

Québec, le 29 octobre 2018

Objet : Demande d'accès n° 2018-09-048 – Lettre réponse

Madame,

La présente fait suite à votre demande d'accès, reçue le 25 septembre dernier, concernant la méthode utilisée par le Centre d'expertise en analyse environnementale pour l'analyse des pesticides de nouvelle génération.

Le document suivant est accessible. Il s'agit de :

- *Détermination des pesticides flumetsulam, rimsulfuron, imazéthapyr, nicosulfuron, imazapyr, sulfosulfuron, clothianidine et mésotrione : dosage par chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem (MS/MS), Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2012, 12 pages.*

Conformément à l'article 51 de la Loi, nous vous informons que vous pouvez demander la révision de cette décision auprès de la Commission d'accès à l'information. Vous trouverez, en pièce jointe, une note explicative concernant l'exercice de ce recours.

Pour obtenir des renseignements supplémentaires, vous pouvez joindre M^{me} Houda Bhourri, analyste responsable de votre dossier, à l'adresse courriel houda.bhourri@mddelcc.gouv.qc.ca, en mentionnant le numéro de votre dossier en objet.

Veuillez agréer, Madame, l'expression de nos sentiments les meilleurs.

La directrice,

ORIGINAL SIGNÉ PAR

Pascale Porlier

p. j. (2)

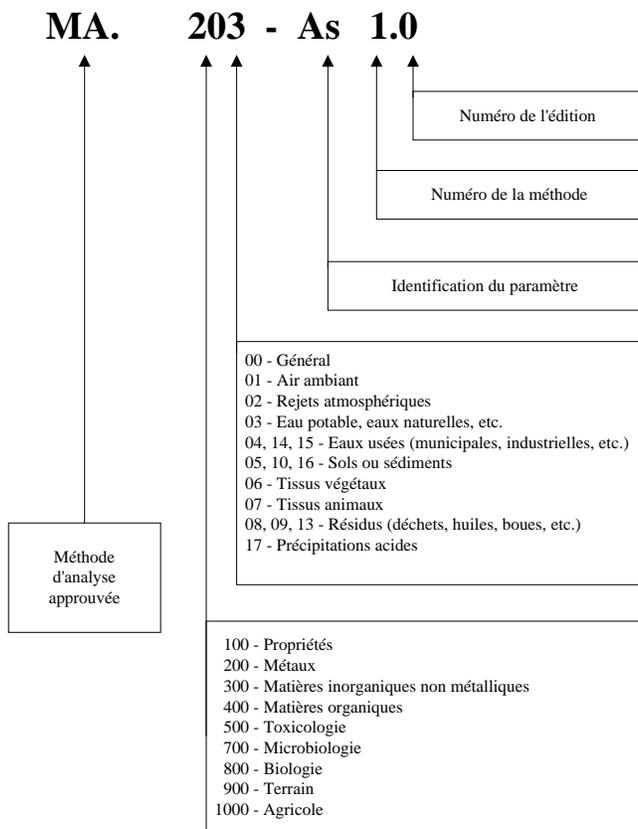
Méthode d'analyse



MA. 403 – FRIN 1.2

Détermination des pesticides flumetsulam, rimsulfuron, imazéthapyr, nicosulfuron, imazapyr, sulfosulfuron, clothianidine et mésotrione: dosage par chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem (MS/MS)

Exemple de numérotation :



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

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination des pesticides flumetsulam, rimsulfuron, imazéthapyr, nicosulfuron, imazapyr, sulfosulfuron, clothianidine et mésootrione: dosage par chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem (MS/MS), MA. 403 – FRIN 1.2, Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2012, 12 p.

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

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

© Gouvernement du Québec, 2012

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. FIABILITÉ	5
3.1. Interférences	5
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	6
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	10
7.1. Préparation de l'échantillon	10
7.2. Dosage	11
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	11
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	11
10. BIBLIOGRAPHIE	12

INTRODUCTION

Le rimsulfuron, le nicosulfuron et le sulfosulfuron appartiennent à la famille des herbicides sulfonyles. Ils sont utilisés à de très faibles doses, c'est-à-dire à moins de 100 g de matières actives par hectare. Le flumetsulam est un herbicide de la famille des triazolopyrimidines. L'imazéthapyr et l'imazapyr sont de la famille des imidazolinones. Le mésotrione est un herbicide de la famille des tricétones. Ces herbicides sont utilisés au Québec, notamment, pour les cultures du maïs et du soya. La clothianidine est un insecticide de la famille des néonicotinoïdes.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des pesticides flumetsulam, rimsulfuron, imazéthapyr, nicosulfuron, imazapyr, sulfosulfuron, clothianidine et mésotrione dans l'eau potable, les eaux de surface et les eaux souterraines. Le domaine d'application pour chacun des pesticides est décrit dans le tableau qui suit.

