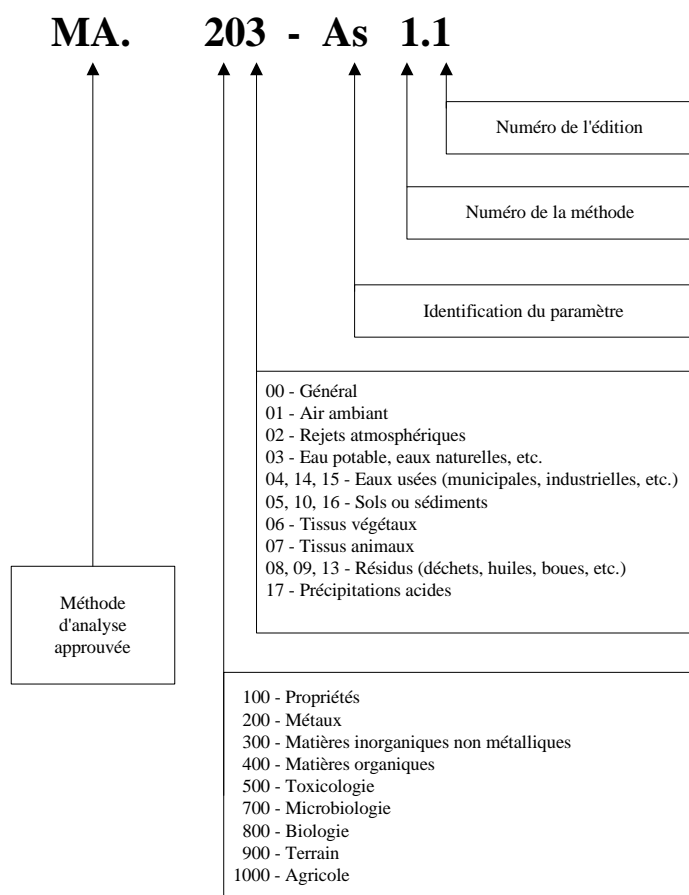


MA. 403 – D.P. 1.1
Édition : 1999-07-23
Révision : 2004-09-27 (2)

Méthode d'analyse
Détermination du diquat et du paraquat :
dosage par chromatographie en phase liquide

Exemple de numérotation :



ÉDITION APPROUVÉE LE : 23 juillet 1999

Historique de la méthode

Cette méthode a été révisée en raison du changement de détecteur utilisé. Le principe d'extraction demeure inchangé.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination du diquat et du paraquat; dosage par chromatographie en phase liquide.
MA. 403 – D.P. 1.1, Ministère de l'Environnement du Québec, 2004, 14 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	7
3.1. Interférence	7
3.2. Limite de détection	7
3.3. Limite de quantification	8
3.4. Sensibilité	8
3.5. Fidélité	8
3.6. Justesse	8
3.7. Récupération	8
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	8
5. APPAREILLAGE	9
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	9
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	11
7.1. Préparation de l'échantillon	11
7.2. Dosage	12
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	13
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	13
10. BIBLIOGRAPHIE	14

INTRODUCTION

Le diquat (1,1'-ethylene-2,2'-bipyridilium) et le paraquat (1,1'-dimethyl-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 70 µg/l pour le diquat et de 10 µg/l pour le paraquat.

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 0,5 µg/l et 50 µg/l pour le diquat et entre 1,0 µg/l et 50 µg/l pour 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 basique par passage à travers une colonne de type octadécyle (C-18). Les pesticides retenus sur la colonne sont élués à l'aide d'un tampon en milieu acide. 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 DAD (barrette de photodiodes).

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 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.

À cause de l'adsorption du diquat et du paraquat sur le verre, des contenants en polypropylène ou en polyéthylène sont utilisés pour la préparation des solutions étalons et l'extraction des échantillons.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection est de 0,4 µg/l pour le diquat et de 0,4 µg/l pour le paraquat.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 1,3 µg/l pour le diquat et de 1,2 µg/l pour le paraquat.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité moyenne (aire/concentration en µg/l) est de 0,4 (µg/l)⁻¹ pour le diquat et de 0,4 (µg/l)⁻¹ pour le paraquat pour une solution étalon de 5 µg/l.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures (n = 10) est de 0,09 µg/l pour le diquat et de 0,08 µg/l pour le paraquat à une concentration de 2 µg/l.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité, calculée à l'aide de matériaux de référence (n = 10) est de ± 6 % pour une concentration variant entre 7 et 24 µg/l pour le diquat et de ± 6 % pour une concentration variant entre 9 et 36 µg/l pour le paraquat.

3.5.3 Reproductibilité

Aucune donnée statistique n'est disponible.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais (n = 10) à une concentration de 2 µg/l, l'erreur relative a été de 9 % (justesse de 91 %) pour le diquat et de 12 % (justesse de 88 %) pour le paraquat.

