

Méthode d'analyse

MA. 400 – P. Chlp 1.0
2024-12-06 (Révision 1)

Détermination des pesticides de type aryloxyacide par la spectrométrie de masse dans les eaux, les sols, les sédiments et les tissus végétaux

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 – 2025
Bibliothèque et Archives nationales du Québec
ISBN : 978-2-555-00155-8 (PDF)

Tous droits réservés pour tous les pays.

© Gouvernement du Québec, 2025

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
1. Domaine d'application	2
2. Principe et théorie	3
3. Interférence	3
4. Conservation	3
5. Matériel et appareillage	4
6. Réactifs et étalons	5
7. Protocole d'analyse	16
7.1 Préparation de l'échantillon d'eau	16
7.2 Préparation de l'échantillon solide	17
7.3 Dosage des échantillons d'eau par LC-MS-MS	19
7.4 Dosage des échantillons solides par GC-MS	19
8. Calcul et expression des résultats	20
9. Critères d'acceptabilité	20
10. Bibliographie	21
Annexe 1	22

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, le diclofop-méthyle (ep, ss et tv), le diclofop (ep) et le fluazifop-P (eaux); 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), un pesticide de type dinitrophénol (le dinosèbe) et un métabolite d'un fongicide : le 4-hydroxychlorothalonil (eaux).

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 phenoxyacétiques), de deux carbones (les phenoxypropioniques) ou de trois carbones (les phenoxybutyriques). C'est à ce groupe de produits qu'est attribuée l'appellation 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-n), dans les eaux de surface (en-s), dans les sols/sédiments (ss) et dans les tissus végétaux (tv).

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

Paramètres	Limite inférieure (ep, en-n et en-s) (µg/l)	Limite supérieure (ep, en-n et en-s) (µg/l)	Limite inférieure (ss et tv) (ng/g)	Limite supérieure (ss et tv) (ng/g)
Clopyralide	0,02	100	7	320
Dicamba	0,02	100	4	320
Mécoprop	0,01	50	2	80
MCPCA	0,01	100	1	80
Dichlorprop	0,01	50	3	160
2,4-D	0,01	100	4	160
Bromoxynil	0,02	1	2	160
Triclopyr	0,01	100	4	160
Fénoprop (Silvex)	0,01	25	2	80
MCPB	0,01	25	2	80
2,4,5-T	0,01	50	2	130
2,4-DB	0,01	50	3	130
Dinosèbe	0,02	1	6	320
Bentazone	0,01	1	6	320
Piclorame	0,02	5	6	160
Diclofop-méthyle (ep)	0,35	25	nd	nd
Diclofop (ep)	0,01	10	nd	nd
4-hydroxychlorothalonil	0,02	10	nd	nd
Fluazifop-P	0,01	5	nd	nd
Hydroxyatrazine	0,01	5	nd	nd
Métolachlor ESA	0,02	5	nd	nd
Métolachlor OA	0,05	5	nd	nd
Pyroxasulfone	0,01	5	nd	nd
Acifluorfen	0,01	5	nd	nd
Dithiopyr	0,01	5	nd	nd

Les données de validation et de performance méthodologique sont disponibles dans les documents qualité de la Division de chimie organique du milieu.

2. Principe et théorie

Échantillon d'eau

L'échantillon d'eau est analysé par injection directe par chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem MS-MS.

Échantillon solide

Pour l'échantillon solide, une première extraction est faite en milieu basique avec une solution de NaHCO₃ 4 %, à pH > 10. L'extrait est ramené à 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 élusés avec un mélange de dichlorométhane et de méthanol. L'éluant recueilli est évaporé jusqu'à ce qu'il soit 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. Interférence

Les impuretés provenant de la verrerie utilisée risquent de causer de graves problèmes. 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.

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.

4. Conservation

Échantillon d'eau

Prélever l'échantillon dans un contenant de verre de 40 ml, exempt de contaminant. Acidifier l'échantillon à pH < 3,1 par l'ajout de 1 ml de CH₃COOH 8 % par 40 ml d'échantillon. Remplir le contenant à ras bord.

