

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT,
DE LA LUTTE CONTRE
LES CHANGEMENTS CLIMATIQUES,
DE LA FAUNE ET DES PARCS

Méthode d'analyse

MA. 403 – Carbamates
| 2024-01-09 (Révision 1)

Détermination des pesticides de type carbamate :
dosage par chromatographie liquide couplé à un
spectromètre de masse de type MS/MS

Coordination et rédaction

Cette publication a été réalisée par la Direction générale de la coordination scientifique et du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (DGCSCEAEQ) 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

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

Téléphone : 418 521-3848

Ou

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

Dépôt légal – 2024
Bibliothèque et Archives nationales du Québec
ISBN : 978-2-550-96445-2 (PDF)

Tous droits réservés pour tous les pays.

© Gouvernement du Québec, 2024

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
1. Domaine d'application	2
2. Principe et théorie	2
3. Interférence	2
4. Prélèvement et conservation	2
5. Matériel et appareillage	3
6. Réactifs et étalons	3
7. Protocole d'analyse	5
7.1 Préparation des échantillons et de la courbe extraite	5
7.2 Conditions chromatographiques	7
7.3 Dosage	7
8. Calcul et expression des résultats	7
9. Critères d'acceptabilité	8
10. Bibliographie	9

Introduction

Cette classe de produits regroupe les dérivés des acides carbamiques, thiocarbamiques et dithiocarbamiques. Avec les organophosphorés, ils ont déclassé les pesticides organochlorés, qui ne sont presque plus utilisés en agriculture au Québec. Comme les organophosphorés, les carbamates ont une activité résiduelle de courte durée, ne s'accumulent pas dans les tissus adipeux et inhibent la cholinestérase. Toutefois, cette action inhibitrice de l'enzyme serait réversible et les carbamates sont rapidement métabolisés dans l'organisme. Ces deux dernières caractéristiques permettent de considérer que les carbamates présentent généralement moins de danger d'intoxication aiguë que les organophosphorés.

Ces produits peuvent être absorbés par voies orale, cutanée et respiratoire. Les symptômes et signes d'empoisonnement aux carbamates sont similaires à ceux causés par les pesticides organophosphorés.

Au Québec, les pesticides sont classés suivant cinq niveaux de risque pour l'environnement et la santé des personnes. L'aldicarbe est un pesticide de classe 1. Au Canada, il est classé comme un pesticide à usage restreint.

Le Règlement sur la qualité de l'eau potable stipule que celle-ci ne doit pas contenir plus de 7 µg/l d'aldicarbe et ses métabolites.

1. Domaine d'application

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

Le domaine d'application se situe entre 0,006 µg/l et 1,3 µg/l pour l'aldicarbe, l'aldicarbe sulfone, l'aldicarbe sulfoxyde et le méthomyl.

Note – Ce domaine tient compte d'un facteur de concentration de 37,5.

2. Principe et théorie

L'échantillon est extrait et purifié par passage à travers une cartouche SPE Oasis HLB. Les pesticides de type carbamate sont élués avec du méthanol et l'élution est complétée avec de l'eau ultrapure. Le mélange recueilli est injecté dans un chromatographe en phase liquide muni d'une colonne à phase inversée de type C-18. Après la séparation des produits contenus dans l'échantillon, les fractions séparées sont détectées par un spectromètre de masse en tandem MS-MS.

Les concentrations de pesticides de type carbamate contenues dans l'échantillon sont calculées à l'aide d'une courbe d'étalonnage extraite obtenue à partir de solutions étalons.

3. Interférence

Des 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 utilisés sont vérifiés par l'analyse d'un blanc de méthode qui subit les mêmes étapes qu'un échantillon réel.

4. Prélèvement et conservation

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique. Pour l'eau potable, ajouter 250 µl de la solution de thiosulfate de sodium 10 % (P/V) par 250 ml d'échantillon. Le thiosulfate de sodium sert à neutraliser le chlore contenu dans certains échantillons.

Conserver l'échantillon à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder sept jours. Si ce délai ne peut être respecté, congeler l'échantillon à environ -20 °C. Le délai d'extraction est alors de 60 jours.

5. Matériel et appareillage

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

- 5.1. Chromatographe en phase liquide de marque Agilent Technologies, modèle 1290 Infinity II (pompe binaire modèle G7120A et injecteur automatique modèle G7129B) couplé à un spectromètre de masse de marque Agilent Technologies, modèle Triple Quadrupole 6470
- 5.2. Colonne de garde Agilent Technologies, Infinity Lab Poroshell, 120 Bonus RP 2,7 µm, 2,1 mm x 5mm
- 5.3. Colonne chromatographique capillaire Agilent Technologies, Infinity Lab Poroshell, 120 Bonus RP 2,7 µm, 2,1 mm sur 100 mm
- 5.4. Balance dont la sensibilité est de 0,01 mg
- 5.5. Pompe à vide
- 5.6. Bain à extraction sous vide de marque Visiprep ou l'équivalent
- 5.7. Cartouche SPE Oasis HLB 6 cc 500 mg, Waters
- 5.8. Bain à ultrasons de marque Mettler, modèle ME 4,6

6. Réactifs et étalons

Note – 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.

