

VALIDATION TOTALE

CODE SOP :	22/F/1244
Période de validation :	26/06/2009-24/07/2009
NOM DU DOSSIER /	Validation 1 multi AO
Groupe principal :	animal origine
Sous groupe :	porc
Matrice :	graisse

pesticides	MRL µg/kg	classe	Sensi bilité
4,4'-Methoxychlor	10	OC	ok
Aldrin	200	OC	ok
Azinphos-ethyl	20	OP	ok
Azinphos-methyl	10	OP	ok
Bifenthrine	100	Pyr	ok
Chlordane-cis	50	OC	ok
chlordane-oxy	50	OC	ok
chlordane-trans	50	OC	ok
Chlorfenvinfos	10	OP	ok
Chlorobenzilate	100	OC	ok
Chlorpyrifos	10	OP	ok
Chlorpyrifos-methyl	50	OP	ok
Cyfluthrine	50	Pyr	ok
Cyhalothrine	500	Pyr	ok
Cypermethrine	200	Pyr	ok
DDDo-p	1000	OC	ok
DDDp-p'	1000	OC	ok
DDEo-p	1000	OC	ok
DDEp-p'	1000	OC	ok
DDTo-p'	1000	OC	ok
DDTp-p'	1000	OC	ok
Deltamethrine	500	Pyr	ok
Diazinon	50	OP	ok
Dieldrin	200	OC	ok
Endosulfan alpha	50	OC	ok
Endosulfan sulfate	50	OC	ok
Esfenvalerate	200	Pyr	ok
Fenthion	50	OP	ok
Fenthion sulfone	50	OP	ok

Fenvalerate	200	Pyr	ok
HCHalpha	200	OC	ok
HCHbeta	100	OC	ok
HCHgamma	20	OC	ok
Heptachlor	200	OC	ok
Heptachlor-Epoxyde cis	200	OC	ok
Hexachlorobenzene	200	OC	ok
Methacrifos	10	OP	ok
Methidathion	20	OP	ok
Parathion	50	OP	ok
Parathion-Methyl	20	OP	ok
Pendimethalin	50		ok
Pentachloraniline	10	OC	ok
Permethrine cis	50	Pyr	ok
Permethrine trans	50	Pyr	ok
Pirimiphos	10	OP	ok
Pirimiphos-methyl	50	OP	ok
Profenophos	50	OP	ok
Pyrazophos	20	OP	ok
Quintozene	10	OC	ok
Resmethrine	100	Pyr	ok
tau-fluvalinate	300	Pyr	ok
Tecnazene	50	OC	ok
tefluthrine	50	Pyr	ok
Triazophos	10	OP	ok
Vinclozolin	50	OC	ok

PARAMETRES DE VALIDATION (BELTEST I015 Rev.0)

