Méthode d'analyse de la méthyl nonyl cétone, de la métofluthrine et du chlorfénapyr utilisée dans le cadre de la campagne EMNAT en 2018

Méthode d'analyse dans l'eau – Phase dissoute

Généralités

Nom de la famille de substances	Biocides								
Nom des substances individuelles et Code SANDRE	<table border="1"><thead><tr><th>Nom</th><th>SANDRE</th></tr></thead><tbody><tr><td>Méthyl nonyl cétone</td><td>8315</td></tr><tr><td>Métofluthrine</td><td>8311</td></tr><tr><td>Chlorfénapyr</td><td>2861</td></tr></tbody></table>	Nom	SANDRE	Méthyl nonyl cétone	8315	Métofluthrine	8311	Chlorfénapyr	2861
Nom	SANDRE								
Méthyl nonyl cétone	8315								
Métofluthrine	8311								
Chlorfénapyr	2861								
Matrice analysée [Code SANDRE du (des) support(s)]	Eau [3] : Eau douce de surface Eau marine								
Principe de la méthode	Micro-Extraction sur Phase Solide et couplage Chromatographie en phase Gazeuse et Spectrométrie de Masse en tandem								
Acronyme	SPME-GC/MSMS								
Domaine d'application	Sans objet								
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	Sans objet								
Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode	Sans objet								
Interférents (préciser la matrice)	Interférents identifiés : Aucun Matrices testées :								

Protocole analytique

Prétraitement

Fraction analysée :	Eau : Phase dissoute [3]
Conditionnement et conservation des échantillons	
- Protocole :	Echantillon conservé à -20 °C dans flacon verre 22 mL avec bouchon et septa PTFE.
- Nature du contenant de stockage :	Verre

- Lavage du contenant :	Flacon verre 22 mL lavé avec lave-vaisselle de laboratoire (cycle de lavage chimie avec détergent et rinçage avec neutralisant et eau osmosée) puis calciné 6 h à 450 °C.
- Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température...) :	<p>Test de stabilité à :</p> <ul style="list-style-type: none"> • 5 °C (T + 2 h, T + 1 j, T + 2 j, T + 3 j, T + 7 j) sur eau naturelle de surface exempte des substances d'intérêt enrichie avec les composés d'intérêt à 10 LQ : pas de dégradation / adsorption observée à l'exception du méthyl nonyl kétone avec une perte de 83 % à T + 1 j, 92 % à T + 2 j, 98 % à T + 3 j et 99 % à T + 7 j • 12 °C (T + 2 h, T + 1 j, T + 3 j, T + 7 j) sur eau naturelle de surface exempte des substances d'intérêt enrichie avec les composés d'intérêt à 10 LQ : pas de dégradation / adsorption observée à l'exception du méthyl nonyl kétone avec une perte de 86 % à T + 3 j et de 97 % à T + 7 j • -20 °C (T0, T + 1 mois) sur eau naturelle de surface exempte des substances d'intérêt enrichie avec les composés d'intérêt à 1 LQ : pas de dégradation / adsorption observée

Filtration :	
- Type de filtre et méthode de nettoyage :	- Filtre de verre GFF (0,7 µm) calciné à 450 °C pendant 6 h.
- Type de support de filtration :	- Support de filtration en verre lavé avec lave-vaisselle de laboratoire (cycle de lavage chimie avec détergent et rinçage avec neutralisant et eau osmosée) puis calciné 6 h à 450 °C.

Pré-traitement des échantillons liquide ou solide	Aucun
--	-------

Analyse

Volume ou masse de la prise d'essai (mL or mg selon la phase analysée)	Eau : Eau douce de surface 9 mL Eau marine 9 mL
---	--

Extraction	
- Micro-extraction (support, durée d'exposition, température, sel)	Micro-Extraction sur Phase Solide (SPME) : Fibre PDMS/DVB (65 µm), Temps d'extraction : 60 min Température d'extraction : 40 °C, Temps de désorption : 3 min Température de désorption : 250 °C

Conservation de l'extrait	Sans objet
----------------------------------	------------

Volume ou masse finale avant analyse :	9 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

Conditions chromatographiques :

Colonne : HP5 MS (5% Phényl)-méthylpolysiloxane de longueur : 30 m, de diamètre interne : 0,25 mm et d'épaisseur de phase stationnaire : 0,25 µm.

