

8271

SC09/603 F62e
CSL-6387 dr. Fouquet

Évaluation d'une méthode d'analyse de l'atrazine et du diazinon pour de grands volumes d'eau du fleuve Saint-Laurent

Centre de DOCUMENTATION CSL
1^{er} étage, 2^{ème} étage
170, rue Saint-Jacques (Québec) H2Y 2E7
Tél.: (514) 283-2762
Fax: (514) 283-7166

11/08/98

André Fouquet
Écotoxicologie et chimie environnementale

Centre Saint-Laurent
Conservation de l'environnement
Environnement Canada

Juin 1998

COMMENTAIRES DES LECTEURS

Veillez 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^e étage, Montréal (Québec), H2Y 2E7.

On devra citer la publication comme suit :

Fouquet, A. 1998. *Évaluation d'une méthode d'analyse de l'atrazine et du diazinon pour de grand volumes d'eau du fleuve Saint-Laurent*. Environnement Canada - Région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent. Rapport scientifique et technique ST-166, 21 pages.

Perspective de gestion

Ce rapport est publié dans le cadre du Plan d'action Saint-Laurent, dont l'un des objectifs principaux était de réaliser un bilan de l'état du fleuve Saint-Laurent. Il est relié plus particulièrement au volet état du milieu, où l'on vise à détecter et quantifier l'apport et le cheminement des substances toxiques provenant des Grands Lacs (incluant le tronçon international du fleuve Saint-Laurent) et des sources québécoises. Le Plan d'action Saint-Laurent, une initiative d'Environnement Canada, a été réalisé en collaboration avec Industrie, Sciences et Technologies Canada et Pêches et Océans Canada. Il visait à protéger, conserver et restaurer le Saint-Laurent.

Management Perspective

A primary objective of the St. Lawrence Action Plan was the production of a comprehensive report on the state of the St. Lawrence River environment. This report, produced under the Action Plan, aims more particularly at detecting and quantifying the input and the pathway of toxic substances entering the River from the Great Lakes (including the international section), and from sources in Québec. The aim of the St. Lawrence Action Plan was to protect, conserve and restore the St. Lawrence River. It was initiated by Environment Canada and the ministère de l'Environnement du Québec, in co-operation with Industry, Science and Technology Canada, and Fisheries and Oceans.

Remerciements

Je voudrais remercier Claire Lemieux, Bernadette Quémerais, Aline Sylvestre, Daniel Houle, Bernard Rondeau et plus particulièrement Suzie Proulx, pour leur étroite collaboration dans la planification et la réalisation de cette étude.

Résumé

Au cours du Plan d'action Saint-Laurent (PASL), l'atrazine et le diazinon ont été analysés dans les échantillons d'eaux naturelles dans le cadre du projet Hydrodynamique et transport des contaminants dans le fleuve Saint-Laurent. Plusieurs échantillons de 53,55 L ont été analysés par une méthode qui consiste à séparer les matières en suspension (phase solide) de l'eau puis à extraire séparément les substances organiques de chaque phase. L'atrazine et le diazinon n'avaient jamais été analysées par cette méthode. Un exercice de validation a donc été effectué sur des échantillons d'eau enrichis du fleuve Saint-Laurent.

L'exactitude et la précision de la méthode ont été évaluées en mesurant le pourcentage de récupération de chaque substance à trois concentrations différentes et sur sept sous-échantillons par niveau. Les moyennes des récupérations pour les différentes concentrations varient entre 3 et 4 p. 100 pour l'atrazine et entre 6 et 11 p. 100 pour le diazinon. En ce qui a trait à la précision, les coefficients de variation (*CV*) varient entre 18 et 96 p. 100 pour l'atrazine et entre 44 et 72 p. 100 pour le diazinon. Les limites de détection méthodologiques sont respectivement de 0,002 µg/L et de 0,03 µg/L pour l'atrazine et le diazinon dans des conditions de récupération de 100 p. 100.

Les résultats démontrent un biais important ainsi qu'une faible précision. Les performances analytiques obtenues avec cette méthode s'avèrent pauvres et inadéquates pour l'analyse de l'atrazine et du diazinon dans de grands volumes d'eaux naturelles.

Abstract

Under the St. Lawrence Action Plan, atrazine and diazinon were analyzed in surface water as part of a project on the hydrodynamic and transport of contaminants in the St. Lawrence River. Many samples of 53,55 L were analyzed using an analytical method which separate the suspended matter (solid phase) from the water (dissolved phase). Following this step, separate extractions of organic compounds were performed on each phase. Atrazine and diazinon had never before been analyzed using this method. A validation study of this method was therefore conducted on spiked samples of St. Lawrence River water.

