Environnement Canada Environment Canada

Étude nationale interlaboratoires n° 29 de contrôle de la qualité

Sodium, potassium, magnésium, calcium et dureté d'échantillons d'eau naturelle et dopée

V. Cheam et A.S.Y. Chau

CCIW
JUL 26 1985
LIBRARY

GB
2429
C27
no. 74F

ÉTUDE N° 74, SÉRIE DES RAPPORTS GÉNÉRAUX

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHES SUR LES EAUX
DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES
CENTRE CANADIEN DES EAUX INTÉRIEURES
BURLINGTON (ONTARIO) 1985

(Available in English on request)

Environnement Canada Environment Canada

Étude nationale interlaboratoires n° 29 de contrôle de la qualité

Sodium, potassium, magnésium, calcium et dureté d'échantillons d'eau naturelle et dopée

V. Cheam et A.S.Y. Chau

ÉTUDE N° 74, SÉRIE DES RAPPORTS GÉNÉRAUX

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHES SUR LES EAUX
DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES
CENTRE CANADIEN DES EAUX INTÉRIEURES
BURLINGTON (ONTARIO) 1985

(Available in English on request)

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1985

N° de cat. En 36-508/74F

ISBN 0-662-93282-X

Table des matières

	Page
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	v
LISTE DES SYMBOLES	vii
INTRODUCTION	1
PLAN DE L'ÉTUDE	1
MÉTHODE EXPÉRIMENTALE	1
Produits chimiques	1
Préparation des échantillons	1
Analyse	1
ÉVALUATION DES DONNÉES	2
RÉSULTATS ET DISCUSSION	2
Sodium	2
Potassium	8
Magnésium	11
Calcium	15
Dureté	18
Résumé de la performance des laboratoires	21
CONCLUSIONS	21
REMERCIEMENTS	22
AUTRES SÉRIES DE RAPPORTS SUR LES ÉTUDES INTERLABORATOIRES	22
ÉTUDES INTERLABORATOIRES EN PRÉPARATION	23
RÉFÉRENCES	23
ANNEXE. Liste des participants	47

Tableaux

1. Description des échantillons	1
2. Résultats analytiques pour le sodium	27
3. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons simples pour le sodium	28
4. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons appariés pour le sodium	28
5. Résultats du classement pour le sodium	29
6. Résumé d'évaluation des résultats pour le sodium	30
7. Résultats analytiques pour le potassium	31

Tableaux (suite)

Page

8. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons simples pour le potassium 32
9. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons appariés pour le potassium 32
10. Résultats du classement pour le potassium 33
11. Résumé d'évaluation des résultats pour le potassium 34
12. Résultats analytiques pour le magnésium 35
13. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons simples pour le magnésium 36
14. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons appariés pour le magnésium 36
15. Résultats du classement pour le magnésium 37
16. Résumé d'évaluation des résultats pour le magnésium 38
17. Résultats analytiques pour le calcium 39
18. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons simples pour le calcium 40
19. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons appariés pour le calcium 40
20. Résultats du classement pour le calcium 41
21. Résumé d'évaluation des résultats pour le calcium 42
22. Résultats analytiques pour la dureté 43
23. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons simples pour la dureté 44
24. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons appariés pour la dureté 44
25. Résultats du classement pour la dureté 45
26. Résumé d'évaluation des résultats pour la dureté totale 46
27. Résumé de la fréquence d'absence de marquage 21

Illustrations

Figure 1. Graphique des échantillons appariés 1 et 2 pour le sodium 3
Figure 2. Graphique des échantillons appariés 1 et 3 pour le sodium 4
Figure 3. Graphique des échantillons appariés 2 et 3 pour le sodium 5
Figure 4. Graphique des échantillons appariés 5 et 6 pour le sodium 6
Figure 5. Graphique des échantillons appariés 1 et 2 pour le potassium 8
Figure 6. Graphique des échantillons appariés 1 et 3 pour le potassium 9
Figure 7. Graphique des échantillons appariés 2 et 3 pour le potassium 10
Figure 8. Graphique des échantillons appariés 1 et 2 pour le magnésium 11
Figure 9. Graphique des échantillons appariés 1 et 3 pour le magnésium 12
Figure 10. Graphique des échantillons appariés 2 et 3 pour le magnésium 13
Figure 11. Graphique des échantillons appariés 5 et 6 pour le magnésium 14
Figure 12. Graphique des échantillons appariés 1 et 2 pour le calcium 15
Figure 13. Graphique des échantillons appariés 1 et 3 pour le calcium 16
Figure 14. Graphique des échantillons appariés 2 et 3 pour le calcium 17
Figure 15. Graphique des échantillons appariés 1 et 2 pour la dureté totale 18
Figure 16. Graphique des échantillons appariés 1 et 3 pour la dureté totale 19
Figure 17. Graphique des échantillons appariés 2 et 3 pour la dureté totale 20

Résumé

Ce rapport décrit une étude interlaboratoires de contrôle de la qualité des déterminations de la teneur en Na, en K, en Mg et en Ca ainsi que de la dureté de l'eau. Quelque 50 laboratoires canadiens y ont participé en analysant six échantillons d'eau non stabilisés. Les concentrations des constituants se trouvaient à peu près au centre de l'intervalle étendu des concentrations que l'on peut trouver dans l'environnement. Plusieurs traitements statistiques des données d'analyse ont été effectués afin de déterminer les résultats aberrants et la performance des laboratoires. Certains laboratoires se sont révélés extrêmement compétents. D'autres ont manifestement besoin de réévaluer leurs modes de contrôle interne de la qualité. C'est l'application d'une méthode d'analyse et non la méthode elle-même qui détermine ordinairement la compétence d'un laboratoire.

Abstract

This report describes an interlaboratory comparison of the analysis of Na, K, Mg, Ca and hardness of water. Some fifty Canadian laboratories participated in the analysis of six unpreserved water samples. The analyte concentrations were designed to be approximately at the middle of the wide concentration range encountered in environmental studies. Analytical data were assessed by several statistical treatments to identify outlying results and laboratory performance. Some laboratories performed extremely well, whereas the performance of others indicated a need to reevaluate seriously their internal quality control practices. It is the application of an analytical method, not the method itself, that usually determines how a laboratory performs.