Conserver l'échantillon à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'extraction ne doit pas excéder 14 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.

5. Matériel et appareillage

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

- 5.1. Chromatographe en phase liquide muni d'un spectromètre de masse en tandem, plus spécifiquement
 - 5.1.1. Chromatographe en phase liquide de marque Agilent, modèle 1290 Infinity II (pompe binaire modèle G7120A et injecteur automatique modèle G7129B) couplé à un spectromètre de masse de marque Agilent, modèle Triple quadrupoles 6470
 - 5.1.2. Colonne de garde Agilent; Infinity Lab Poroshell; 120 EC-C18 2,7 µm; 2,1 mm × 5 mm
 - 5.1.3. Colonne chromatographique capillaire Agilent; Infinity Lab Poroshell; 120 EC-C18 2,7 µm; 2,1 mm × 150 mm
- 5.2. Chromatographe en phase gazeuse muni d'un spectromètre de masse, plus spécifiquement :
 - 5.2.1. Chromatographe en phase gazeuse de marque Agilent, série 7890A ou l'équivalent
 - 5.2.2. Spectromètre de masse de marque Agilent, série 5975C ou l'équivalent
 - 5.2.3. Injecteur automatique PAL équipé d'une seringue à injection variable de marque Agilent, modèle G6501B ou l'équivalent
 - 5.2.4. Station de travail permettant de vérifier et de traiter les données produites par l'appareil
 - 5.2.5. Colonne chromatographique capillaire d'une longueur de 30 m × 0,25 mm Di de type HP-5 MS, dont la phase est d'une épaisseur de 0,25 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. Filtre Chromafil, 15 mm, PET, 0,45 µm
- 5.9. Pompe à vide
- 5.10. Bain à extraction sous vide de marque Visiprep ou l'équivalent

5.11. Système d'évaporation sous jet d'argon

5.12. Sécheur de cartouche d'extraction

6. Réactifs et étalons

Note – Le poids ou le volume 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 ou du volume indiqué. La concentration de la solution peut être ajustée en fonction d'une concentration commerciale différente.

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 est de l'eau ultrapure.

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 congélateur. 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 Acide acétique glacial, CH₃COOH (CAS n° 64-19-7)

6.2 Solution commerciale certifiée d'acide sulfurique 10 N, H₂SO₄ (CAS n° 7664-93-9)

6.3 Solution commerciale d'hydroxyde de potassium, KOH, 45 % p/p (CAS n° 1310-58-3)

6.4 Acétate d'éthyle, C₄H₈O₂ (CAS n° 141-78-6)

6.5 Isooctane, C₈H₁₈ (CAS n° 540-84-1)

6.6 Dichlorométhane, CH₂Cl₂ (CAS n° 75-09-2)

6.7 Méthanol, CH₃OH (CAS n° 67-56-1)

6.8 Éther éthylique, C₄H₁₀O (CAS n° 60-29-7)

6.9 2,4-D, C₈H₆Cl₂O₃ (CAS n° 94-75-7)

6.10 2,3-D, C₈H₆Cl₂O₃ (CAS n° 2976-74-1)

6.11 2,4-DB, C₁₀H₁₀Cl₂O₃ (CAS n° 94-82-6)

