# 7314

50041101 7681 6-2-9

Rapport de contrôle de la qualité des travaux d'analyses pour l'étude des eaux de la station d'épuration de la Communauté urbaine de Montréal et du panache de son effluent dans le Saint-Laurent

CENTRE DE DOCUMENTATION CSL 105, McGill, 2ième étage Montréal (Québec) H2Y 2E7 Tél.: (514) 283-2762 Fax: (514) 283-7168

André Fouquet Écotoxicologie et chimie environnementale

Centre Saint-Laurent Conservation de l'environnement Environnement Canada

### COMMENTAIRES DES LECTEURS

Veuillez adresser vos commentaires sur le contenu du présent rapport au Centre Saint-Laurent, Conservation de l'environnement, Environnement Canada – Région du Québec, 105, rue McGill, 7<sup>e</sup> étage, Montréal (Québec), H2Y 2E7.

(Quecec) HZY 2E / (214) 283-2702 - (214) 283-2702 - (214) 283-7160

On devra citer la publication comme suit :

Fouquet, A. 1997. Rapport de contrôle de la qualité des travaux d'analyses pour l'étude des eaux de la station d'épuration de la Communauté urbaine de Montréal et du panache de son effluent dans le Saint-Laurent. Environnement Canada - Région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent. Rapport scientifique et technique ST-149, 55 pages.

### Perspective de gestion

Ce rapport est publié dans le cadre du plan d'action fédéral-provincial Saint-Laurent Vision 2000 (SLV 2000) et s'insère dans le volet Aide à la prise de décision. L'une des activités visées par ce volet est de réaliser un bilan massique de divers contaminants dans le Saint-Laurent, c'est-à-dire de détecter et de quantifier l'apport de substances toxiques provenant des Grands Lacs et des sources québécoises. Dans cette optique, la grande région métropolitaine de Montréal constitue un secteur-clé pour l'évaluation des apports de contaminants au fleuve. Cette étude visait à mesurer les concentrations de biphényles polychlorés (BPC) et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les eaux de la station d'épuration de la Communauté urbaine de Montréal ainsi que dans le panache de l'effluent de cette station évacué au fleuve Saint-Laurent. Un plan de contrôle de la qualité a été prévu pour suivre les travaux d'analyse.

## **Management Perspective**

This document is published as part of the federal-provincial St. Lawrence Vision 2000 action plan under the Decision-Support component. One of its activities is to produce a mass balance budget of different contaminants in the St. Lawrence River, that is, to detect and quantify inputs of toxic substances from the Great Lakes and from sources in Quebec. As such, the Greater Montreal region is important to assess contaminant inputs to the St. Lawrence River. The goal of this study was to measure concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wastewater of the Montreal Urban Community sewage treatment plant and in the effluent plume in the St. Lawrence River. A quality control plan was set up to monitor the analytical work.

## Remerciements

Je tiens à remercier mesdames Thanh-Thao Pham et Suzie Proulx ainsi que Martin Pilote qui, par leur collaboration et leur intérêt, ont rendu possible la réalisation de ce plan de contrôle de la qualité.

Je tiens à remercier également les personnes de la Communauté urbaine de Montréal qui ont participé au projet soit :

Patrick Cejka, Guy Deschamps et Claude Juteau pour leur implication dans les négociations entre le Centre Saint-Laurent et la Communauté urbaine de Montréal et pour les campagnes d'échantillonnage du panache d'eau à la station d'épuration;

Pierre Purenne et Gilbert Richard pour la mise en œuvre de l'équipement d'échantillonnage et le suivi des prélèvements d'eau à la station d'épuration.

### Résumé

Ce rapport décrit le plan de contrôle de qualité qui a été élaboré pour vérifier et valider les travaux analytiques réalisés au cours de l'étude menée à la station d'épuration de la Communauté Urbaine de Montréal (CUM) entre juin 1993 et mars 1994.

Les éléments de contrôle utilisés, par exemple les étalons analogues ajoutés à tous les échantillons, les échantillons enrichis et l'analyse de duplicatas, ont été appliqués à l'analyse de 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et de 13 congénères de biphényles polychlorés (BPC). Un contrôle de la contamination a également été fait sur l'appareil d'échantillonnage automatique.

L'exactitude de la méthode d'analyse a été évaluée en mesurant les taux de récupération de l'acénaphtène-D<sub>10</sub> et du pérylène-D<sub>12</sub> utilisés comme étalons analogues et ajoutés à tous les échantillons avant l'étape d'extraction. Les récupérations moyennes obtenues pour ces substances sont respectivement de 19 p. 100 et de 28 p. 100. Quant aux échantillons enrichis, les récupérations obtenues pour les 16 HAP étudiés varient entre 10 et 24 p. 100 et entre 4 à 8 p. 100 pour les congénères de BPC.

La précision a été évaluée à partir des concentrations mesurées dans les échantillons enrichis et les échantillons analysés en duplicata. Les moyennes des coefficients de variation (CV) des HAP sont respectivement de 27 p. 100 et de 67 p. 100 pour les échantillons enrichis à raison de 5 µg et de 4 µg par substance et les écarts relatifs entre les duplicatas varient de 30 à 117 p. 100 pour les substances détectées. Pour les congénères de BPC des échantillons enrichis, les coefficients de variation varient de 0 p. 100 à 66 p. 100 et les écarts relatifs entre les duplicatas varient de 6 p. 100 à 120 p. 100 pour les congénères détectés.

Les résultats démontrent un biais important et la nécessité d'améliorer la procédure d'extraction. La précision est jugée normale compte tenu que les concentrations mesurées se situent près des limites de détection méthodologiques.

### **Abstract**

This report describes the quality control plan developed to verify and validate the analytical work carried out at the Montreal Urban Community (MUC) wastewater treatment plant from June 1993 to March 1994.

The quality control elements adopted — such as the addition of surrogates to all samples, and the use of spiked samples and duplicates — were applied to the analysis of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and 13 polychlorinated biphenyls (PCBs).

Method accuracy was calculated by measuring recovery rates of the acenaphthene- $D_{10}$  and perylene- $D_{12}$  used as surrogates and added to all samples before extraction. Mean recovery rates for these substances were 19% and 28%, respectively. As for spiked samples, recovery rates for PAHs ranged from 10–24%, and from 4–8% for PCBs.

Precision was assessed using the results obtained with spiked and duplicate samples. The means coefficients of variation for PAHs were respectively 27 % and 67%, for samples spiked at 5 µg and 4 µg per substance, and the relative deviation between duplicates varied from 30 to 117% for detected substances. The coefficient of variation for PCB congeners in spiked samples ranged from 0–66%, and the relative deviation between duplicates varied from 6 to 120% for detected congeners.

These results indicate a strong bias and the need to improve the extraction process. Precision was deemed to be normal, taking into account that measured concentrations are close to method detection limits.

## Table des matières

RÉSUN	мÉ	V
ABSTI	RACT	VI
LISTE	DES FIGURES	ΙX
LISTE	DES TABLEAUX	X
1	INTRODUCTION	1
2	DÉFINITIONS ET CRITÈRES DU CONTRÔLE DE LA QUALITÉ	2
2.1	Substances étalons analogues marquées	2
2.2	Échantillon enrichi	2
2.3	Duplicatas	3
2.4	Blanc de méthode	3
2.5	Blanc de l'appareil d'échantillonnage	3
2.6	Critères de performance	4
2.6.1	Contrôle de la contamination	4
2.6.2	Exactitude	4
	Récupération des substances analogues	· 6
2.6.2.2 2.6.3	Récupération des échantillons enrichis Précision	7
2.6.3.1		7
	Différence relative entre les duplicatas	7
3	PLAN DU CONTRÔLE DE LA QUALITÉ APPLIQUÉ À L'ÉTUDE	9
3.1	Suivi de la performance de la méthode d'analyse à l'aide des étalons analogues	9
3.2	Évaluation de l'exactitude et de la précision de la méthode d'analyse à l'aide d'échantillons enrichis et de duplicatas	9
3.2.1	Éléments de contrôle utilisés	9
3.2.1.1	Échantillons enrichis	9
3.2.1.2	Duplicatas	9
3.2.2	Mode de préparation des échantillons de contrôle de la qualité	10
3.2.2.1 3.2.2.2	Ajout des substances étalons analogues Préparation des échantillons enrichis	10 10
· · · · · · · · ·	i toputudos dos conditutions esitiens	10

3.2.2.3	Préparation des duplicatas	11
3.2.2.4	Préparation du blanc de l'appareil d'échantillonnage	11
4	RÉSULTATS ET DISCUSSION	12
4.1	Effet de matrice	12
4.2	Solubilisation des substances hydrophobes	13
4.3	Comparaison des résultats de récupération de la méthode d'analyse pour	
	différents types d'eau	15
4.3.1	Détails sur l'application de la méthode d'analyse	15
4.3.2	Comparaison des taux de récupération	16
4.4	Suivi de la performance de la méthode d'analyse à l'aide des étalons analogues	18
4.5	Évaluation de l'exactitude et de la précision de la méthode d'analyse à l'aide d'échantillons enrichis	19
4.5.1	Exactitude des résultats d'analyse	19
4.5.2	Précision des résultats d'analyse	22
4.6	Évaluation de la précision à partir des duplicatas	25
4.7	Résultats des blancs de l'appareil d'échantillonnage	27
5	CONCLUSION	29
RÉFÉR	ENCES	31
ANNEX	<ul> <li>YES 1 Procédure d'enrichissement des échantillons</li> <li>2 Tableaux de résultats du calcul de la précision pour les HAP et les</li> </ul>	33
	congénères de BPC	37

## Liste des figures

Comparaison des taux de récupération obtenus pour les congénères de BPC dans différentes matrices aqueuses

17

## Liste des tableaux

1	Critères de performance pour l'analyse des substances chimiques organiques	5
2	Liste des substances étudiées	10
3	Comparaison de la solubilité des substances étudiées dans l'eau et de la quantité	
	ajoutée à l'échantillon	14
4	Comparaison des temps d'agitation des échantillons d'eau enrichis	15
5	Récupération des substances étalons analogues	18
6	Récupération des HAP dans les échantillons enrichis	20
7	Récupération des BPC dans les échantillons enrichis	21
8	Sommaire de la précision des HAP récupérés	23
9	Évaluation de la précision des résultats des congénères de BPC récupérés	24
10	Évaluation de la précision des résultats de HAP à partir de duplicatas	26
11	Évaluation de la précision des résultats de congénères de BPC à partir de duplicatas	27

### 1 Introduction

Une étude a été conduite à la station d'épuration de la Communauté urbaine de Montréal (CUM) pour mesurer les concentrations d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et de certains congénères de biphényles polychlorés (BPC) dans les eaux traitées et non traitées de la station, ainsi que dans le panache de l'effluent évacué au fleuve Saint-Laurent. Cette étude s'est déroulée entre juin 1993 et mars 1994. Une étude pilote l'avait précédée au printemps de 1993 (voir Pham, 1993 et Fouquet, 1993).

