

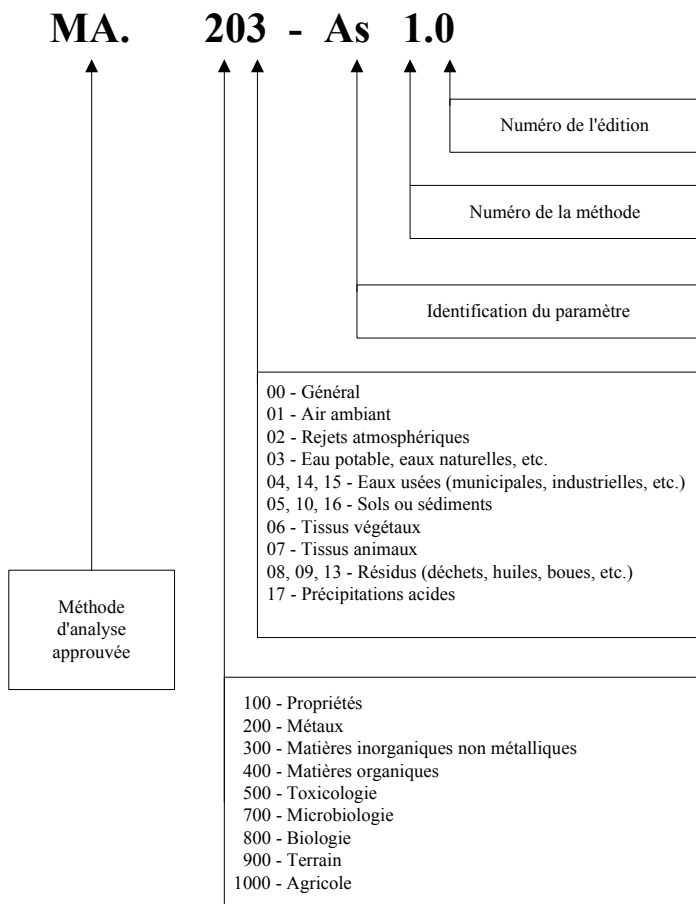
# Méthode d'analyse



## MA. 400 – P. Chlp 1.0

Détermination des pesticides de type aryloxyacide dans les eaux, les sols, les sédiments et les tissus végétaux par passage sur cartouche C18 suivie d'une estérification : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

## Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.  
*Détermination des pesticides de type aryloxyacide dans les eaux, les sols, les sédiments et les tissus végétaux par passage sur cartouche C18 suivie d'une estérification : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse, MA. 400 – P. Chlp 1.0, Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2013, 20 p.*

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec  
2700, rue Einstein, bureau E.2.220  
Québec (Québec) G1P 3W8

Téléphone : 418 643-1301  
Télécopieur : 418 528-1091  
Courriel : ceaeq@mddefp.gouv.qc.ca

© Gouvernement du Québec, 2013

## TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	6
3. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	6
4. INTERFÉRENCE	7
5. APPAREILLAGE	7
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	8
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	14
7.1. Préparation de l'échantillon liquide	14
7.2. Préparation de l'échantillon solide	15
7.3. Estérification	16
7.4. Purification	17
7.5. Dosage	17
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	18
8.1. Calcul des résultats	18
8.2. Calcul des résultats du dicamba et du 2,4-D	18
8.3. Calcul des résultats de dinosèbe	18
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	19
10. BIBLIOGRAPHIE	19



## INTRODUCTION

Cette méthode permet de doser les pesticides de type aryloxyacide (le 2,4-DB, le 2,4-D, le 2,4,5-T, le MCPA, le MCPB, le mécoprop, le fénoprop, le dichlorprop et le diclofop-méthyle); également, elle permet de doser les dérivés d'acides organiques halogénés (le piclorame, le triclopyr et le clopyralide), un pesticide de type benzonitrile (le bromoxynil), un pesticide de type diazine (le bentazone), un pesticide de type auxine (le dicamba) ainsi qu'un pesticide de type dinitrophénol (le dinosèbe).

Les composés du groupe des aryloxyacides se caractérisent par la présence d'une fonction acide rattachée à un noyau aromatique par une chaîne aliphatique d'un carbone (les phénoxyacétiques), de deux carbones (les phénoxypropioniques) ou de trois carbones (les phénoxybutyriques). C'est à ce groupe de produits qu'est attribuée l'appellation de phytohormones de synthèse en raison des analogies qu'ils présentent avec les hormones végétales. Comme ces dernières, les pesticides de type aryloxyacide sont très mobiles dans la plante, puisqu'ils sont facilement véhiculés par la sève. L'action des phytohormones de synthèse affecte divers mécanismes à l'intérieur de la plante, ce qui provoque essentiellement le dérèglement de la croissance.

