

Dérivés oxaniliques (OXA) et sulfoniques (ESA) du métolachlore, acétochlore, alachlore, métazachlore, diméthénamide dimétachlore et péthoxamide

Méthode d'analyse dans les eaux souterraines – phase dissoute

Généralités

Nom de la famille de substances	Métabolites de chloroacétamides
Nom des substances individuelles	Métolachlore OXA, métolachlore ESA, acétochlore OXA, acétochlore ESA, alachlore OXA, alachlore ESA, métazachlore OXA, métazachlore ESA, diméthénamide OXA, diméthénamide ESA, dimétachlore OXA, dimétachlore ESA, péthoxamide ESA
Code SANDRE des substances individuelles	Métolachlore OXA : 6853 Métolachlore ESA : 6854 Acétochlore OXA : 6862 Acétochlore ESA : 6856 Alachlore OXA : 6855 Alachlore ESA : 6800 Métazachlore OXA : 6894 Métazachlore ESA : 6895 Diméthénamide OXA : 7735 Diméthénamide ESA : 6865 Dimétachlore OXA : 6380 Dimétachlore ESA : 6381 Péthoxamide ESA : pas de code Sandre
Matrice analysée	Eau : [3]
Principe de la méthode	Extraction solide-liquide et analyse par chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse triple quadripôle avec une ionisation en électrospray négatif (UPLC/MS/MS) et quantification par étalonnage interne
Acronyme	SPE/UPLC/MSMS
Domaine d'application	20 à 500 ng/L
Interférents (préciser la matrice)	Sans objet

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

- Protocole :
- Nature du contenant de stockage :
- Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température...) :

Les échantillons sont conservés à l'obscurité à $4 \pm 2^\circ\text{C}$.
Flacons en verre munis de bouchons à face interne téflonnée, à usage unique.

L'étude de stabilité, réalisée sur une eau souterraine dopée à 100 ng/L conservée à l'obscurité à $4 \pm 2^\circ\text{C}$, montre une stabilité de tous les composés jusqu'à 7 jours.

Pré-traitement des échantillons

Vérifier que le pH se situe entre 6 et 8, sinon l'ajuster au moment de l'extraction.

Analyse

Volume de la prise d'essai 500 mL

Extraction

- SPE (préciser le type de cartouche, la nature et les volumes des solvants de lavage et d'élution)

Vérifier le pH de l'échantillon : entre 6 et 8.

Ajout d'étalons internes :

25 μL d'un mélange acétochlore ESA-D5 et alachlore OXA-D3 à 3 mg/L chacun, dans 500 mL l'échantillon.

Extraction :

Cartouche : CARBOPREP90 6ml (Restek)
Les solvants et l'eau sont de qualité UPLC/MS/MS

- Conditionnement : 10 mL de méthanol à 10mM en acétate d'ammonium, puis 10 mL d'eau
- Chargement de l'échantillon à 10ml/min
- Rinçage : 5 mL d'eau
- Séchage sous azote : 5 minutes (maximum)
- Elution : 2 x 5 mL de méthanol à 10 mM en acétate d'ammonium

Soin à apporter à l'étape de séchage : ne pas dépasser 5 min de temps de séchage (des pertes de composés ont été constatées).

Evaporation : au turbovap sous azote à 40°C jusqu'à 100 μL .

Reprise :

- Reprise jusqu'à 0,5 mL avec de l'eau à 5 mM en acétate d'ammonium
- Ajout de l'étalon interne d'injection : 20 μL d'une solution de mécoprop-D3 à 2,5 mg/L, dans 0,5 mL d'extrait.

Conservation de l'extrait

Non testé

Volume final avant analyse :

0,5 mL

Méthode analytique utilisée :

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

Pour la détection par masse :

mode d'ionisation et ions de quantification et de confirmation

Chromatographie :

- Colonne BEH C18 (150 x 2,1 mm - diamètre de particules 1,7 µm, Waters)
- Température de colonne : 65°C
- Injection : 20 µl
- Phase mobile : débit 0,3 ml/min
- Gradient :

Temps (min)	Eau + 0,007 % acide formique (V/V) (%)	Méthanol + 0,007 % acide formique (V/V) (%)
0	90	10
1	90	10
5	50	50
6	50	50
9	0	100
11	0	100
11,5	90	10
13	90	10

Spectrométrie de masse :