Un plan de contrôle de la qualité a été défini au Centre Saint-Laurent pour assurer le suivi des travaux analytiques tout au long de l'étude. Ce suivi a été fait en compilant et en évaluant les pourcentages de récupération des étalons analogues ajoutés aux échantillons avant l'extraction. La précision et l'exactitude de la méthode d'analyse ont de plus été évaluées à l'aide d'échantillons enrichis et d'échantillons analysés en duplicatas. Enfin, un contrôle de la contamination a été fait sur l'appareil d'échantillonnage par l'analyse de blancs. Ce rapport présente les résultats de ces éléments de contrôle.

Les étapes de purification et de quantification ayant été réalisées par un laboratoire externe, nous avons utilisé les éléments de contrôle que ce laboratoire effectue dans le cadre du suivi des analyses pour valider ces étapes (Novamann, 1994).

La méthodologie, les résultats et l'interprétation de l'étude sont présentés dans un rapport scientifique et technique du Centre Saint-Laurent (Pham et Proulx, 1996).

## 2 Définitions et critères du contrôle de la qualité

### 2.1 SUBSTANCES ÉTALONS ANALOGUES MARQUÉES

Des étalons analogues doivent être ajoutés à tous les échantillons, plus particulièrement lorsque les méthodes de référence prévoient l'utilisation de ce mode de contrôle. Il est à noter que ces étalons ne remplacent pas les essais avec des échantillons enrichis. Ils sont cependant très utiles puisqu'ils servent d'indicateurs pour la qualité des travaux d'analyses et la détection des effets de matrice (Keith et al., 1983).

Pour l'ajout d'étalons analogues, il faut que la concentration de l'ajout représente au moins dix fois la concentration de la limite de détection méthodologique (LDM), et que l'ajout soit effectué en fonction de la technique d'analyse utilisée. Pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse, on ajoute des substances aux propriétés correspondant le plus possible aux substances à analyser et qui ne présentent aucune interférence avec les substances recherchées. Lorsque l'analyse est effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, on ajoute des substances marquées par des isotopes lorsque disponibles commercialement.

### 2.2 ÉCHANTILLON ENRICHI

Un échantillon enrichi est un échantillon choisi au hasard dans le lot d'échantillons et auquel une quantité connue d'une ou plusieurs substances chimiques d'intérêt a été ajoutée avant les étapes de préparation et d'analyse. L'échantillon enrichi et l'échantillon non enrichi sont par la suite introduits dans le même lot d'analyses. La différence relative entre les concentrations mesurées correspond au pourcentage de récupération de la méthode. La concentration de l'ajout doit être dix fois supérieure à la LDM. À noter qu'un échantillon de matrice synthétique ou d'une matrice identique ne contenant aucune des substances d'intérêt peut être utilisé si la quantité d'échantillon disponible est insuffisante.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Échantillon non enrichi: Certains échantillons sont prélevés en double pour servir au plan de contrôle de la qualité. Ainsi, l'échantillon non enrichi est le double de celui auquel on a ajouté les substances chimiques d'intérêt.

Le calcul du pourcentage de récupération obtenu par l'analyse d'échantillons enrichis permet d'évaluer l'exactitude de la méthode en considérant l'effet de matrice de l'échantillon pour une gamme de concentration donnée (Keith *et al.*, 1983).

### 2.3 DUPLICATAS

On entend par duplicatas deux parties aliquotes distinctes obtenues du même échantillon et soumises aux mêmes étapes de la méthode d'analyse. Les échantillons servant à préparer les duplicatas doivent être choisis au hasard parmi le lot d'échantillons.

La différence relative entre les résultats d'analyses des duplicatas permet d'évaluer la précision de la méthode d'analyse en considérant l'effet de matrice de l'échantillon.

Dans le cadre de cette étude, les duplicatas consistaient en deux échantillons instantanés de 17,65 L prélevés l'un après l'autre.

### 2.4 BLANC DE MÉTHODE

Un blanc de méthode est soit de l'eau purifiée (type 1 ASTM) ou un milieu du même type que celui que l'on veut analyser, qui a subi toutes les étapes de la méthode d'analyse et dont la teneur en substance chimique d'intérêt est négligeable ou non mesurable.

L'analyse du blanc de méthode permet de quantifier le niveau de contamination introduit par le laboratoire au cours de la manipulation et de l'analyse des échantillons. Les résultats d'analyses des blancs de méthode dont les concentrations sont comprises entre la valeur de la LDM et trois fois cette valeur, indiquent l'absence de contamination lors des travaux d'analyses.

Un blanc de méthode doit être analysé pour chaque lot d'analyses d'une substance chimique ou d'une famille de substances chimiques et doit être inséré au milieu d'un groupe d'échantillons inconnus compris dans le lot d'analyses.

### 2.5 BLANC DE L'APPAREIL D'ÉCHANTILLONNAGE

Le blanc de l'appareil d'échantillonnage est composé d'eau purifiée circulée dans l'appareil après son nettoyage. Il est soumis à la méthode d'analyse en même temps qu'un blanc

de méthode dans un lot d'échantillons. Les résultats d'analyses du blanc de l'appareil d'échantillonnage sont comparés aux résultats du blanc de méthode pour différencier la contamination due à la méthode d'analyse et celle provenant de l'appareil d'échantillonnage.

### 2.6 CRITÈRES DE PERFORMANCE

Les critères de performance analytique pour les paramètres de contrôle utilisés au cours de l'étude sont présentés au tableau 1 (APHA et al., 1992; U.S. EPA, 1986). Il s'agit du contrôle de la contamination, de l'exactitude et de la précision pour les étalons analogues, les échantillons enrichis et les duplicatas. Les spécifications concernant ces paramètres de même que les équations servant à calculer les résultats sont présentées aux sections 2.6.1 à 2.6.3.

#### 2.6.1 Contrôle de la contamination

Le contrôle de la contamination s'applique à l'ensemble des méthodes et techniques d'analyses et consiste à vérifier les résultats obtenus pour les blancs de méthode au cours des travaux d'analyses. Pour confirmer l'absence de contamination au cours des travaux, les concentrations des blancs de méthode et des blancs de l'appareil d'échantillonnage doivent représenter au maximum trois fois la LDM. Si le résultat d'analyse d'un blanc de méthode indique une concentration trois fois supérieure à la LDM ou plus, l'analyse des échantillons inconnus inclus dans le lot d'analyses correspondant doit être reprise en s'assurant d'apporter les correctifs nécessaires.

#### 2.6.2 Exactitude

L'exactitude est le degré de correspondance entre une valeur déterminée expérimentalement et une valeur de référence reconnue. En pratique, l'exactitude peut être exprimée sous forme d'écart à la valeur de référence et de récupération.

Le tableau 1 présente le critère de récupération pour les méthodes d'analyse utilisant un litre d'eau. Les taux de récupération doivent se situer entre 50 p. 100 et 120 p. 100 pour être acceptés (APHA et al., 1992; U.S. EPA, 1986). Ce critère représente une distribution des résultats dont la moyenne est de 85 p. 100 avec un écart type de 35 p. 100. Comme le volume d'eau utilisé

pour les analyses de la présente étude est de 17,85 litres, le critère ne doit pas être appliqué à la lettre mais servira d'indicateur.

Tableau 1
Critères de performance pour l'analyse des substances chimiques organiques \*

Paramètre de contrôle	Échantillons de contrôle	Critères		
Contrôle de la contamination				
Concentration mesurée Concentration mesurée	Blanc de méthode Blanc de l'appareil d'échantillonnage	$\leq 3 \times LDM$ $\leq 3 \times LDM$		
Exactitude Récupération	Échantillon enrichi **	Les récupérations doivent être comprises entre les bornes 50 % et 120 %.		
	Substances étalons analogues marquées	Les récupérations doivent être comprises entre les bornes 50 % et 120 %.		
Précision				
Coefficient de variation (CV)	Substances étalons analogues marquées	Les $CV$ doivent être $\leq 30 \%$ .		
Diagramme de contrôle ***	Substances étalons analogues marquées	a) $\leq \left[\overline{X}\right] \pm 3  s$ , ou b) $\leq \left[\overline{X}\right] \pm 2  s$ , si 2 s est dépassé une première fois, ou c) du même côté de $X$ moins de 6 fois de suite.		
Différence relative entre duplicatas (D <sub>dup.</sub> )	Duplicatas	$[X] < 3 \text{ LDM}$ $\leq 100 \%$ $3 \text{ LDM} \leq [X] \leq 20 \text{ LDM} \leq 40 \%$ $[X] > 20 \text{ LDM} \leq 20 \%$		

<sup>\*</sup> Critères utilisés pour des échantillons d'un litre (APHA et al., 1992; U.S. EPA, 1986).

<sup>\*\*</sup> Concentration de l'ajout > 10 LDM.

<sup>\*\*\*</sup> Valide pour les concentrations se situant entre 4 et 20 LDM. Diagramme de contrôle exprimé en concentrations moyennes établies sur une période de 10 jours; un seul point est toléré entre ± 2s et ± 3s; aucun point n'est toléré à l'extérieur des bornes ± 3s. L'observation d'une tendance de six points dans la même direction nécessite l'arrêt du système et une action correctrice.

