

Méthode d'analyse

MA. 403 – D.P. 1.3

2024-10-21 (Révision 1)

Détermination du diquat et du paraquat :
dosage par chromatographie en phase liquide

Coordination et rédaction

Cette publication a été réalisée par le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ) du ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs (MELCCFP). Elle a été produite par la Direction des communications du MELCCFP.

Renseignements

Téléphone : 418 521-3830
1 800 561-1616 (sans frais)

Télécopieur : 418 646-5974

Formulaire :

www.environnement.gouv.qc.ca/formulaires/renseignements.asp

Internet : www.environnement.gouv.qc.ca

Pour obtenir un exemplaire du document

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs
675, boul. René-Lévesque Est, 4^e étage, boîte 23
Québec (Québec) G1R 5V7

Téléphone : 418 521-3848

Ou

Visitez notre site Web : www.environnement.gouv.qc.ca

Dépôt légal – 2024

Bibliothèque et Archives nationales du Québec

ISBN : 978-2-550-96962-4 (PDF)

Tous droits réservés pour tous les pays.

© Gouvernement du Québec, 2024

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
1. Domaine d'application	2
2. Principe et théorie	2
3. Interférence	2
4. Prélèvement et conservation	2
5. Matériel et appareillage	2
6. Réactifs et étalons	3
7. Protocole d'analyse	5
7.1 Préparation de l'échantillon	5
7.2 Conditionnement des cartouches	6
7.3 Extraction des échantillons	6
7.4 Dosage	7
8. Calcul et expression des résultats	7
9. Critères d'acceptabilité	8
10. Bibliographie	9

Introduction

Le diquat (1,1'-éthylène-2,2'-bipyridilium) et le paraquat (1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium) sont des herbicides non sélectifs très puissants utilisés pour supprimer la végétation dans différents types de cultures ou pour servir à des fins non agricoles. Les concentrations maximales permises par le Règlement sur la qualité de l'eau potable sont présentement de 50 µg/l pour le diquat et de 7 µg/l pour le paraquat (en dichlorures).

1. Domaine d'application

Cette méthode s'applique à la détermination du diquat et du paraquat dans les eaux souterraines, les eaux de surface et l'eau potable.

Le domaine d'application se situe entre 0,1 µg/l et 50 µg/l pour le diquat et le paraquat. Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons avant l'extraction.

2. Principe et théorie

Le diquat et le paraquat sont extraits de l'échantillon par passage à travers une **cartouche** de type **échange** cationique (WCX). Les pesticides retenus sur la colonne sont élués à l'aide d'un mélange d'acétonitrile et d'acide formique. Le dosage est effectué par chromatographie en phase liquide, selon la technique du pairage d'ions. La détection se fait en UV-VIS, à l'aide d'un détecteur UV à barrette de diodes (DAD).

3. Interférence

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

En raison de l'adsorption **potentielle** du diquat et du paraquat sur le verre, des contenants en polypropylène ou en polyéthylène sont utilisés **lors de** l'extraction des échantillons. La présence d'ions calcium et magnésium dans l'eau peut affecter la récupération.

4. Prélèvement et conservation

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique.

Conserver l'échantillon à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'extraction ne doit pas excéder 7 jours. Si l'échantillon est congelé, le délai de conservation peut se prolonger jusqu'à 28 jours.

5. Matériel et appareillage

Les marques de commerce apparaissant ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre informatif.

5.1. Chromatographe en phase liquide à haute performance (HPLC) de marque Agilent, modèle 1260 Infinity II comprenant :

- Colonne chromatographique, Zorbax Eclipse XDB-C8, 150 mm de longueur et 4,6 mm de diamètre intérieur, particules de 5 µm de diamètre
- Échantillonneur automatique de marque Agilent, modèle 1260 Infinity II

- Détecteur UV à barrette de diodes (DAD) de marque Agilent, modèle 1260 Infinity II
 - Chauffe-colonne de marque Agilent, modèle 1260 Infinity II
 - Système informatisé de contrôle du chromatographe en phase liquide et de traitement des données
- 5.2. Microbalance dont la sensibilité est de 0,01 mg
- 5.3. Pompe à vide
- 5.4. Support à extraction sous vide de marque Visiprep ou l'équivalent
- 5.5. Cartouche de type cationique (WCX) 3cc, 60 mg, 30 µm, de marque Oasis de Waters.