6.12 Dichlorprop, C₉H₈Cl₂O₃ (CAS n° 120-36-5)

6.13 Mécoprop, C₁₀H₁₁ClO₃ (CAS n° 7085-19-0)

6.14 MCPA, C₉H₉ClO₃ (CAS n° 94-74-6)

- 6.15 Triclopyr, C₇H₄Cl₃NO₃ (CAS n° 55335-06-3)
- 6.16 MCPB, C₁₁H₁₃ClO₃ (CAS n° 94-81-5)
- 6.17 Dicamba, C₈H₆Cl₂O₃ (CAS n° 1918-00-9)
- 6.18 Piclorame, C₆H₃Cl₃N₂O₂ (CAS n° 1918-02-01)
- 6.19 Fénoprop (Silvex), C₉H₇Cl₃O₃ (CAS n° 93-72-1)
- 6.20 Bentazone, C₁₀H₁₂N₂O₃S (CAS n° 25057-89-0)
- 6.21 Bromoxynil, C₇H₃Br₂NO (CAS n° 1689-84-5)
- 6.22 Clopyralide, C₆H₃Cl₂NO₂ (CAS n° 1702-17-6)
- 6.23 Dinosèbe, C₁₀H₁₂N₂O₅ (CAS n° 88-85-7)
- 6.24 Diclofop-méthyle, C₁₆H₁₄Cl₂O₄ (CAS n° 51338-27-3)
- 6.25 2,4,5-T, C₈H₅Cl₃O₃ (CAS n° 93-76-5)
- 6.26 Diclofop, C₁₅H₁₂Cl₂O₄ (CAS n° 40843-25-2)
- 6.27 4-hydroxychlorothalonil, C₈HCl₃N₂O (CAS n° 28343-61-5)
- 6.28 Fluazipop-P, C₁₅H₁₂F₃NO₄ (CAS n° 83066-88-0)
- 6.29 Hydroxyatrazine, C₈H₁₅N₅O (CAS n° 2163-68-0)
- 6.30 Metolachlor ESA Sodium salt, C₁₅H₂₂NNaO₅S (CAS n° 947601-85-6)
- 6.31 Metolachlor OA, C₁₅H₂₁NO₄ (CAS n° 152019-73-3)
- 6.32 Pyroxasulfone, C₁₂H₁₄F₅N₃O₄S (CAS n° 447399-55-5)
- 6.33 Acifluorfen, C₁₄H₇ClF₃NO₅ (CAS n° 50594-66-6)
- 6.34 Dithiopyr, C₁₅H₁₆F₅NO₂S₂ (CAS n° 97886-45-8)
- 6.35 1,3,5-tribromobenzène, C₆H₃Br₃ (CAS n° 626-39-1)
- 6.36 2,3,3',4,6-pentachlorobiphényle C₁₂H₅Cl₅ (CAS n° 74472-35-8)
- 6.37 2,4-D-d₃, C₈H₃Cl₂O₃-d₃ (CAS n° non disponible)
- 6.38 Dicamba-d₃, C₈H₃Cl₂O₃-d₃ (CAS n° non disponible)
- 6.39 Diazald, C₈H₁₀N₂O₃S (CAS n° 80-11-5)
- 6.40 Sulfate de sodium, Na₂SO₄ (CAS n° 7757-82-6)

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

6.41 Solution d'acide acétique 8 %

Diluer 80 ml d'acide acétique glacial dans 200 ml d'eau ultrapure et compléter à 1 l avec de l'eau ultrapure.

6.42 Phase mobile A – Eau/acide acétique 0,2 %

Diluer 2 ml d'acide acétique glacial dans 200 ml d'eau ultrapure et compléter à 1 l avec de l'eau ultrapure.

6.43 Eau du robinet acidifiée – Eau/acide acétique 0,2 %

Diluer 2 ml d'acide acétique glacial dans 200 ml d'eau du robinet acidifiée et compléter à 1 l avec de l'eau du robinet acidifiée.

6.44 Phase mobile B - Méthanol

6.45 Solution d'eau ultrapure acidifiée (H_2SO_4)

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.

6.46 Solution méthanol : eau (90 : 10)

Ajouter 10 ml d'eau ultrapure à 90 ml de méthanol.

6.47 Éluant

Ajouter 100 ml de méthanol dans 900 ml de dichlorométhane.