### 2.6.2.1 Récupération des substances analogues

Pour les techniques d'analyses par chromatographie en phase gazeuse, l'exactitude s'évalue à partir de la récupération obtenue lors de l'analyse des échantillons enrichis avec des étalons analogues et(ou) des étalons analogues marqués par des isotopes. Le pourcentage de récupération correspond au rapport de la quantité mesurée sur la quantité d'étalons analogues ajoutée à un échantillon. Le pourcentage de récupération informe sur l'exactitude de la méthode en considérant l'effet de matrice des échantillons à analyser et se calcule comme suit :

$$R\acute{e}c.\,(\%) = \frac{X_{\acute{e}ch.}}{X_{aj.}} \times 100$$

οù

Réc. (%) : pourcentage de récupération;

 $X_{\epsilon_{ch}}$ : quantité d'étalons analogues mesurée dans l'échantillon;

 $X_{ai}$ : quantité d'étalons analogues ajoutée à l'échantillon.

### 2.6.2.2 Récupération des échantillons enrichis

Le pourcentage de récupération correspond à la différence relative entre les concentrations mesurées pour l'échantillon enrichi et l'échantillon non enrichi. Le pourcentage de récupération informe sur l'exactitude de la méthode en considérant l'effet de matrice des échantillons à analyser, et se calcule comme suit :

$$R\acute{e}c.(\%) = \frac{X_2 - X_1}{X_{ai.}} \times 100$$

οù

Réc. (%) : pourcentage de récupération;

X<sub>i</sub> : concentration de l'échantillon non enrichi;

X<sub>2</sub>: concentration de l'échantillon enrichi;

 $X_{aj}$ : concentration théorique de l'ajout.

#### 2.6.3 Précision

La précision analytique est le degré de correspondance de mesures répétitives d'une solution de même nature. Elle correspond à la variation des mesures d'une méthode d'analyse. Elle peut être exprimée par le coefficient de variation calculé pour l'analyse répétée d'un matériau de référence (dans le cas des analyses par spectrophotométrie et colorimétrie), par le coefficient de variation calculé pour la récupération moyenne des étalons analogues (dans le cas des analyses par chromatographie en phase gazeuse) ou par la différence relative entre les résultats d'analyses de duplicatas (applicable pour toutes les techniques d'analyses).

### 2.6.3.1 Coefficient de variation de la récupération des substances analogues

Le coefficient de variation (CV), exprimé en pourcentage, correspond à une mesure de précision relative d'une méthode d'analyse, et il est défini comme le rapport de l'écart type des récupérations calculées sur la récupération moyenne calculée des étalons analogues ou des étalons analogues marqués par des isotopes utilisés pour les analyses par chromatographie en phase gazeuse. Le CV informe sur la précision de la méthode en considérant l'effet de matrice des échantillons à analyser, et se calcule comme suit :

$$CV (\%) = \frac{s}{R\acute{e}c_{\cdot c}} \times 100$$

οù

CV (%) : coefficient de variation;

s : écart type des récupérations calculées des étalons analogues;

Rec. : récupération moyenne calculée des étalons analogues.

### 2.6.3.2 Différence relative entre les duplicatas

La différence relative entre les duplicatas correspond à un indice de précision de la méthode d'analyse en considérant l'effet de matrice des échantillons à analyser. La différence relative se calcule comme suit :

$$D_{dup.}(\%) = \frac{\left| \left( X_{dup.1} - X_{dup.2} \right) \right|}{\overline{X}_{dup.}} \times 100^{-1}$$

οù

 $D_{dup.}$  (%) : différence relative entre les duplicatas;

 $\left|\left(X_{dup.1}-X_{dup.2}\right)\right|$ : différence absolue entre les concentrations;

 $X_{dup,1}$  : concentration du duplicata 1;

 $X_{dup.2}$  : concentration du duplicata 2;

 $\overline{X}_{\it dup.}$  : concentration moyenne des duplicatas.

## 3 Plan du contrôle de la qualité appliqué à l'étude

## 3.1 SUIVI DE LA PERFORMANCE DE LA MÉTHODE D'ANALYSE À L'AIDE D'ÉTALONS ANALOGUES

Le suivi de la méthode d'analyse a été effectué par la mesure du pourcentage de récupération des substances étalons analogues. Ainsi, l'acénaphtène- $D_{10}$  et le pérylène- $D_{12}$  ont été ajoutés avant l'extraction à tous les échantillons prélevés dans le cadre de l'étude. Ces deux substances ont été choisies de manière à employer des substances étalons analogues différentes de celles ajoutées par le laboratoire de quantification qui lui ajoute du pyrène- $D_{10}$ , de l'anthracène- $D_{10}$  et du benzo(a)pyrène- $D_{12}$  aux extraits avant l'étape de la purification et d'analyse des échantillons. Les résultats sont présentés au chapitre 4.

# 3.2 ÉVALUATION DE L'EXACTITUDE ET DE LA PRÉCISION DE LA MÉTHODE D'ANALYSE À L'AIDE D'ÉCHANTILLONS ENRICHIS ET DE DUPLICATAS

#### 3.2.1 Éléments de contrôle utilisés

#### 3.2.1.1 Échantillons enrichis

Des échantillons enrichis ont été préparés tout au long de l'étude pour évaluer la récupération des substances recherchées. Le tableau 2 présente la liste des substances étudiées et ajoutées aux échantillons enrichis.

Les résultats obtenus permettent de mesurer l'effet de matrice sur la récupération de chaque substance dans le domaine de concentration de l'enrichissement effectué. De plus, la précision et l'exactitude de la méthode d'analyse sont calculées. Les résultats sont présentés au chapitre 4.

#### 3.2.1.2 Duplicatas

Deux essais ont été effectués au cours de l'étude pour évaluer la précision dans le domaine de concentrations retrouvées dans les échantillons.

Tableau 2 Liste des substances étudiées

Hydrocarbures aromatiques polycycliques	Congénères de BPC
Acénaphtène	BPC congénère 77
Acénaphtylène	BPC congénère 101
Anthracène	BPC congénère 105
Benzo(a)anthracène	BPC congénère 118
Benzo(a)pyrène	BPC congénère 126
Benzo(b)fluoranthène	BPC congénère 128
Benzo(k)fluoranthène	BPC congénère 138
Benzo $(g,h,i)$ pérylène	BPC congénère 153
Chrysène	BPC congénère 169
Dibenzo(a,h)anthracène	BPC congénère 170
Fluoranthène	BPC congénère 180
Fluorène	BPC congénère 183
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	BPC congénère 194
Naphtalène	
Phénanthrène	
Pyrène	

### 3.2.2 Mode de préparation des échantillons de contrôle de la qualité

### 3.2.2.1 Ajout des substances étalons analogues

Les échantillons ont été prélevés dans des récipients en acier inoxydable de 17,85 litres puis répartis dans un, deux ou trois récipients selon le volume prélevé. Les substances étalons analogues ont ensuite été ajoutées aux échantillons à leur arrivée au laboratoire de manière à obtenir une concentration proportionnelle au volume de l'échantillon. L'ajout par récipient s'est fait à raison de 250 µL d'une solution de 8 µg/mL pour chaque substance. Le solvant de cette solution était un mélange acétone-méthanol-dichlorométhane dans les proportions 92 : 4 : 4. Cet ajout correspond à une quantité de 2 ug d'acénaphtène-D<sub>10</sub> et de pérylène-D<sub>12</sub> par récipient (voir la procédure de préparation à l'annexe 1).

#### 3.2.2.2 Préparation des échantillons enrichis

Des échantillons instantanés de 17,85 litres ont été prélevés dans des récipients en acier inoxydable à la station d'épuration de la CUM et ont été acheminés au laboratoire. À leur arrivée, ils ont été enrichis avec les HAP et les congénères de BPC (voir la procédure de préparation à l'annexe 1) et extraits selon la méthode habituelle (Gagné et al., 1992).

À noter qu'au cours de l'étude, les quantités de substances ajoutées ont varié (voir le tableau 2 pour la liste des substances ajoutées et l'annexe 1 pour les détails sur les solutions d'enrichissement). Au début, la quantité ajoutée était de 5 µg pour chaque HAP et 0,1 µg pour chaque congénère de BPC (250 µL de la solution EN2). La seconde série a été enrichie avec 4 µg de chaque HAP et 0,32 µg de chaque congénère de BPC (1 mL de la solution EN1 et 2 mL de la solution EN3). Pour la dernière série, on a utilisé 4 µg de chaque HAP et 0,12 µg de chaque congénère de BPC (1 mL de la solution EN1).

Tous les ajouts de substances ont été effectués dans les échantillons non filtrés et agités dix minutes avant d'effectuer la filtration décrite en détail dans le rapport intitulé *Protocole de laboratoire* (Gagné *et al.*, 1992). Le schéma de l'appareil de filtration est présenté à l'annexe 1.

### 3.2.2.3 Préparation des duplicatas

Deux échantillons instantanés de 17,85 litres ont été prélevés successivement dans des récipients en acier inoxydable. À leur arrivée au laboratoire, les substances étalons analogues ont été ajoutées, après quoi les échantillons ont été extraits et analysés dans un même lot par la méthode habituelle (Gagné et al., 1992).

### 3.2.2.4 Préparation du blanc de l'appareil d'échantillonnage

L'échantillonneur automatique a d'abord été nettoyé en faisant circuler une solution à 12 p. 100 d'hypochlorite de sodium pendant 10 minutes. La tête de l'échantillonneur a été brossée avec de l'eau savonneuse. Le système a ensuite été rincé abondamment à l'eau, puis à l'acétone et à l'eau Nanopure™ avant le prélèvement des échantillons. Les blancs ont été préparés en pompant de l'eau Nanopure™ dans des récipients en acier inoxydable de 17,85 litres. Sept blancs ont été préparés au cours de l'étude et analysés par la même méthode que les échantillons (Gagné *et al.*, 1992).

