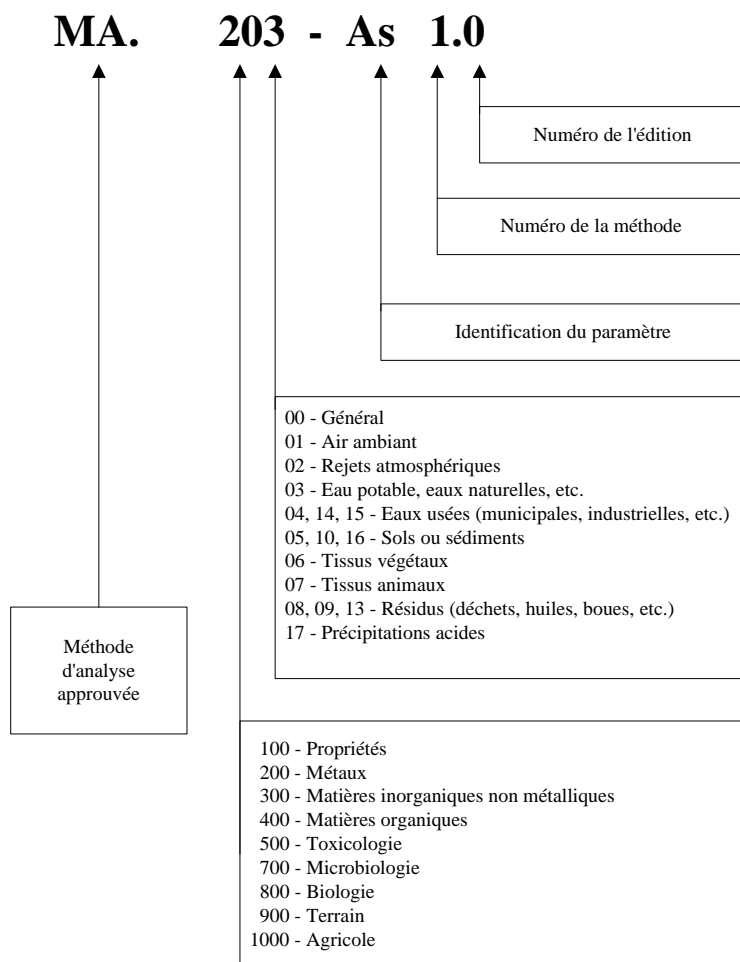


MA. 403 – P. Chlp 2.0
Édition : 1999-12-10
Révision : 2008-04-24 (4)

Méthode d'analyse

Détermination des pesticides de type aryloxyacide;
extraction avec C-18 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 identifiée par l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. L'indice peut également être augmenté si une révision entraîne des modifications en profondeur. La date de révision d'une méthode est suivie d'un chiffre indiquant 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 extraction avec C-18 suivie d'une estérification; dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. MA. 403 – P. Chlp 2.0, Rév. 4, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2008, 23 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	6
3. FIABILITÉ	6
3.1 Interférence	6
3.2 Limite de détection	6
3.3 Limite de quantification	7
3.4 Sensibilité	7
3.5 Fidélité	8
3.6 Justesse	9
3.7 Récupération	10
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	10
5. APPAREILLAGE	10
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	11
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	18
7.1 Préparation de l'échantillon	18
7.2 estérification	18
7.3 purification	19
7.4 Dosage	20
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	21
8.1 Calcul des résultats	21
8.2 Calcul des résultats du dicamba et du 2-4-D	21
8.3 Calcul des résultats de dinosèbe	21
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	22
10. BIBLIOGRAPHIE	22
ANNEXE I - Montage pour la préparation du diazométhane	23

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 provoquant 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 provoqués chez certains individus.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des pesticides de type aryloxyacide dans l'eau potable, les eaux souterraines et les eaux de surface.