Liste des symboles

n Nombre de résultats utilisés pour calculer la moyenne de l'échantillon ($\bar{x}$)

$\bar{x}$ Valeur moyenne, $\bar{x} = \Sigma x_i/n$

S Écart-type, $S = \left\{ \dfrac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \right\}^{1/2}$

S_j Écart-type de l'échantillon j, j = 1 - 6

S_g Écart-type basé sur la différence et la différence moyenne entre m résultats appariés

$$S_g = 0.886 \sum_{j=1}^{m} \frac{|di - d|}{m}$$

où di est la différence algébrique entre les résultats de l'échantillon j + 1 et de l'échantillon j, et

$$d = \frac{\sum^{m} i\ di}{m}$$

C.V. Coefficient de variation, C.V. = $(S/\bar{x})$ 100

R Les résultats marqués d'un indicateur R ont été identifiés statistiquement comme valeurs aberrantes

Étude nationale interlaboratoires n° 29 de contrôle de la qualité

Sodium, potassium, magnésium, calcium et dureté d'échantillons d'eau naturelle et dopée

V. Cheam et A.S.Y. Chau

INTRODUCTION

La présente étude fait partie du programme national interlaboratoires de contrôle de la qualité du Programme d'assurance de la qualité de l'Institut national de recherches sur les eaux (INRE). Elle s'ajoute aux études nos 1, 7 et 14 publiées respectivement en 1970, 1974 et 1978 (1, 2, 3). Depuis l'étude de 1978, les nombres de nouveaux participants et de nouvelles méthodes analytiques ont fortement augmenté. La présente étude offre aux participants nationaux un outil de comparaison permanente et permet d'évaluer la comparabilité des données et leur compatibilité entre les techniques classiques et nouvelles. De nouvelles méthodes d'évaluation des données sont présentées en plus des méthodes classiques.

PLAN DE L'ÉTUDE

On a utilisé six échantillons d'essai (tableau 1). Il s'agissait d'échantillons synthétiques, naturels ou dopés. On a choisi une plage de concentrations se situant approximativement au centre de la vaste plage de concentrations obtenue par les participants — concentrations faibles dans les eaux très douces et concentrations élevées dans les eaux d'égout. L'étude a été réalisée de telle façon qu'un échantillon pouvait être évalué statistiquement en tant qu'échantillon simple ou apparié avec un autre échantillon, ou encore combiné avec le reste des échantillons dans un processus de classement. Les échantillons d'essai sont décrits dans le tableau 1.

Tableau 1. Description des échantillons

Échantillons	Type
1	Synthétique
2	Synthétique
3	Synthétique
4	Eau du lac Supérieur
5	Eau dopée du lac Supérieur
6	Eau dopée du lac Supérieur

On n'a utilisé aucun préservatif, mais on a demandé aux participants de ranger les échantillons à une température de 4 °C en attendant l'analyse. Chaque laboratoire a choisi et utilisé sa propre méthode d'analyse.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés ont été achetés de la société Fisher Scientific Co. : NaCl (S-271), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (M-63), $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (C-79), KNO_3 (P-263) et KCl (P-217).

Préparation des échantillons

Tous les contenants ainsi que le matériel en verre et en plastique ont été nettoyés par immersion dans l'acide chromique, rinsés à l'eau chaude du robinet et à l'eau distillée désionisée, puis rangés avec de l'eau distillée désionisée pendant plusieurs semaines avant d'être utilisés (4).

Les échantillons globaux synthétiques et dopés ont été préparés dans de grands contenants en polyéthylène. On a ajouté à chaque échantillon global des solutions mères appropriées dont le volume a été évalué à partir du poids et de la masse volumique. On a bien homogénéisé chaque solution par mélange en circuit fermé avant de la diviser en sous-échantillons dans des contenants d'essai en polyéthylène. La plupart des bouteilles d'essai avaient un volume de 500 mL, sauf quelques-unes dont le volume était plus grand, conformément aux exigences de certains participants.

Analyse

On a laissé chaque participant libre de choisir sa méthode analytique et on l'a encouragé à utiliser plus d'une méthode. On a demandé aux participants de donner une brève description de chaque méthode.

Pour l'analyse du sodium et du potassium, on a surtout utilisé la photométrie de flamme et la spectrométrie d'absorption atomique. Les autres méthodes utilisées étaient notamment la chromatographie par échange d'ions

(IC), la méthode à plasma d'argon à couplage inductif (ICAP), l'émission de flamme et l'analyse par la méthode d'activation neutronique (INAA).

La plupart des laboratoires ont utilisé la spectrométrie d'absorption atomique pour l'analyse du calcium et du magnésium. Les autres méthodes retenues étaient l'émission atomique, le titrage à l'EDTA, la chromatographie par échange d'ions, l'activation neutronique et les calculs. Environ 40 % des participants ont déterminé la dureté par titrage à l'EDTA, alors que les autres l'ont calculée à partir des données d'absorption atomique.

ÉVALUATION DES DONNÉES

On a traité statistiquement toutes les données analytiques positives fournies par les participants en vue de déterminer les valeurs aberrantes. (Les valeurs «plus petites que» ne sont pas incluses dans les analyses statistiques.) L'évaluation des données commence par le traitement des échantillons simples (méthodes Greenberg [5, 6] ou 2S et Grubbs [7]), se poursuit par le traitement des échantillons appariés (Greenberg [5], Cheam et Aspila [8]) et se termine par l'évaluation simultanée de tous les échantillons à l'aide d'une méthode de classement (9) en vue de déterminer les laboratoires qui présentent des erreurs systématiques marquées.