- Mode d'ionisation : ESI négatif
- Température de source : 150 °C
- Température de désolvatation : 650 °C
- Débit gaz de cône : 50 L/h
- Débit de gaz de désolvatation : 800 L/h
- Conditions d'ionisation et de fragmentation :

	Temps de rétention (min)	Tension de cône (V)	Ion parent	Quantification		Confirmation	
				Ion fils 1	Energie de collision (eV)	Ion fils 2	Energie de collision (eV)
Dimétachlore OXA	6,6-6,9	15	250	178	12	144	20
Dimétachlore ESA	6,9	40	300	80	30	121	20
Péthoxamide ESA	9,1	40	340	80	30	121	25
Acétochlore OXA	8,9	15	264	146	11	192	7
Alachlore OXA	8,7	15	264	160	10	192	7
Acétochlore ESA	8,7	45	314	162	25	121	25
Alachlore ESA	8,8	45	314	176	25	121	25
Diméthénamide OXA	8,0	20	270	166	16	198	12
Diméthénamide ESA	7,9-8,8	50	320	80	32	121	24
Métazachlore OXA	6,2-7,8	20	272	67	10	272	2
Métazachlore ESA	6,4-7,9	50	322	121	23	148	23
Métolachlore OXA	8,9	20	278	174	20	206	11
Métolachlore ESA	8,9	40	328	80	33	121	25
Acétochlore ESA D5	8,8	25	319	80	30	121	25
Alachlore OXA D3	8,6	15	267	160	10	195	6
Mécoprop D3	9,2	20	216	144	12	218	15

Equipements 1 (modèles utilisés) :

Automate d'extraction Autotrace (Calipair).
Chromatographe ultra haute pression Acquity® (Waters) équipé d'un passeur d'échantillons automatique réfrigéré à 10 °C, avec dispositif d'injection permettant d'introduire une prise d'essai de 2 à 50 µL.
Spectromètre de masse en tandem (triple quadripôle) XEVO-TQD® (Waters).

Type d'étalonnage

Interne

Modèle utilisé

Linéaire pondéré en 1/x

Etalons / Traceurs utilisés

Utilisation de 2 étalons internes marqués :

- Acétochlore ESA-D5 pour les métabolites dérivés sulfoniques
- Alachlore OXA-D3 pour les métabolites dérivés oxaniliques

Utilisation d'un étalon interne d'injection :

- Mécoprop-D3

Domaine de concentration

Etalonnage de 10 à 500 µg/L
Préparation des étalons dans l'eau à 5 mM en acétate d'ammonium

Méthode de calcul des résultats

Etalonnage interne

Rendement
Blancs

Sans objet, les étalons permettent de corriger du rendement.
Réaliser un blanc méthode avec une eau de source (bouteille en verre de type Evian®) dans les mêmes conditions que les échantillons.

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

Références de la méthode

La méthode est dérivée de la publication suivante	/
Norme dont est tirée la méthode	Méthode EPA 535
Niveau de validation selon Norman	Niveau 1

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée	NF T 90-210 (mai 2009)
Domaine de validation	20 à 500 ng/L

Matériaux de référence utilisés	<p>Pas de matériau de référence disponible.</p> <p>Les essais sont réalisés sur des eaux naturelles (naturelles (1 eau de surface filtrée à 0,45 µm (La Loire) et 5 eaux souterraines (Puits du Chêne ; pool 1 Martinique ; pool 2 Martinique ; pool 3 Martinique ; Evian) présentant des teneurs en MES de < 2 à 6,6 mg/L et en COT de 0,2 à 4,3 mg/L.</p>
--	--

Blancs analytiques	Les résultats doivent être inférieurs à la limite de détection.
---------------------------	---

Rendement	<p>Le rendement d'extraction est évalué dans des conditions de fidélité intermédiaire selon la norme NF T 90-210 (mai 2009), avec 6 eaux naturelles différentes.</p>
------------------	--

Les échantillons d'eau sont dopés à trois niveaux de concentration 20, 100 et 500 ng/L. Deux réplicats par échantillon sont extraits chaque jour, sur 6 jours différents.

