

Dithiocarbamates (dibame, ferbame, mancopper, mancozèbe, manèbe, métam-sodium, métirame, nabame, propinèbe, zinèbe, et zirame) Méthode d'analyse dans les eaux souterraines

Généralités

Avertissement : ce développement de méthode a permis de disposer de premières données de stabilité pour cette famille de substances et de mettre en évidence des instabilités dans les échantillons. L'applicabilité de la méthode dans un contexte de surveillance pourrait donc être limitée. Elle nécessite a minima une extraction en moins de 24h (des pertes significatives peuvent cependant exister pour certaines substances dans ces conditions). Des études complémentaires de stabilité notamment sur les possibilités d'ajouts de réactifs de conservation sur site sont nécessaires.

Nom de la famille des substances

Dithiocarbamates comportant des éléments métalliques.

La famille des dithiocarbamates (DTC) compte plus de 20 substances qui sont classées en plusieurs « sous-familles »¹.

Cette fiche concerne uniquement les DTC comportant des éléments métalliques : dibame, ferbame, mancopper, mancozèbe, manèbe, métam-sodium, métirame, nabame, propinèbe, zinèbe et zirame.

Ces substances appartiennent au 4 sous-familles suivantes :

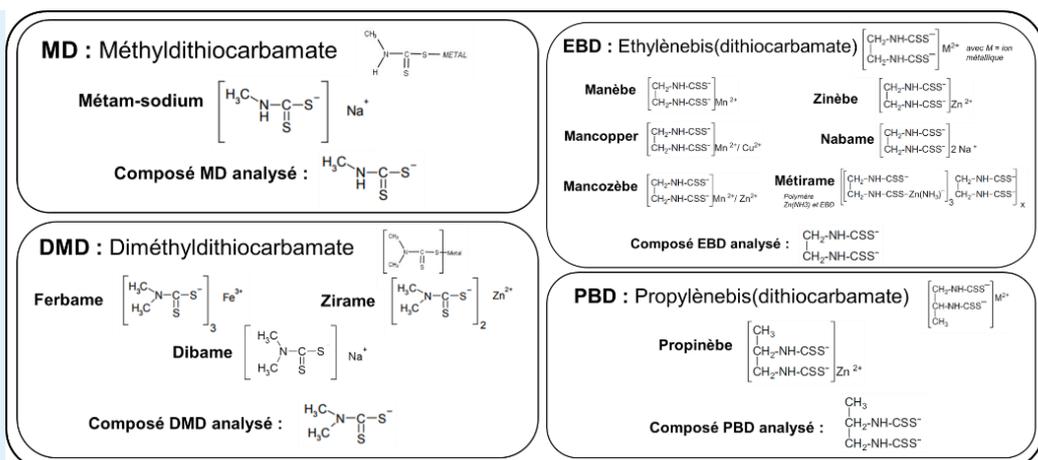
- méthyldithiocarbamate (**MD**) : métam-sodium
- diméthyldithiocarbamates (**DMD**) : dibame, ferbame, zirame
- éthylène-bis-dithiocarbamates (**EBD**) : mancopper, mancozèbe, manèbe, métirame, nabame et zinèbe
- propylène-bis-dithiocarbamate (**PBD**) : propinèbe

Il existe un seul composé pour les sous-familles MD et PBD.

Pour les 3 substances de la sous-famille DMD, seuls l'ion métallique (Fe^{3+} , Zn^{2+} , Na^+) permet de les différencier.

Pour la sous-famille EBD, les 6 substances sont différenciées par les ions métalliques (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Na^+ et $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$). Le mancozèbe et le mancopper sont des complexes de zinc/manganèse et de cuivre/manganèse, respectivement. Le métirame est un polymère non spécifié de zinc ammoniac (ZnNH_3)-bis-dithiocarbamate et de polythiuram disulfide (EBD_x).

¹ BRISTEAU S., GHESTEM J.-P. (2018) – Synthèse sur la problématique de la surveillance des dithiocarbamates dans les eaux environnementales. Rapport final. AQUAREF BRGM/RP-67894-FR, p.43, ill.20. <https://www.aquaref.fr/synthese-problematique-surveillance-dithiocarbamates-eaux-environnementales>



Ces composés sont analysés **sous leur forme dissociée sans l'élément métallique.**

Parmi ces composés, certains sont analysables individuellement (métam-sodium et propinèbe) puisqu'ils sont seuls dans leur sous-famille. Pour les autres substances, compte tenu de leur structure, l'analyse n'est possible que par sous-famille avec l'élément commun : la forme diméthylthiocarbamate sans contre ion (DMD) pour la sous-famille des DMD et la forme éthylène-bis-dithiocarbamate sans contre ion (EBD) pour la sous-famille des EBD.