### 4 Résultats et discussion

### 4.1 EFFET DE MATRICE

L'emploi d'échantillons enrichis est fréquemment utilisée pour évaluer la performance des méthodes d'analyse. Ce type d'échantillon permet de mesurer l'efficacité d'une méthode d'analyse à récupérer la substance ajoutée dans l'échantillon et d'évaluer l'effet de matrice sur la substance (Keith et al., 1983).

L'effet de matrice d'une eau naturelle est défini comme la déviation observée entre la mesure d'une substance étudiée dans un échantillon d'eau naturelle et la mesure de la même substance dans un échantillon d'eau distillée contaminé de manière identique. Cet effet représente la somme des interactions complexes entre les effets potentiels comme le pH, l'hydratation de la substance, la co-solubilisation, l'effet de co-solvant, les sels dissous, les matières en suspension, les matières organiques dissoutes et les surfactants (Staudinger et al., 1996). Il est difficile d'évaluer l'action individuelle de chaque mécanisme sur une substance donnée dans un échantillon. Par contre, ces mécanismes peuvent avoir un effet plus ou moins important sur la récupération de la substance par la méthode d'analyse. Par exemple, pour les échantillons d'eau, il a été démontré que les substances organiques dissoutes augmentent la solubilité de certains isomères de BPC et du DDT (Chiou et al., 1986). De même, la digestion préalable de la matrice organique dissoute suivie d'une extraction liquide-liquide donne de meilleures récupérations que l'extraction liquide-liquide seul d'un échantillon d'eau naturelle (Driscoll et al., 1991). Enfin, la réduction de l'efficacité d'extraction causée par le pH et la présence de matières organiques dissoutes a été démontrée par Maguire et al., 1995.

L'effet de matrice peut induire beaucoup de variabilité sur les récupérations des échantillons enrichis, tout particulièrement en ce qui concerne les substances organiques. Pour cette raison, des essais de récupérations doivent être faits sur des échantillons similaires (de composition identique) aux échantillons qui font l'objet de caractérisation (Keith et al., 1983). A fortiori, il est essentiel d'effectuer ce genre d'essais sur des échantillons ayant une matrice complexe afin de démontrer que la méthode d'analyse choisie s'applique bien aux échantillons à analyser.

### 4.2 SOLUBILISATION DES SUBSTANCES HYDROPHOBES

Les isomères de BPC et les HAP ne sont pas très solubles dans l'eau. En effet, la solubilité des HAP étudiés varie entre 0,4 et 31900 µg/L et celle des BPC entre 42 ng/L et 19000 ng/L. Or, la quantité maximale ajoutée dans le cadre de cette étude pour chaque substance est de 0,28 µg/L pour les HAP et de 18 ng/L pour les isomères de BPC. Ces quantités sont donc inférieures à la concentration de saturation d'une solution aqueuse (tableau 3) et cela sans compter l'effet d'augmentation de la solubilité par les matières dissoutes ou le transfert par partage sur les particules en suspension.

La technique d'ajout utilisée est classique. Elle est similaire à celle de l'EPA. Elle a pour principe d'ajouter à l'échantillon d'eau les substances hydrophobes dissoutes dans un solvant miscible (acétone ou méthanol) de manière à les disperser et les solubiliser plus facilement. Par exemple, l'EPA ajoute un millilitre de méthanol contenant 100 µg de chaque substance étudiée dans un litre d'eau lors de la préparation des échantillons enrichis (U.S. EPA, 1986). Ces quantités sont beaucoup plus importantes que celles qui ont été ajoutées aux échantillons de 17,85 L d'eau utilisés pour notre étude.

Tableau 3 Comparaison de la solubilité des substances étudiées dans l'eau et de la quantité ajoutée à l'échantillon

	Solubilité dans l'eau*	Quantité maximale ajoutée
Substance	(μg/L)	(μg/L)
HAP		
Acénaphtène	3900	0,28
Acénaphtène-D <sub>12</sub>	3900	0,11
Acénaphtylène	3930	0,28
Anthracène	44	0,28
Benzo(a)anthracène	9,4	0,28
Benzo(a)pyrène	1,6	0,28
Benzo(b)fluoranthène	1,5	0,28
Benzo(k)fluoranthène	0,8	0,28
Benzo(g,h,i)pérylène	0,26	0,28
Chrysène	1,02	0,28
Dibenzo(a,h)anthracène	2,2	0,28
Fluoranthène	240	0,28
Fluorène	1960	0,28
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	-	0,28
Naphtalène	31900	0,28
Phénanthrène	1180	0,28
Pérylène-D <sub>1</sub> ,	0,4	0,11
Pyrène	118	0,28
BPC isomères		
BPC-77	0,56	0,018
BPC-101	19	0,018
BPC-105	1,8	0,018
BPC-118	13	0,018
BPC-126	-	0,018
BPC-138	1,7	0,018
BPC-153	1,2	0,018
BPC-128	0,28	0,018
BPC-169	0,042	0,018
BPC-170	0,12	0,018
BPC-180	0,23	0,018
BPC-183	•	0,018
BPC-194	0,12	0,018

Données tirées de COMPUTOX Toxicity Database version 5 (1995). Environnement Canada.

## 4.3 COMPARAISON DES RÉSULTATS DE RÉCUPÉRATION DE LA MÉTHODE D'ANALYSE POUR DIFFÉRENTS TYPES D'EAU

### 4.3.1 Détails sur l'application de la méthode d'analyse

Des échantillons enrichis ont été préparés avec différents échantillons d'eau pour vérifier la fiabilité de la méthode d'analyse. Ces échantillons ont tous été enrichis directement dans le contenant reçu au laboratoire avant d'être filtrés. Cependant, les temps d'agitation et de repos pour disperser les substances ajoutées ont été différents selon les essais effectués (tableau 4).

Tableau 4
Comparaison des temps d'agitation des échantillons d'eau enrichis

Échantillon	Temps d'agitation	temps de repos	Référence	
Eau de laboratoire	5 min.	30 min.	Fox, 1986	
Lac Ontario	16 h	-	Fox, 1986	
Fleuve Saint-Laurent	10 min.	16 h	Fouquet, non publié	
Effluent de la CUM 1993	10 min.	16 h	Fouquet, 1993	
Effluent de la CUM 1994	10 min.	-	Annexe 1	

Par la suite, les étapes de la procédure d'extraction ont été appliquées aux échantillons comme suit :

- Filtration de l'échantillon sur filtre de fibre de verre pour séparer les particules de la phase aqueuse (voir figure à l'annexe 1);
- Extraction au dichlorométhane des particules retenues sur le filtre;
- Extraction au dichlorométhane de la phase aqueuse par partage liquide-liquide dans le contenant de récupération de l'eau filtrée;
- Combinaison des deux extraits et séchage sur sulfate de sodium anhydre pour les échantillons de l'effluent de la CUM 1993 et CUM 1994;
- Purification et analyse par un laboratoire externe.

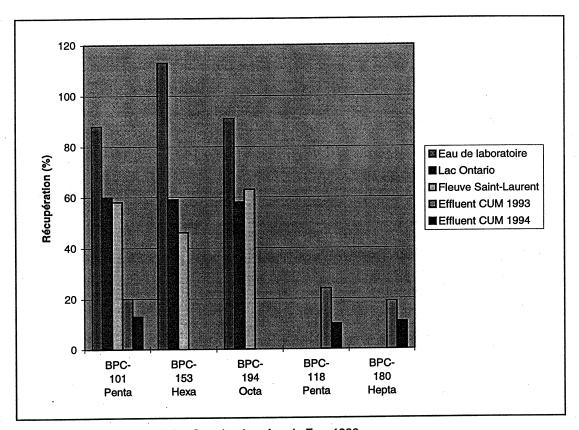
Les extraits de particules et d'eau filtrée des échantillons du lac Ontario et du fleuve Saint-Laurent ont été analysés séparément. L'eau de laboratoire n'a pas été filtrée.

### 4.3.2 Comparaison des taux de récupération

Pour pouvoir comparer les résultats, il faut que les essais de récupération aient été effectués sur une base commune. Dans le cas d'échantillons contenant des particules, le partage des substances étudiées entre les particules et l'eau doit être à l'équilibre afin d'évaluer l'effet de matrice avec justesse. Le facteur important est donc le nombre de contacts entre les substances ajoutées et les particules. Pour la procédure d'extraction utilisée, ces contacts sont favorisés, d'une part, par le temps d'agitation et de repos de l'échantillon enrichi (tableau 4) et, d'autre part, par l'étape de filtration qui précède l'extraction au solvant de chaque partie de l'échantillon (figure 1.1 de l'annexe 1). À la manière des extractions sur cartouche d'adsorbant immobilisé, l'étape de filtration permet de mettre en contact la totalité de l'échantillon d'eau avec les particules qui s'accumulent sur le filtre. Compte tenu de cette procédure de filtration, on peut donc considérer que le partage des substances ajoutées entre les particules et l'eau est équivalent pour les différents essais effectués.

Les taux de récupération des congénères de BPC analysés sont comparés à la figure 1 pour les matrices d'eau étudiées. Pour fin de comparaison, les résultats présentés sont les totaux des récupérations obtenues pour les particules et l'eau filtrée lorsque les analyses ont été effectuées séparément sur chacune des parties de l'échantillon.

Les taux de récupération obtenus pour les congénères de BPC sont respectivement de 88 à 113 p. 100 sur l'eau de laboratoire (Fox, 1986), de 58 à 60 p. 100 sur l'eau du lac Ontario (Fox, 1986), de 46 à 63 p. 100 sur l'eau du fleuve et de 10 à 24 p. 100 sur l'effluent de la CUM prélevé en 1993 et 1994. Cette comparaison démontre un ordre décroissant des taux de récupération en passant de l'eau de laboratoire à l'effluent de la CUM. Elle illustre bien la perte d'efficacité de la procédure d'extraction due à la matrice.



Remarque.- Eau de laboratoire et du lac Ontario, données de Fox, 1986.