- par niveau de concentration	Composés	Rendement relatif moyen et écart-type (n=12 par niveau) (%)		
		20 ng/L	100 ng/L	500 ng/L
	Métolachlore OXA	105 ± 11	108 ± 9	96 ± 6
	Métolachlore ESA	96 ± 26	86 ± 8	82 ± 5
	Acétochlore OXA	104 ± 10	98 ± 9	90 ± 4
	Acétochlore ESA	90 ± 6	90 ± 8	87 ± 6
	Alachlore OXA	93 ± 7	92 ± 5	87 ± 6
	Alachlore ESA	100 ± 22	93 ± 7	87 ± 6
	Métazachlore OXA	106 ± 18	99 ± 25	90 ± 21
	Métazachlore ESA	96 ± 18	86 ± 19	82 ± 13
	Diméthénamide OXA	103 ± 15	102 ± 16	95 ± 11
	Diméthénamide ESA	91 ± 17	96 ± 15	91 ± 11
	Dimétachlore OXA	91 ± 24	97 ± 28	90 ± 8
	Dimétachlore ESA	91 ± 17	94 ± 15	89 ± 10
	Péthoxamide ESA	106 ± 20	104 ± 19	96 ± 9

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

20 ng/L pour chaque substance.

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

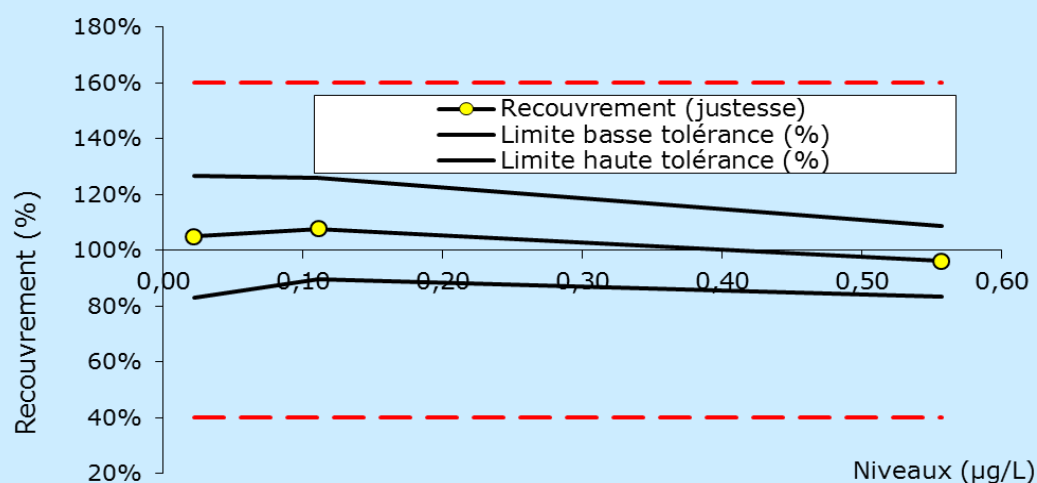
Incertitudes (%) sur les résultats

L'évaluation de l'incertitude est réalisée en utilisant la norme ISO 11352, par ajout des composés dans 6 eaux naturelles différentes 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 : $k=2$.

