

Métaflumizone

Méthode d'analyse dans les eaux brutes

Généralités

Nom de la famille de substances	<u>Semicarbazone</u>
Nom des substances individuelles	Métaflumizone
Code SANDRE des substances individuelles	7747
Matrice analysée	Eau : [23] Eau : eau douce de surface
Principe de la méthode	La méthode est identique à celle décrite dans la fiche AQUAREF MA-66, l'analyse de la métaflumizone peut être effectuée avec les substances de la MA-66 par extraction liquide-liquide (ELL) à pH3 et analyse par chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse triple quadripôle avec une ionisation en électrospray positif (UPLC/MSMS).
Acronyme	ELL/UPLC/MSMS
Domaine d'application	10 à 1000 ng/L d'eau
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	MES
Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode	

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	Les échantillons sont conservés à l'obscurité à $4 \pm 2^\circ\text{C}$. L'extraction à pH 3 peut être réalisée jusqu'à 7 jours après le prélèvement.
- Protocole :	Verre ambré (certifié EPA) ou protégé de la lumière par une feuille d'aluminium, avec bouchons à vis à revêtement de PTFE (polytétrafluoroéthylène)
- Nature du contenant de stockage :	Contenant neuf
- Lavage du contenant :	
- Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température,...) :	L'étude de stabilité a été réalisée avec 2 eaux de surface (MES 5 mg/L, COT 3 mg/L et MES 23 mg/L, COT 13 mg/L) dopées à 100 ng/L, conservées à $4 \pm 2^\circ\text{C}$ jusqu'à 7 jours. Des triplicats ont été préparés pour chaque pas de temps. La stabilité est vérifiée en comparant la concentration mesurée à la concentration de dopage en prenant en compte l'incertitude de la méthode. La métaflumizone est stable pendant 7 jours.

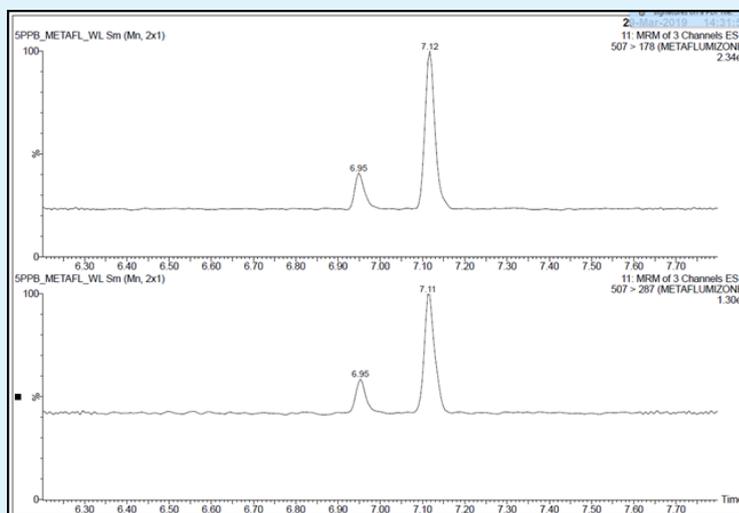
Analyse

Volume de la prise d'essai (mL)	1000 mL
Extraction	Extraction à pH 3 décrite dans la fiche MA-66 Après ajustement du pH, ajouter 50 μL de l'étalon interne atrazine-d5 à 5 mg/L dans l'acétonitrile.
Conservation de l'extrait	Au congélateur ($-18 \pm 5^\circ\text{C}$). Le délai de conservation d'1 mois a été vérifié.
Volume final avant analyse :	Dans l'extrait de 0,5 mL, ajouter 0,5 mL d'eau (qualité HPLC/MSMS) pour obtenir au final 1 mL d'un mélange acétonitrile/eau 50/50 (v/v).

Méthode analytique utilisée :

Se reporter à la fiche MA-66

La métaflumizone (n° CAS 139968-49-3) est un mélange de 2 isomères E et Z avec un ratio E/Z = 90/10 environ). Les 2 pics sont intégrés ensemble.



Conditions d'ionisation et de fragmentation :

Composés	Transition de quantification en uma (tension de cône en V, énergie de collision en eV)	Transition de qualification en uma (tension de cône en V, énergie de collision en eV)
métaflumizone	507>178 (50, 26)	507>287 (50, 27)
atrazine-d5	221>179 (40, 19)	221>101 (40, 25)

Equipements¹ (modèles utilisés) :

Se reporter à la fiche MA-66

Type d'étalonnage

Interne

Modèle utilisé

Linéaire pondéré en 1/x

Étalons / Traceurs utilisés

La métaflumizone de n° CAS 139968-49-3 est un mélange de 2 isomères E et Z, avec un ratio minimum E/Z = 9/1 (source EPA). L'activité de l'isomère E est environ 10 fois supérieure à celle de l'isomère Z.

Plusieurs fournisseurs d'étalons indiquent le numéro CAS 139968-49-3 cependant il a été constaté, selon les fournisseurs, la présence du mélange ou bien d'une seule des 2 formes (E). L'information « mélange isomère » ou « métaflumizone » ne permet pas de garantir la présence des 2 isomères, il est donc impératif de vérifier par une analyse la présence ou pas de ces 2 isomères dans l'étalon commercialisé. Ces constats ont été remontés aux différents fournisseurs qui semblent avoir depuis clarifié ces informations sur leurs certificats et étalons.

Des fournisseurs proposent les différentes formes, métaflumizone (CAS 139968-49-3), métaflumizone E (CAS 852403-68-0) et métaflumizone Z (CAS 139970-56-2).