Figure 1 Comparaison des taux de récupération obtenus pour les congénères de BPC dans différentes matrices aqueuses

## 4.4 SUIVI DE LA PERFORMANCE DE LA MÉTHODE D'ANALYSE À L'AIDE DES ÉTALONS ANALOGUES

L'acénaphtène-D<sub>10</sub> et le pérylène-D<sub>12</sub> ont été ajoutés avant l'extraction à 133 échantillons selon les indications données au paragraphe 3.2.2.1. Le tableau 5 présente les pourcentages moyens de récupération, l'écart type et le nombre de résultats qui dépassent les limites de contrôle 3 s. Le pyrène-D<sub>10</sub>, l'anthracène-D<sub>10</sub> et le benzo(a)pyrène-D<sub>12</sub> ont été ajoutés aux extraits par le laboratoire externe avant l'étape de purification. Seulement 112 échantillons ont été enrichis avec ces trois substances étalons analogues (Novamann, 1994).

Tableau 5
Récupération des substances étalons analogues

Substance	Nombre de mesures	Moyenne des récupérations (%)	Écart type (%)	Nombre de valeurs extrêmes (> 3 s)
Acénaphtène-D <sub>10</sub> *	133	19	8,7	8
Pérylène-D,,*	133	28	9,6	2
Pyrène-D <sub>10</sub> **	112	75	13	5
Anthracène-D <sub>10</sub> **	112	72	12	8
Benzo(a)pyrène-D <sub>12</sub> **	112	65	13	7

Ajouté avant l'extraction.

Les résultats d'analyse sont jugés acceptables car les récupérations du pyrène-D<sub>10</sub>, de l'anthracène-D<sub>10</sub> et du benzo(a)pyrène-D<sub>12</sub> se situent entre les limites de 50 et 120 p. 100. Pour le benzo(a)pyrène-D<sub>12</sub>, la récupération moyenne légèrement plus faible (65 p. 100) s'explique par le fait que cette substance est plus difficile à récupérer à cause de sa réactivité à la lumière. Ces résultats démontrent que la procédure d'analyse était sous contrôle tout au long de l'étude.

Les résultats de récupération de l'acénaphtène-D<sub>10</sub> et du pérylène-D<sub>12</sub> doivent être interprétés différemment. En effet, les résultats indiquent, d'une part, que le taux de récupération des substances ajoutées avant l'extraction est d'environ 20 p. 100 et, d'autre part, qu'il s'établit à environ 70 p. 100 pour les étalons analogues ajoutés aux extraits avant la purification. Ces

<sup>\*\*</sup> Ajouté avant la purification de l'échantillon.

résultats démontrent l'inefficacité de l'extraction pour les substances ajoutées et le biais dont les résultats sont entachés.

## 4.5 ÉVALUATION DE L'EXACTITUDE ET DE LA PRÉCISION DE LA MÉTHODE D'ANALYSE À L'AIDE D'ÉCHANTILLONS ENRICHIS

Douze échantillons enrichis ont été préparés en cours d'étude. Ils ont été analysés en parallèle avec l'échantillon non enrichi prélevé au même moment. Les pourcentages de récupération présentés aux tableaux 6 et 7 sont calculés avec la formule donnée en 2.6.2.2.

### 4.5.1 Exactitude des résultats d'analyse

Les tableaux 6 et 7 présentent respectivement, pour chacun des essais réalisés, les pourcentages de récupération des HAP et des congénères de BPC. La moyenne des récupérations et l'écart type ont été calculés pour chaque substance et apparaissent dans les deux dernières colonnes.

Les taux de récupération des HAP des échantillons enrichis et ceux des étalons analogues sont comparables pour les substances ajoutées avant l'extraction. En effet, le tableau 6 montre que les taux de récupération des HAP varient entre 10 et 24 p. 100 alors que les taux de récupération de l'acénaphtène-D<sub>10</sub> et du pérylène-D<sub>12</sub> sont respectivement de 19 et 28 p. 100 (voir tableau 5). Ainsi, le biais important observé pour les récupérations des HAP confirme l'inefficacité de l'extraction pour ce type de matrice.

De même, les taux de récupération obtenus pour les congénères de BPC (tableau 7) sont faibles. Ils varient entre 4 et 10 p. 100, pour une moyenne globale de 8 p. 100. Il est à noter que les congénères de BPC sont en général plus hydrophobes que les HAP et que les enrichissements ont été faits à des niveaux de concentrations se situant à un ordre de grandeur inférieur à ceux utilisés pour les HAP. Ceci peut contribuer à l'observation d'un effet de matrice plus important. De plus, bien que les échantillons aient été enrichis à raison de 0,1 μg, 0,12 μg et 0,32 μg, les pourcentages de récupération obtenus sont du même ordre de grandeur.

Tableau 6
Récupération des HAP dans les échantillons enrichis

Date d'échantillonnage	93/09/12	93/09/12	93/12/07	93/12/07	93/12/07	93/12/07	94/02/01	94/02/09	94/02/09	94/03/08	94/03/08	94/03/08		
N° d'échantillon	6687	6688	7303	7304	7305	7306	7465	7491	7492	7740	7741	7748		
Substance	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	Moyenne (%)	Écart type (%)
Naphtalène	-6	11	73	128	38	-30 -	20	-13	-10	-13	-56	-25	10	50
Acénaphtylène	2	4	28	40	28	7	13	5	8	12	7	10	14	12
Acenaphtène	1	3.	27	45	27	2	13	4	7	11	7	10	13	13
Fluorène	2	10	39	64	34	-2	13	2	10	12	11	15	18	19
Phénanthrène	20	34	45	90	40	-17	17	-6	24	10	5	20	24	28
Anthracène	11	20	28	45	33	5	12	8	15	. 8	8	15	17	12
Fluoranthène	14	24	26	51	26	3	12	5	12	12	7	15	17	13
Pyrène	25	31	25	47	22	2	12	3	1	9	6	14	16	14
Benzo(a) anthracène	19	25	24	43	18	5	12	5	11	9	9	16	16	11
Chrysène	19	23	22	41	26	5	12	6	11	7	9	13	16	11
Benzo(b+k) fluoranthène *	20	22	21	36	39	9	11	5	11	6	8	13	17	11
Benzo(a)pyrène	18	22	21	35	19	4	11	4	10	5	7	13	14	9,3
Dibenzo(a,h) anthracène	20	26	17	30	16	3	9	5	13	3	8	12	14	8,7
Benzo(g,h,i) pérylène	19	24	17	30	16	3	10	5	12	0 ,	5	9	13	9,0
Indéno(1,2,3-cd) pyrène	19	22	18	30	17	4	10	5	13	5	9	16	14	7,9

<sup>\*</sup> La valeur indiquée représente la moyenne des récupérations du benzo(b)fluoranthène et du benzo(k)fluoranthène qui ne sont pas séparés lors de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

<sup>\*\*</sup> Le naphtalène n'est pas inclus dans le calcul des moyennes par essai.

Tableau 7 Récupération des BPC dans les échantillons enrichis

Date d'échantillonnage	93/09/12	93/09/12	93/12/07	93/12/07	93/12/07	93/12/07	94/02/01	94/02/09	94/02/09	94/03/08	94/03/08	94/03/08		
No d'échantillon	6687*	6688*	7303	7304	7305	7306	7465	7491	7492	7740	<b>7</b> 741	7748		
Substance	(%)	(%)	(%)	(%)	(0%)	(01)	(01)	(01)	(m)	(01)	(mt.)		Moyenne	Écart type
<del>-</del>	(10)	(70)	(70)	(70)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
BPC-101	11	15	5	8	8	3	5	3	6	6	8	9	7	3,4
BPC-77	0	0	0	0	0	0	4	5	7	10	8	19	9	5,4
BPC-118	12	8	6	13	12	5	7	4	10	12	9	16	10	3,6
BPC-153			4	9	9	4	4	2	5	6	6	8	6	2,4
BPC-105			6	13	12	4	6	3	7	6	8	13	8	3,6
BPC-138			6	11	11	4	5	2	6	7	7	13	7	3,5
BPC-126			3	8	7	3	4	3	6	4	, 5	9	, E	
BPC-183			5	11	10	4	13	3	9	6	7	13	ى 9	2,2
BPC-128			5	12	11	4	7	3	8	6	6	10	7	3,6
BPC-180	11	11	5	11	11	4	5	ž	6	6	,	10	7	3,0
BPC-169			1	3	2	i	5	2	9	4	4	13	4	3,3
BPC-170			5	11	11	4	6	2	7	6	,	10	4	3,8
BPC-194			3	8	9	3	4	2	5	3	4	7	, 5	3,0 2,4

<sup>\*</sup> Ces échantillons ont été enrichis avec quatre congénères.

Les résultats ne permettent pas de mesurer précisément l'efficacité de l'extraction sur particules ou de l'extraction sur l'eau filtrée étant donné que les extraits de chaque partie de l'échantillon ont été combinés pour l'analyse.

Les contaminants recherchés peuvent rester adsorbés aux sur les particules et être rendus non accessibles lors de l'extraction à l'ultrason à cause du séchage du filtre qui peut favoriser une adsorption plus forte des substances sur les sites actifs. De même, les contaminants peuvent demeurer en solution lors de l'extraction liquide-liquide de l'eau filtrée à cause de l'augmentation de la solubilité des substances hydrophobes due à la matière organique dissoute (Chiou *et al.*, 1986), d'un temps de contact trop court entre l'eau et le solvant et(ou) une dispersion insuffisante du solvant dans l'échantillon.

En conclusion, les résultats démontrent que les récupérations sont faibles et qu'elles sont inférieures aux critères normaux d'acceptabilité (voir tableau 1). Ils sont cependant du même ordre de grandeur tout au long de l'étude. Cela démontre les limites de la méthode utilisée et le besoin d'améliorer la procédure d'extraction.

### 4.5.2 Précision des résultats d'analyse

Il existe deux façons de procéder à l'évaluation de la précision à partir d'échantillons enrichis. La première se fait par l'ajout des substances recherchées dans un échantillon d'eau distillée et donne une mesure de la précision de la méthode d'analyse dans des conditions idéales. La seconde consiste à employer une partie aliquote d'un échantillon à analyser et auquel les substances sont ajoutées. Ainsi, la mesure de la précision tiendra compte à la fois de la composante analytique et des propriétés physico-chimiques de l'échantillon et donc, de l'effet de matrice.