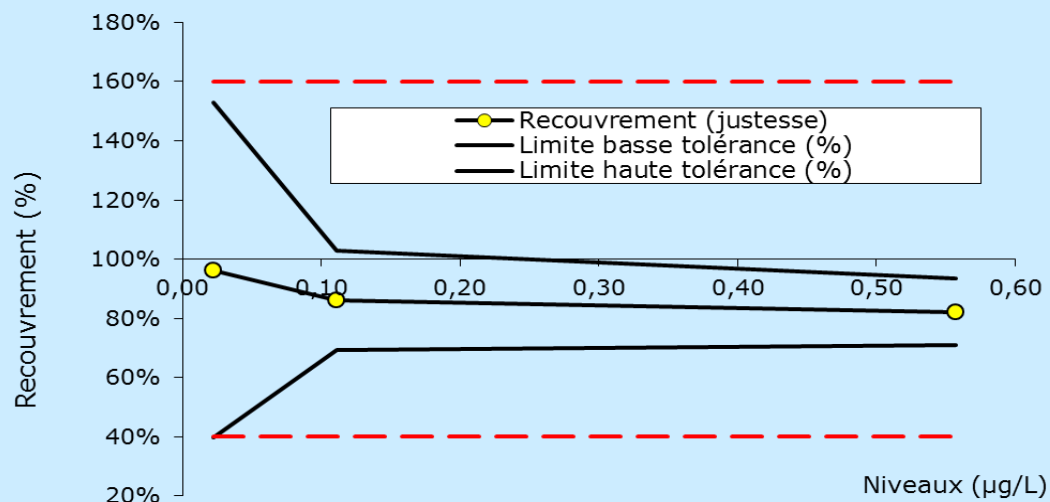
- par molécule et par niveaux

Composés	U élargie ($k=2$) (%)		
	20 ng/L	100 ng/L	500 ng/L
Métolachlore OXA	25	25	20
Métolachlore ESA	60	40	50
Acétochlore OXA	25	25	30
Acétochlore ESA	30	30	40
Alachlore OXA	25	25	35
Alachlore ESA	50	25	40
Métazachlore OXA	40	55	55
Métazachlore ESA	45	45	40
Diméthénamide OXA	35	35	30
Diméthénamide ESA	50	40	35
Dimétachlore OXA	60	60	55
Dimétachlore ESA	50	40	40
Péthoxamide ESA	45	40	25

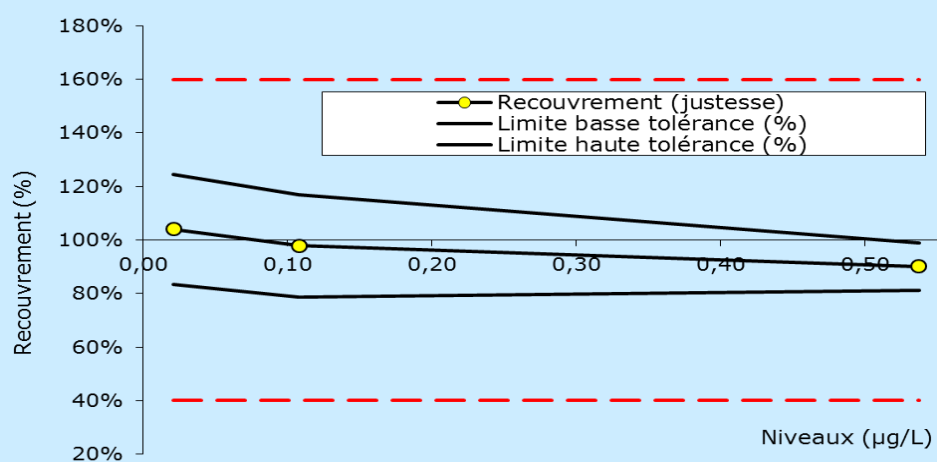
Métolachlore OXA (Recouvrement = rendement relatif moyen) :



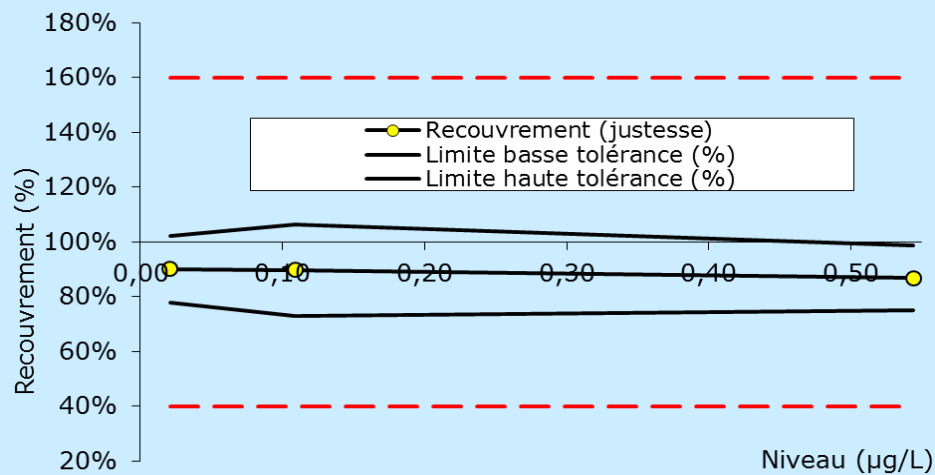
Métolachlore ESA (Recouvrement = rendement relatif moyen) :