On utilise le critère de Greenberg appliqué aux échantillons simples pour déterminer les résultats inacceptables, soit les valeurs en dehors de la plage $\bar{x}_j \pm 2S_j$. On a calculé l'écart-type, S_j, après avoir rejeté les résultats douteux en appliquant deux fois la méthode 2S. On a aussi utilisé cet écart-type pour le traitement des échantillons appariés dans lequel on prend la somme de deux écarts-types comme rayon d'un cercle.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Sodium

Le tableau 2 présente tous les résultats analytiques fournis par les laboratoires participants ainsi que les méthodes analytiques utilisées par ceux-ci, la limite de détection et les statistiques interlaboratoires déduites. On a obtenu les valeurs de la moyenne et de l'écart-type après avoir traité les données brutes par la méthode 2S. On trouve les tableaux 2 à 26 dans les pages 27 à 46. On a placé un indicateur «R» vis-à-vis d'un résultat analytique lorsque ce résultat a été identifié comme valeur aberrante d'après le test Grubbs (7), et on a souligné le résultat lorsque l'identification a été réalisée au moyen de la méthode 2S.

Le traitement des données concernant les échantillons simples a permis de relever plusieurs résultats douteux, comme le montre le tableau 3. Chaque ligne du tableau identifie un résultat analytique douteux (déterminé par l'essai Grubbs, l'essai 2S ou les deux) produit par un certain laboratoire pour un échantillon d'eau.

On a de plus traité les données analytiques pour le sodium en représentant graphiquement les résultats appariés (10) obtenus à partir d'échantillons appariés de composition similaire. Dans les figures 1, 2 et 3, on a apparié deux échantillons synthétiques, alors que dans la figure 4, on a apparié deux échantillons dopés. Chaque figure contient d'amples renseignements relatifs à la performance du laboratoire et de la méthode en ce qui a trait aux moyennes et aux médianes ainsi qu'à leurs cercles de limite d'acceptabilité.

Chaque figure comprend deux cercles. Le premier cercle a son centre au point d'intersection des lignes pointillées tracées à partir de coordonnées correspondant aux valeurs moyennes de chacun des échantillons appariés. Son rayon est la somme de deux écarts-types. Afin de faciliter l'identification dans les figures, on a partout affecté le symbole «Σs» à ce type de cercle. Prenons la figure 1 comme exemple. Le centre du cercle Σs est le point d'intersection de la ligne tracée à partir de la moyenne de l'échantillon 1 et de celle tracée à partir de la moyenne de l'échantillon 2, et le rayon est égal à $S_1 + S_2$, S_1 étant l'écart-type de l'échantillon 1 et S_2 celui de l'échantillon 2.

Le centre du deuxième cercle, d'autre part, est le point d'intersection des droites élevées à partir des valeurs médianes. Le rayon est égal à 2 Sg, Sg ayant été calculé à partir de la différence et de la différence moyenne entre les résultats appariés (5).

Dans leur étude de la teneur en arsenic et en sélénium de l'eau, Cheam et Aspila (8) ont traité en détails de l'utilisation des deux types de cercles pour la manipulation des données appariées. Ils ont conclu que les cercles Σs permettent d'identifier adéquatement les résultats appariés inacceptables. De plus, du point de vue de la manipulation des données, il est beaucoup plus facile d'utiliser les cercles Σs que d'effectuer des opérations avec la variable Sg. Par conséquent, dans la présente étude nous avons uniquement utilisé la méthode des cercles Σs pour le résumé de l'évaluation globale des résultats concernant le sodium (tableau 6) et les autres constituants qui seront étudiés plus loin. Les cercles de rayon 2 Sg ont été représentés uniquement afin de permettre une comparaison visuelle directe avec les cercles Σs.

Dans les figures 1 à 4, les résultats appariés ont tendance à former une grappe dans le quadrant I et le