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

L'atrazine-d5 est utilisé comme étalon interne pour quantifier la métaflumizone

Pour information, un étalon interne marqué a été recherché ; le seul composé se rapprochant le plus de la structure de la métaflumizone est l'indoxacarb-d3. Ce composé a été testé comme étalon interne et ajouté dans les essais de validation. Cependant, les résultats de la validation ont montré des performances moindres (justesse, écart-type de fidélité intermédiaire, incertitude) qu'avec l'atrazine-d5, le taux de récupération de l'indoxacarb-d3 étant plus éloigné de celui de la métaflumizone (voir tableau ci-dessous qui indique la moyenne (n=6) des taux de récupération (sans prise en compte des étalons internes) pour les différentes eaux utilisées pour la validation).

	Eau 1	Eau 2	Eau 3	Eau 4	Eau 5	Eau 6
Métaflumizone	64 ± 8%	54 ± 11%	64 ± 15%	46 ± 8%	53 ± 13%	31 ± 7%
Indoxacarb-d3	81 ± 6%	80 ± 16%	85 ± 12%	63 ± 4%	66 ± 11%	57 ± 5%
Atrazine-d5	71 ± 4%	61 ± 5%	73 ± 6%	57 ± 2%	60 ± 9%	39 ± 3%

Domaine de concentration

5 à 1000 µg/L
Les solutions étalons sont préparées dans un mélange eau/acétonitrile 50/50 (v/v).

Méthode de calcul des résultats

Rendement
Blancs

Étalonnage interne, avec l'atrazine-d5

L'étalon interne permet de corriger du rendement pour chaque échantillon.
Blanc méthode (eau de source) réalisé à chaque série d'extraction.
Soustraction du blanc : non, il doit être inférieur à la limite de détection.

Références de la méthode

La méthode est dérivée de la publication suivante

La méthode est décrite dans la fiche Aquaref MA-66

Norme dont est tirée la méthode

/

Niveau de validation selon Norman

Niveau 1

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée Domaine de validation

NF T90-210 (mai 2009).
LQ (10 ng/L) à 1000 ng/L.

Blancs analytiques

Blanc solvant (eau/acétonitrile 50/50, v/v) inférieur à la limite de détection.
Blanc méthode (eau de source) inférieur à la limite de détection.

Rendement

L'étude de rendement est réalisée dans des conditions de fidélité intermédiaire avec 6 eaux de surface naturelles dopées chacune à trois niveaux de concentration en duplicat, extraites à des dates différentes (1 jour x 1 eau x 3 niveaux x 2 réplicats, pour 6 eaux).

Les caractéristiques des eaux superficielles utilisées (5 rivières, 1 étang) sont les suivantes : MES = 5 à 23 mg/L ; pH = 6,9 à 8,0 ; conductivité = 161 à 814 µS/cm et COT = 3,4 à 13,4 mg/L.

Rendements moyens (n=12) avec prise en compte de l'étalon interne (atrazine-d5) :

	10 ng/L	100 ng/L	1000 ng/L
Métaflumizone	82 ± 8%	98 ± 7%	90 ± 6%

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

10 ng/L
Validée selon la norme NF T90-210:2009 (plan B) par dopage des composés dans 6 eaux superficielles.
La limite de détection est obtenue en divisant la limite de quantification par 3.

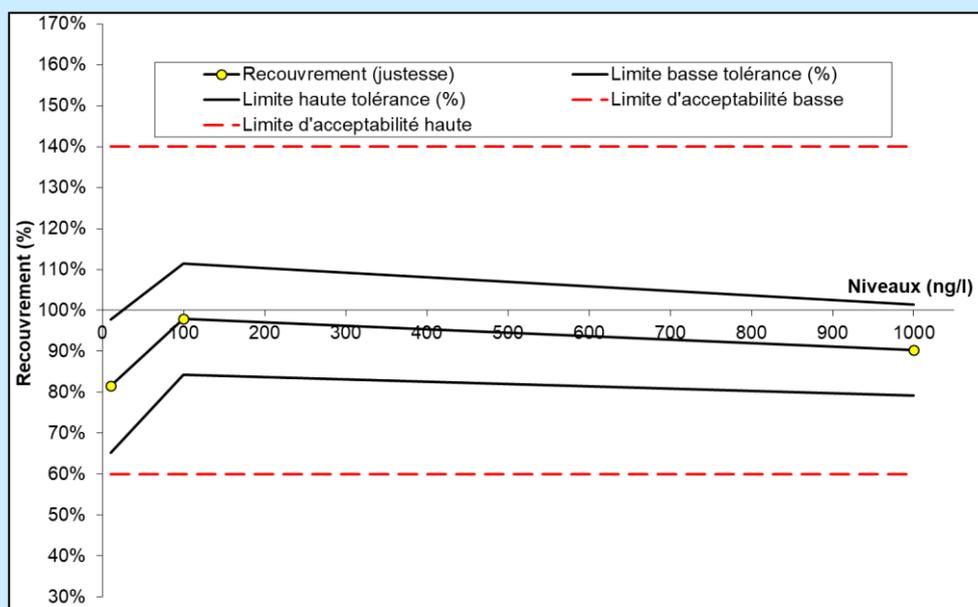
Incertitudes (%) sur les résultats

L'évaluation de l'incertitude est effectuée en utilisant la norme ISO 11352, par ajout du composé dans 6 eaux superficielles avec réalisation de deux réplicats pendant 6 jours différents 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

	10 ng/L	100 ng/L	1000 ng/L
Métaflumizone	60%	30%	30%

Profil d'exactitude :



Contacts

Auteurs	S. Bristeau et L. Amalric
Institut	BRGM
Contact	s.bristeau@brgm.fr ; l.amalric@brgm.fr