

1,2,4-Triazole

Méthode d'analyse dans l'eau (fraction aqueuse)

Généralités

Nom de la famille de substances	Triazole
Nom des substances individuelles	1,2,4-triazole (synonyme : 1H-1,2,4-triazole)
Code SANDRE des substances individuelles	6808
Matrice analysée	Eau : [3] Eaux souterraines
Principe de la méthode	L'échantillon d'eau est analysé par injection directe en UPLC/MSMS après ajout de son homologue marqué comme étalon interne. La quantification se fait par étalonnage interne en mode dilution isotopique.
Acronyme	Injection directe-UPLC/MSMS
Domaine d'application	50 à 1000 ng/L

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 :	Phase aqueuse : [3]
Conditionnement et conservation des échantillons - Nature du contenant de stockage : - Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température,...) :	<p>Les échantillons sont conservés à l'obscurité à 4°C en flacon en verre.</p> <p>L'étude de stabilité a été réalisée sur 3 eaux souterraines (MES < 2 mg/L) et 1 eau souterraine minérale (Contrex) dopées à 500 ng/L et conservées à 4°C pendant 6 jours à l'obscurité, en l'absence et en présence de 15 composés parents du 1,2,4-triazole (Amitrole, Bitertanol, Cyproconazole, Difenoconazole, Epoxiconazole, Fenbuconazole, Fluquinconazole, Hexaconazole, Ipconazole, Myclobutanil, Paclobutrazol, Penconazole, Propiconazole, Tebuconazol et Triadimenol).</p> <p>L'approche pseudo-isochrone de type 2 issue du rapport Aquaref de 2016 « Lignes directrices pour la conduite et la validation d'études de stabilité des paramètres physico-chimiques dans le domaine de l'eau » a été utilisée, avec un critère d'instabilité maximale acceptable (IMA) fixé à 20%.</p>

Dans ces conditions, le 1,2,4-triazole est stable 6 jours.
La formation de 1,2,4-triazole via les composés parents n'a pas été constatée dans ce délai.

L'analyse de la solution de dopage des 15 parents a montré que l'apport en 1,2,4-triazole par les étalons commerciaux à une concentration totale de 7500 ng/L est de 2 à 4%, ce qui correspond à une concentration en 1,2,4-triazole de 10 à 20 ng/L.

Analyse

Volume ou masse de la prise d'essai

0,5 mL non filtré

Volume avant analyse :

0,5 mL d'échantillon (non filtré) auquel on ajoute 50 µL d'étalon interne à 5 µg/L (1,2,4-triazole D3)

Méthode analytique utilisée :

Indiquer les paramètres complets de la méthode (exemple pour la chromatographie : gradient, phase mobile, débit, T °C, colonne, mode de détection)

Chromatographie :

Colonne Hypercarb (10 cm x 2,1 mm x 3 µm, ThermoFisher)

Température de colonne : 60 °C

Phase mobile : 0,25 mL/min

Voie A : Eau avec 0,01% d'acide formique (v/v)

Voie B : Méthanol avec 0,01% d'acide formique (v/v)

Pour la détection par masse : mode d'ionisation et ions de quantification et de confirmation

Temps (min)	Voie A (%)	Voie B (%)
0	95	5
4	65	35
5	5	95
6	5	95
6,1	95	5
14	95	5

Temps de rétention du 1,2,4-triazole : 2,10 min

Temps de rétention du 1,2,4-triazole D3 : 2,09 min

Spectrométrie de masse :

Mode d'ionisation : ionisation électrospray, mode positif

Température de la source : 150 °C

Température de désolvatation : 500 °C

Débit gaz du cône : 150 L/h

Débit gaz de désolvatation : 500 L/h

Capillaire : 0,5 KV

Conditions d'ionisation et de fragmentation :

	Quantification			Confirmation	
	Tension de cône (V)	Transition (m/z)	Energie de collision (eV)	Transition (m/z)	Energie de collision (eV)
1,2,4-T	50	70>43	12	70>28	40
1,2,4-T D3	50	72>45	12	72>29	40

Equipements	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 1000 µL. Spectromètre de masse en tandem (triple quadripôle) XEVO-TQXS® (Waters) en mode MRM (Multiple Reaction Monitoring).
Type d'étalonnage	Interne
Modèle utilisé Etalons / Traceurs utilisés	Linéaire pondéré en 1/x <u>Etalon interne</u> : 1,2,4-triazole D3. Préparation d'une solution méthanolique à 500 mg/L à partir du produit pur, puis dilution dans le méthanol à 10 mg/L.
Domaine de concentration	30 à 3000 ng/L Solutions d'étalonnage préparées dans l'eau de qualité HPLC/MS.
Méthode de calcul des résultats Rendement Blancs	Etalonnage en matrice eau de qualité HPLC/MS. Sans objet, l'étalon interne marqué permet de corriger du rendement. Blanc méthode (eau HPLC/MS) inférieur à la limite de détection. Soustraction du blanc : non