3.7. RÉCUPÉRATION

Lors d'essais à des concentrations variant de 20 à 1 000 µg/l, le taux de récupération a été de 85 % pour le diquat et de 84 % pour le paraquat.

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. Par contre, si l'échantillon est congelé à -20 °C, le délai de conservation peut se prolonger jusqu'à 28 jours.

5. APPAREILLAGE

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

- 5.1. Chromatographe en phase liquide de marque Agilent, modèle 1100 comprenant :
 - Colonne chromatographique, Zorbax Eclipse XDB-C8, 150 mm × 4,6 mm Di, particules de 5 µm Di;
 - Échantillonneur automatique de marque Agilent, modèle 1100;
 - Détecteur **DAD** de marque Agilent, modèle 1100;
 - Chauffe colonne de marque Agilent, modèle 1100;
 - Un 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. Colonne de type octadécyle (C-18) 0,5 g de marque Varian (n° 12102028)

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les solvants utilisés sont de qualité HPLC ou l'équivalent. Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S., à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée est de l'eau déminéralisée, traitée sur charbon activé.

- 6.1 Diéthylamine, $C_4H_{10}NH$ (CAS n° 109-89-7)
- 6.2 Méthanol, 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 monohydraté, $C_{12}H_{12}Br_2N_2 \cdot H_2O$ (CAS n° 6385-62-2)
- 6.5 Dichlorure de paraquat trihydraté, $C_{12}H_{14}Cl_2N_2 \cdot 3 H_2O$ (CAS n° 1910-42-5)
- 6.6 Acide phosphorique, H_3PO_4 (CAS n° 7864-38-2)
- 6.7 Tétraborate de sodium, $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ (CAS n° 1303-96-4)

6.8. Solution d'élution et phase mobile

Dans une fiole jaugée de 2 000 ml, introduire 26 ml de H₃PO₄, 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.

6.9. Solution de lavage de la colonne chromatographique

Méthanol : eau (20 : 80) filtré sur membrane nucléopore en polycarbonate de 0,4 µm.

6.10. Solution d'entreposage de la colonne chromatographique

Méthanol : eau (80 : 20) filtré sur membrane nucléopore en polycarbonate de 0,4 µm.

6.11. Solution étalon de diquat de 100 mg/l

Dissoudre 0,0197 g de dibromure de diquat monohydraté (cf. 6.4) dans environ 80 ml d'eau et compléter à 100 ml avec de l'eau. Transférer ensuite dans un contenant en polypropylène pour la conservation.

Le poids indiqué est celui utilisé pour une substance dont le pourcentage de pureté est égal à 100. Tout écart de pourcentage doit être compensé par une correction du poids indiqué.

6.12. Solution étalon de paraquat de 100 mg/l

Dissoudre 0,0167 g de dichlorure de paraquat trihydraté (cf. 6.5) dans environ 80 ml d'eau et compléter à 100 ml avec de l'eau. Transférer ensuite dans un contenant en polypropylène pour la conservation.

Le poids indiqué est celui utilisé pour une substance dont le pourcentage de pureté est égal à 100. Tout écart de pourcentage doit être compensé par une correction du poids indiqué.

6.13. Solution étalon de diquat et de paraquat de 10 mg/l pour les ajouts

Dans une fiole jaugée en polypropylène de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes 10 ml de la solution étalon de diquat de 100 µg/ml (cf. 6.11) et 10 ml de la solution étalon de paraquat de 100 µg/ml (cf. 6.12) dans environ 80 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Supprimé : 6.12

6.14. Solution étalon de diquat et de paraquat de 100 et de 1 000 µg/l pour les ajouts

Dans une fiole jaugée en polypropylène de 100 ml, diluer de façon successive la solution de diquat et de paraquat de 10 mg/l pour les ajouts (cf. 6.13) afin d'obtenir une concentration finale de 100 et de 1 000 µg/l.

6.15. Solution étalon de travail de diquat et de paraquat de 10 mg/l

Dans une fiole jaugée en polypropylène de 10 ml, introduire à l'aide de pipettes 1 ml de la solution étalon de diquat de 100 µg/ml (cf. 6.11) et 1 ml de la solution étalon de paraquat de 100 µg/ml (cf. 6.12) dans environ 8 ml de phase mobile et compléter au trait de jauge avec la phase mobile (cf. 6.8).

6.16. Solution étalon de travail de diquat et de paraquat de 20, 100, 200, **300 et 500 µg/l**

Dans une fiole jaugée en polypropylène de 100 ml, diluer de façon successive la solution étalon de travail de diquat et de paraquat de 10 mg/l (cf. 6.15) afin d'obtenir une concentration finale de 20, 100, 200, **300 et 500 µg/l**.