LINEARITE : en solvant pour la GC-MS/MS, en matrice pour l'UPLC-MS/MS

pesticides	Range (mg/kg)	r ² lin	r ² Quad	Mande IIs	Choix et commentaires
4,4'-Methoxychlor	0,01 à 0,2	0,9948			ordre 1
Aldrin	0,01 à 0,2	0,9943			
Azinphos-ethyl	0,01 à 0,2	0,9955			
Azinphos-methyl	0,01 à 0,2	0,9955			
Bifenthrine	0,01 à 0,2	0,9942			
Chlordane-cis	0,01 à 0,2	0,9936			
chlordane-oxy	0,01 à 0,2	0,9928			
chlordane-trans	0,01 à 0,2	0,9959			
Chlorfenvinfos	0,01 à 0,2	0,9978			
Chlorobenzilate	0,01 à 0,2	0,9965			
Chlorpyriphos	0,01 à 0,2	0,9931			
Chlorpyriphos-methyl	0,01 à 0,2	0,9931	0,997	ordre 2	ordre 1
Cyfluthrine	0,02 à 0,2	0,9902			
Cyhalothrine	0,01 à 0,2	0,9930			
Cypermethrine	0,02 à 0,2	0,9908			
DDDo-p	0,01 à 0,2	0,9968			
DDDp-p'	0,01 à 0,2	0,9963			
DDEo-p	0,01 à 0,2	0,9965			
DDEp-p'	0,01 à 0,2	0,9965			
DDTo-p'	0,01 à 0,2	0,9961	0,999	ordre 2	ordre 1
DDTp-p'	0,01 à 0,2	0,9960	0,998	ordre2	ordre 1
Deltamethrine	0,02 à 0,2	0,9999			
Diazinon	0,01 à 0,2	0,9978			
Dieldrin	0,02 à 0,2	0,9963			
Endosulfan alpha	0,02 à 0,2	0,9807			
Endosulfan sulfate	0,01 à 0,2	0,9998			
Esfenvalerate	0,01 à 0,2	0,9802			
Fenthion	0,01 à 0,2	0,9972			
Fenthion sulfone	0,01 à 0,2	0,9869			
Fenvalerate	0,01 à 0,2	0,9929			
HCHalpha	0,01 à 0,2	0,9945			
HCHbeta	0,01 à 0,2	0,9971	0,999	ordre 2	ordre 1
HCHgamma	0,01 à 0,2	0,9965			
Heptachlor	0,01 à 0,2	0,9933	0,996	ordre 2	ordre 1
Heptaclor-Epoxyde cis	0,02 à 0,2	0,9830			
Hexachlorobenzene	0,01 à 0,2	0,9963			
Methacrifos	0,01 à 0,2	0,9924			
Methidathion	0,01 à 0,2	0,9980			
Parathion	0,01 à 0,2	0,9863			

Parathion-Methyl	0,01 à 0,2	0,9935	0,997	ordre 2	ordre 1	
Pentachloraniline	0,01 à 0,2	0,9950	0,997	ordre 2	ordre 1	
Permethrine cis	0,01 à 0,2	0,9923				
Permethrine trans	0,01 à 0,2	0,9850				
Pirimiphos	0,01 à 0,2	0,9984				
Pirimiphos-methyl	0,01 à 0,2	0,9957				
Profenophos	0,01 à 0,2	0,9908	0,995	ordre 2	ordre 1	
Pyrazophos	0,01 à 0,2	0,9974	0,999	ordre 2	ordre 1	
Quintozene	0,01 à 0,2	0,9899	0,996	ordre 2	ordre 1	
Resmethrine	0,01 à 0,2	0,9949				
tau-fluvalinate	0,01 à 0,2	0,9860	0,99	ordre 2	ordre 1	
Tecnazene	0,01 à 0,2	0,9909	0,995	ordre 2	ordre 1	
tefluthrine	0,01 à 0,2	0,9930	0,997	ordre 2	ordre 1	
Triazophos	0,01 à 0,2	0,9897				
Vinclozolin	0,01 à 0,2	0,9951	0,997	ordre 2	ordre 1	

EFFET DE MATRICE (3 injections par concentration solvant <-> extrait blanc)

Pesticides	LC-MS/MS
Azinphos-ethyl	o
Azinphos-methyl	o
Chlorfenvinfos	o
Diazinon	o
Fenthion sulfone	o
Methidathion	n
Pirimiphos	o
<i>Pirimiphos-methyl</i>	o
Profenophos	o
Pyrazophos	o
Triazophos	o

Pour la LC-MS/MS, l'effet de matrice étant présent pour la plupart des molécules, la droite sera faite avec l'extrait blanc

Pesticides	GC-MS/MS
methacrifos	n
aldrine	n
bifenthrin	n
chlorbenzilate	n
chlordane-cis	n
chlordane-trans	n
chlorpyriphos	n
chlorpyriphos met	n
cyfluthrin	n
cyhalothrin	n
cypermethrin	n
DDD o-p	n