Ces produits ont une faible toxicité aiguë envers les mammifères. La voie orale est la principale route d'intoxication. Des absorptions par voies respiratoire et cutanée ont été observées. Comme c'est le cas avec plusieurs autres produits chimiques, des dermatites ont été provoquées chez certains individus.

### 1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des pesticides de type aryloxyacide dans l'eau potable (ep), dans les eaux souterraines (en), dans les eaux de surface (es), dans les sols (so), dans les sédiments (sd) et dans les tissus végétaux (tv).

Le domaine d'application pour chacun des pesticides est décrit dans le tableau qui suit.

Paramètre	Limite inférieure (ep, en et es) (µg/l)	Limite supérieure (ep, en et es) (µg/l)	Limite inférieure (so, sd et tv) (ng/g)	Limite supérieure (so, sd et tv) (ng/g)
Clopyralide	0,03	5,00	7	320
Dicamba	0,03	5,00	4	320
Mécoprop	0,01	1,25	2	80
MCPA	0,01	1,25	1	80
Dichlorprop	0,03	2,50	3	160
2,4-D	0,02	2,50	4	160
Bromoxynil	0,02	2,50	2	160
Triclopyr	0,02	2,50	4	160
Fénoprop (Silvex)	0,01	1,25	2	80
MCPB	0,01	1,25	2	80
2,4,5-T	0,01	1,25	2	130
2,4-DB	0,02	2,50	3	130
Dinosèbe	0,04	5,00	6	320
Bentazone	0,04	5,00	6	320

Paramètre	Limite inférieure (ep, en et es) (µg/l)	Limite supérieure (ep, en et es) (µg/l)	Limite inférieure (so, sd et tv) (ng/g)	Limite supérieure (so, sd et tv) (ng/g)
Piclorame	0,02	2,50	6	160
Diclofop-méthyle	0,02	2,50	nd	nd

## 2. PRINCIPE ET THÉORIE

L'échantillon liquide est acidifié à  $\text{pH} < 2$  pour favoriser la forme acide non ionisée des aryloxyacides. Ces derniers sont extraits sur une cartouche de type octadécyle (C18) et ils sont élués avec un mélange de dichlorométhane et de méthanol. L'éluant recueilli est évaporé jusqu'à ce qu'il soit presque à sec sous atmosphère d'argon et estérifié avec une solution de diazométhane. L'éluant est ensuite purifié sur une cartouche de gel de silice.

Par la suite, l'ester formé est analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

À noter que pour l'échantillon solide une première extraction est faite en milieu basique avec une solution de  $\text{NaHCO}_3$  4 %, à  $\text{pH} > 10$ . L'extrait est ramené à  $\text{pH} < 2$  pour favoriser la forme acide non ionisée des aryloxyacides; par la suite le reste de la procédure pour les eaux décrite ci-dessus est alors suivie.

Les fortes concentrations d'acides humiques ou de minéraux contenus dans les eaux n'interfèrent généralement pas dans cette méthode.

Les interférences peuvent être causées par des contaminants contenus dans les solvants, les réactifs, la verrerie ou les appareils de préparation. Tous les solvants, les réactifs et les appareils doivent être régulièrement vérifiés par l'analyse de solutions témoins.

Les interférences redevables à une contamination peuvent survenir lorsqu'un échantillon qui contient une faible concentration de pesticides de type aryloxyacide est dosé immédiatement après un échantillon dont la concentration en pesticides de type aryloxyacide est plus élevée (effet de mémoire). Après le dosage de cet échantillon, une ou plusieurs injections d'acétate d'éthyle doivent être faites en vue d'éliminer l'effet de mémoire.

## 3. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

### Échantillon liquide

Prélever 1 l d'échantillon représentatif dans un contenant de verre, exempt de contaminant. Acidifier l'échantillon à  $\text{pH} < 2$  par l'ajout de 5 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 N par litre d'échantillon.

Conserver l'échantillon à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'extraction ne doit pas excéder 21 jours.

## Échantillon solide

Prélever environ 250 g d'échantillon dans un pot de verre de 500 ml exempt de contamination.

Les échantillons sont conservés à - 15 °C dès leur arrivée au laboratoire jusqu'au moment de l'analyse.

## **4. INTERFÉRENCE**

Les impuretés provenant de la verrerie utilisée risquent de causer des problèmes majeurs. Il est recommandé de faire l'analyse d'une solution témoin pour vérifier s'il y a contamination de celle-ci. Les phtalates provenant du matériel de laboratoire peuvent être une source importante de contamination.