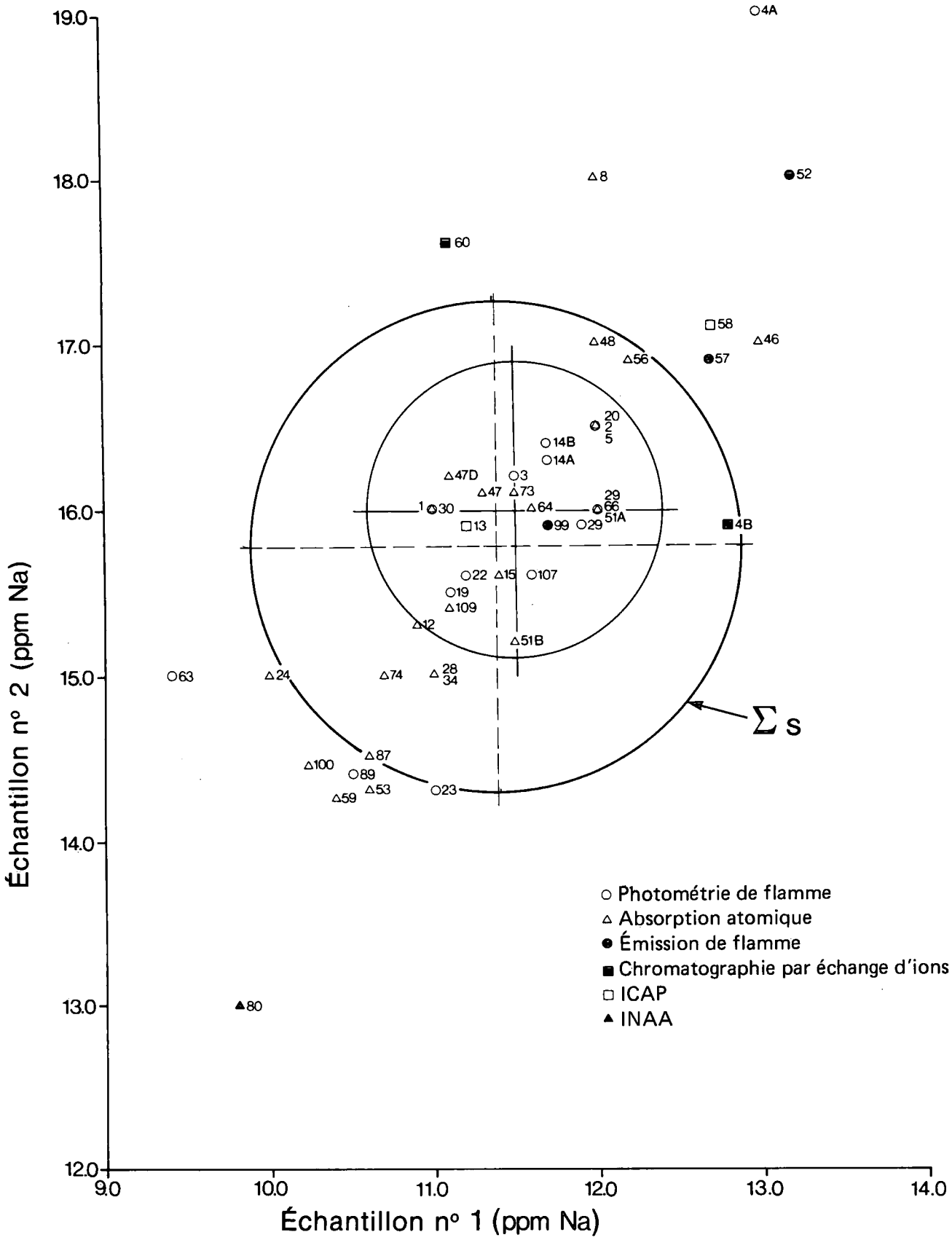

Figure 1. Graphique des échantillons appariés 1 et 2 pour le sodium.

quadrant III comme si la meilleure façon de les représenter consistait à tracer des lignes à 45° passant par l'un ou l'autre des centres des cercles. Cette tendance, en termes généraux, indique que les participants peuvent produire des résultats précis mais pas nécessairement exacts (10). Certains participants ont tendance à produire des résultats élevés précis mais biaisés (par exemple le laboratoire 52), alors que certains autres produisent des résultats faibles

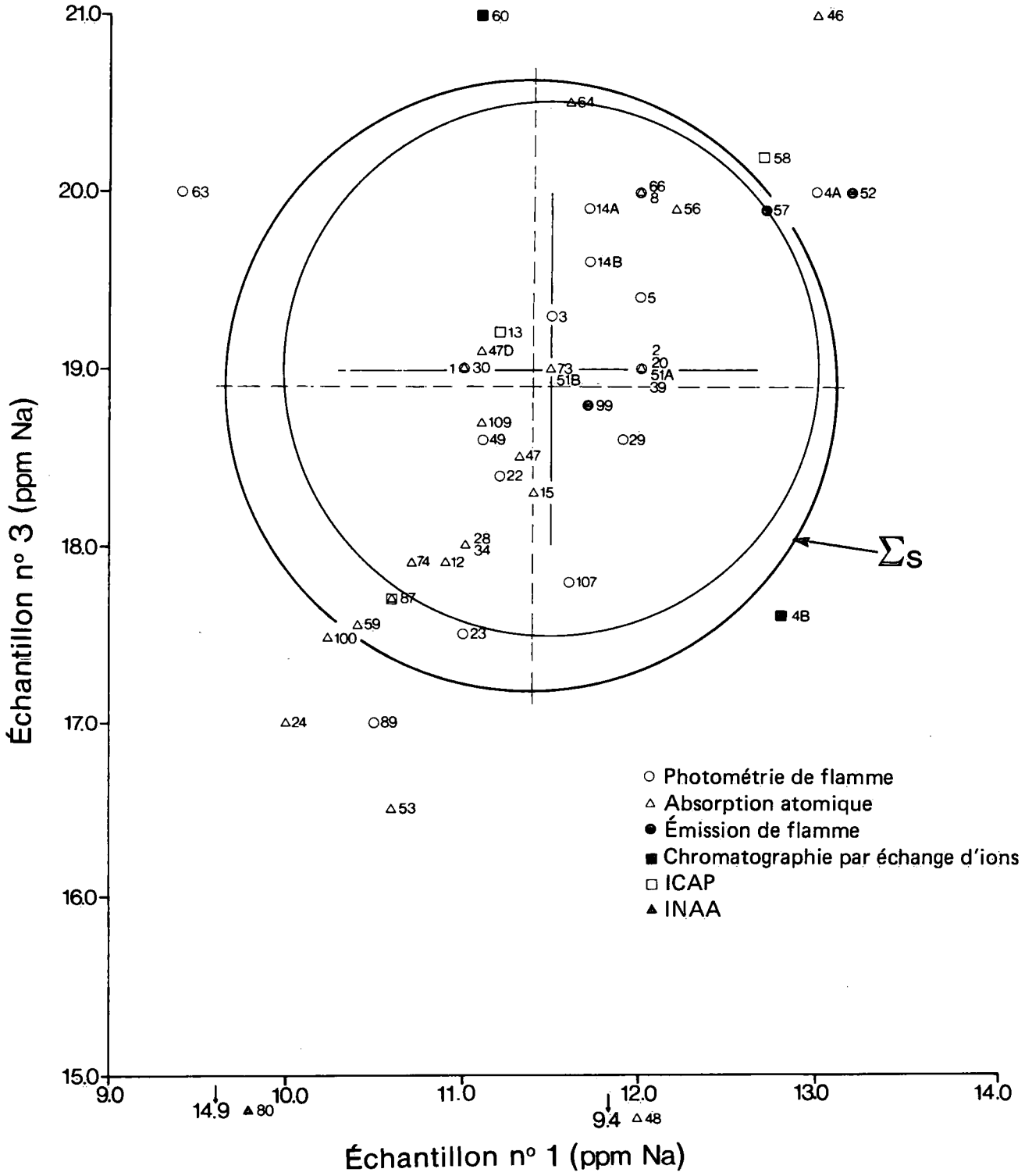

Figure 2. Graphique des échantillons appariés 1 et 3 pour le sodium.

précis mais aussi biaisés (par exemple le laboratoire 80). Il a été impossible de calculer l'exactitude absolue étant donné que les échantillons utilisés n'étaient pas des matériaux certifiés. Néanmoins, étant donné que les moyennes et les médianes sont très rapprochées l'une de l'autre et que les taux de récupération sont de 96 % à 98 %, il semble que les cercles Σs renferment les résultats appariés qui ont une précision et une exactitude acceptables. Les résultats appariés se trouvant à l'extérieur des cercles ont donc une exactitude douteuse (tableau 4).