Paramètre	Limite inférieure (µg/l)	Limite supérieure (µg/l)
Clothianidine	0,002	0,50
Imazapyr	0,003	0,50
Flumetsulam	0,007	0,50
Mésotrione	0,01	0,50
Imazéthapyr	0,009	0,50
Nicosulfuron	0,002	0,50
Rimsulfuron	0,001	0,50
Sulfosulfuron	0,001	0,50

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les pesticides sont injectés directement sur une colonne C18 et sont analysés par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (MS-MS).

3. FIABILITÉ

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

3.1. INTERFÉRENCES

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 vérifiés régulièrement au moyen d'une analyse de solutions témoins.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de verre exempt de contamination. Conserver l'échantillon à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours. Privilégier un délai de 14 jours pour l'analyse.

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 Shimadzu), muni d'un injecteur automatique (Leap CTC Pal), couplé à un spectromètre de masse de type MS/MS (Sciex API 5000)
- 5.2. Colonne chromatographique (Aqua de Phenomenex) d'une longueur de 30 mm × 2 mm 125A de type C18 dont la phase stationnaire est d'une épaisseur de 3 µm
- 5.3. Balance analytique dont la sensibilité est de 0,1 mg
- 5.4. Microbalance dont la sensibilité est de 0,01mg
- 5.5. Bain à ultrasons (Mettler)

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les solvants utilisés sont de qualité pesticide ou l'équivalent. Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, à moins d'indication contraire. L'eau utilisée est de l'eau déminéralisée, traitée sur charbon activé et filtrée sur membrane de 0,2 µm (eau ultrapure).

Toutes ces préparations sont à titre indicatif et peuvent être modifiées sans inconvénient (poids, volumes, concentration) pour refléter les besoins analytiques du laboratoire ou les contraintes d'une préparation.

- 6.1. Méthanol, CH₃OH (CAS n° 67-56-1)
- 6.2. Acétate d'éthyle, C₄H₈O₂ (CAS n° 141-78-6)
- 6.3. Acide formique, HCOOH (CAS n° 64-18-6)
- 6.4. Acétate d'ammonium, CH₃COONH₄ (CAS n° 631-61-8)
- 6.5. Flumetsulam, C₁₂H₉F₂N₅O₂S (CAS n° 98967-40-9)
- 6.6. Rimsulfuron, C₁₄H₁₇N₅O₇S₂ (CAS n° 122931-48-0)
- 6.7. Imazéthapyr, C₁₅H₁₉N₃O₃ (CAS n° 81335-77-5)

- 6.8. Nicosulfuron, C₁₅H₁₈N₆O₆S (CAS n° 111991-09-4)
- 6.9. Imazapyr, C₁₃H₁₅N₃O₃ (CAS n° 81334-34-1)
- 6.10. Sulfosulfuron, C₁₆H₁₈N₆O₇S₂ (CAS n° 141776-32-1)
- 6.11. Clothianidine, C₆H₈ClN₅O₂S (CAS n° 210880-92-5)
- 6.12. Mésotrione, C₁₄H₁₃NO₇S (CAS n° 104206-82-8)
- 6.13. Nicosulfuron-d₆, C₁₅H₁₂N₆O₆S- D₆ (CAS n° 1189419-41-7)
- 6.14. Atrazine-d₅, C₈H₁₄ClN₅-D₅ (CAS n° 1912-24-9)
- 6.15. Terbutryne, C₁₀H₁₉N₅S (CAS n° 886-50-0)
- 6.16. Phase mobile A pour chromatographie liquide*

Dans une fiole jaugée de 1000 ml, dissoudre 0,076 g d'acétate d'ammonium (*cf.* 6.4) dans 900 ml de méthanol et ajouter 1 ml d'acide formique (*cf.* 6.3). Compléter à 1000 ml et filtrer sur filtre 0,45 µm.

- 6.17. Phase mobile B pour chromatographie liquide*

Dans une fiole jaugée de 1000 ml, dissoudre 0,076 g d'acétate d'ammonium (*cf.* 6.4) dans 900 ml d'eau et ajouter 1 ml d'acide formique (*cf.* 6.3). Compléter à 1000 ml et filtrer sur filtre 0,45 µm.