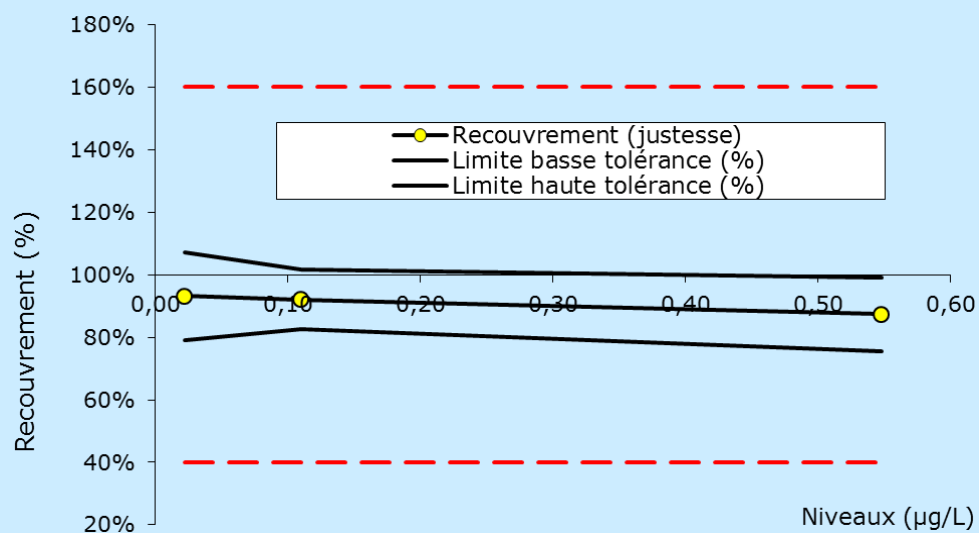
Acétochlore OXA (Recouvrement = rendement relatif moyen) :



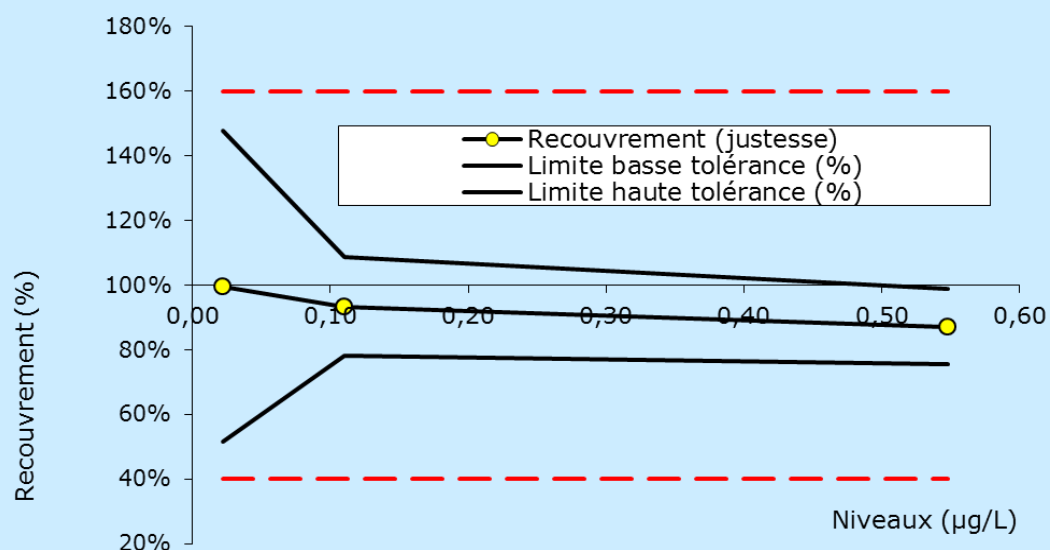
Acétochlore ESA (Recouvrement = rendement relatif moyen) :



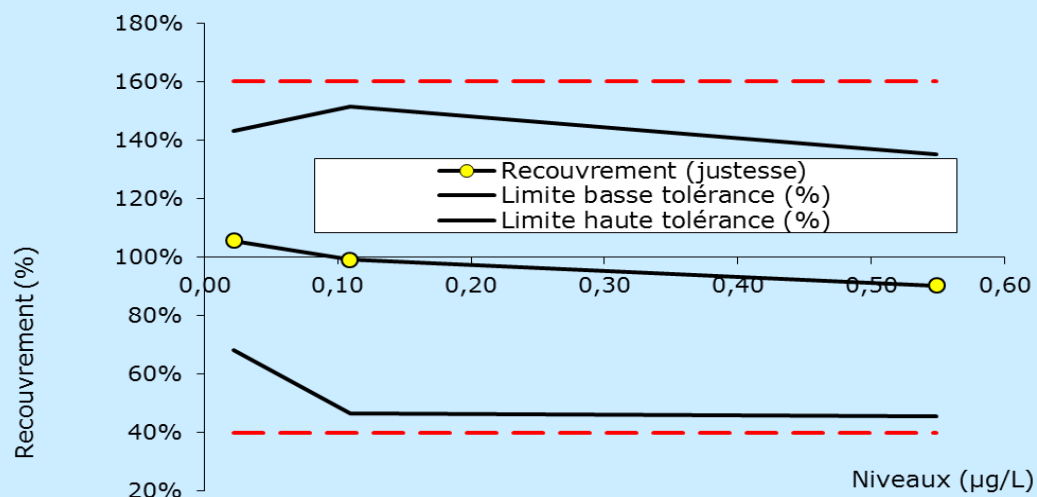
Alachlore OXA (Recouvrement = rendement relatif moyen) :