La méthode de chromatographie par échange d'ions, représentée par des carrés pleins dans les figures, a été utilisée par deux laboratoires pour l'analyse du sodium. Le laboratoire 4B a eu une assez bonne performance : trois de ses paires de résultats étaient à l'intérieur des cercles Σs et une à l'extérieur. Le laboratoire 60, par contre, avait ses quatre paires de résultats à l'extérieur des cercles; il semblait présenter des erreurs systématiques appréciables (figures 3 et 4) ainsi que des erreurs aléatoires (figures 1 et 2).

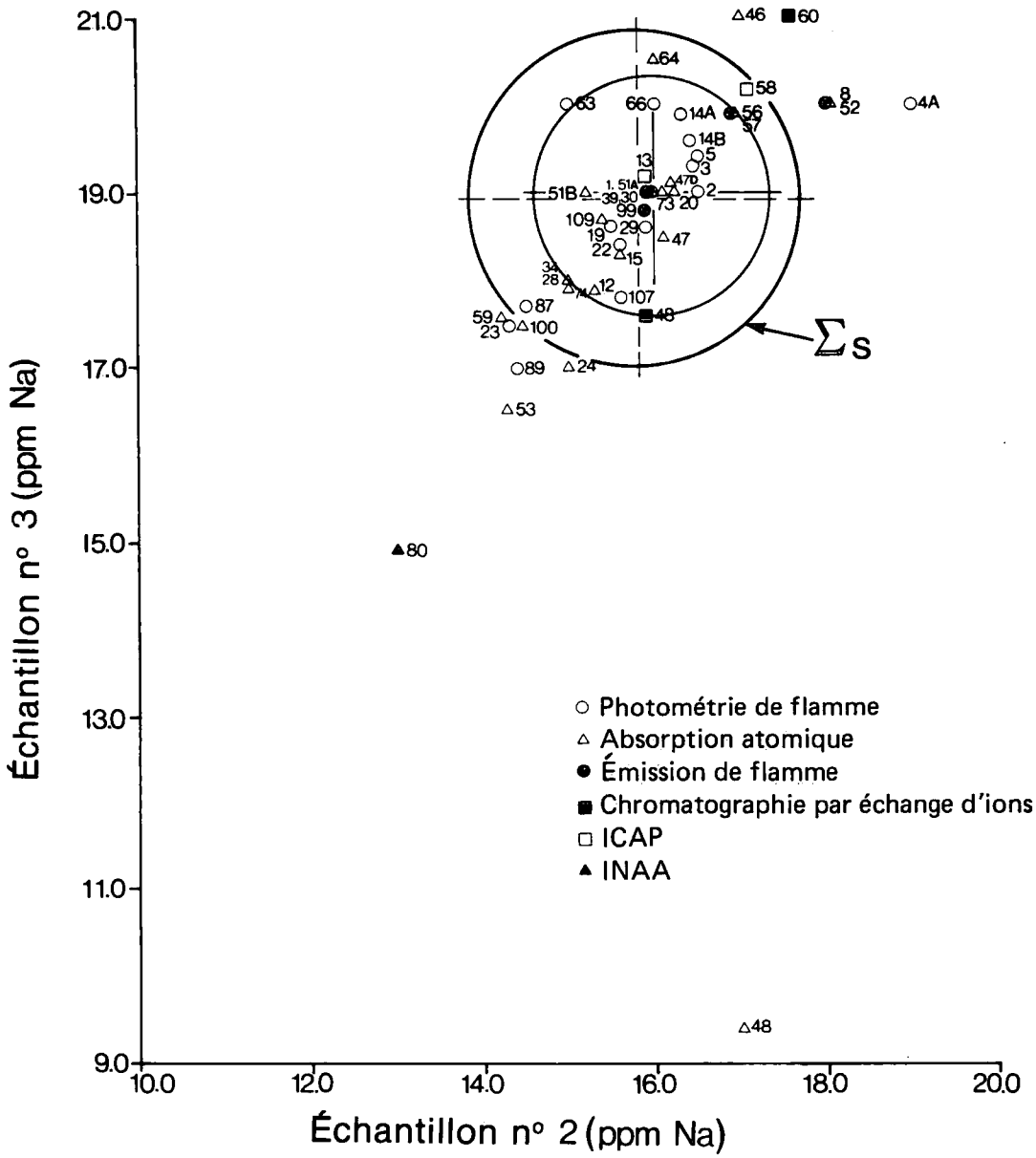

Figure 3. Graphique des échantillons appariés 2 et 3 pour le sodium.