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

Paramètre	Limite inférieure (µg/l)	Limite supérieure (µg/l)
Clopyralide	0,03	5,00
Dicamba	0,03	5,00
Mécoprop	0,01	1,25
MCPA	0,01	1,25
Dichlorprop	0,03	2,50
2,4-D	0,02	2,50
Bromoxynil	0,02	2,50
Triclopyr	0,02	2,50
Fénoprop (silvex)	0,01	1,25
MCPB	0,01	1,25
2,4,5-T	0,01	1,25
2,4-DB	0,02	2,50
Dinosèbe	0,04	5,00
Bentazone	0,04	5,00
Piclorame	0,02	2,50
Diclofop-méthyle	0,02	2,50

2. PRINCIPE ET THÉORIE

L'échantillon est acidifié à $\text{pH} < 2$ afin de favoriser la forme acide non ionisée des aryloxyacides. Les aryloxyacides sont extraits sur une colonne de type octadécyle (C-18) et ils sont élués avec un mélange de dichlorométhane et méthanol. L'éluant recueilli est évaporé 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.

3. FIABILITÉ

Les termes suivants sont définis dans le document DR-12-VMC, intitulé *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*.

3.1 INTERFÉRENCE

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 afin d'éliminer l'effet de mémoire.

3.2 LIMITE DE DÉTECTION

Les limites de détection pour les aryloxyacides figurent au tableau qui suit.

Paramètre	Limite de détection ($\mu\text{g/l}$)
Clopyralide	0,03
Dicamba	0,03
Mécoprop	0,01
MCPA	0,01
Dichlorprop	0,03
2,4-D	0,02
Bromoxynil	0,02
Triclopyr	0,02
Fénoprop (silvex)	0,01
MCPB	0,01

Paramètre	Limite de détection (µg/l)
2,4,5-T	0,01
2,4-DB	0,02
Dinosèbe	0,04
Bentazone	0,04
Piclorame	0,02
Diclofop-méthyle	0,02

3.3 LIMITE DE QUANTIFICATION

Les limites de quantification pour les aryloxyacides figurent dans le tableau qui suit.

Paramètre	Limite de quantification (µg/l)
Clopyralide	0,11
Dicamba	0,11
Mécoprop	0,05
MCPA	0,05
Dichlorprop	0,08
2,4-D	0,07
Bromoxynil	0,07
Triclopyr	0,08
Fénoprop (silvex)	0,05
MCPB	0,04
2,4,5-T	0,03
2,4-DB	0,08
Dinosèbe	0,13
Bentazone	0,13
Piclorame	0,07
Diclofop-méthyle	0,05

3.4 SENSIBILITÉ

La sensibilité est obtenue à l'aide des pentes calculées à partir des résultats de trois analyses pour des solutions étalons de chacun des composés d'intérêts. Elle est exprimée en unité de surface des pics de produit par unité de concentration (µg/l).

Paramètre	Surface/concentration (µg/l)
Clopyralide	777
Dicamba	1 211
Mécoprop	541
MCPA	618
Dichlorprop	904
2,4-D	355

Paramètre	Surface/concentration (µg/l)
Bromoxynil	670
Triclopyr	617
Fénoprop (silvex)	675
MCPB	1 254
2,4,5-T	531
2,4-DB	1 059
Dinosèbe	105
Bentazone	997
Piclorame	690
Diclofop-méthyle	644

3.5 FIDÉLITÉ

3.5.1 Réplicabilité

La réPLICabilité sur une série de mesure est présentée dans le tableau qui suit.

Paramètre	Nombre de mesure (n)	Concentration moyenne (µg/l)	RéPLICabilité (µg/l)
Clopyralide	8	0,168	± 0,009
Dicamba	10	0,208	± 0,008
Mécoprop	10	0,043	± 0,003
MCPA	10	0,045	± 0,003
Dichlorprop	10	0,090	± 0,005
2,4-D	10	0,113	± 0,005
Bromoxynil	8	0,089	± 0,006
Triclopyr	10	0,093	± 0,006
Fénoprop (silvex)	10	0,047	± 0,004
MCPB	10	0,043	± 0,003
2,4,5-T	10	0,044	± 0,002
2,4-DB	10	0,097	± 0,007
Dinosèbe	9	0,190	± 0,010
Bentazone	8	0,179	± 0,011
Piclorame	9	0,087	± 0,005
Diclofop-méthyle	8	0,091	± 0,004

3.5.2 Répétabilité

La répétabilité pour une série de mesure est présentée dans le tableau qui suit.