6.48 Solution d'estérification

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

- Placer environ 200 ml d'éther éthylique dans le réservoir.
- Dans le dernier tube, ajouter 50 ml d'acétate d'éthyle.
- Dans le tube du centre, combiner 1,5 ml d'éther éthylique, 1 ml de solution d'hydroxyde de potassium 45 % et environ 0,4 g de diazald. **Refermer rapidement en installant le tube au montage.**
- Faire barboter légèrement le système d'argon de façon régulière.
- Après quelques minutes de barbotage, ajouter 1 ml de méthanol goutte à goutte à l'aide de la seringue.

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

- Poursuivre la réaction jusqu'à ce que la coloration jaunâtre du tube du centre ait disparu, ou jusqu'à ce que la coloration de l'acétate d'éthyle soit suffisamment prononcée (jaune foncée).

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 peut être conservée à <-15 °C jusqu'à épuisement ou décoloration pour une période maximale de un an. Protéger la solution de la lumière ambiante.

6.49 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.

6.50 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.

6.51 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.

6.52 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.

6.53 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.

6.54 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.

6.55 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.

6.56 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.

6.57 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.

6.58 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.

6.59 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.

6.60 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.

6.61 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.

6.62 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.

6.63 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.

6.64 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.

6.65 Solution étalon de diclofop de 100 mg/l

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

6.66 Solution étalon de 4-hydroxychlorothalonil de 100 mg/l

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

6.67 Solution étalon de Fluazipop-P de 100 mg/l

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

6.68 Solution étalon d'Hydroxyatrazine de 100 mg/l

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

6.69 Solution étalon de Métolachlor ESA de 100 mg/l

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

6.70 Solution étalon de Métolachlor OA de 100 mg/l

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

6.71 Solution étalon de Pyroxasulfone de 100 mg/l

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

6.72 Solution étalon d'Acifluorfen de 100 mg/l

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

6.73 Solution étalon de Dithiopyr de 100 mg/l

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

6.74 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.

6.75 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.

6.76 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.

6.77 Solution étalon marquée de 2,4-D-d₃ de 100 mg/l

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0050 g de 2,4-D-d₃ dans environ 40 ml de méthanol et compléter à 50 ml avec du méthanol.

6.78 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.

6.79 Solution étalon intermédiaire 5 mg/l – dosage de l'eau par LC-MS-MS

Dans une fiole jaugée de 10 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 (µl)	Concentration finale (mg/l)
Clopyralide	100	500	5
Dicamba	100	500	5
Mécoprop	100	500	5
MCPCA	100	500	5
Dichlorprop	100	500	5
2,4-D	100	500	5
Bromoxynil	100	500	5
Triclopyr	100	500	5
Fénoprop (Silvex)	100	500	5
MCPB	100	500	5
2,4,5-T	100	500	5
2,4-DB	100	500	5
Dinosèbe	100	500	5
Bentazone	100	500	5
Piclorame	100	500	5
Diclofop-méthyle	100	500	5
4-hydroxychlorothalonil	100	500	5
Fluazipop-P	100	500	5
Hydroxyatrazine	100	500	5
Métolachlor ESA	100	500	5
Métolachlor OA	100	500	5

Paramètre	Concentration initiale (mg/l)	Volume utilisé (µl)	Concentration finale (mg/l)
Pyroxasulfone	100	500	5
Acifluorfen	100	500	5
Dithiopyr	100	500	5

6.80 Solution étalon intermédiaire Diclofop 5 mg/l – dosage (ep) par LC-MS-MS

Dans une fiole jaugée de 10 ml, introduire à l'aide d'une pipette 500 µl de la solution de diclofop 100 mg/l et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.81 Solution de travail 200 µg/l – dosage de l'eau par LC-MS-MS

Dans une fiole jaugée de 10 ml, introduire à l'aide d'une pipette 400 µl de la solution étalon intermédiaire 5 mg/l et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.82 Solution de travail 200 µg/l DICLOFOP – dosage (ep) par LC-MS-MS

Dans une fiole jaugée de 10 ml, introduire à l'aide d'une pipette 400 µl de la solution étalon intermédiaire diclofop 5 mg/l et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.83 Solution de travail 20 µg/l – dosage de l'eau par LC-MS-MS