DDD p-p	n
DDE o-p	n
DDE p-p'	n
DDT o-p'	n
DDt p-p'	n
<i>deltamethrin</i>	<i>n</i>
dieldrin	n
endosulfan a	n
endosulfan sulfate	n
esfenvalerate	n
fenthion	n
fenvalerate	n
Fluvalinate	n
HCH alpha	n
HCH beta	n
HCH gamma	n
heptachlor	n
heptachlor epoxyde cis	n
hexachlorobenzene	n
methoxychlor	n
oxychlordane	n
parathion	n
parathion Me	n
Pentachloroaniline	n
permethrin cis	n
permethrin trans	n
quintozene	n
resmethrine	n
tecnazene	n
Tefluthrine	o
<i>vinclozolin</i>	<i>n</i>

Pour la GC-MS/MS, l'effet de matrice détecté pour la téfluthrine est faible et il n'a pas été considéré

LOD (ng/g) / LOQ (ng/g)

LOD prat : LOD pratique qui tient compte de la MRL et d'une facilité de rapportage

NB : le rapport signal sur bruit a volontairement été calculé sur un chromatogramme obtenu sur le LC-MS "sale" et à l'aide d'une colonne sur laquelle de nombreuses injections avaient été réalisées.

LC-MS/MS	pratique	
	LOD	LOQ
Azinphos-ethyl	5	10
Azinphos-methyl	5	10
Chlorfenvinfos	5	10
Diazinon	5	10
Fenthion sulfone	5	10
Methidathion	5	10
Pirimiphos	5	10

<i>Pirimiphos-methyl</i>	5	10
Profenophos	5	10
Pyrazophos	5	10
Triazophos	5	10

GC-MS/MS

methacrifos	5	10
aldrine	5	10
bifenthrin	5	10
chlorbenzilate	5	10
chlordane-cis	5	10
chlordane-trans	5	10
chlorpyriphos	5	10
chlorpyriphos met	5	10
cyfluthrin	10	20
cyhalothrin	5	10
cypermethrin	10	20
DDD o-p	5	10
DDD p-p	5	10
DDE o-p	5	10
DDE p-p'	5	10
DDT o-p'	5	10
DDt p-p'	5	10
<i>deltamethrin</i>	10	20
dieldrin	10	20
endosulfan a	10	20
endosulfan b	10	20
endosulfan sulfate	5	10
esfenvalerate	5	10
fenthion	5	10
fenvalerate	5	10
Fluvalinate	5	10
HCH alpha	5	10
HCH beta	5	10
HCH gamma	5	10
heptachlor	5	10
heptachlor epoxyde cis	10	20
hexachlorobenzene	5	10
methoxychlor	5	10
oxychlordane	5	10
parathion	5	10
parathion Me	5	10
<i>pendimethalin</i>	5	10
Pentachloroaniline	5	10
permethrin cis	5	10
permethrin trans	5	10
quintozene	5	10

resmethrine	5	10
tecnazene	5	10
Tefluthrine	5	10
<i>vinclozolin</i>	5	10

RENDEMENTS

Répétabilité et reproductibilité :

rendements exprimés en %

	LOQ						point haut : 100 ppb					
	CVr	lim < 20 %	CVrw	lim < 20 %	recovery	entre 70-120%?	CVr	lim < 20 %	CVrw	lim < 20 %	recovery	entre 70-120%?
Pesticides - LC-MS/MS												
Azinphos-ethyl	9,7	ok	9,7	ok	78	OK	9,6	ok	18,2	ok	104	OK
Azinphos-methyl	10,7	ok	17	ok	100	OK	11,2	ok	15,1	ok	110	OK
Chlorfenvinfos	8,8	ok	17,7	ok	83	OK	8,7	ok	12	ok	97	OK
Diazinon	11	ok	12,6	ok	59	Not ok	9,2	ok	19,5	ok	63	Not ok
Fenthion sulfone	12,7	ok	12,7	ok	82	OK	9,3	ok	12,5	ok	86	OK
Methidathion	12,5	ok	17,2	ok	87	OK	7,8	ok	14,9	ok	94	OK
Pirimiphos	10,4	ok	12,9	ok	59	Not ok	7,1	ok	21,5	not ok	62	Not ok
Pirimiphos-methyl	7,7	ok	8	ok	68	Not ok	8,3	ok	16,4	ok	71	OK
Profenophos	5,1	ok	11,8	ok	87	OK	8,6	ok	11,4	ok	96	OK
Pyrazophos	8,7	ok	12,1	ok	89	OK	9,8	ok	13,4	ok	110	OK
Triazophos	5,7	ok	10,9	ok	95	OK	9,5	ok	14,8	ok	103	OK