Ainsi les composés de la sous-famille DMD sont analysables en somme des 3 composés, sans distinction, tout comme les composés de la sous-famille EBD le sont sous la somme des 6.

Les abréviations MD, DMD, EBD, PBD correspondent au nom des 4 sous-familles mais également à la forme analysée sans l'élément métallique.

Nom des substances individuelles

- dibame
- ferbame
- mancopper
- mancozèbe
- manèbe
- métam-sodium
- métiram
- nabame
- propinèbe
- zinèbe
- zirame

Code SANDRE des substances individuelles

| Sous famille | Substances actives | CAS | Sandre | Synonymes |
|---|--------------------|------------|--------|--|
| EBD <i>Ethylènebis(dithiocarbamate)</i> | Mancopper | 53988-93-5 | non | - |
| | Mancozèbe | 8018-01-7 | 1211 | Mancozeb Manzeb |
| | Manèbe | 12427-38-2 | 1705 | Maneb |
| | Métiram e | 9006-42-2 | 2067 | Métiram e-zinc Metiram Poliram |
| | Nabame | 142-59-6 | non | Nabam |
| | Zinèbe | 12122-67-7 | 1721 | Zineb |
| PBD <i>Propylènebis(dithiocarbamate)</i> | Propinèbe | 12071-83-9 | 2989 | Propineb Methyl-metiram |
| MD <i>Méthylthiocarbamate</i> | Métam-sodium | 137-42-8 | 2088 | Metam-sodium Metham-sodium Sodium N-methylthiocarbamate (SMDC) |
| DMD <i>Diméthylthiocarbamate</i> | Dibame | 128-04-1 | non | Sodium dimethylthiocarbamate Dibam |
| | Ferbame | 14484-64-1 | 2021 | Ferbam Niacide Diméthylthiocarbamate ferrique |
| | Zirame | 137-30-4 | 1722 | Ziram |

Matrice analysée

Eau : [3]
Eaux souterraines

Principe de la méthode

Dérivation par méthylation et analyse par chromatographie liquide couplée avec un spectromètre de masse triple quadripôle avec une ionisation par électrospray positif.

La gamme d'étalonnage est dérivée.

La quantification est réalisée par étalonnage interne avec des composés deutérés (MD-D3 et EBD-D4) qui subissent la dérivaison dans les échantillons et dans les étalons.

Le dibame, ferbame et zirame sont dosés indifféremment en utilisant le **dibame** comme étalon.

Les mancopper, mancozèbe, manèbe, métiram, nabame et zinèbe sont dosés indifféremment en utilisant le **nabame** comme étalon.

Le **métam-sodium** et le **propinèbe** sont seuls dans leurs sous-familles. Ils sont donc utilisés comme étalon.

Acronyme

Dérivation et UPLC/MSMS

Domaine d'application

30 à 1000 ng/L pour le MD, EBD et PBD
300 à 10 000 ng/L pour DMD

Ces concentrations sont exprimées sous la forme dissociée, c'est à dire sans le contre ion. Le tableau de correspondance pour l'expression du composé d'intérêt est le suivant :

| Sous-famille | Composé | Masse molaire en g/mol | Masse molaire forme dissociée en g/mol (sans élément métallique) | LQ exprimée forme dissociée (sans élément métallique) en ng/L | LQ exprimée par rapport au composé d'intérêt (si le composé est seul dans la sous-famille) en ng/L |
|--------------|--------------|------------------------|--|---|--|
| MD | Métam-sodium | 129,2 | 106,2 | 30 | 36 |
| DMD | Ferbame | 416,5 | 120,2 | 300 | 347 |
| | Dibame | 144,2 | 120,2 | | 360 |
| | Ziram | 305,8 | 120,2 | | 382 |
| EBD | Manèbe | 265,3 | 210,4 | 30 | 38 |
| | Mancozèbe | 541,1 | 210,4 | | 39 |
| | Zinèbe | 275,8 | 210,4 | | 39 |
| | Nabame | 256,3 | 210,4 | | 37 |
| | Métiram | [1088,7]x | 210,4 | | 39 |
| PBD | Propinèbe | 289,8 | 224,4 | 30 | 39 |

NB : pour plusieurs composés (ziram, ferbam, métiram et mancozeb), il faut prendre en compte dans le calcul le coefficient stœchiométrique correspondant au nombre de motifs de la forme dissociée présent dans le composé (2 pour ziram, 3 pour ferbame, 4 pour métiram et 2 pour mancozèbe).

Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse

/

Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode

Ces composés ne sont pas stables dans le temps.
Il est impératif de réaliser ces analyses sur un temps limité. Les précautions sont indiquées dans la suite de la fiche.

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 brute [23]

Conditionnement et conservation des échantillons

- Protocole :

Les essais de stabilité réalisés n'ont pas permis d'identifier un protocole permettant une conservation des 4 composés supérieure à 1 jour. **Seul le métam-sodium et dibame sont stables 24h avec une conservation à -18°C** avec ajout de cystéine/EDTA, 4Na à 0,1mM.

Une étude supplémentaire serait nécessaire pour améliorer la stabilité de ces composés dans les eaux (ajout d'un stabilisant et/ou complexant comme la cystéine/EDTA en quantité plus importante par exemple).

- Nature du contenant de stockage :

Verre ambré (certifié EPA) ou protégé de la lumière par une feuille d'aluminium, avec bouchon à vis à revêtement de PTFE (polytétrafluoroéthylène)

- Lavage du contenant :

Contenant neuf

- Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température,...) :

Le test de stabilité a été réalisé à 4°C et à -18°C pendant 3 jours dans des flacons en verre avec une eau souterraine (MES <2 mg/L, conductivité = 690 µS/cm, COT = 0,6 mg/L) dopée à 1000 ng/L en MD, EBD et PBD et à 10 000 ng/L en DMD.

Le niveau de concentration des composés est élevé, en anticipation d'une dégradation importante, afin de pouvoir quantifier ce qui reste dans l'échantillon.

La stabilité est vérifiée en comparant les concentrations mesurées de J_{+3} à J_{+1} par rapport à J_0 avec un critère d'instabilité maximale acceptable (IMA) fixé à 5% (soit l'incertitude de mesure divisée par 2). Préparation de triplicats aux 4 dates pour chaque conditions (4°C et -18°C).

Attention : compte tenu de la préparation des solutions mères (contenant de la cystéine/EDTA,4Na) utilisées pour la solution de dopage, les échantillons de l'étude contiennent des résidus de stabilisants (cystéine/EDTA,4Na à 0,1mM).

Les pertes (moyennes n=3) observées par rapport à J_0 sont les suivantes ; les écart-types sont tous inférieurs à 5% :

| Température de conservation | Temps en jour | Métam-sodium (MD) | Dibame (DMD) | Nabame (EBD) | Propinèbe (PBD) |
|-----------------------------|---------------|-------------------|--------------|--------------|-----------------|
| 4°C | 1 | -21% | -8% | -37% | -43% |
| | 2 | -35% | -17% | -74% | -83% |
| | 3 | -54% | -31% | -87% | -91% |
| -18°C | 1 | -5% | -2% | -15% | -23% |
| | 2 | -16% | -13% | -32% | -38% |
| | 3 | -33% | -16% | -52% | -57% |

Avec un critère d'instabilité de 5%, le nabame et le propinèbe ne sont pas stables à 4°C et à -18°C à l'échelle de la journée, avec des pertes supérieures ou égale à 15%. Le métam-sodium et le dibame sont stables uniquement à -18°C pendant 1 jour.

Les pertes observées à -18°C sont plus faibles par rapport à une conservation à 4°C pour l'ensemble des composés.

Filtration :

Pas de filtration

Pré-traitement des échantillons liquide

Pas de pré-traitement

Analyse

Volume de la prise d'essai (mL)