Dans une fiole jaugée de 10 ml, introduire à l'aide d'une pipette 40 µl de la solution étalon intermédiaire 5 mg/l et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.84 Solution de travail 20 µg/l DICLOFOP – dosage (ep) par LC-MS-MS

Dans une fiole jaugée de 10 ml, introduire à l'aide d'une pipette 40 µl de la solution étalon intermédiaire diclofop 5 mg/l et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.85 Solution de travail 2 µg/l – dosage de l'eau par LC-MS-MS

Dans une fiole jaugée de 10 ml, introduire à l'aide d'une pipette 100 µl de la solution de travail 200 ug/l et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.86 Solution de travail 2 µg/l DICLOFOP – dosage (ep) par LC-MS-MS

Dans une fiole jaugée de 10 ml, introduire à l'aide d'une pipette 100 µl de la solution de travail diclofop 200 ug/l et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.87 Solution de travail 0,2 µg/l – dosage de l'eau par LC-MS-MS

Dans une fiole jaugée de 10 ml, introduire à l'aide d'une pipette 100 µl de la solution de travail 20 ug/l et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.88 Solution de travail 0,2 µg/l DICLOFOP – dosage (ep) par LC-MS-MS

Dans une fiole jaugée de 10 ml, introduire à l'aide d'une pipette 100 µl de la solution de travail diclofop 20 ug/l et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.89 Solution étalon d'injection dicamba-d₃ et 2,4-D-d₃ 100 µg/l – dosage de l'eau par LC-MS-MS

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire à l'aide d'une pipette 50 µl de la solution étalon marquée de dicamba-d₃ de 100 mg/l et 50 µl de la solution étalon marquée de 2,4-D-d₃ de 100 mg/l et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.90 Solution étalon de calibration – dosage de l'eau par LC-MS-MS

Pour l'analyse des **échantillons en-n et en-s**, la courbe et les éléments de contrôle sont préparés dans **l'eau ultrapure acidifiée** (phase mobile A).

Pour l'analyse des **échantillons ep**, la courbe et les éléments de contrôle sont préparés dans **l'eau du robinet acidifiée**.

Identification	Vol. initial (µl)	Sol ⁿ travail 0,2 µg/l (µl)		Sol ⁿ travail 2,0 µg/l (µl)	Sol ⁿ travail 20 µg/l (µl)	Sol ⁿ travail 200 µg/l (µl)	MeOH (µl)	Sol ⁿ d'étalon d'injection 100 µg/l (µl)
Blanc	950*						50	10
Std 0,01 ug/l	950*	50					---	10
Std 0,1 ug/l	950*			50			---	10
Std 1,0 ug/l	950*				50		---	10
Std 5,0 ug/l	950*					25	25	10
Échantillon	950						50	10
Échantillon + ajout	950				50		---	10
CQ**	950*							10

* Phase mobile A (en-s et en-n) ou eau du robinet acidifiée (ep).

** Préparé selon la liste de préparation de la DMR.

6.91 Solution étalon de calibration DICLOFOP – **à préparer pour le dosage de l'eau potable uniquement** par LC-MS-MS

Pour l'analyse des échantillons ep, la courbe de DICLOFOP est préparée dans l'eau du robinet acidifiée.

Identification	Vol. initial (µl)	Sol ⁿ travail diclofop 0,2 µg/l (µl)	Sol ⁿ travail diclofop 2,0 µg/l (µl)	Sol ⁿ travail diclofop 20 µg/l (µl)	Sol ⁿ travail diclofop 200 µg/l (µl)	MeOH (µl)	Sol ⁿ d'étalon d'injection 100 µg/l (µl)
Blanc	950*					50	10
Std diclofop 0,01 ug/l	950*	50				---	10
Std diclofop 0,1 ug/l	950*		50			---	10
Std diclofop 1,0 ug/l	950*			50		---	10
Std diclofop 5,0 ug/l	950*				25	25	10

* Eau du robinet acidifiée.