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.

Les solutions étalons (aldicarbe, aldicarbe sulfone, aldicarbe sulfoxyde 100 mg/l et méthomyl 200 mg/l) sont conservées au congélateur à environ -17 °C. La solution combinée de carbamates 1 mg/l et la solution étalon de travail et d'ajout de carbamates 100 µg/l sont pour leur part conservées au réfrigérateur à environ 4 °C. Les solutions peuvent être utilisées 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 sont plus respectés.

Pour les étalons, les poids utilisés ainsi que les concentrations finales et les volumes finaux sont à titre informatif seulement.

- 6.1. Méthanol, CH₃OH (CAS n° 67-56-1)
- 6.2. Aldicarbe, C₇H₁₄N₂O₂S (CAS n° 116-06-3)

- 6.3. Aldicarbe sulfone, $C_7H_{14}N_2O_3S$ (CAS n° 646-88-4)
- 6.4. Aldicarbe sulfoxyde, $C_7H_{14}N_2O_3S$ (CAS n° 1646-87-3)
- 6.5. Méthomyl, $C_5H_{10}N_2O_2S$ (CAS n° 16752-77-5)
- 6.6. Aldicarbe sulfone-13C-d3, $^{13}C_2C_5D_3H_{11}N_2O_4S$ (CAS n° 1261170-76-6)
- 6.7. Méthomyl-C13, $^*C_2C_3H_{10}N^*NO_2S$ (CAS n° 16752-77-5)
- 6.8. Thiosulfate de sodium, $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ (CAS n° 10102-17-7)
- 6.9. Formate d'ammonium, NH_4HCO_2 (CAS n° 540-69-2)
- 6.10. Acide formique, CH_2O_2 (CAS n° 64-18-6)
- 6.11. Solution de thiosulfate de sodium 10 % (P/V)
- Dissoudre 10 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ dans environ 80 ml d'eau et compléter à 100 ml avec de l'eau.
- 6.12. Phase mobile A : Ajouter 4 mM de formate d'ammonium, soit 0,257 g, et 0,1 % d'acide formique, soit 1 ml, dans 1l d'eau ultrapure.
- 6.13. Phase mobile B : Ajouter 4 mM de formate d'ammonium, soit 0,257 g, et 0,1 % d'acide formique, soit 1 ml, dans 1l de méthanol.
- 6.14. Solution étalon d'aldicarbe de 100 mg/l
- Dissoudre 5,0 mg d'aldicarbe dans environ 10 ml de méthanol, dégazer dans un bain à ultrasons pendant 2 minutes et compléter à 50 ml avec du méthanol.
- 6.15. Solution étalon d'aldicarbe sulfone de 100 mg/l
- Dissoudre 2,5 mg d'aldicarbe sulfone dans environ 10 ml de méthanol, dégazer dans un bain à ultrasons pendant 2 minutes et compléter à 25 ml avec du méthanol.
- 6.16. Solution étalon d'aldicarbe sulfoxyde de 100 mg/l
- Dissoudre 2,5 mg d'aldicarbe sulfoxyde dans environ 10 ml de méthanol, dégazer dans un bain à ultrasons pendant 2 minutes et compléter à 25 ml avec du méthanol.
- 6.17. Solution étalon de méthomyl de 200 mg/l
- Dissoudre 10 mg de méthomyl dans environ 10 ml de méthanol, dégazer dans un bain à ultrasons pendant 2 minutes et compléter à 50 ml avec du méthanol.
- 6.18. Solution étalon mère d'aldicarbe sulfone-13C-d3 (étalon d'injection) de 10 mg/l
- Dissoudre 1,0 mg d'aldicarbe sulfone-13C-d3 dans environ 50 ml de méthanol, dégazer dans un bain à ultrasons pendant 2 minutes et compléter à 100 ml avec du méthanol.

6.19. Solution étalon mère commerciale de méthomyl-C13 (étalon d'extraction) 100 mg/l méthanol.

6.20. Solution combinée de carbamates de 1,0 mg/l

Dans une fiole jaugée de 100 ml en plastique, introduire à l'aide de pipettes les volumes nécessaires pour obtenir les concentrations indiquées dans le tableau ci-dessous et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Solution étalon	Volume solution mère (µl)	Concentration finale (mg/l)
Aldicarbe 100 mg/l	1 000	1,0
Aldicarbe sulfone 100 mg/l	1 000	1,0
Aldicarbe sulfoxyde 100 mg/l	1 000	1,0
Méthomyl 200 mg/l	500	1,0

6.21. Solution étalon intermédiaire d'aldicarbe sulfone-13C-d3 1 mg/l

Dans une fiole jaugée de 25 ml, introduire à l'aide d'une pipette 2,5 ml de la solution étalon mère d'aldicarbe sulfone-13C-d3 de 10 mg/l et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.22. Solution étalon intermédiaire de méthomyl-C13 (étalon d'extraction) 10 mg/l