Références de la méthode

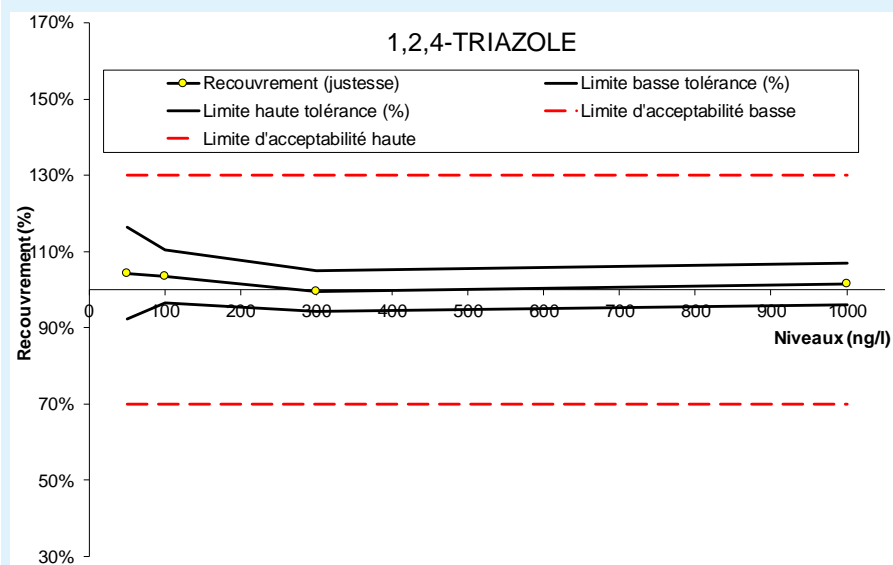
Norme dont est tirée la méthode	/
Niveau de validation selon Norman	Niveau 1

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée Domaine de validation	NF T 90-210:2009 30 à 1000 ng/L															
Blancs analytiques	Blanc analytique (eau de qualité HPLC/MS) inférieur à la limite de détection															
Rendement - par niveau de concentration	Détermination des rendements moyens par ajout du 1,2,4-triazole (50 à 1000 ng/L) dans 6 échantillons d'eau souterraine différents (pH 6,2 à 7,8 ; COT < 5 à 1,4 mgC/L ; conductivité 316 à 694 µS/Cm ; MES < 2 mg/L) dans des conditions de fidélité intermédiaire (6 x 2réplicats). <table border="1" data-bbox="593 1541 1442 1765"> <thead> <tr> <th>Niveau (ng/L)</th> <th>Rendement moyen (n=12) (%)</th> <th>Ecart-type (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>50</td> <td>104%</td> <td>6%</td> </tr> <tr> <td>100</td> <td>103%</td> <td>3%</td> </tr> <tr> <td>300</td> <td>100%</td> <td>3%</td> </tr> <tr> <td>1000</td> <td>101%</td> <td>3%</td> </tr> </tbody> </table>	Niveau (ng/L)	Rendement moyen (n=12) (%)	Ecart-type (%)	50	104%	6%	100	103%	3%	300	100%	3%	1000	101%	3%
Niveau (ng/L)	Rendement moyen (n=12) (%)	Ecart-type (%)														
50	104%	6%														
100	103%	3%														
300	100%	3%														
1000	101%	3%														
Limite de quantification(LQ)	50 ng/L La limite de détection peut être obtenue en divisant la limite de quantification par 3.															
Incertitudes (%) sur les résultats	Détermination de l'incertitude de mesure par ajout du 1,2,4-triazole (50 à 1000 ng/L) dans 6 échantillons d'eau souterraine différents, analysés dans des conditions de fidélité intermédiaire (6 x 2 réplicats).															

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

	LQ (50) à 100 ng/L	100 à 300 ng/L	> 300 ng/L
1,2,4-triazole	20%	15%	10%



Commentaires :

-Le 1,2,4-triazole a un isomère, le 1H-1,2,3-triazole (CAS 288-36-8) qui est utilisé dans l'industrie. Cet isomère a été injecté avec cette méthode MA-77. Malgré une réponse du 1H-1,2,3-triazole aux transitions spécifiques du 1,2,4-triazole, les 2 isomères sont différenciés par cette méthode (temps de rétention et ratio q/Q différents).

- Une étape de concentration de l'échantillon d'eau a été envisagée lors du développement de la méthode pour améliorer la limite de quantification (3ml à 0,5ml au Turvovap® avec un bain marie à 45°C et une pression d'azote de 5psi). Cependant les taux de récupération du 1,2,4-triazole et du 1,2,4-triazole D3 sont plus faibles ; la perte est plus importante pour le 1,2,4-triazole D3 et elle est fonction des échantillons. Cela entraîne un biais de +10% sur la justesse de la méthode dans le profil d'exactitude (taux de recouvrement 113 - 115 et 111% pour les niveaux de 50, 100 et 300 ng/L, respectivement).

L'étape de concentration par évaporation n'a donc pas été retenue pour le protocole final.

	Taux de récupération de 1,2,4-triazole D3			
	SANS concentration		AVEC concentration	
	x (n=8)	CV%	x (n=8)	CV%
ESO1	120%	17%	64%	18%
ESO2	125%	10%	90%	5%
ESO3	101%	10%	50%	11%
ESO4	94%	7%	58%	24%
ESO5	93%	11%	90%	6%
ESO6	113%	14%	96%	16%
Toutes	108%	18%	74%	20%

Contacts

Auteurs

Sébastien Bristeau

Institut

BRGM

Contact

l.amalric@brgm.fr