6.92 Solution étalon intermédiaire – dosage des solides par GC-MS

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

Paramètre	Concentration initiale (mg/l)	Volume utilisé (ml)	Concentration finale (mg/l)
Bentazone	100	5,0	10,0
Piclorame	100	2,5	5,0
Diclofop-méthyle	100	2,5	5,0

6.93 Solution étalon de calibration ou d'ajout – dosage des solides par GC-MS

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 – dosage des solides	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

6.94 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 – dosage des solides par GC-MS

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 et 1,50 ml de la solution de 2,3,3',4,6-pentachlorobiphényle 50 mg/l et compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

6.95 Solution étalon d'extraction de dicamba-d₃ de 1 000 µg/l et de 2,4-D-d₃ de 1 000 µg/l – dosage des solides par GC-MS

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 et 0,50 ml de la solution étalon de 2,4-D-d₃ de 100 mg/l et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.96 Solution étalon de dérivation de 2,3-D de 0,75 mg/l – dosage des solides par GC-MS

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 et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.97 Bicarbonate de sodium NaHCO₃ (CAS n° 144-55-8)

6.98 Solution de NaHCO₃ 4 %

Dissoudre 4 g de NaHCO₃ dans 80 ml d'eau ultrapure. Compléter à 100 ml avec de l'eau ultrapure.

6.99 Sulfate de sodium, Na₂SO₄ (CAS n° 7757-82-6)

Traiter le Na₂SO₄ 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 d'eau

Prendre le pH de l'échantillon. Si le pH est > 3,1, ajuster le pH à 3,1 avec la solution d'acide acétique 8 %.

Pour la préparation des échantillons d'eau, de la courbe de calibration et des éléments de contrôle (blanc, CQ, échantillon + ajout), suivre les indications contenues dans le tableau 6.78 : Solution étalon de calibration – dosage de l'eau par LC-MS-MS.

Pour l'analyse d'échantillons **en-n et en-s seulement**, tous les échantillons, la courbe et les éléments de contrôle doivent être préparés dans des éprouvettes jetables en verre préalablement rincées au MeOH et asséchées. Tous les échantillons, la courbe et les éléments de contrôle doivent être filtrés et mis en vial. Ensuite, ajouter l'étalon d'injection.

Pour la préparation des échantillons **d'eau potable uniquement**, de la courbe de calibration et des éléments de contrôle (blanc, CQ, échantillon + ajout), suivre les indications contenues dans les tableaux : Solution étalon de calibration – dosage de l'eau par LC-MS-MS, et **tableau** : Solution étalon de calibration DICLOFOP – à préparer pour le dosage de l'eau potable uniquement par LC-MS-MS.

Pour l'analyse d'échantillons **ep uniquement**, tous les échantillons, la courbe et les éléments de contrôle doivent être préparés directement dans les vials. Ensuite, ajouter l'étalon d'injection.

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-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 1000 µg/l 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 solide, ajouter 63 µl de la solution étalon de calibration ou d'ajout – dosage des solides.
- e) Ajouter 35 ml de la solution de NaHCO₃ 4 % 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 2800 tr/min et récolter le surnageant dans un becher de 300 ml.
- i) Répéter les étapes (e) à (h) inclusivement.
- j) Ramener le surnageant à pH < 2 en ajoutant doucement de l'acide sulfurique (H₂SO₄ 10 N).
- k) Il faut environ 4,5 à 6 ml de H₂SO₄ 10 N.
- l) Filtrer sous vide le surnageant à travers un filtre 47 mm en fibre de verre de type A/E dont la porosité est de 0,45 µm. 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, suivie de deux portions de 6 ml de méthanol et de 2 portions d'eau ultrapure acidifiée (H₂SO₄), en maintenant une vitesse d'élution d'environ 5 ml/min.
- n) **Ne pas laisser sécher l'absorbant entre chaque étape du conditionnement.**
- o) Faire passer l'échantillon au travers de la cartouche C18 (1 g) en maintenant une vitesse d'élution d'environ 5 ml/min. Rincer le ballon avec un peu d'eau ultrapure et combiner à l'échantillon.
- p) Une fois que l'échantillon est tout passé, sans laisser sécher la colonne, laver la cartouche C18 (1 g) avec environ 4 ml d'eau ultrapure. Mettre 100 µl de la solution méthanol : eau

(90 :10) 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; recueillir l'éluat dans un tube conique de 10 ml avec bouchon à vis, préalablement jaugé à 250 µl.