- 6.18. Solution étalon d'atrazine-d₅ de 76,06 mg/l*

Dans une fiole jaugée de 50 ml, dissoudre 3,879 mg d'atrazine-d₅ (98 %) (*cf.* 6.14) dans environ 40 ml d'acétate d'éthyle et compléter au trait de jauge avec l'acétate d'éthyle.

- 6.19. Solution étalon d'atrazine-d₅ de 1500 µg/l

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire à l'aide d'une pipette 987 µl de solution étalon d'atrazine-d₅ de 76,06 mg/l (*cf.* 6.18) dans environ 40 ml de méthanol et compléter à 50 ml avec du méthanol.

- 6.20. Solution étalon de terbutryne de 102 mg/l*

Dans une fiole jaugée de 50 ml, dissoudre 5,10 mg de terbutryne (*cf.* 6.15) dans environ 40 ml d'acétate d'éthyle et compléter au trait de jauge avec l'acétate d'éthyle.

* Le poids indiqué, sauf indication contraire, 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.

6.21. Solution étalon d'injection de terbutryne de 1000 µg/l

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire à l'aide d'une pipette 491 µl de solution étalon de terbutryne de 102 mg/l (cf. 6.20) dans environ 40 ml de méthanol et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.22. Solution étalon de nicosulfuron-d₆ de 23,8 mg/l*

Dans une fiole jaugée de 50 ml, dissoudre 1,190 mg de nicosulfuron-d₆ (cf. 6.13) dans 50 ml de méthanol.

6.23. Solution étalon de nicosulfuron-d₆ de 1500 µg/l

Dans une fiole jaugée de 10 ml, introduire 630 µl de la solution nicosulfuron-d₆ de 23,8 mg/l (cf. 6.22) et compléter à la jauge avec du méthanol.

6.24. Solution combinée de travail d'injection/extraction d'atrazine-d₅ 5 µg/l, de terbutryne de 1 µg/l et de nicosulfuron-d₆ de 3 µg/l.

Dans une fiole jaugée de 25 ml, introduire 50 µl de la solution nicosulfuron-d₆ 1500 µg/l (cf. 6.23), 83,3 µl de la solution d'atrazine-d₅ de 1500 µg/l (cf. 6.19), 25 µl de la solution de terbutryne de 1000 µg/l (cf. 6.21) et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.25. Solution étalon de flumetsulam de 102,47 mg/l*

Dans une fiole jaugée de 10 ml, dissoudre 1,035 mg de flumetsulam (99 %) (cf. 6.5) dans environ 5 ml de méthanol et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.26. Solution étalon de rimsulfuron de 102,27 mg/l*

Dans une fiole jaugée de 25 ml, dissoudre 2,580 mg de rimsulfuron (99 %) (cf. 6.6) dans environ 20 ml de méthanol et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.27. Solution étalon d'imazéthapyr de 101,18 mg/l*

Dans une fiole jaugée de 25 ml, dissoudre 2,555 mg d'imazéthapyr (99 %) (cf. 6.7) dans environ 20 ml de méthanol et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.28. Solution étalon de nicosulfuron de 72,22 mg/l*

Dans une fiole jaugée de 25 ml, dissoudre 1,811 mg de nicosulfuron (99,7 %) (cf. 6.8) dans environ 20 ml de méthanol et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

* Le poids indiqué, sauf indication contraire, 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.

6.29. Solution étalon d'imazapyr de 94,88 mg/l*

Dans une fiole jaugée de 25 ml, dissoudre 2,372 mg d'imazapyr (99,9 %) (cf. 6.9) dans environ 20 ml de méthanol et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.30. Solution étalon de mésotrione de 40,78 mg/l*

Dans une fiole jaugée de 50 ml, dissoudre 2,039 mg de mésotrione (cf. 6.12) dans 50 ml de méthanol.

6.31. Solution étalon de sulfosulfuron de 48,9 mg/l*

Dans une fiole jaugée de 50 ml, dissoudre 2,445 mg de sulfosulfuron (cf. 6.10) dans 50 ml de méthanol.

6.32. Solution étalon de clothianidine de 157,12 mg/l*

Dans une fiole jaugée de 25 ml, dissoudre 3,932 mg de clothianidine (cf. 6.11) dans 25 ml d'acétonitrile.