## **5. APPAREILLAGE**

Les marques de commerce qui apparaissent ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement.

- 5.1. Chromatographe en phase gazeuse muni d'un spectromètre de masse, plus spécifiquement :
  - 5.1.1. Chromatographe en phase gazeuse de marque Agilent Technologies, série 7890A ou l'équivalent
  - 5.1.2. Spectromètre de masse de marque Agilent Technologies, série 5975C ou l'équivalent
  - 5.1.3. Injecteur automatique PAL équipé d'une seringue à injection variable de marque Agilent Technologies, modèle G6501B ou l'équivalent
  - 5.1.4. Station de travail permettant de vérifier et de traiter les données produites par l'appareil
- 5.2. Colonne chromatographique capillaire d'une longueur de 20 m x 0,18 mm Di de type HP-5 MS, dont la phase est d'une épaisseur de 0,18 µm ou l'équivalent
- 5.3. Microbalance dont la sensibilité est de 0,01 mg
- 5.4. Balance analytique dont la sensibilité est de 0,1 mg
- 5.5. Papier indicateur de pH
- 5.6. Cartouche de type octadécyle (C18), 1 g
- 5.7. Cartouche de gel de silice, 500 mg

- 5.8. Pompe à vide
- 5.9. Bain à extraction sous vide de marque Visiprep ou l'équivalent
- 5.10. Système d'évaporation sous jet d'argon
- 5.11. Sécheur de cartouche d'extraction

## 6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les solvants utilisés sont de qualité pesticide ou l'équivalent. Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée est de l'eau déminéralisée, traitée sur charbon activé et filtrée sur membrane de 0,2 µm (eau ultrapure).

À moins d'indication contraire, les solutions préparées sont utilisées jusqu'à épuisement.

Pour ce qui est des étalons (*cf.* 6.35 à 6.60), les solutions sont conservées au congélateur jusqu'à épuisement, ou jusqu'à ce que le critère d'acceptabilité pour les solutions étalons (section 9) ne soit plus respecté.

- 6.1. Acétate d'éthyle, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (CAS n° 141-78-6)
- 6.2. Isooctane, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> (CAS n° 540-84-1)
- 6.3. Dichlorométhane, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (CAS n° 75-09-2)
- 6.4. Méthanol, CH<sub>3</sub>OH (CAS n° 67-56-1)
- 6.5. Éther éthylique, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O (CAS n° 60-29-7)
- 6.6. 2,4-D, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CAS n° 94-75-7)
- 6.7. 2,3-D, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CAS n° 2976-74-1)
- 6.8. 2,4-DB, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CAS n° 94-82-6)
- 6.9. Dichlorprop, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CAS n° 120-36-5)
- 6.10. Mécoprop, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>3</sub> (CAS n° 7085-19-0)
- 6.11. MCPA, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ClO<sub>3</sub> (CAS n° 94-74-6)
- 6.12. Triclopyr, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> (CAS n° 55335-06-3)
- 6.13. MCPB, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ClO<sub>3</sub> (CAS n° 94-81-5)
- 6.14. Dicamba, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CAS n° 1918-00-9)



- 6.15. Piclorame,  $C_6H_3Cl_3N_2O_2$  (CAS n° 1918-02-01)
- 6.16. Féno prop (Silvex),  $C_9H_7Cl_3O_3$  (CAS n° 93-72-1)
- 6.17. Bentazone,  $C_{10}H_{12}N_2O_3S$  (CAS n° 25057-89-0)
- 6.18. Bromoxynil,  $C_7H_3Br_2NO$  (CAS n° 1689-84-5)
- 6.19. Clopyralide,  $C_6H_3Cl_2NO_2$  (CAS n° 1702-17-6)
- 6.20. Dinosèbe,  $C_{10}H_{12}N_2O_5$  (CAS n° 88-85-7)
- 6.21. Diclofop-méthyle,  $C_{16}H_{14}Cl_2O_4$  (CAS n° 51338-27-3)
- 6.22. 2,4,5-T,  $C_8H_5Cl_3O_3$  (CAS n° 93-76-5)
- 6.23. 1,3,5-tribromobenzène,  $C_6H_3Br_3$  (CAS n° 626-39-1)
- 6.24. 2,3,3',4,6-pentachlorobiphényle  $C_{12}H_5Cl_5$  (CAS n° 74472-35-8)
- 6.25. 2,4-D-d<sub>3</sub>,  $C_8H_3Cl_2O_3-d_3$  (CAS n° non disponible)
- 6.26. Dicamba-d<sub>3</sub>,  $C_8H_3Cl_2O_3-d_3$  (CAS n° non disponible)
- 6.27. Solution commerciale certifiée d'acide sulfurique 10 N,  $H_2SO_4$  (CAS n° 7664-93-9)
- 6.28. Diazald,  $C_8H_{10}N_2O_3S$  (CAS n° 80-11-5)
- 6.29. Solution commerciale d'hydroxyde de potassium, KOH, 45 % p/p (CAS n° 1310-58-3)
- 6.30. Sulfate de sodium,  $Na_2SO_4$  (CAS n° 7757-82-6)

Traiter le  $Na_2SO_4$  en le chauffant à 700 °C pendant une nuit.