Paramètre	Nombre de mesure (n)	Concentration moyenne ($\mu\text{g/l}$)	Répétabilité ($\mu\text{g/l}$)
Clopyralide	9	0,816	$\pm 0,064$
Dicamba	10	1,042	$\pm 0,051$
Mécoprop	10	0,222	$\pm 0,013$
MCPA	9	0,226	$\pm 0,019$
Dichlorprop	10	0,442	$\pm 0,030$
2,4-D	10	0,533	$\pm 0,032$
Bromoxynil	10	0,447	$\pm 0,032$
Triclopyr	10	0,451	$\pm 0,028$
Fénoprop (silvex)	10	0,229	$\pm 0,016$
MCPB	9	0,246	$\pm 0,018$
2,4,5-T	9	0,231	$\pm 0,021$
2,4-DB	10	0,380	$\pm 0,030$
Dinosèbe	10	0,875	$\pm 0,099$
Bentazone	10	0,915	$\pm 0,059$
Piclorame	8	0,452	$\pm 0,036$
Diclofop-méthyle	9	0,481	$\pm 0,045$

3.6 JUSTESSE

La justesse obtenue sur une série de mesure est présentée dans le tableau qui suit.

Paramètre	Nombre de mesure (n)	Concentration attendue ($\mu\text{g/l}$)	Concentration obtenue ($\mu\text{g/l}$)	Justesse (%)
Clopyralide	8	0,199	0,168	84
Dicamba	10	0,198	0,208	105
Mécoprop	10	0,050	0,043	87
MCPA	10	0,050	0,045	91
Dichlorprop	10	0,099	0,088	89
2,4-D	10	0,099	0,113	114
Bromoxynil	8	0,099	0,089	90
Triclopyr	10	0,099	0,093	94
Fénoprop (silvex)	10	0,050	0,045	91
MCPB	10	0,050	0,043	87
2,4,5-T	10	0,050	0,044	88
2,4-DB	10	0,099	0,097	98
Dinosèbe	9	0,198	0,187	95
Bentazone	8	0,198	0,179	90
Piclorame	9	0,099	0,087	88
Diclofop-méthyle	8	0,099	0,091	92

3.7 RÉCUPÉRATION

Le pourcentage de récupération d'une série d'échantillons (n = 3) fortifiés analysés par cette méthode a été calculé et est présenté dans le tableau qui suit.

Paramètre	Concentration attendue (µg/l)	Concentration obtenue (µg/l)	Récupération (%)
Clopyralide	1,0	0,733	73
Dicamba	1,0	0,934	93
Mécoprop	0,25	0,227	91
MCPA	0,25	0,232	93
Dichlorprop	0,50	0,465	93
2,4-D	0,50	0,496	99
Bromoxynil	0,50	0,484	97
Triclopyr	0,50	0,469	94
Fénoprop (silvex)	0,25	0,236	94
MCPB	0,25	0,254	102
2,4,5-T	0,25	0,258	103
2,4-DB	0,41	0,596	97
Dinosèbe	1,0	1,204	120
Bentazone	1,0	0,945	95
Piclorame	0,50	0,463	93
Diclofop-méthyle	0,50	0,474	95

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Prélever 1 l d'échantillon représentatif dans un contenant de verre, exempt de contaminant. Acidifier l'échantillon à pH < 2 par l'ajout de 5 ml de H₂SO₄ 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.

5. APPAREILLAGE

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

5.1 Chromatographe en phase gazeuse (GC) muni d'un spectromètre de masse (MS), plus spécifiquement :

5.1.1 Chromatographe en phase gazeuse de marque Agilent Technologies, modèle 6890N

5.1.2 Spectromètre de masse de marque Agilent Technologies, modèle 5973

- 5.1.3 Injecteur automatique équipé d'une seringue à injection variable de marque Agilent Technologies, modèle 7683
- 5.1.4 Station de travail permettant de vérifier et traiter les données produites par l'appareil
- 5.2 Colonne chromatographique capillaire d'une longueur de 30 m x 0,25 mm Di de type HP-5 MS, dont la phase est d'une épaisseur de 0,25 µm
- 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 pH-mètre
- 5.6 Colonne de type octadécyle (C-18), 1 g
- 5.7 Colonne 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

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.