Method accuracy and precision were calculated using the recovery results for each compound, spiked at three different concentrations on seven sub-samples per concentration level. Mean recovery rates for atrazine and diazinon ranged from 3 to 4% and 6 to 11%, respectively. Precision, expressed as coefficients of variation, ranged from 18 to 96% and from 44 to 72% for atrazine and diazinon, respectively. Method detection limits were also calculated, and being respectively 0.002 µg/L and 0.03 µg/L for atrazine and diazinon, with a recovery rate of 100%.

These results are evidence of a significant bias and low precision. This method demonstrated a poor analytical performance and turned out to be inadequate to analyze atrazine and diazinon in large volumes of surface water.

Table des matières

RÉSUMÉ	V
ABSTRACT	VI
LISTE DES TABLEAUX	VIII
1 INTRODUCTION	1
2 MATÉRIEL ET MÉTHODE	3
2.1 Approche méthodologique	3
2.2 Préparation des échantillons enrichis	3
3 RÉSULTATS ET DISCUSSION	5
3.1 Méthode de calcul et résultats	5
3.2 Biais	5
3.3 Calcul de la précision	7
3.4 Calcul des limites de détection méthodologiques	7
4 CONCLUSION	9
RÉFÉRENCES	10
ANNEXES 1 Procédure d'enrichissement des échantillons	11

Liste des tableaux

1	Quantités de substance ajoutées aux échantillon enrichis	4
2	Calcul du biais et de la précision de la méthode d'analyse	6

1 Introduction

Au cours du Plan d'action Saint-Laurent (PASL), l'atrazine et le diazinon ont été analysés dans les échantillons d'eaux naturelles dans le cadre du projet Hydrodynamique et transport des contaminants dans le fleuve Saint-Laurent.

Les échantillons de 53,55 L ont été préparés de la façon suivante. Les matières en suspension (phase solide) et l'eau (phase dissoute) ont été séparées par filtration et chaque phase a été extraite au dichlorométhane. Les matières en suspension recueillies sur le filtre ont été soumises à une extraction par agitation ultrasonique et l'eau par extraction liquide-liquide en une étape dans un récipient de type Spartenburg®.

En résumé, l'extraction liquide-liquide se fait comme suit : l'eau filtrée (17,85 L) du premier des trois récipients est transférée dans un réservoir Millipore® en acier inoxydable et le pH est ajusté à 11,8 à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium 10 M. Ensuite, 600 mL de dichlorométhane sont ajoutés au récipient et le contenu est agité 10 minutes à l'aide d'un agitateur mécanique et d'une hélice à pales. Le dichlorométhane est récupéré, le volume mesuré puis complété à 800 mL et retourné dans le récipient Millipore® pour une seconde agitation de 10 minutes. L'extrait est finalement récupéré et l'eau jetée. Les deuxième et troisième récipients de 17,5 L sont traités de la même façon en utilisant l'extrait au dichlorométhane récupéré du premier récipient. L'extrait final est d'environ 800 mL et il est conservé pour la purification subséquente. La procédure détaillée est décrite dans le rapport de Gagné *et al.*, 1992.

Les extraits ont été séchés sur sulfate de sodium, concentrés et repris dans l'hexane avant d'être purifiés sur florisil et analysés par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur spécifique à l'azote et au phosphore dans un laboratoire externe (Novamann, 1994).

Cette méthode diffère de la procédure utilisée par Fox (1986) qui consistait à extraire les matières en suspension en laissant tremper le filtre au moins 24 heures dans le dichlorométhane et la phase dissoute par trois extractions au dichlorométhane. De plus, Fox a validé sa méthode avec des substances hydrophobes comme les chlorobenzènes et les biphényles polychlorés (BPC) sur des échantillons d'eau de 17,85 L, alors que l'atrazine et le diazinon sont hydrophiles.

Ce document présente les résultats de la validation de la méthode de Gagné *et al.*, 1992 pour l'analyse de l'atrazine et du diazinon. La précision et l'exactitude (biais) ont été évaluées à l'aide d'échantillons enrichis (ASTM, 1991). Les limites de détection méthodologiques (LDM) ont été calculées par la procédure en vigueur au laboratoire du Centre Saint-Laurent (Environnement Canada, 1993).