Dans une fiole jaugée de 10 ml, introduire à l'aide d'une pipette 1 000 µl de la solution étalon mère commerciale de méthomyl-C13 de 100 mg/l et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.23. Solution étalon d'injection d'aldicarbe sulfone-13C-d3 100 µg/l

Dans une fiole jaugée de 25 ml, introduire à l'aide d'une pipette 2,5 ml de la solution étalon intermédiaire d'aldicarbe sulfone-13C-d3 de 1 mg/l et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.24. Solution étalon d'extraction de méthomyl-C13 1 000 µg/l

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire à l'aide d'une pipette 5 ml de la solution étalon intermédiaire de méthomyl-C13 de 10 mg/l et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.25. Solution étalon de travail et d'ajout de carbamates de 100 µg/l

Dans une fiole jaugée de 100 ml en plastique, introduire à l'aide d'une pipette 10 ml de la solution étalon de carbamates de 1 mg/l et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

7. Protocole d'analyse

7.1 Préparation des échantillons et de la courbe extraite

- Filtrer tous les échantillons avec des filtres de type A/E Glass Fiber 47 mm.

- Préparer la courbe, le CQ, l'ajout et les échantillons comme indiqué dans le tableau ci-dessous.

	Volume de l'échantillon (ml)	Standard Ajout 100 ppb (ml)	Standard Extraction Méthomyl- 13C15N (µl)	Standard Injection Aldicarbe sulfone-13C-d3 (µl)	Volume final (ml)
Blanc	150		125	100	4
Std 5 ppb	150	0,2	125	100	4
Std 7,5 ppb	150	0,3	125	100	4
Std 10 ppb	150	0,4	125	100	4
Std 20 ppb	150	0,8	125	100	4
Std 25 ppb	150	1,0	125	100	4
Std 50 ppb	150	2,0	125	100	4
Ajout	150	0,4	125	100	4
CQ*	150		125	100	4
Échantillons	150		125	100	4

N.B. Faire le blanc, le CQ, l'ajout et la courbe avec l'eau ultrapure.

*Se référer au formulaire pour la préparation du CQ.

- Conditionner chaque cartouche à l'aide de trois portions successives de 5 ml de méthanol et de trois portions successives de 5 ml d'eau ultrapure.

NOTE – Ne pas laisser sécher l'absorbant avant l'étape suivante.

- Faire passer l'échantillon, les contrôles et la courbe à travers la cartouche à un débit d'environ 1 goutte par seconde.
- Laver la cartouche avec une portion de 5 ml d'eau ultrapure.
- Sécher la cartouche pendant un maximum de **dix minutes** en maintenant un vide de 15 lb/po².
- Éluer les pesticides de type carbamate retenus sur la cartouche dans un tube à bout conique de 10 ml, préalablement jaugé à 4 ml avec du méthanol, avec une première portion de 1,6 ml de méthanol et une deuxième portion de 2,0 ml d'eau ultrapure. L'éluat est poussé lentement à travers la cartouche à l'aide d'une légère pression positive obtenue au moyen d'une seringue.
- Ajouter à tous les échantillons, aux contrôles et à la courbe 100 µl de l'étalon d'injection d'aldicarbe sulfone-13C-d3 100 µg/l. Compléter à la jauge avec de l'eau ultrapure.
- Filtrer sur un filtre de nylon de 0,45 µm et mettre dans un vial.

7.2 Conditions chromatographiques

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.

7.3 Dosage

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

8. Calcul et expression des résultats

Les résultats d'analyse sont obtenus à l'aide d'un système informatisé de traitement de données. Les courbes d'étalonnage sont de type régression linéaire.

Les résultats sont exprimés en microgramme par litre ($\mu\text{g/l}$) de carbamates 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 du composé d'intérêt contenu 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 (ml);

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 ($\mu\text{g/l}$).

9. Critères d'acceptabilité

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

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Matériaux de référence	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de l'écart défini dans le système de gestion de l'information du laboratoire. Le critère doit être respecté pour 75 % des composés analysés.
Ajout dosé	La récupération doit être supérieure à 60 % et inférieure à 140 % pour 75 % des composés.
Étalon d'extraction	Le pourcentage de récupération doit être entre 60 % et 140 %.
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.
Solution étalon	Un écart de 25 % est accepté entre les valeurs de la nouvelle et de l'ancienne solution étalon pour 75 % des composés.
Étalon de contrôle	Le résultat doit être \geq à 50 % de la valeur attendue pour 75 % des composés.
Courbe d'étalonnage	$r^2 \geq 0,9$

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

10. Bibliographie

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

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

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

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

MINISTÈRE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE, DE L'ENVIRONNEMENT, DE LA FAUNE ET DES PARCS (2013). *Bilan des ventes de pesticides au Québec pour 2010*, Québec, Direction du service agricole et secteur des pesticides.



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

Québec 