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, C₄H₈O₂ (CAS n° 141-78-6)
- 6.2 Isooctane, C₈H₁₈ (CAS n° 540-84-1)
- 6.3 Dichlorométhane, CH₂Cl₂ (CAS n° 75-09-2)
- 6.4 Méthanol, CH₃OH (CAS n° 67-56-1)
- 6.5 Éther éthylique, C₄H₁₀O (CAS n° 60-29-7)

- 6.6 2,4-D, $C_8H_6Cl_2O_3$ (CAS n° 94-75-7)
- 6.7 2,3-D, $C_8H_6Cl_2O_3$ (CAS n° 2976-74-1)
- 6.8 2,4-DB, $C_{10}H_{10}Cl_2O_3$ (CAS n° 94-82-6)
- 6.9 Dichlorprop, $C_9H_8Cl_2O_3$ (CAS n° 120-36-5)
- 6.10 Mécoprop, $C_{10}H_{11}ClO_3$ (CAS n° 7085-19-0)
- 6.11 MCPA, $C_9H_9ClO_3$ (CAS n° 94-74-6)
- 6.12 Triclopyr, $C_7H_4Cl_3NO_3$ (CAS n° 55335-06-3)
- 6.13 MCPB, $C_{11}H_{13}ClO_3$ (CAS n° 94-81-5)
- 6.14 Dicamba, $C_8H_6Cl_2O_3$ (CAS n° 1918-00-9)
- 6.15 Piclorame, $C_6H_3Cl_3N_2O_2$ (CAS n° 1918-02-01)
- 6.16 Fénoxyprop (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 $C_{10}H_3Cl_5$ (CAS n° 74472-35-8)
- 6.25 2,4-D-d₃, $C_8H_3Cl_2O_3-d_3$ (CAS n° non disponible)
- 6.26 Dicamba-d₃, $C_8H_3Cl_2O_3-d_3$ (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, Na₂SO₄ (CAS n° 7757-82-6)

Traiter le Na₂SO₄ en le chauffant à 700 °C pendant une nuit.

6.31 Solution d'eau Nanopure[®] acidifiée

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

6.32 Solution méthanol-eau (90 : 10)

Ajouter 10 ml d'eau Nanopure[®] à 90 ml de méthanol (cf. 6.4)

6.33 Éluant

Ajouter 10 ml de méthanol (cf. 6.4) dans 90 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 et 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.

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.

* 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.

6.44 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.

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.

* 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.

6.52 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-d₃ de 100 mg/l*

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0050 g de dicamba-d₃ dans environ 40 ml de méthanol et compléter à 50 ml avec du méthanol.

6.54 Solution étalon marquée de 2,4-D-d₃ de 50 mg/l*

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0025 g de 2,4-D-d₃ 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.

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
Bentazone	100	5,0	10,0
Piclorame	100	2,5	5,0
Diclofop-méthyle	100	2,5	5,0

* 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.

6.57 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
Bentazone	10,00			2 000,00
Piclorame	5,00			1 000,00
Diclofop-méthyle	5,00	1 000,00		
Dinosèbe	100,00	Solution étalon de dinosèbe de 100 mg/l (cf. 6.49)	1	2 000,00

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-d₃ de 1 000 µg/l et de 2,4-D-d₃ de 500 µg/l

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire à l'aide de pipettes 0,50 ml de la solution étalon de dicamba-d₃ de 100 mg/l (cf. 6.53) et 0,50 ml de la solution étalon de 2,4-D-d₃ de 50 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.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie*, DR-12-SCA-01, sont suivies afin de 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