2 Matériel et méthode

2.1 APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE

L'exercice de validation a été réalisé sur des échantillons d'eau prélevés à la station Les Grèves, dans la masse d'eau provenant des Grands Lacs. Les essais de récupération ont été effectués à 3 niveaux d'enrichissement et sur 7 sous-échantillons par niveau, pour un total de 21 échantillons enrichis. Un échantillon témoin, prélevé dans la même masse d'eau et en même temps que l'eau ayant servi à préparer les échantillons enrichis, a été analysé pour déterminer la concentration initiale d'atrazine et de diazinon.

Pour les besoins de l'exercice, les échantillons ont été prélevés dans trois récipients Spartenburg® en acier inoxydable de 17,85 litres pour constituer un échantillon de 53,55 litres. À leur arrivée au laboratoire, ils ont été enrichis et entreposés entre 16 et 24 heures au réfrigérateur (voir la procédure de préparation à l'annexe 1). Par la suite, ils ont été filtrés et extraits selon la méthode décrite dans le rapport de Gagné *et al.*, 1992. Les extraits ont été purifiés et analysés par le laboratoire externe.

2.2 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS ENRICHIS

Les échantillons ont été enrichis à l'aide d'une seringue de 250 µL dont la précision sur le volume mesuré est de ± 1 µL. Pour les enrichir au niveau le plus faible, l'ajout par récipient a été fait à raison de 50 µL d'une solution qui contenait 42,8 µg/mL d'atrazine, 51,6 µg/mL de diazinon, des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des pesticides organochlorés. Les résultats obtenus pour les pesticides organochlorés et les HAP n'ont pas été utilisés dans le cadre de ce rapport. Pour les niveaux d'enrichissement intermédiaire et supérieur, l'ajout de la solution a été respectivement de 110 µL et 225 µL par récipient. Le contenu de chaque récipient a été agité pendant 10 minutes au moyen d'un agitateur à pales pour homogénéiser l'échantillon et disperser les substances ajoutées (voir la procédure de préparation à l'annexe 1). Le tableau 1 indique les quantités ajoutées pour un échantillon de 53,55 litres.

Tableau 1
Quantités de substance ajoutées aux échantillons enrichis

Substance	Niveau	Enrichissement *		
		Concentration de la solution (µg/mL)	Volume ajouté par récipient (µL)	Quantité ajoutée dans un échantillon de 53,55 L (µg)
Atrazine	Faible	42,8	50	6,42
	Intermédiaire	42,8	110	14,1
	Supérieur	42,8	225	28,9
Diazinon	Faible	51,6	50	7,74
	Intermédiaire	51,6	110	17,0
	Supérieur	51,6	225	34,8

* La solution d'enrichissement (EN1) contient de l'atrazine, du diazinon, des HAP et des pesticides organochlorés (voir l'annexe 1).

3 Résultats et discussion

Les principaux indicateurs de la qualité des données produites par une méthode d'analyse sont le biais et la précision (APHA *et al.*, 1992; Keith *et al.*, 1983). La première étape de validation d'une méthode consiste donc à déterminer le biais et la précision de la méthode étudiée par un analyste (APHA *et al.*, 1992; ASTM, 1991). Le calcul des limites de détection méthodologiques est un indicateur complémentaire. L'information obtenue sur ces caractéristiques constitue une base de référence quantitative pour juger de la performance générale de la méthode (Taylor, 1983).

3.1 MÉTHODE DE CALCUL ET RÉSULTATS

Le biais et la précision ont été calculés selon la directive ASTM D2777-86 (ASTM, 1991). Le test de Grubbs a été appliqué aux résultats pour identifier les valeurs extrêmes tel que spécifié dans cette procédure. Quatre résultats ont été rejetés.

Le tableau 2 présente les résultats d'analyse et les calculs effectués sur ces résultats. La quantité mesurée pour chaque essai est la somme des quantités extraites des particules et de la phase dissoute moins la quantité mesurée dans l'échantillon non enrichi. La moyenne et l'écart type de même que la récupération et le coefficient de variation (CV) ont été calculés pour chaque ensemble de sept ou six résultats statistiquement valables. Les valeurs de la récupération et du coefficient de variation étant relatives, elles permettent de comparer le biais et la précision entre les concentrations étudiées.