Gaz vecteur : Hélium 6.0, débit : 1,3 mL/min.

Injecteur type Split/Splitless avec insert verre désactivé de 0,75 mm, mode splitless à température 250 °C, ouverture vanne de purge à 3 min.

Gradient chromatographique :

Température initiale (°C)	Durée initiale (min.)	Rampe (°C/min.)	Température finale (°C)	Durée finale (min.)
50	2	10	300	10

Conditions spectrométrie de masse triple quadripôle :

Mode d'ionisation : impact électronique (70 eV)

Délai solvant : 5 min

Température de la ligne de transfert : 290 °C

Température de la source : 230 °C

Température des quadripôles : 150 °C

Débit gaz collision : Azote 5.0 1,5 mL/min et Hélium 6.0 à 2,5 mL/min

Tension du multiplicateur d'électron : réglée automatiquement par le tune instrumental avec un gain supplémentaire de 1.

Acquisition en mode MRM (Multi Reaction Monitoring)

Composés	MRM(s) quantifiant(s) (EC, eV)	MRM qualifiants (EC, eV)	MRM qualifiants (EC, eV)
Méthyl nonyl cétone	58,1>43,1 (10)	71>43,1 (10)	170,1>85 (10)
Métofluthrine	176>124,9 (25)	108,9>41,1(25)	108,9>67 (10)
Chlorfénapyr	362,8>246,8 (35)	136,8>102 (15)	246,7>226,9 (20)
Fipronil 15N 13C	371>213 (30)	373>215 (30)	X
Cis-perméthrine 13C6	188,7>159 (20)	189>174 (8)	X
Trans-cyfluthrine d6	168,8>96 (15)	168,8>132,9(10)	X
Trans-cyperméthrine d6	168,8>95,9 (20)	168,8>132,9 (5)	X

Equipements (modèles utilisés) :

Chromatographe en phase Gazeuse : GC7890 Agilent Technologies
Spectromètre de masse : QQQ 7000C Agilent Technologies
Passeur automatique d'échantillons : MPS 2 Gerstel

Type d'étalonnage

Interne X
Externe X

Modèle utilisé

Quantification par étalonnage interne (dilution isotopique) :
fipronil ¹⁵N ¹³C, cis-perméthrine ¹³C6, trans-cyfluthrine d6, trans-cyperméthrine d6

Calcul des coefficients de réponse : eau ultra pure enrichie à la LQ (méthyl nonyl kétone 100 ng/L ; métofluthrine 20 ng/L ; chlorfénapyr 30 ng/L) avec ajout de l'étalon interne à 25 ng/L.

Calcul des rendements de quantification : eau ultra pure enrichie à la LQ (méthyl nonyl kétone 100 ng/L ; métofluthrine 20 ng/L ; chlorfénapyr 30 ng/L) avec ajout de l'étalon interne à 25 ng/L.

Calcul des rendements de quantification matrice modèle : eau minérale enrichie à la LQ (méthyl nonyl kétone 100 ng/L ; métofluthrine 20 ng/L ; chlorfénapyr 30 ng/L) avec ajout de l'étalon interne à 25 ng/L.

Vérification des coefficients de réponse, rendement de quantification et limite de quantification contractuelle en début et fin de chaque séquence analytique (10 échantillons).

Ajout des composés étalons internes dans les échantillons à analyser à la concentration de 25 ng/L.

Etalons / Traceurs utilisés

Quantification externe (ajout dosé en matrice à la LQ)
Analyse d'un échantillon suivi de l'analyse du même échantillon avec ajout dosé à la LQ (méthyl nonyl kétone 100 ng/L ; métofluthrine 20 ng/L ; chlorfénapyr 30 ng/L).

Domaine de concentration

Sans objet

Méthode de calcul des résultats

Rendement

Utilisation du rendement : NON
Vérification d'intervalle de conformité
Correction par le calcul : NON
Etalonnage en matrice : OUI

Matrice utilisée : eau minérale
Appareillage : identique analyses échantillons
Réactifs : identique analyses échantillons
Méthode : identique analyses échantillons

Blancs

Soustraction du blanc : OUI
La limite de quantification est conditionnée par la quantité de composé quantifiée dans le blanc protocole.