- Transférer 250 ml d'échantillon dans un ballon volumétrique de 250 ml. Vérifier si le pH est ajusté à 2 et ajouter de l'acide sulfurique si nécessaire. Préparer une solution témoin de la même façon en utilisant 250 ml d'eau ultra-pure.
- 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 Nanopure[®].
- Ajouter 0,125 ml de la solution étalon d'extraction (dicamba-d₃ et 2,4-D-d₃) (cf. 6.59) à chaque échantillon, à la solution témoin et aux échantillons de contrôle de la qualité.
- Conditionner chaque colonne C-18 (1 g) à l'aide d'une portion de 6 ml de solution éluant (cf. 6.33), suivie de deux portions de 6 ml de méthanol (cf. 6.4), et de 2 portions d'eau Nanopure[®] acidifiée (cf. 6.31), en maintenant une vitesse d'élution d'environ 5 ml/min.
- Ne pas laisser sécher l'absorbant.
- Faire passer l'échantillon au travers de la colonne C-18 (1 g) en maintenant une vitesse d'élution d'environ 5 ml/min.
- Laver la colonne C-18 (1 g) avec environ 4 ml d'eau Nanopure[®]. Mettre 100 µl de la solution méthanol : eau (cf. 6.32) en tête de colonne et sécher la colonne environ 1 minute en maintenant le vide sur le bain d'extraction.
- Sécher la colonne pendant 1 heure sous jet d'argon sur un sèche colonne.
- Éluer les pesticides retenus sur la colonne C-18 (1 g) avec 4 ml d'éluant (cf. 6.33); recueillir l'éluat dans un tube conique de 10 ml avec bouchon visant, préalablement jaugé à 250 µl.

7.2 ESTÉRIFICATION

7.2.1 Estérification des échantillons

- Évaporer l'éluat recueilli sous un jet d'argon dans un bain-marie à 35 °C et amener 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 de la pièce.
- 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.

7.2.2 Estérification des solution étalon et solution de contrôle

- Dans un tube vissant 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 (matériau de référence), 0,125 ml de la solution étalon d'extraction (*cf.* 6.59). Évaporer 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 de la pièce.
- 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.

7.3 PURIFICATION

- Conditionner des colonnes de gel de silice avec 4 ml de dichlorométhane.
- Faire passer l'extrait à travers la colonne de gel de silice.
- Éluer les pesticides aryloxyacides retenus sur la colonne avec 1 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 un volume d'environ 200 µl.
- Ajouter 1 ml d'acétate 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.

7.4 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 30 à 550 amu.

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

CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES :

Température de l'injecteur :	280 °C
Température du four :	90 °C pour 2 minutes 15 °C/minute jusqu'à 200 °C 200 °C pour 3 minutes 15 °C/minute jusqu'à 280 °C 280 °C pour 2 minutes
Mode d'injection :	Splitless
Gaz vecteur :	Hélium
Pression :	Pressure pulse (35 psi pour 0,7 minute) débit constant 1 ml/minute
Volume d'injection :	2 µl

Tableau des temps de rétention approximatifs, ions de quantification et de qualification.

N°	Paramètre	Temps de rétention approximatif (minute)	Ions de quantification	Ions de qualification
1	1,3,5 Tribromobenzène	5,89	314	316, 235
2	Clopyralide	5,98	147	174, 205
3	Dicamba-d ₃	6,36	237	208, 239
4	Dicamba	6,37	203	234, 236
5	Mécoprop	6,51	171	169, 228
6	MCPA	6,62	214	216, 141
7	Dichlorprop	6,94	162	164, 248
8	2,4-D-d ₃	7,08	204	202, 237, 239
9	2,4-D	7,09	234	236, 199, 201
10	Bromoxynil	7,13	291	293, 276, 248
11	2,3-D	7,40	199	201, 175
12	Triclopyr	7,60	212	210, 269
13	Fénoprop (silvex)	8,12	196	198, 284
14	MCPB	8,37	101	142, 144, 107
15	2,4,5-T	8,41	233	235, 270
16	2,4-DB	9,12	101	162, 164
17	Dinosèbe	9,20	225	254, 195
18	Bentazone	9,57	212	254, 213
19	Piclorame	10,01	196	198, 256, 225
20	Pentachlorobiphényle	11,48	326	328, 256, 184
21	Diclofop-méthyle	12,60	253	255, 340, 281

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 ($\mu\text{g/l}$);
- 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);
- V_f : volume final (ml);
- 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 en 8.1, mais en utilisant l'ajout dans l'eau comme étalon de calibration.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés sont définis au 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 ± 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, *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.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, *Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante.

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA FAUNE DU QUÉBEC, *Bilan des ventes de pesticides au Québec en 1995*, Direction des politiques des secteurs agricole et naturel, Division des pesticides, 1997.

ANNEXE I - Montage pour la préparation du diazométhane