3.2 BIAIS

Le biais obtenu par rapport aux quantités ajoutées est significatif pour tous les niveaux d'enrichissement (tableau 2). En effet, les calculs du t de Student expérimental varient de 29 à 367 pour les récupérations moyennes obtenues alors que le t attendu d'un biais acceptable devrait être inférieur à 2,45 pour sept essais (calculé selon la directive ATM D2777-86). Ces résultats démontrent que le biais de la méthode est très élevé.

Tableau 2
Calcul du biais et de la précision de la méthode d'analyse

Substance	Quantité ajoutée (µg)	Échantillon non enrichi (µg)	Quantité récupérée par essai *							Moyenne (µg)	Écart type (µg)	Récupération (%)	Coefficient de variation (%)
			1 (µg)	2 (µg)	3 (µg)	4 (µg)	5 (µg)	6 (µg)	7 (µg)				
Atrazine	6,42	0,21	0,21	0,21	0,28	0,17	0,22	0,27	**	0,23	0,04	4	18
	14,1	0,21	**	0,49	0,40	0,34	-0,14	0,31	1,09	0,42	0,40	3	96
	28,9	0,21	1,11	0,89	0,86	0,71	0,75	1,22	0,65	0,88	0,21	3	24
Diazinon	7,74	0,33	0,23	0,53	1,63	**	0,74	0,64	1,12	0,82	0,49	11	61
	17,6	0,33	**	0,93	0,69	0,58	0,99	0,81	1,76	0,96	0,42	6	44
	34,8	0,33	1,13	2,08	8,70	4,34	1,00	3,97	5,84	3,87	2,78	11	72

* Échantillons d'eau du fleuve Saint-Laurent de 53,55 litres.

** Valeurs extrêmes rejetées. La moyenne a été calculée avec les 6 résultats qui ont passé le test des valeurs extrêmes.

Une seconde façon d'illustrer le biais de la méthode est d'exprimer les résultats sous forme de pourcentage de récupération. Les moyennes calculées des sept essais varient entre 3 p. 100 et 11 p. 100 pour l'atrazine et le diazinon (tableau 2) et cela pour toutes les concentrations étudiées. Or, la gamme des récupérations acceptable pour l'analyse des pesticides organophosphorés et des triazines selon l'APHA *et al.* (1992) est de 50 à 200 p. 100 pour un échantillon d'un litre. Bien que les essais aient été faits sur des échantillons de 53,55 litres, il demeure que les résultats sont inférieurs à la gamme des récupérations généralement acceptée (tableau 2).

Cette méthode est donc entachée d'un biais important, ce qui signifie que les résultats produits ne sont qu'une estimation de la concentration réelle de ces substances dans les échantillons.

3.3 CALCUL DE LA PRÉCISION

La précision a été calculée pour chaque groupe d'essais à chacune des concentrations étudiées sous la forme d'écart type et de coefficient de variation (*CV*) (tableau 2). Pour cet exercice de validation, la mesure de la précision tient compte à la fois de l'influence de l'analyste, de tous les aspects de la méthode d'analyse et des propriétés physico-chimiques de l'échantillon. Cette mesure permet donc de qualifier les résultats produits par cette méthode sur l'eau naturelle provenant du fleuve Saint-Laurent.

La variabilité des résultats est supérieure au critère normal d'acceptabilité. En effet, les coefficients de variation varient de 18 à 96 p. 100 alors que l'American Water Works Association recommande un *CV* inférieur à 40 p. 100 lorsque les concentrations mesurées sont inférieures à 20 fois la limite de détection (*LDM*) (APHA *et al.*, 1992). Les *CV* obtenus sont très élevés et démontrent l'imprécision de la méthode d'analyse utilisée.

3.4 CALCUL DES LIMITES DE DÉTECTION MÉTHODOLOGIQUES

Les limites de détection ont été calculées selon la procédure d'opération normalisée en vigueur au laboratoire du CSL (Environnement Canada, 1993). Elles ont été établies à partir de

l'écart type obtenu pour les essais correspondant au niveau d'enrichissement le plus faible et en excluant les valeurs extrêmes. La formule employée est la suivante :

$$\text{LDM} = t(n - 1, \alpha = 0,01) \times s$$

où LDM = Limite de détection de la méthode ;

$t(n - 1, \alpha = 0,01)$ = Valeur du t de Student appropriée pour un seuil de confiance de 99 % et un degré de liberté de $n - 1$;

s = Écart type.

Les LDM calculées pour l'atrazine et le diazinon sont respectivement de 0,002 µg/L et de 0,03 µg/L pour un volume de 53,55 litres. Il faut noter que ces résultats représentent la LDM pour une méthode dont les pourcentages de récupération seraient de 100 p. 100.