7.2.1 Estérification des échantillons solides

- Évaporer l'éluat recueilli sous un jet d'argon dans un bain-marie à < 35 °C et retirer **aussitôt** qu'il est à sec.
- Ajouter à chaque tube 100 µl de la solution de 2,3-D dans le méthanol 0,75 mg/l ainsi que 1 ml de la solution d'estérification et agiter au « Vortexeur ».
- 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 250 µl ou un peu moins sous jet d'argon et passer à l'étape de purification.

7.2.2 Estérification des solutions étalons et de la solution de contrôle

Dans un tube à vis préalablement jaugé à 0,25 ml, préparer la courbe d'étalonnage selon le tableau qui suit :

Identification	Solution étalon de calibration ou d'ajout (µl)	Solution étalon d'extraction (µl)
Std niveau ajout	63	125
Std niveau 1	125	125
Std niveau 2	250	125
Std niveau 3	500	125

Évaporer à sec dans un bain-marie à < 35 °C sous jet d'argon et retirer **aussitôt** à sec. Ajouter ensuite 0,100 ml de la solution de 2,3-D 0,75 mg/l.

- Dans chaque tube, ajouter 1 ml de la solution d'estérification et mélanger au « Vortex ». 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 190 µl. Ajouter 50 µl de la solution étalon d'injection 1,5 mg/l-dosage des solides. Jauger à 250 µl avec de l'acétate d'éthyle. Transférer dans des microfoiles munies d'insert pour le dosage.
- Notez que l'estérification de **la courbe d'étalonnage** est faite en même temps que celle des échantillons.

NOTE – Lors de l'ajout de la solution d'estérification à l'échantillon et à la courbe d'étalonnage, 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.

7.2.3 Purification des échantillons solides

- Conditionner des cartouches de gel de silice avec 4 ml de dichlorométhane, de façon qu'il reste un peu de dichlorométhane au-dessus du gel.
- Déposer l'extrait en tête de la cartouche de gel de silice et recueillir dans un tube préalablement jaugé à 250 µl.
- Déposer 4 ml de dichlorométhane dans le tube ayant contenu l'extrait afin de bien le rincer et éluer les pesticides aryloxyacides retenus sur la cartouche avec le dichlorométhane. Recueillir l'éluat dans le tube préalablement étalonné. Évaporer sous jet d'argon jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 250 µl.
- Ajouter 1 ml d'acétate d'éthyle, brasser et concentrer sous jet d'argon à environ 190 µl. Ajouter 50 µl de la solution étalon d'injection 1,5 mg/l-dosage des solides et ajuster à 250 µl avec de l'acétate d'éthyle. Filtrer sur microfibre au besoin.
- Transférer dans des microfoiles munies d'insert pour le dosage.

7.3 Dosage des échantillons d'eau par LC-MS-MS

Injecter les étalons, les éléments de contrôle de qualité et les échantillons.

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 la chimie organique du milieu.

7.4 Dosage des échantillons solides par GC-MS

Analyser la **courbe d'étalonnage** 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.

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 la chimie organique du milieu.

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 de dinosèbe dans les échantillons solides

Les résultats de dinosèbe sont calculés à partir de la formule à la section 8.1, mais en utilisant l'ajout dans 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.

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 80 % des composés analysés.