6. Réactifs et étalons

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS ou de qualité équivalente ou supérieure, à moins d'indication contraire. Tous les solvants utilisés sont de qualité pesticide ou équivalent, HPLC ou LCMS.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau ultrapure. De l'eau de source naturelle embouteillée peut être utilisée pour la préparation des échantillons de contrôle et la courbe d'étalonnage.

À moins d'indication contraire, tous les réactifs sont entreposés à la température de la pièce, alors que les étalons et matériaux de référence sont entreposés au réfrigérateur. Les réactifs et les étalons peuvent être utilisés jusqu'à épuisement même si la date d'expiration est dépassée, à moins que les résultats analytiques démontrent une dégradation de la performance de la méthode et/ou que les critères d'acceptabilité ne soient plus respectés.

- 6.1 Diéthylamine, $C_4H_{10}NH$ (CAS n° 109-89-7)
- 6.2 Méthanol (MeOH), CH_3OH (CAS n° 67-56-1)
- 6.3 Heptane sulfonate de sodium, $C_7H_{15}SO_4Na$ (CAS n° 22767-50-6)
- 6.4 Dibromure de diquat hydraté, $C_{12}H_{12}Br_2N_2 \cdot x H_2O$ (CAS n° 6385-62-2)
- 6.5 Dichlorure de paraquat hydraté, $C_{12}H_{14}Cl_2N_2 \cdot x H_2O$ (CAS n° 1910-42-5)
- 6.6 Acide phosphorique, H_3PO_4 (CAS n° 7864-38-2)
- 6.7 Acétonitrile (ACN), C_2H_3N (CAS n° 75-05-8)
- 6.8 Acide formique $\geq 98\%$ (AF), CH_2O_2 (CAS n° 64-18-6)
- 6.9 Thiosulfate de sodium, $Na_2S_2O_3 \cdot x H_2O$ (CAS n° 10102-17-7)
- 6.10 Phosphate d'ammonium monobasique, $H_{12}N_3O_4P$ (CAS n° 10361-65-6)

- 6.11. Hydroxyde d'ammonium, NH_4OH (CAS n° 1336-21-6)
- 6.12. Hydroxyde de sodium, NaOH 10 N (CAS n° 1310-73-2)
- 6.13. Acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ (CAS n° 10043-35-3)
- 6.14. Solution EDTA à 50 mM
Dissoudre 7,3 g d'EDTA dans 400 ml d'eau ultrapure. Pour rendre l'EDTA soluble, ajouter du NaOH 10 N jusqu'à ce que la solution soit claire. Compléter à 500 ml avec de l'eau ultrapure. Conserver à environ 4 °C jusqu'à épuisement.
- 6.15. Solution de phase mobile
Dans une fiole jaugée de 2 000 ml, introduire 26 ml de H_3PO_4 , 20 ml de diéthylamine, 400 ml de méthanol et 4 g d'heptane sulfonate de sodium dans environ 1 000 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Filtrer sur une membrane nucléopore en polycarbonate de 0,4 μm .
Le pH de cette solution se situe à environ 2,4.
- 6.16. Solution de lavage de la colonne chromatographique méthanol : eau (20 : 80) V/V.
Dans un contenant de 100 ml, ajouter 20 ml de méthanol et compléter à 100 ml avec de l'eau ultrapure.
- 6.17. Solution d'entreposage de la colonne chromatographique méthanol : eau (80 : 20) V/V.
Dans un contenant de 100 ml, ajouter 80 ml de méthanol et compléter à 100 ml avec de l'eau ultrapure.
- 6.18. Solution mère de diquat et de paraquat de 1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$
Acheter une solution certifiée de diquat et de paraquat à 1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (sous forme ionique). Conserver à environ 4 °C pendant 10 ans. Il est possible d'utiliser un vial en verre pour entreposer cette solution si le fournisseur la commercialise dans une ampoule en verre.
- 6.19. Solution étalon intermédiaire de diquat et de paraquat à 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$
Dans un contenant de plastique, ajouter 100 μl de la solution mère de diquat et de paraquat à 4,9 ml d'eau ultrapure. Conserver à environ 4 °C pendant six ans.
- 6.20. Solution étalon de travail de diquat et de paraquat à 1 000 $\mu\text{g}/\text{l}$
Dans un contenant en plastique, ajouter 250 μl de la solution intermédiaire de diquat et de paraquat à 4,75 ml d'eau ultrapure. Conserver à environ 4 °C pendant six ans.
- 6.21. Tampon phosphate d'ammonium à 400 mM, pH 7
Dans une fiole jaugée de 500 ml contenant environ 425 ml d'eau ultrapure, dissoudre 23 g phosphate d'ammonium monobasique. Mesurer le pH de cette solution et l'ajuster à pH 7,2 avec une solution concentrée d'hydroxyde d'ammonium. Jauger à 500 ml, revérifier le pH et l'ajuster au besoin.

