

Méthode d'analyse multi-résidus de 26 herbicides dans les sols par dilution isotopique associée à la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse triple quadripolaire

Giovanni CARIA, Vincent CARLUCCI, Antoine RICHARD

Laboratoire d'analyses des sols – INRA – 273, rue de Cambrai 62000 Arras – France

Email : caria@arras.inra.fr

Tel : +33 (0)321218600



Introduction

Dans le cadre du projet de recherche du Réseau de la Mesure et de la Qualité des Sols pour les Polluants organiques Persistants, piloté par l'équipe Infosol de l'INRA d'Orléans et cofinancé par l'AFSSET et l'ADEME, le laboratoire d'analyses des sols d'Arras a développé la mise au point d'une méthode d'analyse multi-résidus d'herbicides par dilution isotopique associée à la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse triple quadripolaire. Après optimisation des paramètres d'ionisation et de fragmentation des composés organiques, une méthode rapide, sélective et fiable a été développée pour la détermination de 26 herbicides par pré-concentration en ligne dans les sols agricoles.

Développement analytique

Molécules étudiées et transitions

L'optimisation du dosage des herbicides a été réalisée à l'aide d'une source électrospray (ESI) pour l'ionisation des composés organiques et d'une cellule de collision alimentée en argon pour la fragmentation des ions formés.

Substance active	Famille chimique	M ion parent (m/z)	M ion fils (m/z)	E Collision (V)	Tr min
Di Atrazine	Triazine	174	68	26	3,41
Fénuron	Phénylurée	165	72	15	3,60
De Atrazine	Triazine	188	146	15	3,90
IPA	Phénylurée	136	94	15	3,93
Cyanazine	Triazine	241	214	16	4,24
Monuron	Phénylurée	199	126	27	4,31
Atraton	Triazine	212	170	17	4,37
Simazine	Triazine	202	132	19	4,43
Desmétryne	Triazine	214	82	28	4,60
Monolinuron	Phénylurée	215	148	14	4,72
IPPU	Phénylurée	179	137	11	4,81
Prométon	Triazine	226	184	15	4,82
Méthabenzthiazuron	Phénylurée	222	165	15	4,90

Substance active	Famille chimique	M ion parent (m/z)	M ion fils (m/z)	E Collision (V)	Tr min
DCPU	Phénylurée	205	127	26	4,94
IPPMU	Phénylurée	193	94	21	4,96
Atrazine	Triazine	216	174	17	5,00
DCPMU	Phénylurée	219	127	25	5,02
Isoproturon	Phénylurée	207	72	24	5,02
Méthoprotryne	Triazine	272	198	21	5,03
Amétryne	Triazine	228	186	18	5,07
Diuron	Phénylurée	233	72	18	5,10
Linuron	Phénylurée	249	182	15	5,40
Prométryne	Triazine	242	158	22	5,40
Propazine	Triazine	230	146	23	5,40
Terbutylazine	Triazine	230	146	24	5,40
Néburon	Phénylurée	275	160	30	5,90

Conditions analytiques

Système : Pompe LC Surveyor pour mode Equan / Pompe LC/MS Accela – Passeur Accela – Spectromètre triple quadripolaire Quantum Access THERMO SCIENTIFIC

Pré-Colonne : Hypersil Gold 20mm x 2,1mm x 1 µm **Colonne :** Hypersil Gold 50mm x 2,1mm x 1,9µm

Phase mobile : H₂O / CH₃ OH (acidifiés avec de l'acide formique) **Source d'ionisation :** ESI (mode positif)

Volume d'injection : 1 ml (mode Equan) **Détection :** mode SRM **Débit :** 250 µl / min

Méthode d'analyse des sols

- pesée de 2 g de sol agricole séché et tamisé à 2 mm
- extraction rapide des herbicides adsorbés dans les sols par la technique PLE (pression liquid extraction) à l'aide d'un extracteur de type Dionex ASE 200 (accelerated solvent extractor)
- purification de l'extrait par la technique SPE (solid phase extraction) à l'aide de cartouches de type Oasis HLB 200mg
- concentration à sec de l'extrait par évaporation à effet rotatif et vortex
- reprise en eau du résidu sec et filtration de l'extrait
- injection de 1ml d'extrait en LC / MS / MS en mode préconcentration (Equan)

Optimisation du dosage par CLHP / MS / MS

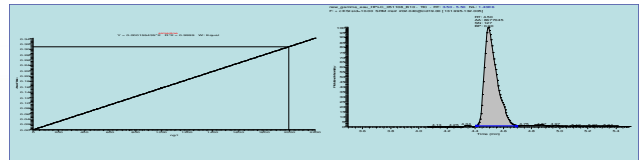
La phase mobile composée d'eau de haute pureté et de méthanol a été retenue pour la séparation des 26 herbicides étudiés.

La source d'ionisation électrospray en mode positif est la plus adaptée pour les composés organiques.

La fragmentation des herbicides a été optimisée à l'aide d'une cellule de collision alimentée en argon.

La dilution isotopique a été adoptée afin de construire les droites d'étalonnage interne des herbicides. Il s'agit de l'utilisation de l'isoproturon D6 (IPU D6) marqué au deutérium.

Courbe d'étalonnage interne et pic chromatographique de la simazine



Performances de la méthode et limites de quantification

- Etude de rendement à partir d'un échantillon de sol séché et tamisé à 2mm
- prise d'essai de 2 g de ce sol chargé en herbicides dans la cellule métallique de l'extracteur Dionex ASE 200
- réalisation de 3 répétitions avec 3 niveaux de concentration différents en herbicides (200 / 500 / 1000 ng/kg)
- injection de l'ensemble des extraits dans la même séquence d'analyses et quantification par étalonnage interne
- calcul des teneurs en herbicides, détermination des rendements et des limites de quantification de la méthode d'analyse des sols

Substance active	Rendement dans les sols en %	LQ dans les sols (ng/kg)
Di Atrazine	> 95	63
Fénuron	> 95	9
De Atrazine	80	32
IPA	70	48
Cyanazine	> 95	15
Monuron	> 95	9
Atraton	40	18
Simazine	> 95	8
Desmétryne	70	31
Monolinuron	30	8
IPPU	> 95	8
Prométon	> 95	8
Méthabenzthiazuron	> 95	19

Substance active	Rendement dans les sols en %	LQ dans les sols (ng / kg)
DCPU	90	32
IPPMU	90	8
Atrazine	90	8
DCPMU	> 95	16
Isoproturon	> 95	17
Méthoprotryne	50	9
Amétryne	90	8
Diuron	> 95	18
Linuron	40	17
Prométryne	90	8
Propazine	> 95	8
Terbutylazine	> 95	8
Néburon	> 95	31

Conclusion et perspectives

La méthode développée au laboratoire d'analyses des sols d'Arras a permis de quantifier près de 200 sols agricoles provenant de sites français situés sur un transect allant de la Bretagne au Nord en passant par la région parisienne. La chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse triple quadripolaire est une technique permettant de quantifier en moins de 10 minutes un grand nombre de composés herbicides de manière très sélective et très sensible. Le dosage de ces 26 herbicides a été également mis au point avec succès dans des solutions aqueuses à l'aide du mode Equan, c'est-à-dire par préconcentration en ligne permettant d'injecter indirectement un volume de 1ml de solution aqueuse à doser sans aucune autre étape de prétraitement.



MIEUX CONNAÎTRE LES USAGES DE PESTICIDES POUR COMPRENDRE LES EXPOSITIONS / 11-12 MARS 2009 - PARIS