- 6.31. Solution d'eau ultrapure acidifiée

Diluer 1,25 ml d'acide sulfurique 10 N dans 200 ml d'eau ultrapure et compléter à 250 ml avec de l'eau ultrapure.

- 6.32. Solution méthanol : eau (90 : 10)

Ajouter 10 ml d'eau ultrapure à 90 ml de méthanol (cf. 6.4).

- 6.33. Éluant

Ajouter 100 ml de méthanol (cf. 6.4) dans 900 ml de dichlorométhane (cf. 6.3).

- 6.34. Solution d'estérification

Préparer la solution de diazométhane comme suit (voir annexe 1) :

- Placer environ 200 ml d'éther éthylique (cf. 6.5) dans le réservoir;
- Dans le tube jetable du centre, combiner 1,5 ml d'éther éthylique (cf. 6.5), 1,0 ml de solution d'hydroxyde de potassium 45 % (cf. 6.29) et environ 0,4 g de diazald (cf. 6.28);
- Dans le dernier tube, ajouter suffisamment d'acétate d'éthyle pour dériver les échantillons et les solutions étalons;
- Faire barboter légèrement le système d'argon de façon régulière;
- Après quelques minutes de barbotage, ajouter 1 ml de méthanol (cf. 6.4) goutte à goutte à l'aide de la seringue.

**NOTE – Arrêter momentanément d'ajouter le méthanol si la réaction s'emballé.**

Poursuivre la réaction jusqu'à ce que la coloration jaunâtre du tube du centre soit disparue, ou jusqu'à ce que la coloration de l'acétate d'éthyle soit suffisamment prononcée.

**NOTE – Pour cette manipulation, il est recommandé de porter des gants de caoutchouc et des lunettes de sécurité et de baisser les vitres de la hotte car la préparation du diazométhane dégage des vapeurs toxiques qui peuvent être explosives.**

**NOTE – Cette solution est conservée jusqu'à épuisement ou décoloration.**

6.35. Solution étalon de 2,4-D de 100 mg/l\*

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0050 g de 2,4-D dans environ 40 ml de méthanol et compléter à 50 ml avec du méthanol.

6.36. Solution étalon de 2,4-DB de 100 mg/l\*

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0050 g de 2,4-DB dans environ 40 ml de méthanol et compléter à 50 ml avec du méthanol.

6.37. Solution étalon de dichlorprop de 100 mg/l\*

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0050 g de dichlorprop dans environ 40 ml de méthanol et compléter à 50 ml avec du méthanol.

6.38. Solution étalon de 2,4,5-T de 100 mg/l\*

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0050 g de 2,4,5-T dans environ 40 ml de méthanol et compléter à 50 ml avec du méthanol.

---

\* Le poids indiqué est celui utilisé pour une substance dont le pourcentage de pureté est égal à 100. Tout écart de pourcentage peut être compensé par une correction du poids indiqué. La concentration de la solution étalon peut être changée.

6.39. Solution étalon de dicamba de 100 mg/l\*

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0050 g de dicamba dans environ 40 ml de méthanol et compléter à 50 ml avec du méthanol.

6.40. Solution étalon de piclorame de 100 mg/l\*

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0050 g de piclorame dans environ 40 ml de méthanol et compléter à 50 ml avec du méthanol.

6.41. Solution étalon de fénoprop de 100 mg/l\*

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0050 g de fénoprop dans environ 40 ml de méthanol et compléter à 50 ml avec du méthanol.

6.42. Solution étalon de mécoprop de 100 mg/l\*

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0050 g de mécoprop dans environ 40 ml de méthanol et compléter à 50 ml avec du méthanol.

6.43. Solution étalon de MCPA de 100 mg/l\*

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0050 g de MCPA dans environ 40 ml de méthanol et compléter à 50 ml avec du méthanol.

6.44. Solution étalon de triclopyr de 100 mg/l\*

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0050 g de triclopyr dans environ 40 ml de méthanol et compléter à 50 ml avec du méthanol.

6.45. Solution étalon de MCPB de 100 mg/l\*

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0050 g de MCPB dans environ 40 ml de méthanol et compléter à 50 ml avec du méthanol.