Nous avons opté pour la deuxième façon de procéder pour la présente étude, c'est-à-dire par l'emploi d'échantillons fortifiés. Les tableaux 8 et 9 résument les données de précision en présentant la moyenne des coefficients de variation pour les substances ajoutées. Ils présentent aussi la moyenne des quantités récupérées et la moyenne des écarts types pour illustrer l'ordre de grandeur des récupérations et la variation des résultats obtenus. Les résultats individuels de la

quantité moyenne récupérée, de l'écart type et du coefficient de variation de chaque substance sont présentés à l'annexe 2.

Tableau 8
Sommaire de la précision des HAP récupérés\*

Quantité ajoutée de chaque substance (µg)	Nombre d'essais	Moyenne des quantités récupérées** (µg)	Moyenne des écarts types (µg)	Moyenne des coefficients de variation (%)
5	2	1,2	0,2	27
4	10	1,1	0,7	67

<sup>\*</sup> Les résultats pour chaque substance sont présentés à l'annexe 2.

Au début de l'étude, deux échantillons ont été enrichis avec 5 µg de chaque HAP, et avec 4 µg par la suite, afin de faciliter la préparation de la solution d'enrichissement. Le tableau 8 montre que la moyenne des coefficients de variation est différente pour les essais effectués avec les échantillons enrichis avec 5 µg de la moyenne obtenue pour les essais subséquents (échantillons enrichis avec 4 µg). Il est difficile d'expliquer la différence de variabilité du fait du nombre très inégal d'essais effectués aux deux niveaux d'enrichissement.

Pour les méthodes d'analyse utilisant un litre d'eau, le coefficient de variation doit être inférieur à 30 p. 100 lorsque la récupération est effectuée sur une matrice simple comme de l'eau distillée (tableau 1). De plus, l'American Water Works Association (APHA et al., 1992) recommande un CV inférieur à 40 p. 100 lorsque les concentrations mesurées sont inférieures à 20 fois la limite de détection (LDM). Pour une matrice complexe comme les eaux usées municipales, on doit normalement s'attendre à une valeur relativement élevée des CV. Le tableau 8 et l'annexe 2 montrent que la moyenne des coefficients de variation des HAP est de 27 p. 100 pour les échantillons enrichis avec 5 µg et que les coefficients individuels varient de 6 p. 100 à 60 p. 100. De plus, la moyenne des coefficients de variation est de 67 p. 100 pour les

<sup>\*\*</sup> La moyenne est établie sur 15 résultats par essai. Bien que le benzo(b)fluoranthène et le benzo(k)fluoranthène aient été ajoutés, le résultat pour ces deux substances a été combiné car elles ne sont pas séparées sur la colonne utilisée en chromatographie en phase gazeuse.

échantillons enrichis avec 4 µg et les coefficients individuels varient de 58 p. 100 à 79 p. 100 si l'on exclut la valeur extrême pour l'acénaphtylène. Ces valeurs sont très élevées et démontrent les limites de la méthode d'analyse utilisée.

Le tableau 9 et l'annexe 2 montrent que la moyenne des coefficients de variation de BPC varie de 23 à 46 p. 100 pour les essais effectués à différentes concentrations et que les coefficients individuels varient de 0 p. 100 à 66 p. 100.

Tableau 9 Évaluation de la précision des résultats des congénères de BPC récupérés\*

Quantité ajoutée de chaque substance (ng)	Nombre d'essais	Moyenne des quantités récupérées (ng)	Moyenne des écarts types (ng)	Moyenne des coefficients de variation (%)
100	2	10**	2	23
120	5	9***	3	37
320	5	21***	10	46

<sup>\*</sup> Les résultats pour chaque substance sont présentés à l'annexe 2.

En conclusion, les effets combinés de la matrice, des nombreuses manipulations de l'échantillon lors des étapes de préparation ainsi que les concentrations mesurées inférieures à 20 fois la LDM contribuent à l'augmentation de l'imprécision des mesures. Les résultats ne rencontrent pas le critère normal d'acceptabilité pour la précision.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Driscoll et al. (1991) qui démontrent que la variabilité est élevée lorsque la matière organique dissoute n'est pas digérée avant d'effectuer l'extraction liquide-liquide.

<sup>\*\*</sup> La moyenne est établie sur les résultats de 4 substances par essai.

<sup>\*\*\*</sup> La moyenne est établie sur les résultats de 13 substances par essai.

### 4.6 ÉVALUATION DE LA PRÉCISION À PARTIR DES DUPLICATAS

L'analyse de duplicatas permet de déterminer la précision des résultats d'une méthode d'analyse pour les substances retrouvées dans les échantillons. Elle informe sur l'effet de matrice pour le domaine de concentration mesurée.

Les critères de performance présentés au tableau 1 indiquent que l'écart relatif pour les duplicatas devrait être inférieur à 40 p. 100 pour les résultats inférieurs à 20 fois la limite de détection. En effet, plus les résultats s'approchent de la limite de détection, plus la variabilité augmente et plus l'écart relatif devrait être élevé. Il peut être de 100 p. 100 pour les résultats inférieurs à trois fois la limite de détection. Le critère « inférieur à 40 p. 100 » doit donc être considéré comme un niveau de référence.

Les tableaux 10 et 11 présentent respectivement les résultats d'analyses des HAP et des congénères de BPC sur les duplicatas d'échantillons. Ils présentent également les résultats du calcul de l'écart relatif tel que décrit à la section 2.6.3.2. Cet écart relatif est exprimé en pourcentage de la moyenne des résultats pour une substance donnée.

Le tableau 10 montre que l'analyse des duplicatas a donné 19 résultats positifs. De ceux-ci, dix sont inférieurs à cinq fois la limite de détection (<0,04 µg), cinq se situent entre cinq et 20 fois la limite de détection et quatre sont supérieurs à 20 fois la limite de détection. Il n'est donc pas étonnant d'observer des écarts relatifs variant de 30 p. 100 à 117 p. 100. La comparaison de ces valeurs aux critères indiqués au tableau 1 montre que les valeurs d'écarts relatifs se trouvent autour des limites acceptables.

Tableau 10 Évaluation de la précision des résultats de HAP à partir de duplicatas

Date d'échantillonnage N° d'échantillon Substance	94/02/09 7489 (μg)	94/02/09 7490 (µg)	Écart relatif ' (%)				
				Naphtalène	2,3 <sup>d</sup>	3,1 <sup>d</sup>	30
				Acénaphtylène	<0,04	0,19 <sup>b</sup>	
Acénaphtène	0,17 <sup>b</sup>	0,29°	52				
Fluorène	0,49°	0,71°	37				
Phénanthrène	1,1 <sup>a</sup>	1,8 <sup>d</sup>	48				
Anthracène	0,12	0,28°	80				
Fluoranthène	0,05 <sup>b</sup>	0,19 <sup>b</sup>	117				
Pyrène	0,1	0,37°	115				
Benzo(a)anthracène	<0,04	0,1 <sup>b</sup>	-				
Chrysène	<0,04	0,08 <sup>b</sup>	-				
Benzo( $b$ )fluoranthène + benzo( $k$ )fluoranthène	<0,04	0,1 <sup>b</sup>	-				
Benzo(a)pyrène	<0,04	0,09 <sup>b</sup>	-				
Dibenzo(a,h)anthracène	<0,08	<0,08	-				
Benzo(g,h,i)pérylène	<0,08	<0,08	-				
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	<0,08	<0,08	-				

a Les tirets indiquent que l'écart relatif ne peut être calculé car une des deux valeurs est inférieure à la limite de détection.

Le tableau 11 présente les résultats d'analyse des duplicatas des quatre échantillons. Trente neuf résultats supérieurs à la limite de détection ont été obtenus. De ceux-ci, seulement sept résultats sont compris entre les bornes de cinq et vingt fois la limite de détection (< 1 ng ou < 2 ng selon la substance). Il n'est donc pas étonnant d'obtenir des écarts relatifs variant entre 6 p. 100 et 120 p. 100.

En conclusion, les résultats démontrent une variabilité acceptable compte tenu que les valeurs obtenues sont près des limites de détection.

b Les résultats sont inférieurs à 5 fois la limite de détection.

c Les résultats sont supérieurs à 5 fois la limite de détection et inférieurs à 20 fois la limite de détection.

d Les résultats sont supérieurs à 20 fois la limite de détection.

Tableau 11 Évaluation de la précision des résultats de congénères de BPC à partir de duplicatas

		Essai 1		Essai 2					
Date d'échantillonnage	94/02/01	94/02/01		94/02/09	94/02/09				
N° d'échantillon	7463	7464		7489	7490				
Substance	(ng)	(ng)	Écart relatif* (%)	(ng)	(ng)	Écart relatif* (%)			
BPC-101	4,7**	<2	-	1,8**	1,7**	6			
BPC-77	7,6**	<2	•	4,4**	<2	-			
BPC-118	11***	3,5**	103	3,8**	2,2**	53			
BPC-153	7,5**	2,7**	94	3**	1,5**	67			
BPC-105	7,3***	<1	-	2,4**	1**	82			
BPC-138	9,3**	3,5**	91	3,9**	2,6**	40			
BPC-126	5,5**	<2	-	5,4**	<1,5	-			
BPC-183	7,2**	<1,5	-	4,1**	1,8**	78			
BPC-128	8,9***	<1	₩.	3,4**	1,5**	78			
BPC-180	7,2***	1,8**	120	3,2**	1,6**	67			
BPC-169	2,3**	<2	•	9,2**	<2	-			
BPC-170	7,4***	<1	•	3,3**	1,8**	59			
BPC-194	2,8**	<1	-	1,9**	<1	. •			

<sup>\*</sup> Les tirets indiquent que l'écart relatif ne peut être calculé car une des deux valeurs est inférieure à la limite de détection.