6 mL

| Dérivation/Extraction | <p>Réaliser dans l'ordre précis pour le protocole de dérivation :</p> <ul style="list-style-type: none"> – dans un flacon de 20mL, ajouter 6mL de l'échantillon, – ajouter 1mL de cystéine (à 100g/L dans l'eau HPLC), – ajouter 60µL de la solution d'étalons internes MD-D3 et EBD-D4 à 0,1mg/L, – ajouter 1mL d'EDTA,4Na (à 500g/L dans l'eau HPLC), – ajouter 4 mL de solution de diméthylsulfate à 0,125 M dans l'acétonitrile (soit une solution de dérivation avec 2,38mL de diméthylsulfate dans 200 mL d'acétonitrile). – agiter le flacon à l'horizontal sur une table d'agitation PING-PONG pendant 15 minutes à 250 RPM. – ajouter 1 g de NaCl et agiter le flacon à l'horizontal sur une la table d'agitation PING-PONG pendant 2 minutes à 250 RPM. Au terme de cette agitation, deux phases distinctes se séparent : une phase supérieure d'acétonitrile et une phase inférieure aqueuse. – recueillir 1,5mL de la phase acétonitrile et transférer dans un vial de 2mL, – évaporer sous flux d'azote jusqu'à 0,5mL, – ajouter 0,5 mL d'eau HPLC avant analyse. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|---|-------------|----|----|---|----|----|-----|----|----|---|----|----|---|----|----|-----|----|----|---|----|----|
| Conservation de l'extrait | Il a été constaté que les composés dérivés sont stables une journée sur le passeur d'échantillons à 10°C. Une durée plus longue n'a pas été testée. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Volume final avant analyse : | 1 mL | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Méthode analytique utilisée : | <p><u>Chromatographie :</u> Colonne Acquity UPLC HSS-T3 (longueur : 10 cm, diamètre interne : 2,1 mm et diamètre des particules de silice greffé : 1,8 µm ; Waters) thermostatée à 40°C. Un filtre de 0,2 µm est installé avant la colonne.</p> <p>Phase mobile : Voie A : Eau avec 0,01% d'acide formique (v/v) Voie B : Acétonitrile avec 0,01% d'acide formique (v/v) Débit : 0,5 mL/min</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>Temps (min)</th> <th>%A</th> <th>%B</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>90</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>0,5</td> <td>90</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>10</td> <td>90</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>10</td> <td>90</td> </tr> <tr> <td>5,1</td> <td>90</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>8</td> <td>90</td> <td>10</td> </tr> </tbody> </table> <p>Volume d'injection : 50 µL, échantillon maintenu à 10°C sur le passeur d'échantillons. Vitesse de prélèvement : 25 µL/min. En sortie de colonne, seule la fraction entre 2,5min et 5min est envoyée vers le spectromètre de masse.</p> <p>Temps de rétention de MD et MD-D3 : 3,1 min Temps de rétention de DMD : 3,9 min Temps de rétention de EBD et EBD-D3 : 4,2 min Temps de rétention de PBD : 4,4 min</p> | Temps (min) | %A | %B | 0 | 90 | 10 | 0,5 | 90 | 10 | 4 | 10 | 90 | 5 | 10 | 90 | 5,1 | 90 | 10 | 8 | 90 | 10 |
| Temps (min) | %A | %B | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0 | 90 | 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0,5 | 90 | 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | 10 | 90 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | 10 | 90 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5,1 | 90 | 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | 90 | 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Spectromètre de masse :

Conditions d'ionisation et de fragmentation pour les 4 composés dérivés par méthylation :

Ionisation électrospray, mode positif

Température de la source : 150°C

Température de désolvatation : 550°C

Débit gaz de désolvatation : 1000 L/h

Débit gaz du cône : 150 L/h

Capillaire : 1 kV

Cône voltage : 20 V

Soft transmission (option TQXS pour limiter la fragmentation en source) : actif pour tous les composés

| Composés dérivés | Transition de quantification en uma (énergie de collision en eV) | Transition de qualification en uma (énergie de collision en eV) |
|------------------|--|---|
| MD-méthyle | 122>74 (10) | - |
| DMD-méthyle | 136>88 (10) | - |
| EBD-diméthyle | 241>193 (7) | 241>117 (11) |
| PBD-diméthyle | 255>131 (12) | 255>148 (18) |
| MD-D3-méthyle | 125>77 (12) | - |
| EBD-D4-diméthyle | 245>197 (8) | 245>121 (11) |

Il n'existe pas de transition de qualification suffisamment sensible pour MD-méthyle, DMD-méthyle et MD-D3-méthyle.

Equipements² (modèles utilisés) :

Chromatographe ultra haute pression Acquity® (Waters) équipé d'une pompe Acquity QSM et d'un passeur d'échantillons automatique réfrigéré, avec dispositif d'injection permettant d'introduire une prise d'essai jusqu'à 200 µL.
Spectromètre de masse en tandem (triple quadripôle) XEVO-TQXS® (Waters) en mode MRM (Multiple Reaction Monitoring).

Type d'étalonnage

Interne

Modèle utilisé

Linéaire pondéré en 1/x

Étalons / Traceurs utilisés

Les étalons utilisés sont :

le métam-sodium dihydrate (CAS 137-42-8) ;

le propinèbe (CAS 1207-83-9) ;

le dibame (CAS 128-04-1) pour l'analyse de la sous-famille DMD ;

le nabame (CAS 142-59-6) pour l'analyse de la sous-famille EBD.