6.46. Solution étalon de bentazone 100 mg/l\*

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0050 g de bentazone dans environ 40 ml de méthanol et compléter à 50 ml avec du méthanol.

6.47. Solution étalon de bromoxynil 100 mg/l\*

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0050 g de bromoxynil dans environ 40 ml de méthanol et compléter à 50 ml avec du méthanol.

---

\* Le poids indiqué est celui utilisé pour une substance dont le pourcentage de pureté est égal à 100. Tout écart de pourcentage peut être compensé par une correction du poids indiqué. La concentration de la solution étalon peut être changée.

6.48. Solution étalon de clopyralide 100 mg/l\*

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0050 g de clopyralide dans environ 40 ml de méthanol et compléter à 50 ml avec du méthanol.

6.49. Solution étalon de dinosèbe de 100 mg/l\*

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0050 g de dinosèbe dans environ 40 ml de méthanol et compléter à 50 ml avec du méthanol.

6.50. Solution étalon de diclofop-méthyle de 100 mg/l\*

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0050 g de diclofop-méthyle dans environ 40 ml de méthanol et compléter à 50 ml avec du méthanol

6.51. Solution étalon de 1,3,5-tribromobenzène de 100 mg/l\*

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0050 g de 1,3,5-tribromobenzène dans environ 40 ml d'isooctane et compléter à 50 ml avec de l'isooctane.

6.52. Solution étalon de 2,3,3',4,6-pentachlorobiphényle de 50 mg/l\*

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0025 g de 2,3,3',4,6-pentachlorobiphényle dans environ 40 ml d'isooctane et compléter à 50 ml avec de l'isooctane.

6.53. Solution étalon marquée de dicamba-d<sub>3</sub> de 100 mg/l\*

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0050 g de dicamba-d<sub>3</sub> dans environ 40 ml de méthanol et compléter à 50 ml avec du méthanol.

6.54. Solution étalon marquée de 2,4-D-d<sub>3</sub> de 100 mg/l\*

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0050 g de 2,4-D-d<sub>3</sub> dans environ 40 ml de méthanol et compléter à 50 ml avec du méthanol.

6.55. Solution étalon de 2,3-D de 100 mg/l\*

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0050 g de 2,3-D dans environ 40 ml de méthanol et compléter à 50 ml avec du méthanol.

---

\* Le poids indiqué est celui utilisé pour une substance dont le pourcentage de pureté est égal à 100. Tout écart de pourcentage peut être compensé par une correction du poids indiqué. La concentration de la solution étalon peut être changée.

### 6.56. Solution étalon intermédiaire

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire à l'aide de pipettes les volumes suivants et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

Paramètre	Concentration initiale (mg/l)	Volume utilisé (ml)	Concentration finale (mg/l)
Clopyralide	100	5,0	10,0
Dicamba	100	5,0	10,0
Mécoprop	100	1,25	2,5
MCPA	100	1,25	2,5
Dichlorprop	100	2,5	5,0
2,4-D	100	2,5	5,0
Bromoxynil	100	2,5	5,0
Triclopyr	100	2,5	5,0
Fénoprop (Silvex)	100	1,25	2,5
MCPB	100	1,25	2,5
2,4,5-T	100	1,25	2,5
2,4-DB	100	2,05	4,1
Dinosèbe	100	5,0	10,0
Bentazone	100	5,0	10,0
Piclorame	100	2,5	5,0
Diclofop-méthyle	100	2,5	5,0

### 6.57. Solution étalon de calibration ou d'ajout

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire à l'aide de pipettes les volumes suivants et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

Paramètre	Concentration initiale (mg/l)	Solution utilisée	Volume utilisé (ml)	Concentration finale (µg/l)
Clopyralide	10,00	Solution étalon intermédiaire (cf. 6.56)	10	2 000,00
Dicamba	10,00			2 000,00
Mécoprop	2,50			500,00
MCPA	2,50			500,00
Dichlorprop	5,00			1 000,00
2,4-D	5,00			1 000,00
Bromoxynil	5,00			1 000,00
Triclopyr	5,00			1 000,00
Fénoprop (Silvex)	2,50			500,00
MCPB	2,50			500,00
2,4,5-T	2,50			500,00
2,4-DB	4,10			820,00
Dinosèbe	10,00			2 000,00
Bentazone	10,00			2 000,00
Piclorame	5,00			1 000,00
Diclofop-méthyle	5,00			1 000,00

- 6.58. Solution étalon d'injection de 1,3,5-tribromobenzène de 1,5 mg/l et de 2,3,3',4,6-pentachlorobiphényle de 1,5 mg/l