#### 4.7 RÉSULTATS DES BLANCS DE L'APPAREIL D'ÉCHANTILLONNAGE

Les résultats des blancs de l'appareil d'échantillonnage sont présentés aux annexes 1 et 2 du rapport Caractérisation des biphényles polychlorés et des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux de la station d'épuration de la communauté urbaine de Montréal et dans le panache de son effluent dans le Saint-Laurent (Pham et Proulx, 1996). On y retrouve deux séries de résultats, soit une pour les congénères de BPC et une autre pour l'analyse des HAP.

Bien que les résultats des HAP soient positifs pour plusieurs substances, il demeure que l'ensemble des résultats des blancs sont d'un ordre de grandeur inférieur aux concentrations retrouvées dans les échantillons. Pour les congénères de BPC, trois échantillons contiennent trois

<sup>\*\*</sup> Les résultats sont inférieurs à 5 fois la limite de détection.

<sup>\*\*\*</sup> Les résultats sont supérieurs à 5 fois la limite de détection et inférieurs à 20 fois la limite de détection.

congénères, un échantillon en contient six, un échantillon en contient un et deux blancs sont exempts de contamination. Les concentrations mesurées sont aussi cinq à dix fois plus faibles que les concentrations de congénères retrouvées dans les échantillons.

En conclusion, ces résultats sont acceptables et la contamination est relativement négligeable par rapport aux concentrations mesurées dans les échantillons.

## 5 Conclusion

La qualité des données produites par une méthode d'analyse se définit par le biais et la précision des mesures effectuées ainsi que par l'atteinte des limites de détection désirées ou attendues. La méthode idéale fournit des données précises et exemptes de biais. Pour les méthodes d'analyse des substances organiques, un biais de 20 à 40 p. 100 sur les récupérations et une précision de 20 à 40 p. 100 sur les coefficients de variation sont généralement acceptés (APHA et al., 1992). Ces valeurs peuvent être supérieures pour certaines substances plus difficiles à analyser ou pour des résultats proches des limites de détection.

Les résultats des essais de récupération obtenus au cours de cette étude démontrent un biais significatif puisque les moyennes des récupérations varient entre 10 et 24 p. 100 pour les HAP et entre 4 et 10 p. 100 pour les congénères de BPC. De plus, les récupérations de l'acénaphtène-D<sub>10</sub> et du pérylène-D<sub>12</sub> (respectivement de 19 et 28 p. 100) confirment l'importance du biais, étant donné qu'il s'agit de substances qui ont été ajoutées à tous les échantillons analysés. Ces résultats mettent en évidence les limites de la procédure d'extraction.

Des essais d'extraction des particules et de la phase aqueuse devraient être effectués pour identifier les causes des faibles taux de récupération et améliorer la performance de l'extraction. Par exemple, la digestion de la matière organique dissoute, l'optimisation du temps de contact du solvant, l'optimisation de la taille de l'échantillon et le traitement des particules recueillies sur le filtre (entre autres, influence du séchage du filtre) sont des aspects qui devraient être examinés. De plus, de nouvelles techniques de concentration des contaminants devraient être évaluées.

Les données sur la précision démontrent une grande dispersion des mesures. En effet, plusieurs coefficients de variation calculés pour les essais sur les échantillons enrichis sont élevés (entre 58 p. 100 et 91 p. 100 pour un ajout d'HAP de 4 µg, entre 6 p. 100 et 60 p. 100 pour un ajout d'HAP de 5 µg et entre 0 p. 100 et 66 p. 100 pour les congénères de BPC). Ceci n'est pas surprenant étant donné que la plupart des mesures effectuées sont inférieures à 20 fois la limite de détection. De plus, les écarts relatifs calculés pour les résultats positifs des duplicatas démontrent le même phénomène.

En conclusion, les résultats pour les BPC et les HAP sont entachés d'un biais important et d'une grande variabilité. Ils devraient donc être interprétés et utilisés avec prudence en tenant compte des limites démontrées par le contrôle de qualité.

### Références

- APHA, AWWA et WEF (1992). Standards methods for the examination of Water and Wastewater, 18th Edition. American Public Health Association, Washington.
- ASTM (1992). Annual Book of ASTM Standards Water and environmental Technology. Vol. 11.01 Water (I), Philadelphia, PA.
- COMPUTOX Toxicity Database, version 5 (1995). Environnement Canada.
- Chiou, C.T., R.L. Malcolm, T.I. Brinton et D.E. Kile. (1986). Environ. Sci. Technol., 20: 502-508.
- Driscoll, M.S., J.P. Hassett et C.L. Fish (1991). Environ. Sci. Technol., 25: 1432-1439.
- Fouquet, A. (1993). Station d'épuration de la Communauté Urbaine de Montréal, Rapport de contrôle de la qualité des travaux analytiques. Environnement Canada, région du Québec, Direction de la conservation, Centre Saint-Laurent, Section Écotoxicologie et chimie environnementale, Montréal.
- Fox, E.F. (1986). A practical sampling and extraction system for the quantitation analysis of sub ng/L of organochlorine contaminants in filtered water and suspended solids. Environment Canada, National Water Research Institute, Canada for Inlands Waters, report 86-41, 12 pages.
- Gagné, S., S. Proulx et S. Dagenais (1992). *Protocoles de laboratoire*. Environnement Canada, région du Québec, Centre Saint-Laurent, Section Apports toxiques, Montréal.
- Glaser J.A., D.L. Foerst, G.D. McKee, S.A. Quave et W.L. Budde (1981). Environ. Sci. Technol., 15: 1426-1435.
- Keith, L.H., W. Crummett, J.Jr Deegan, R.A. Libby, J.K. Taylor et G. Wentler (1983). *Anal. Chem.*, 55: 2210-2218.
- Maguire, R.J., S.P. Batchelor et C.A. Sullivan (1995). Environ. Toxicol. Chem., 14: 389-393.
- Novamann (1994). Analyses chimiques organiques des échantillons d'extraits et d'effluents. Rapport n° NL-17904. Rapport soumis à Environnement Canada, Centre Saint-Laurent. 8 pages + annexes.
- Pham, T.T. (1993). Caractérisation de l'eau traitée de la station d'épuration de la Communauté urbaine de Montréal. Environnement Canada, Centre Saint-Laurent, direction Écotoxicologie et écosystèmes. 100 pages.

- Pham, T.-T. et S. Proulx (1996). Caractérisation des biphényles polychlorés et des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux de la station d'épuration de la communauté urbaine de Montréal et dans le panache de son effluent dans le Saint-Laurent. Environnement Canada région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent, Rapport scientifique et technique ST-43, 96 pages.
- Staudinger, J. et P.V. Roberts (1996). Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 26: 205-297.
- U.S. EPA (1986). Test Methods for Evaluating Solid Waste Laboratory Manuel, SW-846; Office of Solid Waste, GPO: Washington, DC.

# Annexe 1

Procédure d'enrichissement des échantillons

## PROCÉDURE DE PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS ENRICHIS AVEC DES HAP ET DES CONGÉNÈRES DE BPC

#### Préparation de l'échantillon enrichi

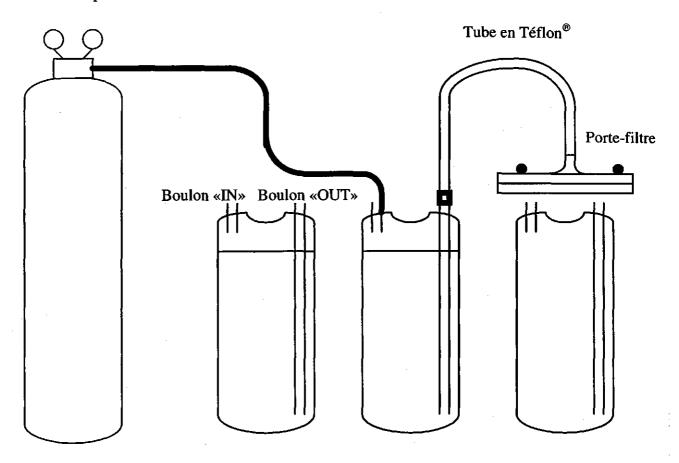
- a) À l'aide d'une pipette, ajouter 1 mL de la solution EN1<sup>\*</sup> (mélange de HAP) à l'échantillon dans le contenant en acier inoxydable (Spartanburg<sup>®</sup>). De même, à l'aide d'une seconde pipette, ajouter 3 mL de la solution EN4<sup>\*</sup> (mélange de congénères de BPC).
  - Note 1 : Dans cet exemple les quantités ajoutées sont de 4 µg pour chacun des HAP et de 0,12 µg pour chacun des congénères de BPC. Le tableau indique la liste des substances, leur concentration et les solvants qui composent chaque solution d'enrichissement.
  - Note 2 : L'ajout de la solution EN2 est effectué à l'aide d'une seringue de 250 µL.
- b) À l'aide d'une seringue de 500 μL, ajouter 250 μL de la solution d'étalons analogues à
   l'échantillon. Cette solution contient de l'acénaphtène-D<sub>10</sub> et le pérylène-D<sub>12</sub> à 8 μg/mL chacun.
   L'ajout correspond à une quantité de 2 ug pour chaque substance.
- c) Introduire l'agitateur à pales de 9 cm dans le Spartanburg<sup>®</sup> et agiter 10 minutes pour homogénéiser l'échantillon.
- d) À l'aide de l'appareil de filtration (voir la figure 1), filtrer l'échantillon sur filtre en fibre de verre de 293 mm, sans adjuvant, de porosité 0,7 μm, selon la procédure décrite dans le rapport intitulé Protocole de laboratoire (Gagné et al., 1992).
- e) Poursuivre la procédure d'extraction comme il est décrit dans ce même rapport (Gagné et al., 1992).
- \* Voir le tableau 1.