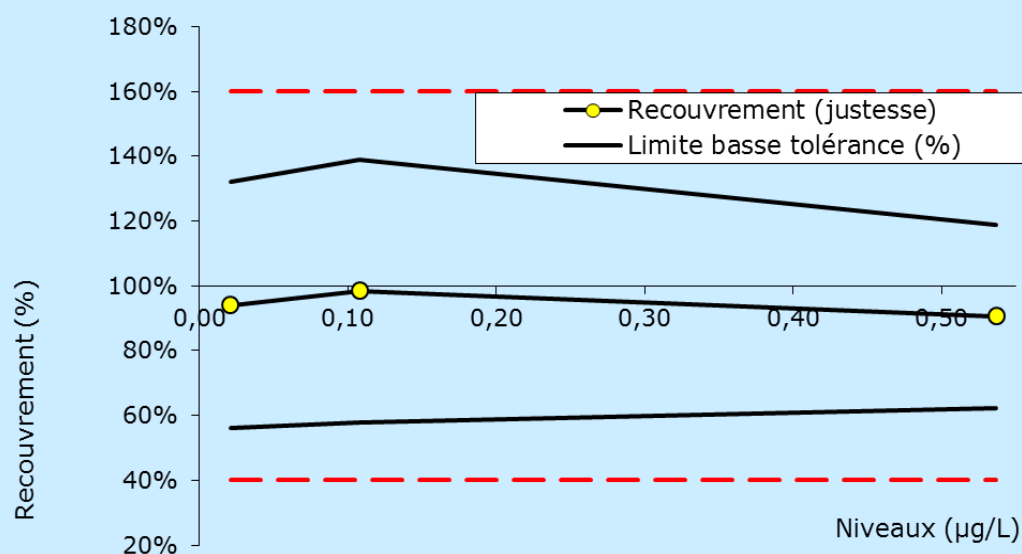
Alachlore ESA (Recouvrement = rendement relatif moyen) :



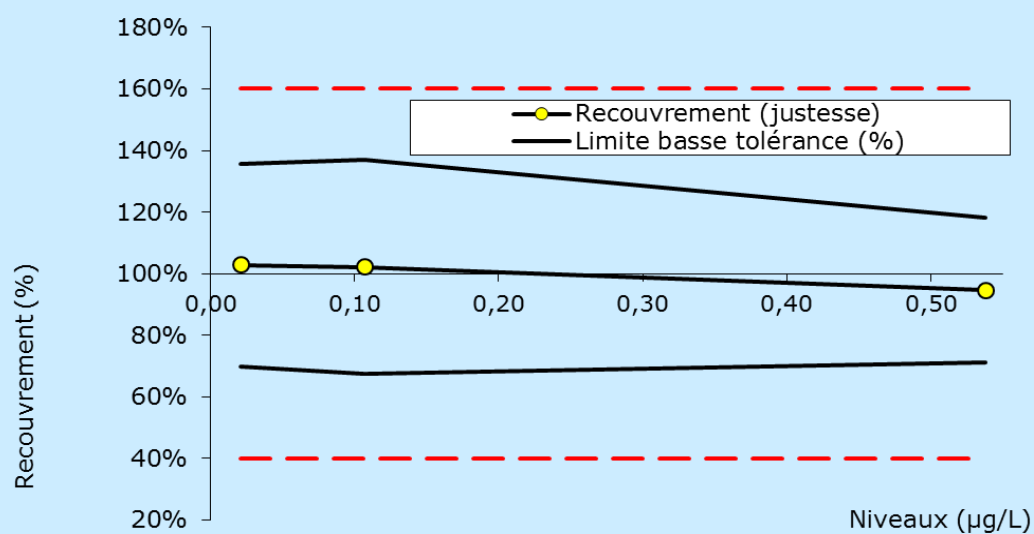
Métazachlore OXA (Recouvrement = rendement relatif moyen) :