4 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, les moyennes des récupérations variant entre 3 et 11 p. 100 pour l'atrazine et le diazinon. Les coefficients de variation (18 à 96 p. 100) démontrent une grande dispersion des mesures et l'imprécision de la méthode.

En conclusion, cette méthode s'avère inadéquate pour l'analyse de l'atrazine et du diazinon dans de grands volumes d'eaux naturelles. Les résultats d'analyse obtenus par cette méthode devraient être interprétés avec grande prudence ou rejetés.

Il existe, comme alternative, deux procédures d'extraction pour de grands volumes d'eau qui ont déjà fait leurs preuves. Il s'agit de l'extraction à l'aide de l'appareil de Goulden (Goulden *et al.*, 1985) et de l'appareil d'extraction en continu mis au point conjointement par l'université Laval et le ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec (Turcotte *et al.*, 1991). L'extraction à l'aide de l'appareil de Goulden est utilisée présentement au laboratoire du Centre Saint-Laurent et s'est avérée adéquate pour ces substances.

Références

- APHA, AWWA et WEF (1992). *Standards methods for the examination of Water and Wastewater*, 18th Edition. American Public Health Association, Washington.
- ASTM (1991). *Annual Book of ASTM Standards - Water and environmental Technology*. Vol. 11.01 - Water (I). Philadelphia, PA.
- Environnement Canada (1993). « Détermination de la limite de détection d'une méthode d'analyse » Dans *Manuel des procédures d'opération normalisées, Annexe A du Manuel d'assurance et de contrôle de la qualité*. 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.
- Goulden, P.D. et D.H.J. Anthony (1985). *Design of a large sample extractor for the determination of organics in water*. Environment Canada, National Water Research Institute, Canada for Inlands Waters, report 85-121, 13 pages.
- Keith, L.H., W. Crummett, J.Jr Deegan, R.A. Libby, J.K. Taylor et G. Wentler (1983). « Principles of Environmental analysis ». *Anal. Chem.*, 55 : 2210-2218.
- Novamann (1994). *Analyses chimiques organiques des échantillon d'extraits et de filtres - Projet : Essai sur la méthode pour les apports toxiques*. Rapport n° NM-18149. Rapport soumis à Environnement Canada, Centre Saint-Laurent. 7 pages + annexes.
- Taylor, J.K. (1983). « Validation of Analytical Methods ». *Anal. Chem.*, 55 : 600A-608A.
- Turcotte, J., J.E. Coté, E. Fraser, H. Ouelette et S. Langlois (1991). « Échantillonneur autonome pour les eaux naturelles : concentrateur des métaux traces et extracteur des micropolluants organiques ». *Pollution atmosphérique*, 33^e année, Juillet, 192-208.

Annexe 1

Procédure de préparation des échantillons enrichis

Préparation de l'échantillon enrichi pour le niveau faible

- a) À l'aide d'une seringue de 250 μL , ajouter 50 μL de la solution d'enrichissement à l'échantillon dans le récipient en acier inoxydable (Spartanburg[®]).

Note 1 : Dans cet exemple, les quantités ajoutées sont de 2,14 μg d'atrazine et de 2,58 μg de diazinon par récipient, pour un total de 6,42 μg d'atrazine et de 7,14 μg de diazinon par échantillon.

Note 2 : Pour le niveau intermédiaire, il faut ajouter 110 μL de solution et 225 μL pour le niveau supérieur.

- b) Introduire l'agitateur à pales de 9 cm dans le Spartanburg[®] et agiter 10 minutes pour homogénéiser l'échantillon.
- c) Entreposer les échantillons enrichis au réfrigérateur à 4 °C de 16 à 24 heures avant d'effectuer la filtration et l'extraction par la méthode habituelle.
- d) À l'aide de l'appareil de filtration (voir la figure 1.1), filtrer l'échantillon sur filtre en fibre de verre de 293 mm, de porosité de 0,7 μm , selon la procédure décrite dans le rapport intitulé *Protocole de laboratoire* (Gagné *et al.*, 1992).
- e) Poursuivre la procédure d'extraction tel que décrit par Gagné *et al.* (1992).
- f) L'extrait est conservé au réfrigérateur et expédié au laboratoire externe pour la purification et le dosage.