TABLEAU I
CONCENTRATION DES SOLUTIONS INTERMÉDIAIRES
ET D'ENRICHISSEMENT

# CONCENTRATIONS (µg/mL)

SUBSTANCES	SII	SI2	SI3	EN1	EN2	EN3	EN4	
ÉTALONS		-				· ·	*	
HAP								
Acénaphtène	200	•	-	4	20	-	-	
Acénaphtylène	200	-	-	4	20	-	-	
Anthracène	200	-	- ,	4	20	-	•	
Benzo(a)anthracène	200	-	-	4	20	-	•	
Benzo(a)pyrène	200	-	-	4	20	-	-	
Benzo(b)fluoranthène	200	-	-	4	20	-	•	
Benzo(k)fluoranthène	200	-	-	4	20	-	-	
Benzo(g,h,i)pérylène	200	-	-	4	20	-	-	
Chrysène	200	-	-	4	20	-	-	
Dibenzo(a,h)anthracène	200	-	-	4	20	-	-	
Fluoranthène	200	-	-	4	20	-	-	
Fluorène	200	. •	-	4	20	-	-	
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	200	-	-	4	20	-		
Naphtalène	200	-	-	4	20	-	-	
Phénanthrène	200	-	-	4	20	-	-	
Pyrène	200	•	-	4	20	-	-	
BPC isomères				•				
BPC-77	-	1	-	•	0,1	0,16	0,04	
BPC-101	-	1	-	-	0,1	0,16	0,04	
BPC-105	-	1	-	-	-	0,16	0,04	
BPC-118	-	. 1	-	-	0,1	0,16	0,04	
BPC-126	-	1	•	•	~	0,16	0,04	
BPC-138		1	-	-	-	0,16	0,04	
BPC-153	-	1	-	-	-	0,16	0,04	
BPC-128	-	-	1	-	-	0,16	0,04	
BPC-169	-	•	1	-	-	0,16	0,04	
BPC-170	-	-	1	-	-	0,16	0,04	
BPC-180		-	1	-	0,1	0,16	0,04	
BPC-183	-	-	1	-	-	0,16	0,04	
BPC-194	-	_	1	-	-	0,16	0,04	
SOLVANTS (%)							•	
Acétone	-	-	-	98	74	68	96	
Hexane	-	100	100	-	16	32	4	
Dichlorométhane	95	-	1	1,9	9,5	-	-	
Benzène	5	-	1	0,1	0,5	-	•	

## Manomètre pour azote



Cylindre d'azote de qualité prépurifiée

Contenants Spartanburg® de 20 litres en acier inoxydable

Figure 1.1 : Schéma de l'appareil de filtration de grands volumes d'échantillons d'eau de surface

# Annexe 2

## Calcul de la précision pour les HAP ajoutés à raison de $5\,\mu g$

Date d'échantillonnage N° d'échantillon	<del></del>	93/09/12 6687	93/09/12 <b>66</b> 88				
Substance	Quantité ajoutée	Quantité	récupérée	- Moyenne	Écart type	Coefficient de variation	
	(μg)	(μg) (μg)		(μ <u>g</u> )	(μg)	(μg)	
Naphtalène	5	0,57	1,4	1,0	0,6	60	
Acénaphtylène	5	0,08	0,18	0,1	0,1	54	
Acénaphtène	5	0,12	0,24	0,2	0,1	47	
Fluorène	5	0,33	0,69	0,5	0,3	50	
Phénanthrène	5	2,8	3,5	3,2	0,5	16	
Anthracène	5	0,71	1,2	1,0	0,3	36	
Fluoranthène	5	1,4	1,9	1,7	0,4	21	
Pyrène	5	1,6	1,9	1,8	0,2	12	
Benzo(a)anthracène	5	1	1,3	1,2	0,2	18	
Chrysène	5	0,98	1,2	1,1	0,2	14	
Benzo $(b+k)$ fluoranthène	10	2,1	2,3	2,2	0,1	6	
Benzo(a)pyrène	5	0,89	1,1	1,0	0,1	15	
Dibenzo(a,h)anthracène	. 5	0,99	1,3	1,1	0,2	19	
Benzo(g,h,i)pérylène	5	0,93	1,2	1,1	0,2	18	
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	5	0,94	1,1	1,0	0,1	11	

# Calcul de la précision pour les HAP ajoutés à raison de 4 $\mu g$

Date d'échantille N° d'échantillen	onnage	93/12/07 7303	93/12/07 7304	93/12/07 7305	93/12/07 7306	94/02/01 7465	94/02/09 7491	94/02/09 7492	94/03/08 7740	94/03/08 7741	94/03/08 7748			
Substance	Quantité ajoutée (µg)	(μg)	(μg)	(μg)	(μg)	Quantité (µg)	récupérée (µg)	(μg)	(μg)	(μg)	(µg)	Moyenne (μg)	Écart type (µg)	Coefficient de variation (%)
Naphtalène	4	5,2	7,4	3,8	1,1	5,7	2,2	2,3	2,5	0,76	2	3,3	2,2	66
Acénaphtylène	4	1,1	1,6	1,1	0,26	2,8	0,29	0,42	0,51	0,33	0,45	0,9	0,8	91
Acénaphtène	4	1,3	2,0	1,3	0,31	2,2	0,38	0,51	0,57	0,41	0,53	1,0	0,7	74
Fluorène	4	2,1	3,1	1.9	0,48	1,7	0,67	1	0,86	0,81	1	1,4	0,8	60
Phénanthrène	4	3,3	5,1	3,1	0,82	3,3	1,2	2,4	1,3	1,1	1,7	2,3	1,4	58
Anthracène	4	1,3	2,0	1,5	0,42	0,85	0,51	0,79	0,46	0,46	0,75	0,9	0,5	59
Fluoranthène	4	1,2	2,2	1,2	0,29	0,9	0,3	0,6	0,62	0,44	0,76	0,9	0,6	68
Pyrène	4	1,2	2,1	1,1	0,3	0,81	0,35	0,69	0,58	0,47	0,79	0,8	0,5	63
Benzo(a) anthracène	4	0,94	1,7	0,73	0,19	0,64	0,23	0,49	0,34	0,37	0,62	0,6	0,4	71
Chrysène	4	0,91	1,7	1,1	0,23	0,67	0,26	0,48	0,34	0,4	0,59	0,7	0,5	69
Benzo(b+k) fluoranthène	4	1,7	2,9	1,6	0,39	1,4	0,45	0,9	0,5	0,69	0,1	1,2	0,8	67
Benzo(a)pyrène	4	0,83	1,4	0,77	0,17	0,53	0,2	0,43	0,19	0,29	0,5	0,5	0,4	72
Dibenzo(a,h) anthracène	4	0,68	1,2	0,62	0,13	0,69	0,2	0,51	0,13	0,33	0,49	0,5	0,3	66
Benzo(g,h,i) pérylène	4	0,67	1,2	0,64	0,13	0,71	0,19	0,47	0	0,18	0,36	0,5	0,3	79
Indéno(1,2,3-cd) pyrène	4	0,72	1,2	0,67	0,14	0,61	0,2	0,52	0,18	0,36	0,62	0,5	0,3	62

## Calcul de la précision pour les congénères de BPC ajoutés à raison de 100 ng

Date d'échantillonnage N° d'échantillon		93/09/12 6687	93/09/12 6688				
Substance	Quantité ajoutée (ng)	Quantité (ng)	récupérée (ng)	Moyenne (ng)	Écart type (ng)	Coefficient de variation (%)	
BPC-101	100	14	18	16	3	18	
BPC-118	100	13	9,3	11	3	23	
BPC-138	-	5,2	2,4	3,8	2	52	
BPC-180	100	11	11	11	0	0	

Calcul de la précision pour les congénères de BPC ajoutés à raison de 120 ng

Date d'échantillonnage . N° d'échantillon		94/02/09 7491	94/02/09 7492	94/03/08 7740	94/03/08 7741	94/03/08 7748			
Substance	Quantité ajoutée (ng)	(ng)	Quar (ng)	ntité récupér (ng)	Moyenne (ng)	Écart type (ng)	Coefficient de variation (%)		
BPC-101	120	5,4	9,1	6,7	9,7	11	8,4	2	27
BPC-77	120	8,2	11	12	10	23	12,8	6	46
BPC-118	120	8,1	15	14	11	19	13,4	4	31
BPC-153	120	4,7	8,5	7,4	7,2	10	7,6	2	26
BPC-105	120	5,5	9,6	7,7	9,2	15	9,4	4	37
BPC-138	120	5,7	11	8,4	8	15	9,6	4	37
BPC-126	120	5,9	10	5	6,5	11	7,7	3	35
BPC-183	120	6,6	14	7,6	8,2	15	10,3	4	38
BPC-128	120	6,2	12	6,9	7	12	8,8	3	33
BPC-180	120	4,8	10	6,8	7,1	12	8,1	3	35
BPC-169	120	6,4	15	5,2	4,6	15	9,2	5	57
BPC-170	120	5,2	11	7,1	7,7	12	8,6	3	33
BPC-194	120	2,8	6,7	3,7	4,6	7,9	5,1	2	41

Calcul de la précision pour les congénères de BPC ajoutés à raison de 320 ng

Date d'échantillonnage N° d'échantillon		93/12/07 7303	93/12/07 7304	93/12/07 7305	93/12/07 7306	94/02/01 7465		Écart type (ng)	Coefficient de variation (%)
Substance	Quantité ajoutée (ng)	(ng)	Quar (ng)	ntité récupér (ng)	ée (ng)	(ng)	Moyenne (ng)		
DDC 101		*	,		12				
BPC-101	320	18	28	28		16	20,4	7	36
BPC-77	320	-	<del>-</del>	-	-	12	-	-	-
BPC-118	320	21	44	41	18	26	30,0	12	39
BPC-153	320	15	29	29	13	16	20,4	8	39
BPC-105	320	19	40	37	13	20	25,8	12	46
BPC-138	320	19	37	35	13	20	24,8	11	43
BPC-126	320	11	26	23	9	14	16,6	7	45
BPC-183	320	15	35	33	12	40	27,0	13	47
BPC-128	320	17	37	35	12	22	24,6	11	45
BPC-180	320	16	37	36	13	19	24,2	11	47
BPC-169	320	15	10	7,4	3,2	15	7,7	5	66
BPC-170	320	20	35	34	12	20	23,2	11	46
BPC-194	320	14	26	29	11	14	18,0	9	49