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire à l'aide d'une pipette 0,75 ml de la solution étalon de 1,3,5-tribromobenzène de 100 mg/l (cf. 6.51) et 1,50 ml de la solution de 2,3,3',4,6-pentachlorobiphényle 50 mg/l (cf. 6.52) et compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

- 6.59. Solution étalon d'extraction de dicamba-d<sub>3</sub> de 1 000 µg/l et de 2,4-D-d<sub>3</sub> de 1 000 µg/l

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire à l'aide de pipettes 0,50 ml de la solution étalon de dicamba-d<sub>3</sub> de 100 mg/l (cf. 6.53) et 0,50 ml de la solution étalon de 2,4-D-d<sub>3</sub> de 100 mg/l (cf. 6.54) et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

- 6.60. Solution étalon de dérivation de 2,3-D de 0,75 mg/l

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire à l'aide d'une pipette 0,75 ml de la solution étalon de 2,3-D de 100 mg/l (cf. 6.55) et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

- 6.61. Bicarbonate de sodium NaHCO<sub>3</sub> (CAS n° 144-55-8)

- 6.62. Solution de NaHCO<sub>3</sub> 4 %

Dissoudre 4 g de NaHCO<sub>3</sub> (cf. 6.61) dans 80 ml d'eau ultrapure. Compléter à 100 ml avec de l'eau ultrapure.

- 6.63. Sulfate de sodium, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (CAS n° 7757-82-6)

Traiter le Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en le chauffant à 700 °C pendant une nuit.

## 7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, sont suivies pour s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

### 7.1. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON LIQUIDE

- Transférer 250 ml d'échantillon dans un ballon volumétrique de 250 ml. Vérifier si le pH est ajusté à 2 à l'aide d'un papier indicateur de pH et ajouter de l'acide sulfurique si nécessaire. Préparer une solution témoin de la même façon en utilisant 250 ml d'eau ultrapure ajustée à pH 2.
- Préparer un ajout dans l'eau et, si nécessaire, préparer un échantillon fortifié en ajoutant 0,125 ml de la solution étalon de calibration (cf. 6.57) à 250 ml d'échantillon ou d'eau ultrapure acidifiée.

- c) Ajouter 0,125 ml de la solution étalon d'extraction (dicamba-d<sub>3</sub> et 2,4-D-d<sub>3</sub>) (cf. 6.59) à chaque échantillon, à la solution témoin et aux échantillons de contrôle de la qualité.
- d) Conditionner chaque cartouche C18 (1 g) à l'aide d'une portion de 6 ml d'éluant (cf. 6.33), suivie de deux portions de 6 ml de méthanol (cf. 6.4), et de 2 portions d'eau ultrapure acidifiée (cf. 6.31), en maintenant une vitesse d'élution d'environ 5 ml/min.
- e) Ne pas laisser sécher l'absorbant.
- f) Faire passer l'échantillon au travers de la cartouche C18 (1 g) en maintenant une vitesse d'élution d'environ 5 ml/min.
- g) Laver la cartouche C-18 (1 g) avec environ 4 ml d'eau ultrapure. Mettre 100 µl de la solution méthanol : eau (cf. 6.32) en tête de cartouche et sécher la cartouche environ 1 minute en maintenant le vide sur le bain d'extraction.
- h) Sécher la cartouche pendant 1 heure sous jet d'argon sur un sécheur de cartouche d'extraction.
- i) Éluer les pesticides retenus sur la cartouche C18 (1 g) avec 4 ml d'éluant (cf. 6.33); recueillir l'éluat dans un tube conique de 10 ml avec bouchon à vis, préalablement jaugé à 250 µl.
- j) Continuer à l'étape 7.3.

## 7.2. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON SOLIDE

- a) Déterminer le pourcentage d'humidité sur le sol ou le sédiment et noter les renseignements sur le formulaire FO-09-01-COS-050 (document interne).
- b) Peser l'équivalent de 4 g de sol ou de sédiment sec en tenant compte du pourcentage d'humidité, dans un tube de propylène de 50 ml. Prendre soin d'enlever les grosses particules.
- c) Ajouter 0,125 ml de la solution étalon d'extraction (cf. 6.59) à chaque échantillon, au témoin et aux échantillons de contrôle de la qualité. Brasser pour homogénéiser.
- d) Pour un échantillon fortifié ou un ajout dans un sol, ajouter 63 µl de la solution étalon de calibration (cf. 6.57).
- e) Ajouter 35 ml de la solution de NaHCO<sub>3</sub> 4 % (cf. 6.62) dans chaque tube.
- f) Ajouter ensuite 10 gouttes de NaOH 10 N à chacun.
- g) Brasser à grande vitesse sur un agitateur horizontal pendant 30 minutes.
- h) Centrifuger pendant 5 minutes à 2 800 tr/min et récolter le surnageant dans un becher de 100 ml.
- i) Répéter les étapes (e) à (h) inclusivement.
- j) Ramener le surnageant à pH < 2 en ajoutant doucement de l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 N).