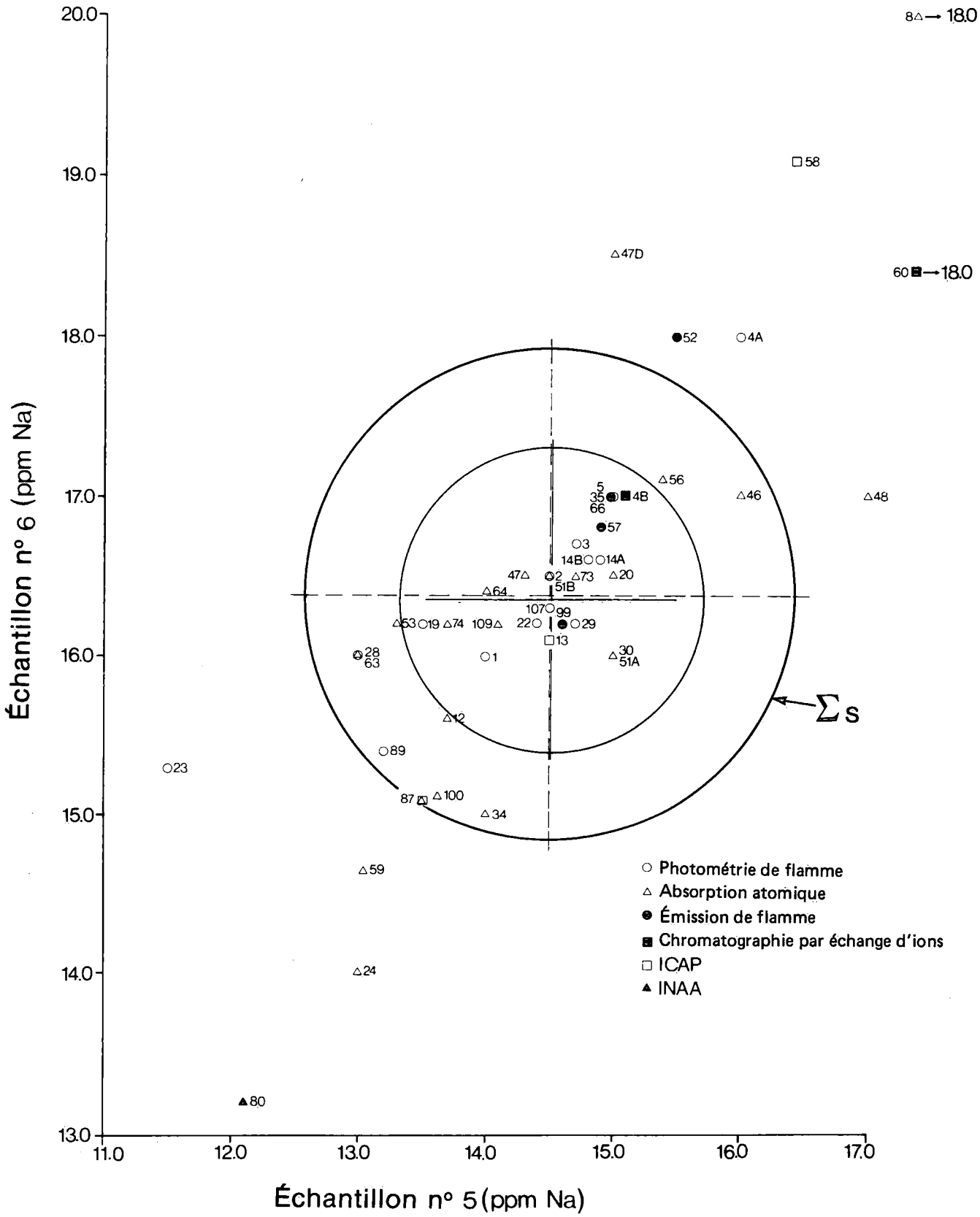

Figure 4. Graphique des échantillons appariés 5 et 6 pour le sodium.

Dans un autre cas, cependant, le laboratoire 4B a produit une paire de résultats se situant exceptionnellement dans le quadrant II (figure 2), ce qui porte à croire qu'il existe une certaine part d'erreur aléatoire. En opposition directe, considérons le laboratoire 4A qui a utilisé la photométrie de flamme pour l'analyse du sodium. Les quatre paires de résultats du laboratoire 4A se situent dans le quadrant I (figures 1 à 4) et à l'extérieur des cercles, ce qui indique une prédominance des erreurs systématiques. Il semble donc exister certaines erreurs aléatoires dans la méthode IC. On pourrait probablement tirer une conclusion plus valable si un plus grand nombre de participants avaient utilisé la chromatographie par échange d'ions.

Seul le laboratoire 80 a utilisé l'analyse par la méthode d'activation neutronique. Les résultats appariés se situent tous dans le quadrant III (figures 1 à 4) et indiquent qu'il existe des erreurs systématiques prononcées.

Deux participants ont utilisé la méthode plasma d'argon à couplage inductif. Le laboratoire 13 a produit d'excellents résultats, les quatre paires se situant à toute fin pratique en plein centre des cercles. Le laboratoire 58, par contre, semble présenter certaines erreurs systématiques, trois de ses paires de résultats se situant à l'extérieur des cercles Σs et dans le quadrant I.

La plupart des participants ont utilisé les méthodes plus classiques, telles que photométrie de flamme, absorption atomique et émission de flamme, et ils ont en général obtenu des résultats acceptables. Néanmoins, quelques laboratoires ont vraiment fourni des résultats trop faibles ou trop élevés (figures 1 à 4). Le tableau 4 résume tous les résultats douteux concernant le sodium, déterminés par le traitement d'échantillons appariés.

Jusqu'ici, les données interlaboratoires sur le sodium ont été traitées sur une base d'échantillons simples, puis d'échantillons appariés. Nous voulons maintenant traiter simultanément l'ensemble complet des données en utilisant la méthode de classement de base créée par Youden (9). Le tableau 5 montre les résultats du classement pour le sodium; il présente un résumé des valeurs marquées d'un indicateur et identifie les laboratoires ayant des erreurs systématiques prononcées. Les laboratoires ayant des rangs moyens faibles de 4.6 à 6.0 ont été marqués plusieurs fois de l'indicateur «VL» (*very low*, c'est-à-dire très faible), et on a déterminé qu'ils avaient des résultats faibles et biaisés de façon uniforme (partie supérieure du tableau). Les laboratoires ayant des rangs moyens élevés de 43.7 à 38.4 ont été marqués plusieurs fois de l'indicateur «VH» (*very high*, c'est-à-dire très élevé), et on a déterminé qu'ils avaient des résultats élevés biaisés (partie inférieure du tableau). Dans les laboratoires ayant des valeurs moyennes voisines de 24, on ne retrouve aucun, ou très peu, des six résultats analytiques marqués; en fait, ces laboratoires ont dû produire des résultats appariés bien délimités par les cercles la plupart du temps (figures 1 à 4).

Le tableau 6 résume les résultats d'évaluation obtenus à l'aide des divers tests statistiques. La fréquence de marquage de chaque test est donnée pour les laboratoires énumérés à la partie supérieure du tableau. Les laboratoires non marqués, qui ne produisent pas de résultats douteux, sont énumérés au bas du tableau.

Potassium

Les données analytiques fournies par les participants sont présentées au tableau 7 en plus des variables statistiques résultantes. Les moyennes et les médianes sont à toute fin pratique identiques et les taux de récupération varient de 98 % à 106 % pour les six échantillons. Le tableau 8 résume les résultats du traitement des échantillons simples.