6.22. Tampon phosphate d'ammonium à 10 mM, pH 7

Dans une fiole jaugée de 250 ml contenant environ 200 ml d'eau ultrapure, mélanger 6,25 ml du tampon phosphate d'ammonium à 400 mM, pH 7. Jauger à 250 ml avec de l'eau ultrapure.

6.23. Thiosulfate de sodium (2 %_(m/v) ou 20 mg/ml)

Dans une fiole jaugée de 100 ml contenant environ 75 ml d'eau ultrapure, dissoudre 2 g de thiosulfate de sodium. Jauger à 100 ml avec de l'eau ultrapure.

6.24. Solution d'éluion (ACN : AF; 90 : 10)

Dans une fiole jaugée de 250 ml contenant environ 200 ml d'ACN, mélanger 25 ml d'acide formique. Jauger à 250 ml avec de l'ACN.

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

Ne pas utiliser de verrerie lors du prélèvement, de la préparation et de la conservation des échantillons.

Tableau - Préparation des échantillons

	Volume initial (ml)	Solution étalon de travail à 1 000 µg/l (µl)	Thiosulfate de sodium 2 % (m/v) (µl)	Tampon 400 mM phosphate d'ammonium, pH 7 (µl)	Volume final (µl)
Blanc	20		100	50	500
STD 20 µg/l** (0,5 µg/l)	20	10	100	50	500
STD 50 µg/l** (1,25 µg/l)	20	25	100	50	500
STD 100 µg/l** (2,5 µg/l)	20	50	100	50	500
STD 500 µg/l** (12,5 µg/l)	20	250	100	50	500
Ajout dosé 100 µg/l* (2,5 µg/l)	20	50	100	50	500
CQ*	20		100	50	500
Échantillons	20		100	50	500

* Se référer au formulaire pour la préparation du CQ.

** concentration calculée dans l'extrait

() concentration calculée dans l'échantillon

- Préparer une série de tubes à centrifugation de 50 ml en plastique.
- Transférer 20 ml d'eau de source naturelle embouteillée ou d'eau ultrapure pour la préparation de la courbe d'étalonnage, du blanc et du contrôle qualité.
- Transférer 20 ml d'échantillon.
- Ajouter le volume de solution étalon de travail à 1 000 µg/l spécifié dans le tableau 1 et la solution de matériau de référence selon le résumé de préparation des échantillons de contrôles.
- Ajouter 2 ml de la solution d'EDTA 50 mM à tous les tubes.
- Ajouter la solution de thiosulfate de sodium 2 %(m/v) à tous les tubes.
- Ajouter le tampon phosphate d'ammonium à 400 mM, pH 7 à tous les tubes.

7.2 Conditionnement des cartouches

- Conditionner des cartouches Oasis® WCX (3cc) avec 3 ml de MeOH et laisser couler par gravité.
- Équilibrer ces cartouches avec 3 ml de tampon phosphate à 10 mM, pH 7, et laisser couler par gravité.
- Ajouter à nouveau 3 ml de tampon phosphate à 10 mM, pH 7 et conserver environ 2 cm de liquide au-dessus de la phase stationnaire.

7.3 Extraction des échantillons

- Installer des réservoirs en plastique sur les cartouches et y verser les échantillons. Laisser couler par gravité.
- Nettoyer les cartouches avec 3 ml de tampon phosphate à 10 mM, pH 7, et laisser couler par gravité.
- Nettoyer ensuite les cartouches avec 3 ml de MeOH et laisser couler par gravité.
- Installer les cartouches sur des tubes à centrifugation en plastique de 15 ml.
- Éluer avec 3 ml de la solution d'élution. Laisser couler par gravité.
- Évaporer à sec les extraits sous jet d'argon dans un bain dont la température est maintenue à environ 32 °C.
- Reconstituer les extraits évaporés à sec avec 500 µl de la phase mobile utilisée pour le dosage au HPLC.
- Filtrer, au besoin, les extraits sur nylon d'une porosité inférieure ou égale à 0,45 µm et transférer dans des vials à HPLC en plastique.
- Placer les extraits au réfrigérateur ou doser immédiatement sur HPLC.