- k) Il faut environ 4,5 à 6 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 N.
- l) Filtrer sous vide le surnageant à travers un filtre 47 mm en fibre de verre de type A/E. Ensuite, passer le filtrat à travers la cartouche C18 préconditionnée.
- m) Conditionner chaque cartouche C18 (1 g) à l'aide d'une portion de 6 ml d'éluant (cf. 6.33), suivie de deux portions de 6 ml de méthanol (cf. 6.4) et de 2 portions d'eau ultrapure acidifiée (cf. 6.31), en maintenant une vitesse d'élution d'environ 5 ml/min.
- n) Ne pas laisser sécher l'absorbant.
- o) Faire passer l'échantillon au travers de la cartouche C18 (1 g) en maintenant une vitesse d'élution d'environ 5 ml/min.
- p) Laver la cartouche C18 (1 g) avec environ 4 ml d'eau ultrapure. Mettre 100 µl de la solution méthanol : eau (cf. 6.32) en tête de cartouche et sécher la cartouche environ 1 minute en maintenant le vide sur le bain d'extraction.
- q) Sécher la cartouche pendant 1 heure sous jet d'argon sur un sécheur de colonne.
- r) Éluer les pesticides retenus sur la cartouche C18 (1 g) avec 4 ml d'éluant (cf. 6.33); recueillir l'éluat dans un tube conique de 10 ml avec bouchon à vis, préalablement jaugé à 250 µl.
- s) Continuer à l'étape 7.3.

### 7.3. ESTÉRIFICATION

#### 7.3.1. Estérification des échantillons liquides ou solides

- Évaporer l'éluat recueilli sous un jet d'argon dans un bain-marie à 35 °C jusqu'à ce qu'il soit presque à sec.
- Ajouter à chaque tube 100 µl de la solution de 2,3-D dans le méthanol (cf. 6.60) ainsi que 1 ml de la solution d'estérification (cf. 6.34).
- Visser fermement les tubes, agiter et laisser réagir 30 minutes à la température ambiante.
- Évaporer sous jet d'argon jusqu'à ce que le diazométhane (coloration jaune) disparaisse.
- Réduire le volume des échantillons dérivés à environ 200 µl sous jet d'argon et passer à l'étape de purification.

#### 7.3.2. Estérification des solutions étalons et de la solution de contrôle

- Dans un tube à vis préalablement jaugé à 0,25 ml, ajouter 0,125 ml de la solution étalon de calibration (cf. 6.57) ou de solution étalon de contrôle (matériaux de référence), et 0,125 ml de la solution étalon d'extraction (cf. 6.59). Évaporer jusqu'à ce qu'il soit presque



à sec dans un bain-marie à 35 °C sous jet d'argon. Ajouter ensuite 0,100 ml de la solution de 2,3-D (cf. 6.60).

- Dans chaque tube, ajouter 1 ml de la solution d'estérification (cf. 6.34). Visser fermement les tubes et laisser réagir 30 minutes à la température ambiante.
- Évaporer sous jet d'argon jusqu'à ce que le diazométhane (coloration jaune) disparaisse.
- Concentrer la solution étalon à environ 200 µl. Ajouter environ 1 ml d'acétate d'éthyle (cf. 6.1) et évaporer à environ 200 µl. Ajouter 50 µl de la solution étalon d'injection (cf. 6.58). Jauger à 250 µl avec de l'acétate d'éthyle. La solution étalon est prête pour le dosage.

**NOTE – Lors de l'ajout de la solution d'estérification à l'échantillon, aux solutions étalons ou aux solutions de contrôle, si la coloration jaune disparaît ou qu'il y a dégagement gazeux, ajouter de nouveau de la solution d'estérification jusqu'à l'arrêt de ces phénomènes.**

#### 7.4. PURIFICATION

- Conditionner des cartouches de gel de silice avec 4 ml de dichlorométhane.
- Faire passer l'extrait à travers la cartouche de gel de silice.
- Éluer les pesticides aryloxyacides retenus sur la cartouche avec une portion de 4 ml de dichlorométhane, et recueillir l'éluat dans un tube préalablement jaugé à 250 µl. Bien rincer le tube contenant l'échantillon avec le dichlorométhane.
- Évaporer sous jet d'argon jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 200 µl.
- Ajouter 1 ml d'acétate d'éthyle (cf. 6.1) et concentrer sous jet d'argon à environ 200 µl. Ajouter 50 µl de la solution étalon d'injection (cf. 6.58) et ajuster à 250 µl avec de l'acétate d'éthyle. Filtrer sur microfibre au besoin.
- Transférer dans des microfioles munies d'insert pour le dosage.