--> correction du rendement

--> correction du rendement accepté

Pesticides - GC-MS/MS

methacrifos	8,8	ok	19,5	ok	113	OK	7,6	ok	9,9	ok	87	OK
aldrine	11,5	ok	14,1	ok	93	OK	10,6	ok	10,6	ok	89	OK
bifenthrin	11,7	ok	19,5	ok	119	OK	7,9	ok	8,7	ok	97	OK
chlorbenzilate	10,5	ok	19,4	ok	105	OK	8,1	ok	8,4	ok	100	OK
chlordane-cis	11,2	ok	16,6	ok	93	OK	8,5	ok	9,8	ok	85	OK
chlordane-trans	13,7	ok	14,1	ok	88	OK	10,9	ok	11,3	ok	86	OK
chlorpyrifos	10	ok	10,1	ok	91	OK	9,6	ok	10,8	ok	93	OK
chlorpyrifos met	9,8	ok	12,5	ok	112	OK	8,2	ok	8,2	ok	96	OK
cyfluthrin	12,5	ok	16	ok	97	OK	10,5	ok	11,6	ok	100	OK
cyhalothrin	8,9	ok	17,1	ok	107	OK	7,2	ok	11,3	ok	98	OK
cypermethrin	7,5	ok	16,8	ok	141	Not ok	6,3	ok	11,7	ok	107	OK
DDD o-p	13,8	ok	13,8	ok	99	OK	7,9	ok	7,9	ok	91	OK
DDD p-p	13,1	ok	19,3	ok	106	OK	7,3	ok	7,3	ok	99	OK
DDE o-p	12,1	ok	16,2	ok	97	OK	8,1	ok	8,1	ok	88	OK
DDE p-p'	10,8	ok	19,6	ok	103	OK	6,1	ok	6,2	ok	89	OK
DDT o-p'	5,8	ok	5,8	ok	101	OK	7,3	ok	11	ok	97	OK
DDt p-p'	10,6	ok	21,9	not ok	114	OK	7,9	ok	12,3	ok	108	OK
deltamethrin	13,4	ok	19,2	ok	91	OK	5,4	ok	21,3	not ok	95	OK
dieldrin	13	ok	13	ok	89	OK	12,8	ok	14,3	ok	89	OK
endosulfan a	12,1	ok	12,1	ok	83	OK	11,3	ok	12,2	ok	78	OK
endosulfan sulfate	11,4	ok	19,2	ok	108	OK	6,8	ok	8	ok	106	OK
fenthion	11,8	ok	12,3	ok	72	OK	4,2	ok	14	ok	72	OK
fenvalerate	8,5	ok	11,7	ok	109	OK	8,6	ok	11,2	ok	100	OK
Fluvalinate	11	ok	25,1	not ok	92	OK	11,9	ok	15,4	ok	88	OK

les isomères ne sont pas en quantité égale --> à ce niveau pls sont < LOQ --> accepté