6.33. Solution étalon de calibration intermédiaire de 1,25 mg/l

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire à l'aide de pipettes 610 µl de solution étalon de flumetsulam de 102,47 mg/l (cf. 6.25), 611 µl de solution étalon de rimsulfuron de 102,27 mg/l (cf. 6.26), 618 µl de solution étalon d'imazéthapyr de 101,18 mg/l (cf. 6.27), 865 µl de solution étalon de nicosulfuron de 72,22 mg/l (cf. 6.28), 659 µl de solution étalon d'imazapyr de 94,88 mg/l (cf. 6.29), 1278 µl de la solution de sulfosulfuron de 48,9 mg/l (cf. 6.31), 1533 µl de la solution de mésotrione de 40,78 mg/l (cf. 6.30) et 398 µl de la solution de clothianidine de 157,12 mg/l (cf. 6.32) dans environ 30 ml de méthanol et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.34. Solution de calibration de 1 µg/l

Introduire 80 µl de la solution intermédiaire de 1,25 mg/l (cf. 6.33) dans un volume final de 100 ml d'eau.

6.35. Solution de calibration de 0,1 µg/l

Introduire 10 ml de la solution de calibration de 1 µg/l (cf. 6.34) dans un volume final de 100 ml d'eau.

6.36. Solution de calibration de 0,01 µg/l

Introduire 10 ml de la solution de calibration de 0,1 µg/l (cf. 6.35) dans un volume final de 100 ml d'eau.

6.37. Solution de calibration de 0,001 µg/l

Introduire 10 ml de la solution de calibration de 0,01 µg/l (cf. 6.36) dans un volume final de 100 ml d'eau.

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

- Pour chaque série d'échantillons, préparer un blanc, une courbe, un matériau de référence et un ajout dans un échantillon.
- Filtrer les échantillons sur un filtre de 0,45 µm en thermoplastique (PVDF) préalablement nettoyé au méthanol.
- Préparer les échantillons et les solutions étalons directement dans un vial de dosage selon le tableau suivant. Cette liste est exhaustive et il n'est pas nécessaire de préparer toutes les solutions étalons.

	Solution intermédiaire utilisée (µg/l)	Volume initial de solution intermédiaire (ml)	Volume de l'échantillon (ml)	Volume d'eau* (ml)	Solution étalon injection/extraction (µl)
Blanc				1	10
Étalon 1 µg/l	Inter de 1	1		0	10
Étalon 0,5 µg/l		0,5		0,5	10
Étalon 0,25 µg/l		0,25		0,75	10
Étalon 0,10 µg/l	Inter de 0,1	1		0	10
Étalon 0,05 µg/l		0,5		0,5	10
Étalon 0,025 µg/l		0,25		0,75	10
Étalon 0,010 µg/l	Inter de 0,01	1		0	10
Étalon 0,005 µg/l		0,5		0,5	10
Étalon 0,0025 µg/l		0,25		0,75	10
Étalon 0,0010 µg/l	Inter de 0,001	1		0	10
Étalon 0,0005 µg/l		0,5		0,5	10
Étalon 0,00025 µg/l		0,25		0,75	10
Échantillon			1		10
Échantillon + ajout	Inter de 0,01	0,5	0,5		10
CQ			1		10

* Eau ultrapure.

7.2. DOSAGE

- Analyser les solutions étalons et les échantillons par chromatographie en phase liquide avec détection par spectrométrie de masse de type MS/MS, en mode MRM.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les échantillons sont dosés à partir de la courbe d'étalonnage, calculée à partir de solutions étalons.

Les résultats sont exprimés en µg/l de pesticides d'après l'équation suivante :

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

où

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

où

- C_e : concentration de pesticides contenus dans l'échantillon (µg/l);
- A_x : aire du pesticide dans la solution dosée (échantillon);
- C_{is} : concentration de l'étalon d'injection dans l'échantillon (µg/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 (l);
- F : facteur de dilution, si nécessaire;
- A_s : aire du pesticide dans la solution étalon;
- C_{ise} : concentration de l'étalon d'injection dans la solution étalon (µg/l);
- A_{ise} : aire de l'étalon d'injection dans la solution étalon;
- C_s : concentration de pesticides dans la solution étalon (µg/l).

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Matériaux de référence	Les critères d'acceptabilité sont définis dans les paramètres et natures de notre système informatique de gestion des échantillons. Les critères doivent être satisfaits pour 80 % des composés.
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.
Courbe d'étalonnage	$r \geq 0,9$.

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Solution étalon	Un écart moyen de 25 % est accepté entre les valeurs de la nouvelle et de l'ancienne solution étalon pour 80 % des composés.

10. BIBLIOGRAPHIE

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

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

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

SCRANO, L., S. A. BUFO, P. PERUCCI, P. MEALLIER, and M. MANSOUR, *Photolysis and hydrolysis of rimsulfuron*, *Pestic. Sci.*, 55 (1999) 955-961.