#### 7.5. DOSAGE

- Analyser la solution étalon de travail et les échantillons par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse en mode de balayage d'ions (*scan*). La gamme de masse balayée est de 35 à 450 uma.

La solution étalon de calibration qui a été estérifiée sert à l'étalonnage de la méthode.

**NOTE – Pour connaître les conditions de fonctionnement des différentes composantes de l'appareil, veuillez consulter le document de référence approprié dans la documentation qualité de la division de chimie organique.**

## 8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont obtenus à l'aide d'un système informatisé de traitement de données.

### 8.1. CALCUL DES RÉSULTATS

Le calcul des résultats est obtenu d'après l'équation qui suit :

$$C_e = \frac{A_x \times C_{is}}{A_{is} \times R_f} \times \frac{V_f}{V_i} \times F$$

où

$$R_f = \frac{A_s \times C_{ise}}{A_{ise} \times C_s}$$

où

$C_e$  : concentration des composés contenus dans l'échantillon ( $\mu\text{g/l}$  ou  $\mu\text{g/g}$ );

$A_x$  : aire du composé d'intérêt dans la solution dosée (échantillon);

$C_{is}$  : concentration de l'étalon d'injection dans l'échantillon ( $\mu\text{g/l}$ );

$A_{is}$  : aire de l'étalon d'injection dans l'échantillon;

$R_f$  : facteur de réponse de la solution étalon;

$V_i$  : volume initial (l) ou poids initial (g);

$V_f$  : volume final (l);

$F$  : facteur de dilution, si nécessaire;

$A_s$  : aire du composé d'intérêt dans la solution étalon;

$C_{ise}$  : concentration de l'étalon d'injection dans la solution étalon ( $\mu\text{g/l}$ );

$A_{ise}$  : aire de l'étalon d'injection dans la solution étalon;

$C_s$  : concentration du composé d'intérêt dans la solution étalon ( $\mu\text{g/l}$ ).

### 8.2. CALCUL DES RÉSULTATS DU DICAMBA ET DU 2,4-D

Les résultats du dicamba et du 2,4-D sont obtenus à partir de la même formule en effectuant une correction par rapport à leurs produits deutérés respectifs (dicamba- $d_3$  et 2,4-D- $d_3$ ).

### 8.3. CALCUL DES RÉSULTATS DE DINOSÈBE

Les résultats de dinosèbe sont calculés à partir de la formule à la section 8.1, mais en utilisant l'ajout dans l'eau ou le solide comme étalon de calibration.

## 9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés sont définis dans le document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit.

Élément de contrôle	Critère d'acceptabilité
Matériaux de référence	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de l'intervalle de $\pm 2$ écarts types calculés à partir de la moyenne de tous les résultats obtenus pour les échantillons de contrôle ou être à l'intérieur de l'intervalle : valeur moyenne $\pm 30\%$ , et ce, pour $80\%$ de tous les composés.
Duplicata	Les résultats sont acceptés à un écart de $30\%$ entre les 2 valeurs pour $80\%$ de tous les composés.
Étalon contrôle	Le résultat doit être à $\pm 30\%$ de la valeur attendue pour $80\%$ de tous les composés.
Blanc	Lorsqu'il y a un résultat positif d'un des composés, et jusqu'à concurrence de dix fois la limite de détection de la méthode, il sera soustrait du résultat des échantillons.
Ajout dosé	La valeur obtenue doit être entre $70$ et $140\%$ de la valeur attendue pour $80\%$ de tous les composés.
Étalon d'extraction	Le pourcentage de récupération doit être entre $60\%$ et $130\%$ .
Solution étalon	Un écart de $25\%$ est accepté entre les valeurs de la nouvelle et de l'ancienne solution étalon.

## 10. BIBLIOGRAPHIE

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Guide des bonnes pratiques de laboratoire en chimie organique*, DR-09-COS-001, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [[http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01\\_lignes\\_dir\\_chimie.pdf](http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf)]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [[http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC\\_protocole\\_val\\_chimie.pdf](http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf)]

GORSE, I., et S. DION. *Bilan des ventes de pesticides au Québec pour l'année 2007*, Québec, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, 81 p., 2010. [<http://www.mddep.gouv.qc.ca/pesticides/bilan/bilan2007.pdf>]

# ANNEXE I - MONTAGE POUR LA PRÉPARATION DU DIAZOMÉTHANE