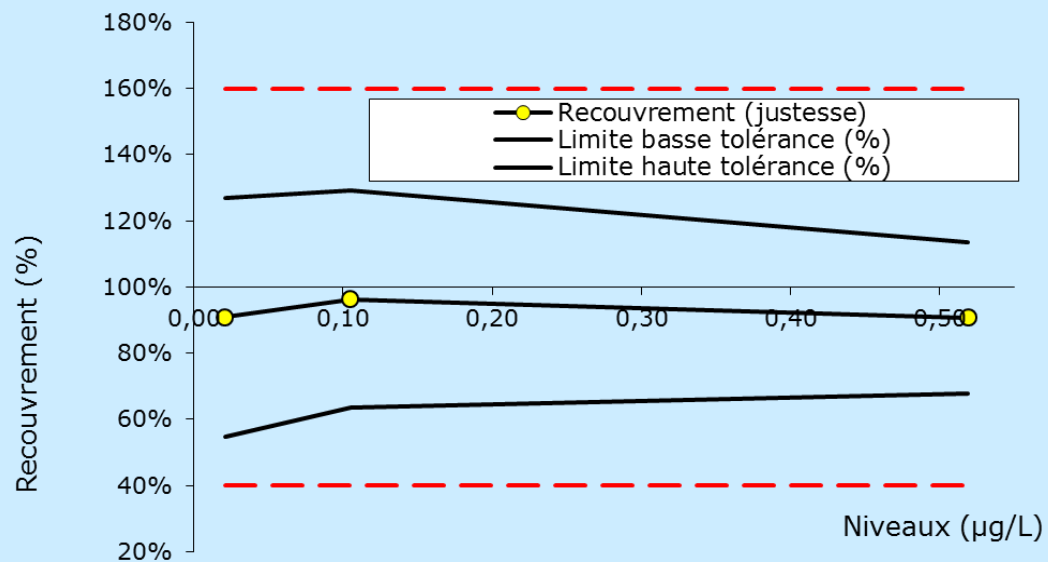
Métazachlore ESA (Recouvrement = rendement relatif moyen) :



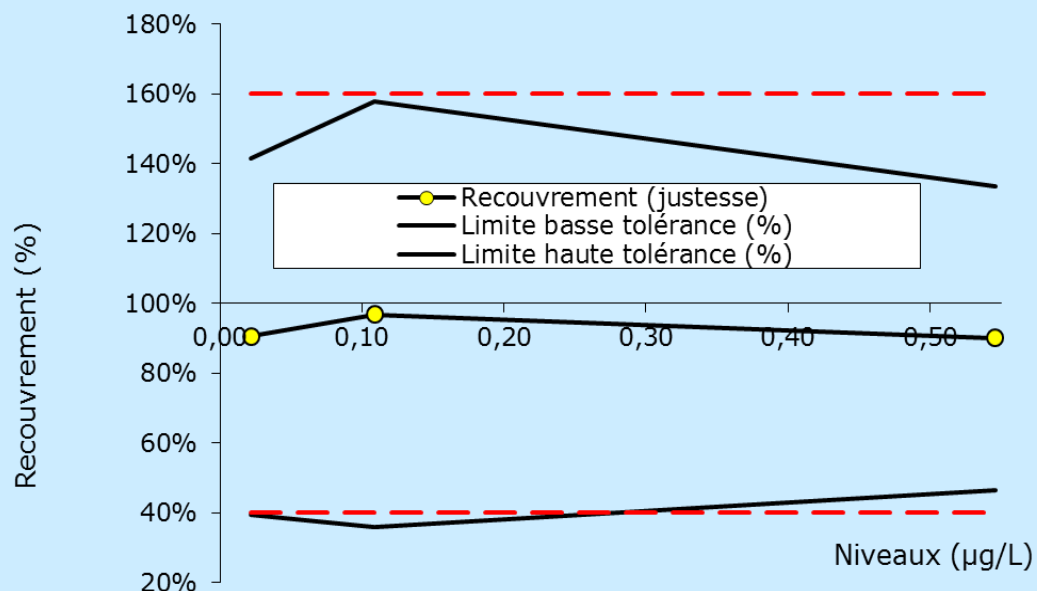
Diméthénamide OXA (Recouvrement = rendement relatif moyen) :