TABLEAU 1.1
CONCENTRATION DE LA SOLUTION
D'ENRICHISSEMENT

SUBSTANCES	CONCENTRATION (µg/mL) ENI *
Atrazine	42,8
Diazinon	51,6
HAP (20 substances)	8 *
Pesticides organochlorés (20 substances)	0,16 ** ou 0,32 **
SOLVANTS (%)	
Acétone	80
Hexane	13,6
Dichlorométhane	6,0
Méthanol	0,4
Benzène	0,02

* Identification de la solution d'enrichissement.

** Concentration de chaque substance.

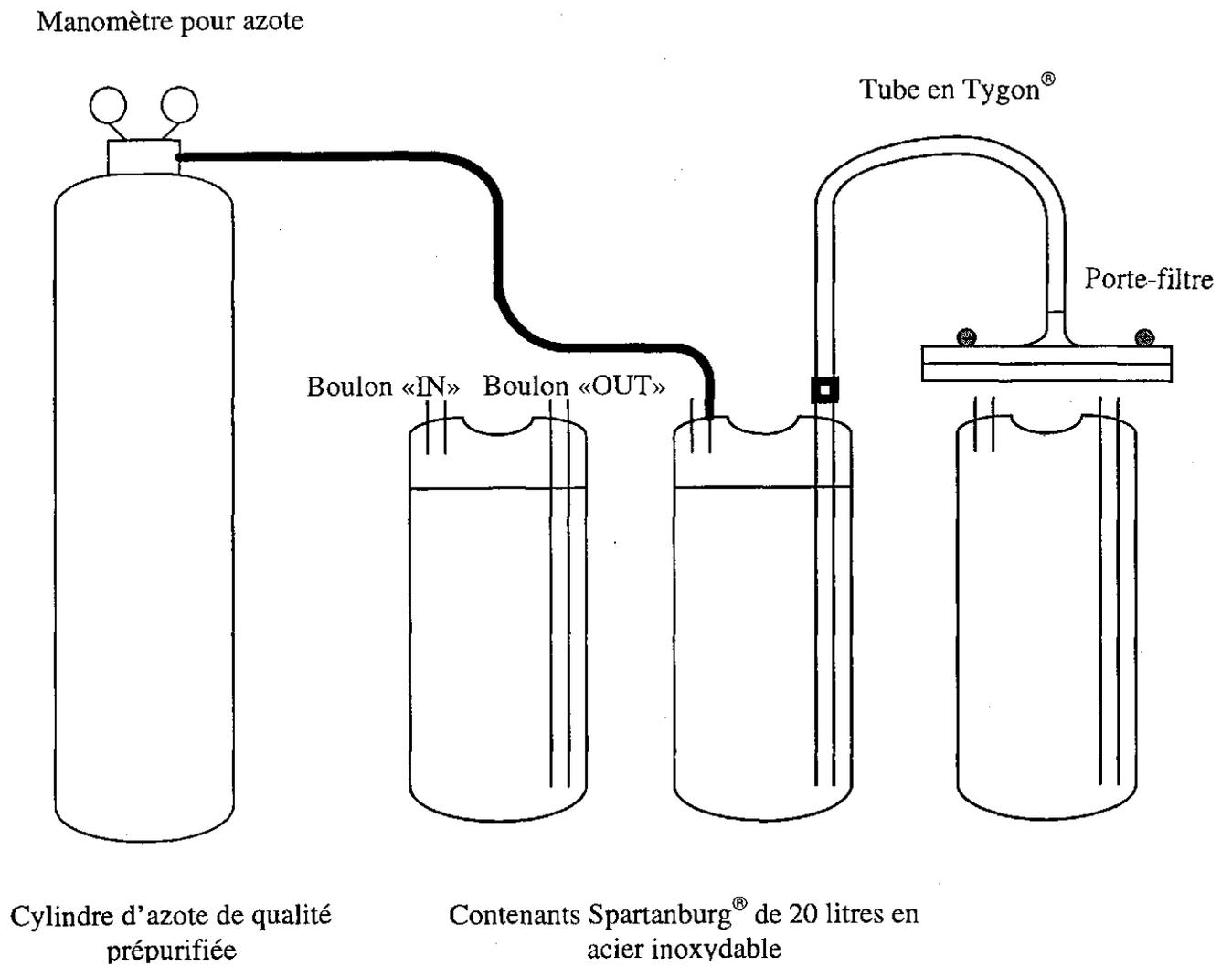


Figure 1.1 : Schéma de l'appareil de filtration de grands volumes d'échantillons d'eau de surface