Le choix du composé représentant la sous-famille est arbitraire sauf quand des difficultés de mise en solution du standard solide sont mises en évidence. Pour la sous-famille DMD, seul le produit pur solide du dibame peut être mis en solution dans l'eau (avec cystéine/EDTA). Une dissolution totale des poudres étalon de ferbame et zirame n'est pas possible malgré des temps de passage aux ultrasons

² 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

| | |
|---|--|
| <p>Domaine de concentration</p> | <p>prolongés et une préparation des solutions à une concentration inférieure à 30 mg/L.</p> <p>Les solutions mères des étalons sont préparées chacune à 100 mg/L dans l'eau HPLC avec 10mM de cystéine et 10mM d'EDTA,4Na (<i>voir « informations complémentaires » en fin de fiche pour les essais réalisés sur le choix du solvant de mise en solution</i>). Elles sont conservées à -18°C après séparation en plusieurs flacons pour éviter des décongélations multiples ; elles sont stables 10 jours (conservation au-delà de 10 jours non testée).</p> <p>Les solutions filles pour les étalons sont préparées extemporanément par dilutions successives dans l'eau HPLC avec 10mM de cystéine et 10mM d'EDTA,4Na. Elles ne sont donc pas conservées, tout comme les étalons de la gamme.</p> <p>Les étalons internes sont : MD-D3 et EBD-D4. MD-D3 est utilisé pour les composés qui sont méthylés une fois lors de la dérivation : MD et DMD. EBD-D4 est utilisé pour les composés qui sont méthylés deux fois lors de la dérivation : EBD et PBD. Les étalons internes subissent la dérivation, comme les composés d'intérêt, dans les solutions étalons et les échantillons.</p> <p>Les solutions mères des étalons internes sont préparées chacune à 100 mg/L dans l'eau HPLC avec 10mM de cystéine et 10mM d'EDTA,4Na. Ces solutions sont conservées à -18°C jusqu'à épuisement de la solution ou perte trop importante du signal (facteur 10 maximum).</p> <p>La solution fille contenant les 2 étalons internes est préparée à 100 µg/L le jour de l'analyse, par dilution dans l'eau HPLC contenant 10mM de cystéine et 10mM d'EDTA,4Na. Cette solution fille n'est pas conservée.</p> <p>20 à 1 000 ng/L pour MD, EBD et PBD. 200 à 10 000 ng/L pour DMD.</p> |
| <p>Méthode de calcul des résultats Rendement Blancs</p> | <p>Etalonnage interne.</p> <p>Sans objet, les étalons internes marqués permettent de corriger les concentrations déterminées en tenant compte du rendement. Blanc méthode (Evian) réalisé à chaque série. Soustraction du blanc : non, il doit être inférieur à la limite de détection.</p> |

Références de la méthode

| | |
|---|---|
| <p>La méthode est dérivée de la publication suivante</p> | <p>Jing Li et al (2019) Simultaneous Determination of Ethylenebisdithiocarbamate (EBDC) and Propylenebisdithiocarbamate (PBDC) Fungicides in Vegetables, Fruits, and Mushrooms by Ultra-High-Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry. Food Analytical Methods. https://doi.org/10.1007/s12161-019-01538-z</p> |
| <p>Norme dont est tirée la méthode</p> | <p>/</p> |

Niveau de validation selon Norman

Niveau 1

Paramètres de validation de la méthode

**Norme utilisée
Domaine de validation**

NF T90-210 (mai 2009).
30 à 1 000 ng/L pour MD, EBD et PBD.
300 à 10 000 ng/L pour DMD.

Blancs analytiques

Blanc solvant (eau HPLC/acétonitrile 50/50) inférieur à la limite de détection.
Blanc méthode (Evian) inférieur à la limite de détection.

Rendement

L'étude de rendement est réalisée dans des conditions de fidélité intermédiaire avec une eau minérale (Volvic) et 5 eaux souterraines naturelles dopées chacune à trois niveaux de concentration en duplicat (1 eau X 3 niveaux X 2 réplicats, pour 6 eaux).

Les caractéristiques des eaux utilisées sont les suivantes : MES = <2 à 17 mg/L ; pH = 6,8 à 7,2 ; conductivité = 168 à 1008 µS/cm ; COT = 0,5 à 2,6 mg/L.