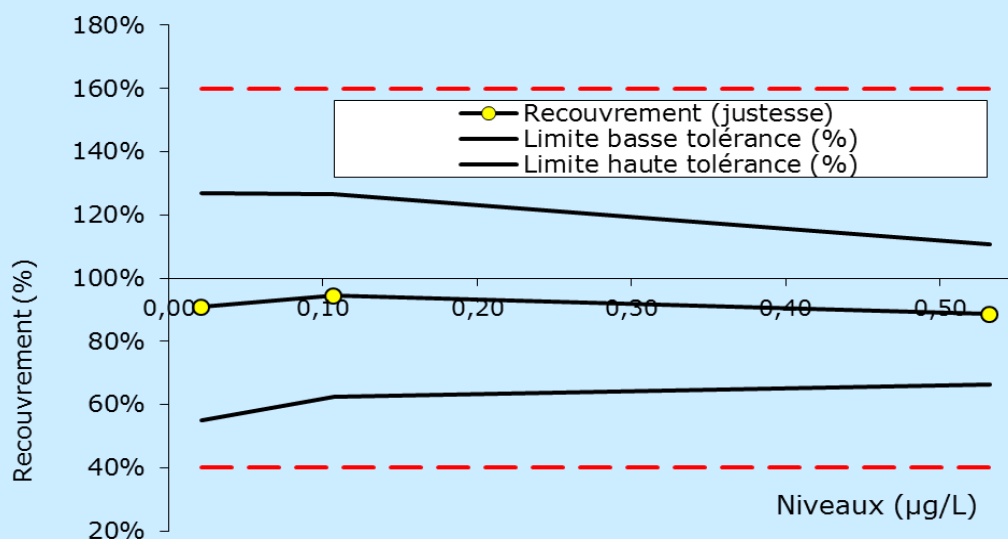
Diméthénamide ESA (Recouvrement = rendement relatif moyen) :



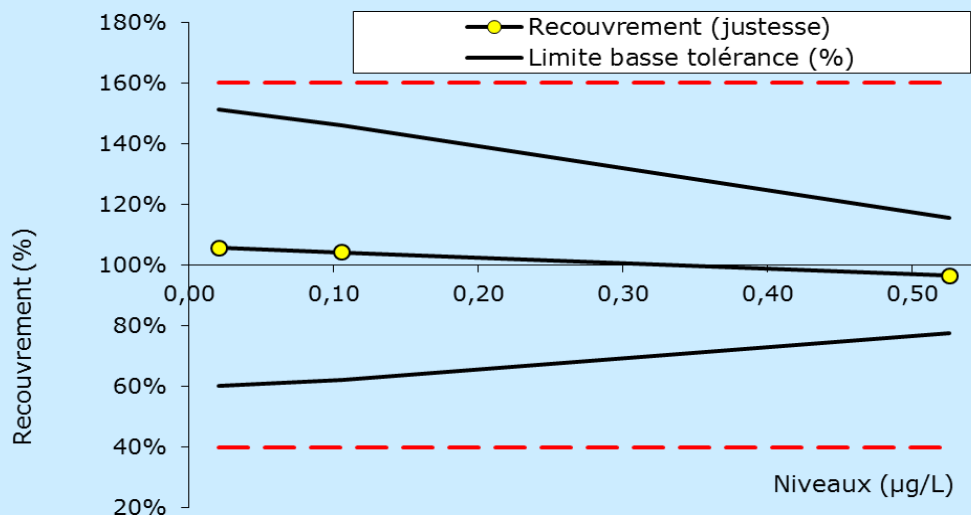
Dimétachlore OXA (Recouvrement = rendement relatif moyen) :



Dimétachlore ESA (Recouvrement = rendement relatif moyen) :



Péthoxamide ESA (Recouvrement = rendement relatif moyen) :



NOTA BENE :

Les dérivés oxaniliques et sulfoniques du propachlore et du flufénacet faisaient partie de la liste des composés envisagés pour le développement de cette méthode. Cependant les performances observées avec cette méthode ne sont pas suffisantes ; la variabilité des résultats entraîne une incertitude de mesure très importante. La méthode EPA 535 mentionne des difficultés pour ces composés. Il n'a pas été fait d'essais complémentaires en ajoutant par exemple un étalon interne plus spécifique de ces composés.

Contacts

Institut

BRGM

Contact

l.amalric@brgm.fr