7.4 Dosage

- Mettre en marche le système HPLC-UV :
 - Faire circuler pendant environ 30 minutes la solution d'entreposage de la colonne chromatographique.
 - Faire circuler ensuite pendant environ 30 minutes la solution de lavage de la colonne chromatographique.
 - Faire circuler la phase mobile pendant environ 30 minutes afin de permettre à la ligne de base de se stabiliser.
- Lorsque le dosage est terminé, rincer le système HPLC :
 - Faire circuler pendant environ 30 minutes la solution de lavage de la colonne chromatographique.
 - Faire circuler pendant environ 30 minutes la solution d'entreposage de la colonne chromatographique.
- Éteindre le système HPLC afin de prolonger la durée de vie de la lampe UV.

L'étalonnage de l'appareil doit être effectué au minimum une fois par année. Si un étalonnage n'est pas effectué lors d'une séquence d'analyse, un étalonnage précédent peut être utilisé pour la quantification si les contrôles de la qualité respectent les critères d'acceptabilité.

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 du milieu.

8. Calcul et expression des résultats

Les échantillons sont dosés à partir de la courbe d'étalonnage établie à partir de l'aire en fonction de la concentration des ajouts.

Les résultats sont exprimés en microgramme par litre ($\mu\text{g/l}$) de diquat ou de paraquat d'après l'équation suivante :

$$D = \frac{A \times B}{C} \times F$$

Où

- D : concentration du diquat ou du paraquat contenu dans l'échantillon ($\mu\text{g/l}$);
- A : concentration du diquat ou du paraquat contenu dans l'extrait ($\mu\text{g/l}$);
- B : volume final de l'échantillon (ml);
- C : volume initial de l'échantillon (ml);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

9. Critères d'acceptabilité

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

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Matériaux de référence	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de l'écart défini dans le système de gestion de l'information du laboratoire. Le critère doit être respecté pour 100 % des composés analysés.
Ajout dosé	La récupération doit être supérieure à 50 % et inférieure à 130 %.
Blanc	Lorsqu'il y a un résultat positif et jusqu'à concurrence de 10 fois la limite de détection, il sera soustrait du résultat des échantillons.
Courbe d'étalonnage	$r \geq 0,95$
Confirmation	La concentration calculée à la longueur d'onde de confirmation (290 nm) doit être à l'intérieur d'un écart de ± 25 % de la concentration calculée à la longueur d'onde spécifique.
Solution étalon	Un écart moyen de 25 % est accepté entre les valeurs de la nouvelle et de l'ancienne solution.
Duplicata	Les résultats sont acceptés si l'écart entre les valeurs et la moyenne des résultats est inférieur à 30 % pour tous les résultats plus grands que la limite de quantification de la méthode.

Les chimistes peuvent valider les résultats des analyses à partir de l'ensemble des données du contrôle de la qualité, même s'il y a dépassement des critères.

10. Bibliographie

NOTE – Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, édition courante. Disponible au 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, Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, édition courante. Disponible au http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf.

HODGESON, J. W., W. J. BASHE ET J. W. EICHELBERGER. « Method 549.2 – Determination of Diquat and Paraquat in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and High-Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection », dans USEPA , *Selected Analytical Methods for Environmental Remediation and Recovery (SAM)*, Revision 1.0, United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, 45268, 1997.

QUÉBEC. *Règlement sur la qualité de l'eau potable*, c. Q-2, r. 40, Éditeur officiel du Québec. Disponible au <http://legisquebec.gouv.qc.ca/fr/ShowDoc/cr/Q-2,%20r.%2040>

VAN TRAN, KIM, JEREMY C. SHIA ET MICHAEL S. YOUNG. *Fast and Selective UPLC/MS(MS) Determination of Diquat and Paraquat in Drinking Water*, Application note 720004220EN, Waters Corporation, 2012, 4 p.

YOUNG, M. S., J. C. SHIA, K. VAN TRAN, K. M. JENKINS ET M. YABO. *Improved SPE for UPLC/MS Determination of Diquat and Paraquat in Environmental Samples*, Waters Corporation, 2012, 20 p.



**Environnement,
Lutte contre
les changements
climatiques,
Faune et Parcs**

Québec 