Les rendements moyens (n=12) (correspondant à la dérivation/extraction/analyse avec prise en compte de l'étalon interne) sont :

Pour MD (métam-sodium) :

| Niveau (ng/L) | Rendement (%) | Ecart-type (%) |
|---------------|---------------|----------------|
| 30 | 101 | 3 |
| 100 | 100 | 2 |
| 1 000 | 99 | 2 |

Pour DMD (dibame) :

| Niveau (ng/L) | Rendement (%) | Ecart-type (%) |
|---------------|---------------|----------------|
| 300 | 104 | 12 |
| 1 000 | 97 | 6 |
| 10 000 | 101 | 3 |

Pour EBD (nabame) :

| Niveau (ng/L) | Rendement (%) | Ecart-type (%) |
|---------------|---------------|----------------|
| 30 | 103 | 5 |
| 100 | 102 | 4 |
| 1 000 | 99 | 3 |

Pour PBD (propinèbe) :

| Niveau (ng/L) | Rendement (%) | Ecart-type (%) |
|---------------|---------------|----------------|
| 30 | 102 | 5 |
| 100 | 100 | 4 |
| 1 000 | 99 | 3 |

**Limite de quantification (LQ)
Limite de détection (LD)**

30 ng/L pour MD, EBD et PBD.
300 ng/L pour DMD.

Pour information, avec ce protocole, une LQ dix fois plus faible pourrait être envisagée pour EBD et PBD car leur détection est dix fois plus sensible que pour MD.

La limite de détection est obtenue en divisant la limite de quantification par 3.

Incertitudes (%) sur les résultats

L'évaluation de l'incertitude est effectuée selon la norme ISO 11352, lors de l'étude de rendement, par ajout des composés dans une eau minérale (Volvic) et 5 eaux souterraines avec réalisation de 6 séries différentes en duplicat à 3 niveaux de concentration.

Elle prend en compte l'incertitude liée au biais et l'incertitude liée à la fidélité. Elle est exprimée avec un facteur d'élargissement : $k=2$.