accepté
accepté

accepté

HCH alpha	5,9	ok	13,5	ok	92	OK	10,9	ok	10,9	ok	84	OK
HCH beta	10,9	ok	19,8	ok	93	OK	13,1	ok	13,1	ok	86	OK
HCH gamma	11,2	ok	15,2	ok	101	OK	4,2	ok	5,5	ok	85	OK
heptachlor	14,2	ok	14,2	ok	91	OK	9,2	ok	10,6	ok	90	OK
heptachlor epoxyde cis	13,1	ok	19	ok	98	OK	11,5	ok	11,5	ok	80	OK
hexachlorobenzene	10	ok	13,8	ok	91	OK	7	ok	8,3	ok	83	OK
methoxychlor	11,3	ok	21,9	not ok	90	OK	6,9	ok	11,1	ok	102	OK
oxychlorane	12,7	ok	12,7	ok	101	OK	9,8	ok	9,8	ok	89	OK
parathion	9,4	ok	21,3	not ok	119	OK	11,1	ok	12,6	ok	112	OK
parathion Me	9,3	ok	10,1	ok	113	OK	5,8	ok	8,9	ok	109	OK
pendimethalin	6,9	ok	20,7	not ok	101	OK	4,5	ok	12,3	ok	101	OK
Pentachloroaniline	8,8	ok	20,8	not ok	95	OK	9,2	ok	10,1	ok	85	OK
permethrin cis	13,1	ok	14	ok	127	Not ok	7,6	ok	9,5	ok	100	OK
permethrin trans	10,4	ok	12	ok	114	OK	8,2	ok	9,2	ok	103	OK
quintozone	7	ok	8,1	ok	101	OK	8	ok	9	ok	100	OK
resmethrine	11,4	ok	18,7	ok	104	OK	9,4	ok	10,1	ok	98	OK
tecnazene	13,4	ok	15,5	ok	80	OK	11,9	ok	13,9	ok	79	OK
Tefluthrine	11,6	ok	17,2	ok	90	OK	10	ok	10	ok	81	OK
vinclozolin	15	ok	15	ok	84	OK	12,5	ok	14,5	ok	71	OK

accepté

accepté

accepté

accepté

Justesse (CRM)

	dieldrin	HCHa	hepta	DDDpp	DDTpp*	DDEpp*	HCH b*	HCH g*	HCB*
moyenne trouvée	125,7	108,2	103,8	897,2	3230,0	664,6	267,2	519,4	345,6
rsd (%)	10,2	12,2	10,9			2,5	2,7	6,0	4,4
valeur certifiée	124	140	109	766	3400	820	259	500	392
incertitude valeur certifiée	11	12	9	108	180	60	21	30	26
rendement	101,4	77,3	95,2	117,1	95,0	81,0	103,2	103,9	88,2

* :échantillon dilué 25 fois avant analyse

** : dégradation du DDT pp en DDD pp dans l'insert toujours possible --> voir la somme.

Les résultats sur la somme de ces deux pesticides en moyenne sont cohérents avec la valeur de la somme de l'échantillon certifié (cf ci-dessous) mais la valeur du pp DDD n'est pas certifiée.

	somme DDDpp + DDT pp
moyenne trouvée	3434,5
valeur certifiée	4166,0
rendement	82,4

rem : la valeur du DDDpp n'est pas certifiée

Spécificité et Sélectivité :

La combinaison d'un UPLC ou d'un GC et d'un triple quadropole assure une bonne sélectivité et une haute spécificité. Le mode MSMS assure lui une très bonne spécificité. Tout pesticide quantifié est, de plus, confirmé par la présence d'une deuxième transition MSMS. Pendant la validation, la confirmation a été vérifiée à LOQ pratique, et à 100 ppb.

Conclusion générale :

Calibration avec des extraits spikés, range de 0 à 200 ppb pour l'UPLC et dans le solvant pour la GC. LOD et LOQ de 5 et 10 ppb. Correction du rendement par l'échantillon de contrôle pour le diazinon et le pirimiphos. Matrice difficile comme le démontre les RSD obtenues lors des ring test Européens