80 ng/L).																																																		
- par niveau de concentration	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th>Matrice</th> <th>1,02 ng/L</th> <th>2,03 ng/L</th> <th>20,3 ng/L</th> <th>81,3 ng/L</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Oise</td> <td>80 ± 4%</td> <td>93 ± 2%</td> <td>93 ± 1%</td> <td>96 ± 2%</td> </tr> <tr> <td>Brèche</td> <td>109 ± 1%</td> <td>103 ± 3%</td> <td>93 ± 0%</td> <td>91 ± 1%</td> </tr> <tr> <td>Thérain</td> <td>121 ± 12%</td> <td>106 ± 1%</td> <td>96 ± 0%</td> <td>97 ± 1%</td> </tr> <tr> <td>Nonette</td> <td>83 ± 12%</td> <td>91 ± 2%</td> <td>90 ± 0%</td> <td>94 ± 1%</td> </tr> <tr> <td>Etang</td> <td>95 ± 11%</td> <td>101 ± 3%</td> <td>90 ± 2%</td> <td>94 ± 1%</td> </tr> <tr> <td>Source</td> <td>94 ± 4%</td> <td>106 ± 2%</td> <td>100 ± 0%</td> <td>97 ± 1%</td> </tr> <tr> <td>Evian</td> <td>93 ± 5%</td> <td>100 ± 3%</td> <td>100 ± 1%</td> <td>100 ± 4%</td> </tr> <tr> <td>4 rivières</td> <td>86 ± 3%</td> <td>87 ± 3%</td> <td>81 ± 1%</td> <td>92 ± 0%</td> </tr> <tr> <td>Moyenne n=16</td> <td>95 ± 12%</td> <td>98 ± 6%</td> <td>93 ± 4%</td> <td>95 ± 3%</td> </tr> </tbody> </table>	Matrice	1,02 ng/L	2,03 ng/L	20,3 ng/L	81,3 ng/L	Oise	80 ± 4%	93 ± 2%	93 ± 1%	96 ± 2%	Brèche	109 ± 1%	103 ± 3%	93 ± 0%	91 ± 1%	Thérain	121 ± 12%	106 ± 1%	96 ± 0%	97 ± 1%	Nonette	83 ± 12%	91 ± 2%	90 ± 0%	94 ± 1%	Etang	95 ± 11%	101 ± 3%	90 ± 2%	94 ± 1%	Source	94 ± 4%	106 ± 2%	100 ± 0%	97 ± 1%	Evian	93 ± 5%	100 ± 3%	100 ± 1%	100 ± 4%	4 rivières	86 ± 3%	87 ± 3%	81 ± 1%	92 ± 0%	Moyenne n=16	95 ± 12%	98 ± 6%	93 ± 4%	95 ± 3%
Matrice	1,02 ng/L	2,03 ng/L	20,3 ng/L	81,3 ng/L																																															
Oise	80 ± 4%	93 ± 2%	93 ± 1%	96 ± 2%																																															
Brèche	109 ± 1%	103 ± 3%	93 ± 0%	91 ± 1%																																															
Thérain	121 ± 12%	106 ± 1%	96 ± 0%	97 ± 1%																																															
Nonette	83 ± 12%	91 ± 2%	90 ± 0%	94 ± 1%																																															
Etang	95 ± 11%	101 ± 3%	90 ± 2%	94 ± 1%																																															
Source	94 ± 4%	106 ± 2%	100 ± 0%	97 ± 1%																																															
Evian	93 ± 5%	100 ± 3%	100 ± 1%	100 ± 4%																																															
4 rivières	86 ± 3%	87 ± 3%	81 ± 1%	92 ± 0%																																															
Moyenne n=16	95 ± 12%	98 ± 6%	93 ± 4%	95 ± 3%																																															
Limite de quantification (LQ)	<p>LQ : Détermination suivant NF T90-210 (Novembre 2018) réalisée par ajout d'une quantité connue de deltaméthrine dans 1L de chaque matrice.</p> <p>Nombre d'essais à la LQ : 2 répétitions/matrice/jour pendant 8 jours.</p>																																																		
Limite de détection (LD)	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th>Substance</th> <th>LQ ng/L</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Deltaméthrine</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table> <p>Obtenu en divisant la limite de quantification par 3.</p>	Substance	LQ ng/L	Deltaméthrine	1																																														
Substance	LQ ng/L																																																		
Deltaméthrine	1																																																		

Incertitudes (%) sur les résultats

- par molécule

Méthode d'évaluation : NF ISO 11352 :2012
Facteur d'élargissement : $k = 2$

Composé	Incertitude U élargie ($k=2$)			
	1 ng/L	2 ng/L	20 ng/L	80 ng/L
Deltaméthrine	52%	33%	33%	25%



Contacts

Auteurs

Jérôme Beaumont

Institut

Ineris

Contact

jerome.beaumont@ineris.fr
ahmad.el-masri@ineris.fr
francois.lestremau@ineris.fr