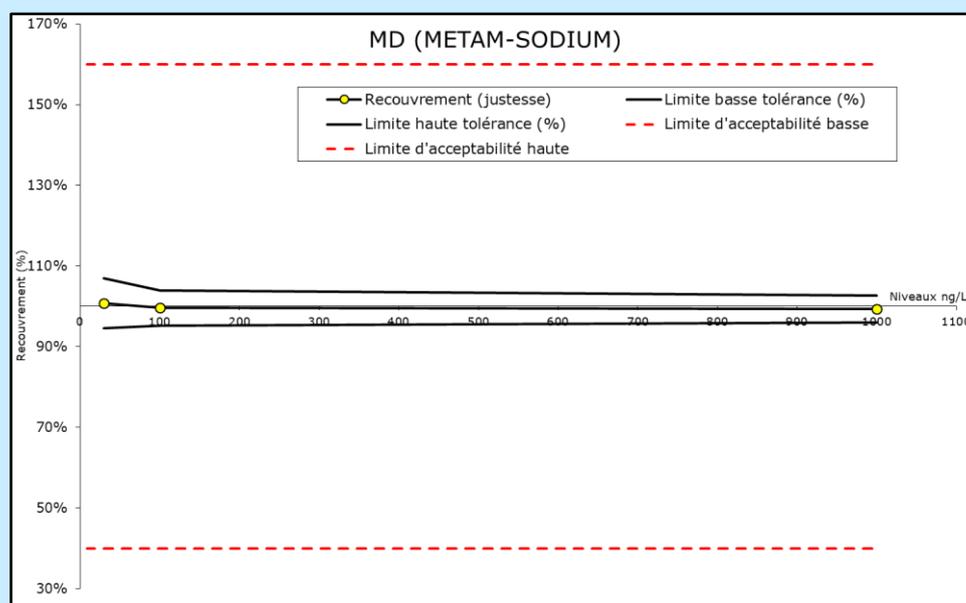
- par niveau de concentration

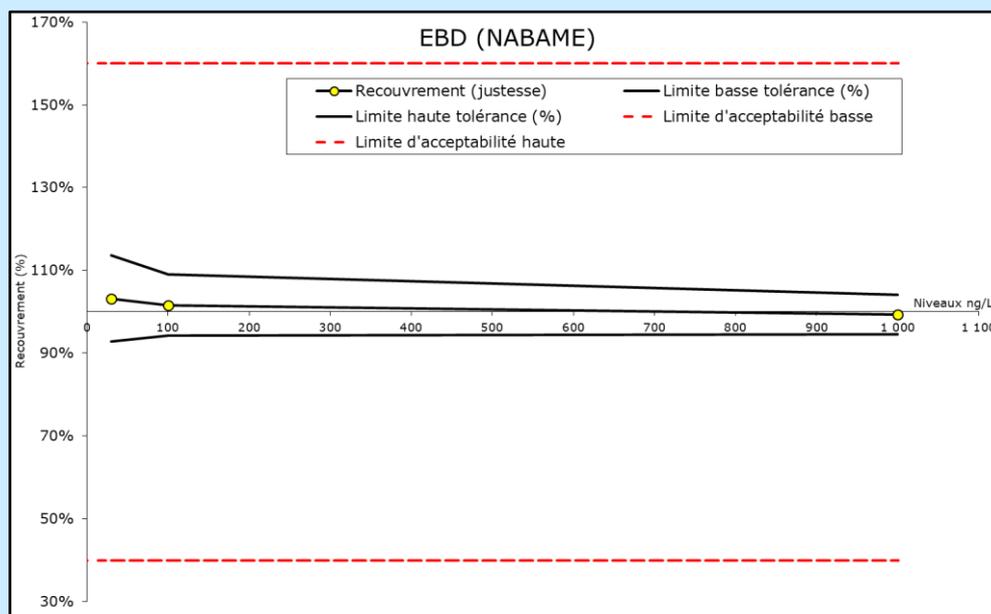
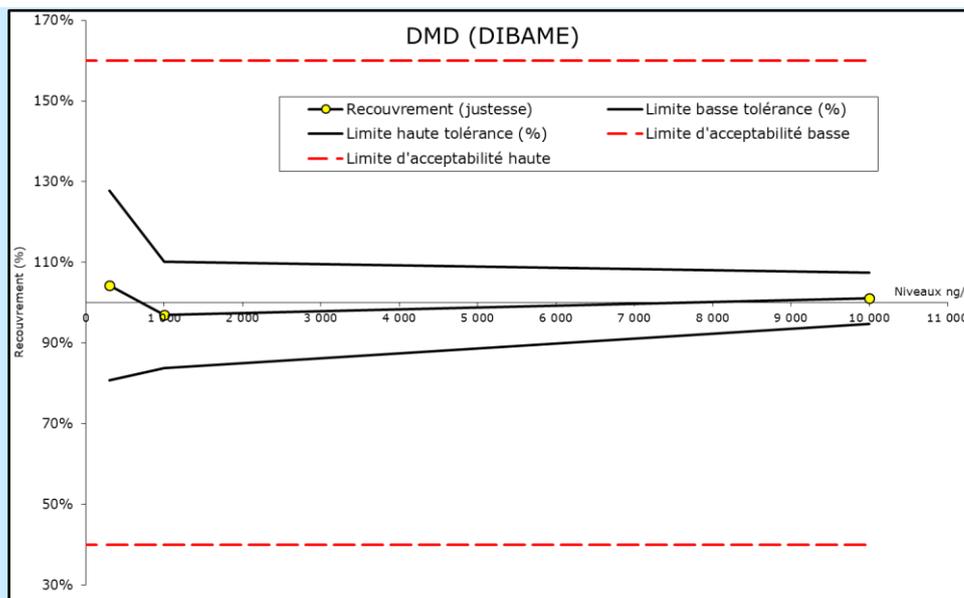
| | de LQ à 100 ng/L | > 100 ng/L |
|----------------|------------------|------------|
| MD, EBD et PBD | 15% | 10% |

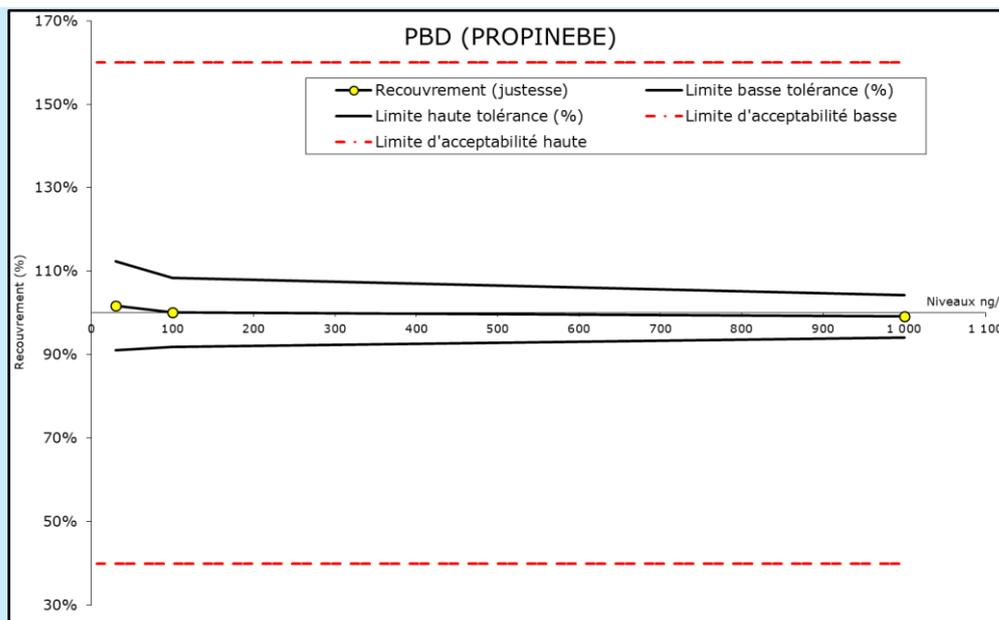
- par molécule

| | de LQ à 1000ng/L | > 1000 ng/L |
|-----|------------------|-------------|
| DMD | 35% | 10% |