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Duplicata	Les résultats sont acceptés à un écart de 30 % entre les 2 valeurs pour 80 % de tous les composés.
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.
Ajout dosé	La valeur obtenue doit être entre 60 % et 140 % de la valeur attendue pour 80 % de tous les composés.
Étalon de recouvrement (surrogate) dans les échantillons solides	Le pourcentage de récupération doit être entre 60 % et 140 %.
Courbes d'étalonnage	Le coefficient de corrélation, $r \geq 0,99$
Solution étalon de calibration	Un écart de 25 % est accepté entre les valeurs de la nouvelle et de l'ancienne solution étalon pour plus de 80 % des composés.

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, se référer à la dernière édition du document.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Guide des bonnes pratiques de laboratoire en chimie organique, DR-09-COS-001.

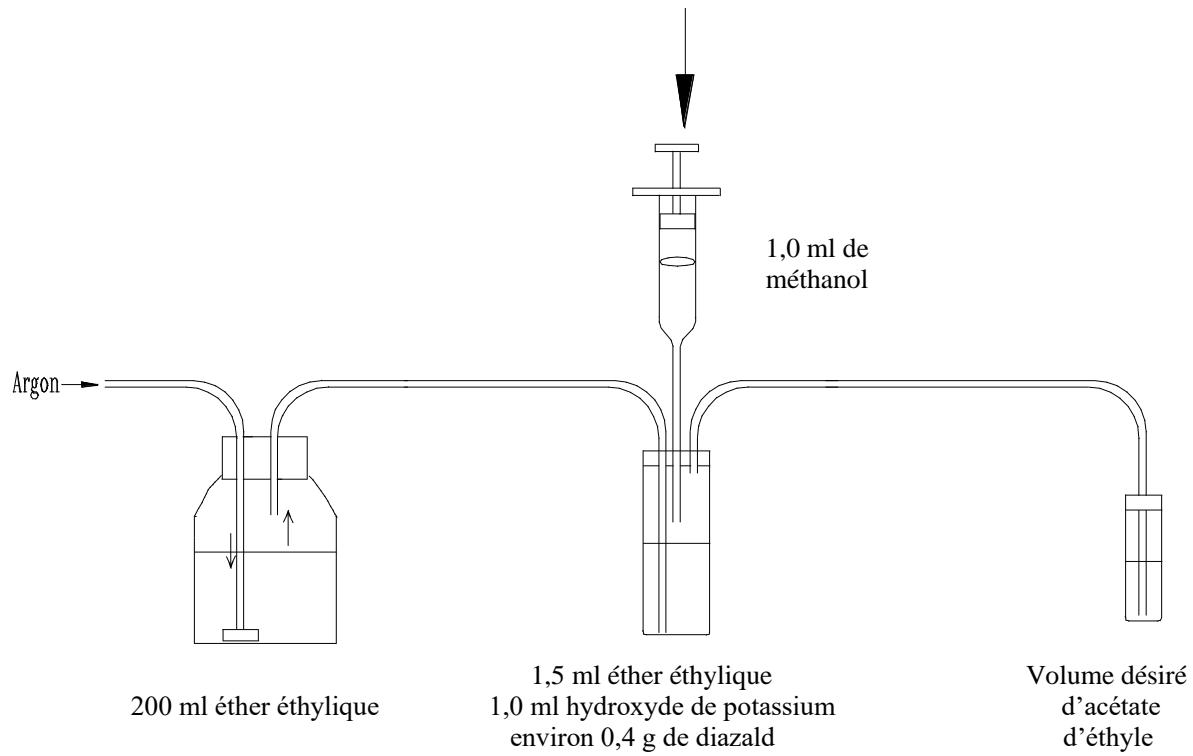
CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01.
[http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, [En ligne],
[http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf].

MINISTÈRE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE, DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA LUTTE CONTRE LES CHANGEMENTS CLIMATIQUES. *Bilan des ventes de pesticides au Québec pour l'année 2014*, [En ligne], [<http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/pesticides/bilan/>].

Annexe 1

Montage pour la préparation du diazométhane





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

Québec 