Mis en forme : Droite : 0"

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des « Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en physico-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

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

- Préparer une série de contenants de plastique de 240 ml contenant 0,4 g de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.
- Ajouter les solutions suivantes dans les contenants prévus à cette fin. Prévoir aussi un blanc (100 ml d'eau).

Ajout de 20 µg/l *	1 ml de la solution étalon de diquat et de paraquat de 100 µg/l et 99 ml d'eau.
Ajout de 100 µg/l *	0,5 ml de la solution étalon de diquat et de paraquat de 1 000 µg/l et 99,5 ml d'eau.
Ajout de 200 µg/l *	1 ml de la solution étalon de diquat et de paraquat de 1 000 µg/l et 99 ml d'eau.
Ajout de 300 µg/l *	1,5 ml de la solution étalon de diquat et de paraquat de 1 000 µg/l et 98,5 ml d'eau.
Ajout de 500 µg/l*	2,5 ml de la solution étalon de diquat et de paraquat de 1 000 µg/l et 97,5 ml d'eau.

* concentration finale dans l'extrait

- Pour les échantillons, ajouter 100 ml dans leurs contenants respectifs.
- Agiter pour dissoudre complètement.

NOTE - Le temps de dissolution peut varier d'un échantillon à l'autre.

- Préparer une colonne C-18 (0,5 g) pour chaque échantillon de la façon suivante : conditionner chaque colonne à l'aide d'une portion de 3 ml de méthanol, suivie d'une portion de 3 ml de la solution d'éluion (cf. 6.8). Conditionner ensuite à l'aide de 4 portions successives de 3 ml de méthanol (s'assurer que la colonne est bien mouillée), suivies de 4 portions successives de 3 ml d'eau.

NOTE - Ne pas laisser sécher l'adsorbant avant l'étape suivante.

- Faire passer les échantillons à travers les colonnes à un débit d'environ 1 ml/min.
- Laver les colonnes avec 1 portion de 3 ml d'eau. Le séchage est contre-indiqué. Fermer le robinet aussitôt que la dernière goutte d'eau est passée.
- Éluer les herbicides retenus avec 5 ml de la solution d'éluion (cf. 6.8). Recueillir l'éluat dans un tube à centrifugation en plastique gradué de 15 ml.

7.2. DOSAGE

PARAMÈTRES DU HPLC

Débit de phase mobile :	0,8 ml/min
Température de la colonne :	32 °C
Injection :	50 µl
Détecteur :	258 nm pour le diquat 309 nm pour le paraquat 290 nm (confirmation)

Note - Tous les échantillons et étalons devront être filtrés sur nylon Acrodisc® avant l'injection.

- Démarrer la pompe du HPLC et faire circuler la solution d'entreposage à 0,8 ml/min durant 30 minutes, puis la solution de lavage à 0,8 ml/min durant au moins 30 minutes. Après ce délai, faire circuler la phase mobile à un débit de 0,8 ml/min pendant au moins 1 heure afin de conditionner la colonne. Le système est maintenant prêt pour les analyses.
- Injecter les solutions étalons de 20, 100, 200, **300 et** 500 µg/l, préparées en 6.16.

- Injecter les ajouts de 20, 100, 200, **300 et 500** µg/l. On se sert de ces injections pour évaluer la récupération et doser les échantillons.
- Injecter les autres extraits.
- À la fin des analyses, injecter de nouveau les ajouts de 20, 100, 200, **300 et 500** µg/l afin de vérifier la stabilité du système.
- Lorsque les analyses sont terminées, faire circuler la solution de lavage pendant au moins 30 minutes à 0,8 ml/min. Par la suite, faire circuler la solution d'entreposage durant au moins 30 minutes au même débit. On peut ensuite arrêter la pompe du chromatographe.

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 µg/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 (µg/l);

A : concentration du diquat ou du paraquat contenu dans l'extrait (µg/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

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Matériaux de référence	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de l'intervalle de ± 2 écarts types calculé à partir de la moyenne de tous les résultats obtenus pour ces échantillons de contrôle ou être à l'intérieure de l'intervalle : valeur moyenne ± 30 %.
Duplicata	Les résultats sont acceptés à un écart de 30 % entre les deux valeurs.
Récupération	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.

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Courbe d'étalonnage	$r \geq 0,995$.
Confirmation	La concentration calculée à la longueur d'onde de confirmation (290 nm) doit être à l'intérieur d'un écart de $\pm 10 \%$ de la concentration calculée à la longueur d'onde spécifique.

10. BIBLIOGRAPHIE

AHMAD, IJAZ, Rapid Method for Extraction and Reverse Phase Liquid Chromatographic Determination of Paraquat Residues in Water, J. Assoc. Anal. Chem., Vol. 66, No. 3, 1983.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC, Ministère de l'Environnement du Québec, édition courante.

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

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT DU QUÉBEC, Règlement sur la qualité de l'eau potable, Loi sur la qualité de l'environnement, L.R.Q.c.Q-2, juin 2001.