Profils d'exactitude :







INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES :

Expression des concentrations :

Plusieurs composés peuvent être utilisés pour l'analyse de DMD et EBD. L'ensemble des concentrations est donc à exprimer par rapport à la sous-famille et non à la substance.

| Sous-famille | Substance commercialisée | Masse molaire en g/mol | Masse molaire forme dissociée en g/mol (sans élément métallique) | Coefficient stoechiométrique (nombre de motifs de la forme dissociée dans le composé) |
|--------------|---|------------------------|--|---|
| MD | Métam sodium dihydrate | 165 | 106,2 | 1 |
| DMD | Ferbame | 416,5 | 120,2 | 3 |
| | Dibame (= N,N-Dimethyldithiocarbamate sodium hydrate) | 161,2 | 120,2 | 1 |
| | Ziram | 305,8 | 120,2 | 2 |
| EBD | Manèbe | 265 | 210,4 | 1 |
| | Mancozèbe | 541 | 210,4 | 2 |
| | Zinèbe | 275,8 | 210,4 | 1 |
| | Nabame | 256,4 | 210,4 | 1 |
| | Métiramme | [1088,7] _x | 210,4 | 4 |
| PBD | Propinèbe | 290 | 224,4 | 1 |

Les masses molaires de la substance commercialisée et de la forme dissociée et le coefficient stoechiométrique sont à prendre en compte.

Ainsi, pour l'analyse de la somme des EBD avec l'utilisation du nabame : une concentration de nabame de 122 ng/L correspond à 100 ng/L en EBD. Cette détermination n'est pas possible pour le métiramme puisque sa masse molaire n'est pas déterminée (masse molaire [1088,7]_x g/mol avec x non déterminé).

Substance représentant la sous-famille :

Un essai complémentaire a été réalisé pour évaluer si les réponses des composés des sous-familles DMD et EBD sont identiques. Comme évoqué précédemment les produits purs solides ferbame et ziram ne se dissolvent pas dans l'eau (avec cystéine/EDTA), il n'est donc pas possible de le vérifier. La masse molaire du métiramme n'est pas déterminée et l'étalon mancopper n'est pas commercialisé, il n'est donc pas vérifié non plus.

Seules les réponses de la sous-famille EBD avec manèbe, mancozèbe, zinèbe et nabame sont comparées entre elles. La méthode appliquée aux solutions individuelles à 1 µg/L (exprimée en EBD), montre des réponses équivalentes ($\pm 20\%$) pour l'ensemble des composés.

Mise au point de la préparation des solutions mères :

Plusieurs essais ont été menés pour évaluer le solvant le plus adapté à la mise en solution de chaque composé sous forme solide lors de la préparation des solutions mères. Dans un premier temps, pour limiter la dégradation des composés dans l'eau, le choix s'est porté sur les solvants organiques. Des solvants organiques ont été testés (acétone, acétonitrile, méthanol, isopropanol, dichlorométhane, hexane, DMSO, DMF) et seuls le DMSO et le DMF permettent la mise en solution de ces substances. Il a été constaté que le métam-sodium et le nabame se dégradent en quelques jours en solution dans ces 2 solvants malgré une conservation à -18°C . Le DMSO n'est pas le solvant le plus adapté puisqu'il se solidifie à $18,5^{\circ}\text{C}$. L'eau a donc été testée également. La mise en solution des composés dans l'eau est satisfaisante pour métam-sodium, dibame, nabame et propinèbe avec l'ajout de 10mM de cystéine (agent antioxydant) et 10mM d'EDTA,4Na (agent complexant). La stabilité a été vérifiée pour une conservation à -18°C pendant au moins 10 jours. C'est donc une préparation des étalons dans l'eau HPLC qui a été retenue en présence de 10mM de cystéine et 10mM d'EDTA,4Na.

Performance de la colonne chromatographique : il est noté une détérioration des performances de la colonne avec des pics chromatographiques asymétriques pour EBD et PBD lors de la fin de la validation. Cependant, aucun impact significatif sur les performances de la méthode n'est observé.

Contacts

Auteurs

S. Bristeau et L. Amalric

Institut

BRGM

Contacts.bristeau@brgm.fr; l.amalric@brgm.fr