Les figures 5 à 7 illustrent, dans le cas du potassium le diagnostic graphique des résultats appariés à partir des échantillons 1, 2 et 3. On n'a pas tenu compte des résultats obtenus à partir des échantillons 4, 5 et 6 étant donné que les concentrations étaient très différentes l'une de l'autre et différentes de celles des échantillons 1 à 3, de sorte qu'on n'a pu appliquer la méthode graphique de Youden. Comme dans le cas du sodium, les cercles identifiés par «Σs» ont comme centres les points d'intersection des lignes tracées à partir des moyennes et comme rayons les sommes des écarts-types. De même, les autres cercles sont rattachés aux médianes et à la variable Sg définie précédemment.

Les figures font nettement ressortir la présence d'erreurs systématiques pour certains laboratoires. Dans le cas du laboratoire 99, les trois points se situent dans le quadrant III, à l'extérieur des cercles, ce qui indique des erreurs systématiques négatives. On observe des erreurs systématiques positives pour les laboratoires 15, 52, 60, 74 et 89, qui ont des coordonnées dans le quadrant I, à l'extérieur des cercles d'acceptabilité. Le tableau 9 résume les résultats du traitement des échantillons appariés.

Les laboratoires 4B et 60 ont utilisé la chromatographie par échange d'ions et ils ont obtenu des résultats totalement différents. La méthode a été appliquée avec

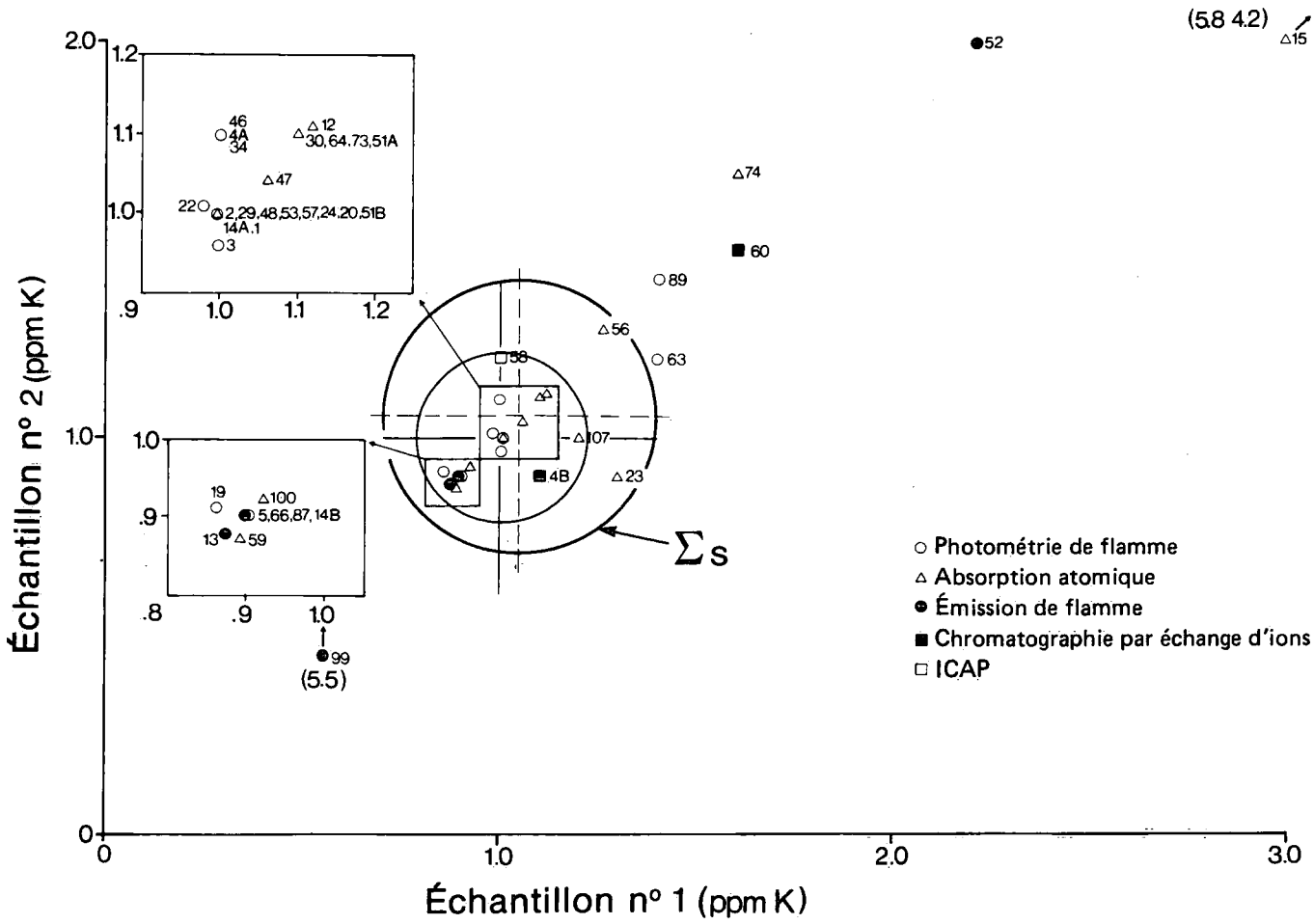

Figure 5. Graphique des échantillons appariés 1 et 2 pour le potassium.

succès par le laboratoire 4B, pour lequel les points cartésiens sont bien délimités par les cercles dans les figures 5 à 7. Par contre, le laboratoire 60 n'a pas connu autant de succès dans l'application de cette méthode, ses résultats étaient apparemment entachés d'erreurs systématiques positives importantes.

L'application de la méthode ICAP par le laboratoire 58 a donné des résultats appariés acceptables, comme le montre la position des points à l'intérieur des cercles, mais a donné deux résultats douteux pour les échantillons 4 et 5 (tableau 7). Cette constatation est de plus confirmée par le test de classement, d'après lequel les deux résultats sont très faibles (tableau 10).