Références de la méthode

La méthode est dérivée de la publication suivante

Sans objet

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée

Sans objet

Domaine de validation

Sans objet

Matériaux de référence utilisés

Sans objet

Blancs analytiques
(concentration ou résultat maximum acceptable)

Blancs système analytique (SPME-GC/MSMS) réalisés sans matrice : blancs fibre spme en début, fin de séquence et entre chaque échantillon.

Blancs méthode analytique (SPME-GC/MSMS) réalisés avec matrice eau ultra pure en début, fin de séquence et tous les 5 échantillons.

Blancs méthode (filtration, SPME-GC/MSMS) réalisés avec matrice eau minérale, ajout composés étalons internes à chaque campagne de prélèvement en triplicat.

Les composés métofluthrine et chlorfénapyr n'ont pas été détectés dans les blancs de contrôle. Le composé méthyl nonyl kétone a été détecté dans les blancs de contrôle à un niveau de 3 à 10 ng/L.

Rendement

- Par type de matrice

Le rendement a été déterminé par analyse d'eau naturelle de surface exempte des substances d'intérêt enrichie à 10 LQ (méthyl nonyl kétone 1000 ng/L, métofluthrine 200 ng/L, chlorfénapyr 300 ng/L) 1 fois par campagne soit 3 réplicats.

- Par niveau de concentration

Substances	matrice / [C](ng/L)	R %	matrice / [C](ng/L)	R %	matrice / [C](ng/L)	R %
Méthyl nonyl kétone	910	78	984	67	1037	63
Métofluthrine	214	71	230	68	242	60
Chlorfénapyr	306	76	330	64	347	97

Limite de quantification(LQ)

(indiquez la méthode de détermination en précisant la matrice testée)

Les limites de quantification et de détection ont été déterminées par analyse d'une eau naturelle de surface exempte des substances d'intérêt enrichie à la LQ (méthyl nonyl kétone 100 ng/L, métofluthrine 20 ng/L, chlorfénapyr 30 ng/L) 2 fois par campagne, avant et après filtration, soit 6 réplicats par modalité. Pour la limite de quantification : comparaison de la limite de quantification théorique et de la limite de quantification quantifiée et vérification que le rapport signal/bruit observé est au moins égal à 9 pour la transition de quantification et que le rapport TQ/TC soit conforme.

Les résultats sont la moyenne des 6 réplicats réalisés.

Substances	LQ (ng/L) théorique	LQ (ng/L) quantifiée	LD (ng/L) théorique	LD (ng/L) quantifiée
Méthyl nonyl kétone eau non filtrée	101 ± 3	129 ± 27	34 ± 1	43 ± 9
Méthyl nonyl kétone eau filtrée	101 ± 3	107 ± 23	34 ± 1	36 ± 7,6
Métofluthrine eau non filtrée	24 ± 1	23 ± 7	8 ± 0,3	8 ± 2,3
Métofluthrine eau filtrée	24 ± 1	18 ± 7	8 ± 0,3	6 ± 2,3
Chlorfénapyr eau non filtrée	34 ± 1	31 ± 8	11 ± 0,3	10 ± 2,6
Chlorfénapyr eau filtrée	34 ± 1	31 ± 10	11 ± 0,3	10 ± 3,3

Incertitudes (%) sur les résultats

Les incertitudes ont été déterminées selon le principe d'exactitude de la LQ présumée, comme défini par la NF T 90-210, sur eaux de référence (EVIAN® verre), par 12 essais en conditions de fidélité intermédiaire (avec facteur d'élargissement $k = 2$).

Composés	CV reprod (%)	LQ vérifiée	CV (%) NON filtrée	CV (%) filtrée	Incertitude /LQ en % ($k = 2$) $2 \times CV_{FI}$
Méthyl nonyl kétone	21	oui	21,5	28,4	43
Méthofluthrine	23	oui	22,7	41,1	45
Chlorfénapyr	16	oui	21,3	15,5	31

Contacts

Auteurs Le Ménach Karyn, Dévier Marie-Hélène, Labadie Pierre, Budzinski Hélène

Institut EPOC UMR 5805 équipe LPTC

Contact AQUAREF : azziz.assoumani@ineris.fr, beatrice.lalere@lne.fr,
jp.ghestem@brgm.fr