L'opération de classement tient compte de chaque échantillon, classe chaque résultat analytique par rapport aux autres pour un même échantillon et fait le total des rangs pour chaque participant. Les rangs moyens sont ensuite calculés et disposés par ordre croissant, de sorte que le plus faible (en haut) et le plus élevé (en bas) puissent être respectivement identifiés sans difficulté comme résultat faible biaisé et résultat élevé biaisé. D'après le tableau 10, huit des participants (4 en haut, 4 en bas) présentent des erreurs systématiques importantes.

Il vaut la peine de remarquer que les laboratoires 19, 59 et 13 ont rarement été marqués d'un indicateur — en fait, seulement 4 résultats sur une possibilité de 18 ont été

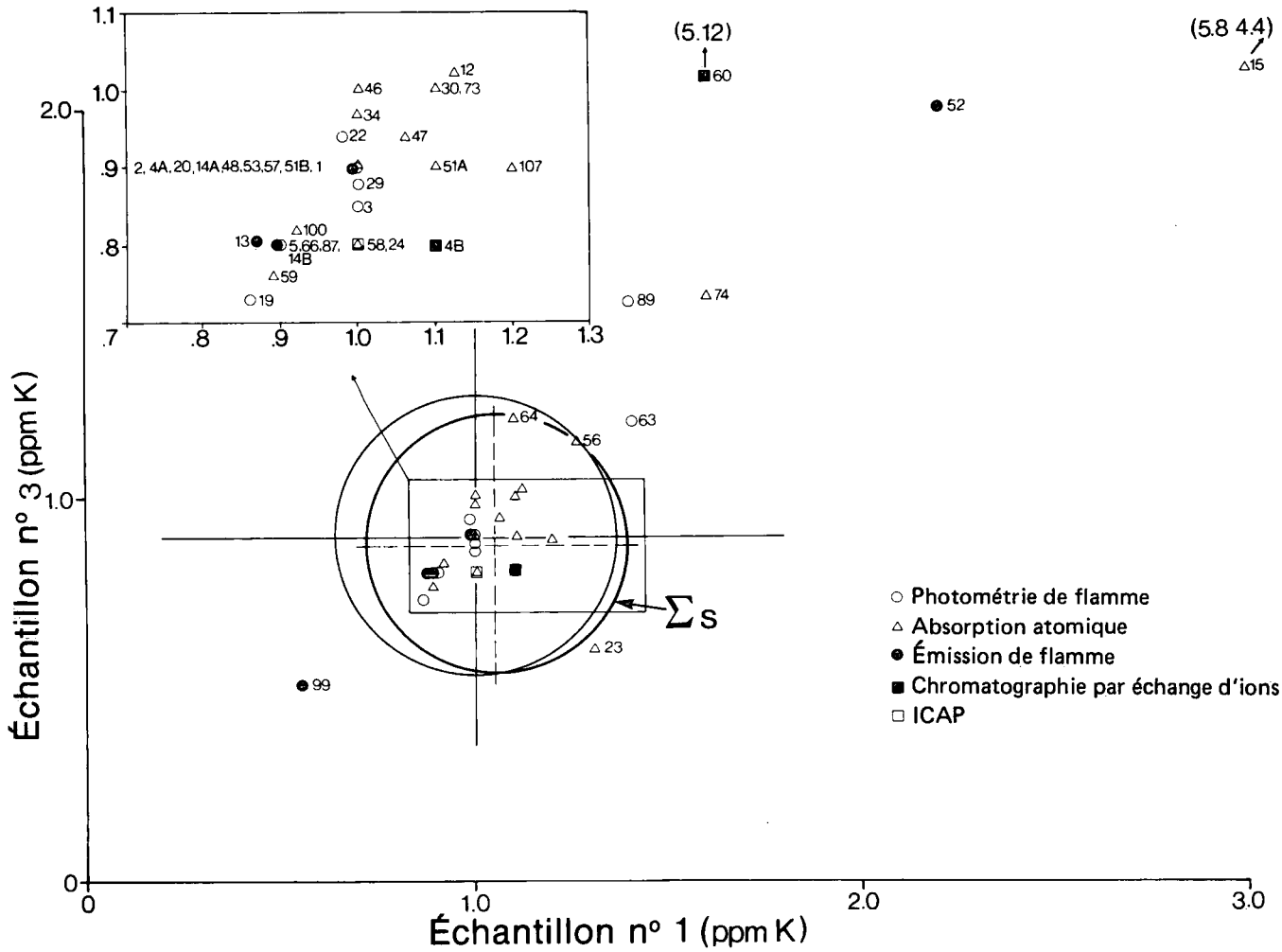

Figure 6. Graphique des échantillons appariés 1 et 3 pour le potassium.

marqués d'un «L» — par surcroît ils étaient classés comme résultats faibles biaisés (tableau 10). On a observé un phénomène similaire dans une étude précédente sur l'arsenic (8); un laboratoire semblait avoir une bonne performance, n'ayant aucune valeur aberrante et aucun résultat individuel inacceptable, mais d'après une opération de classement, ses résultats étaient des résultats faibles biaisés. Dans le cas présent, le laboratoire 59 n'a même pas un seul indicateur «L»; néanmoins, ses résultats sont classés comme résultats faibles biaisés. Un examen des données brutes montre qu'elles ne sont pas excessivement faibles mais qu'elles le sont de manière uniforme. Cette constatation montre une fois de plus l'utilité de la méthode de classement pour la détection des erreurs systématiques. Cependant, la méthode ne convient pas pour identifier les erreurs aléatoires comme on le verra plus loin dans l'étude du calcium.

D'autre part, le fait que les résultats d'un laboratoire ne soient pas identifiés comme «faibles biaisés» ou «élevés biaisés» ne signifie pas nécessairement que les éléments systématiques ont été totalement supprimés dans l'application de la méthode. Le tableau 10 illustre ce point dans le cas des laboratoires 56 et 89 qui n'ont pas été classés comme ayant des résultats biaisés mais auxquels on a attribué de nombreux indicateurs «VH» de résultats très élevés. Une comparaison avec le tableau 7 confirme encore cette observation.

Les laboratoires non marqués qui ne produisent aucun résultat douteux quelle que soit la méthode de traitement des données utilisée sont énumérés au tableau 11, dans lequel on donne aussi le résumé d'évaluation globale.

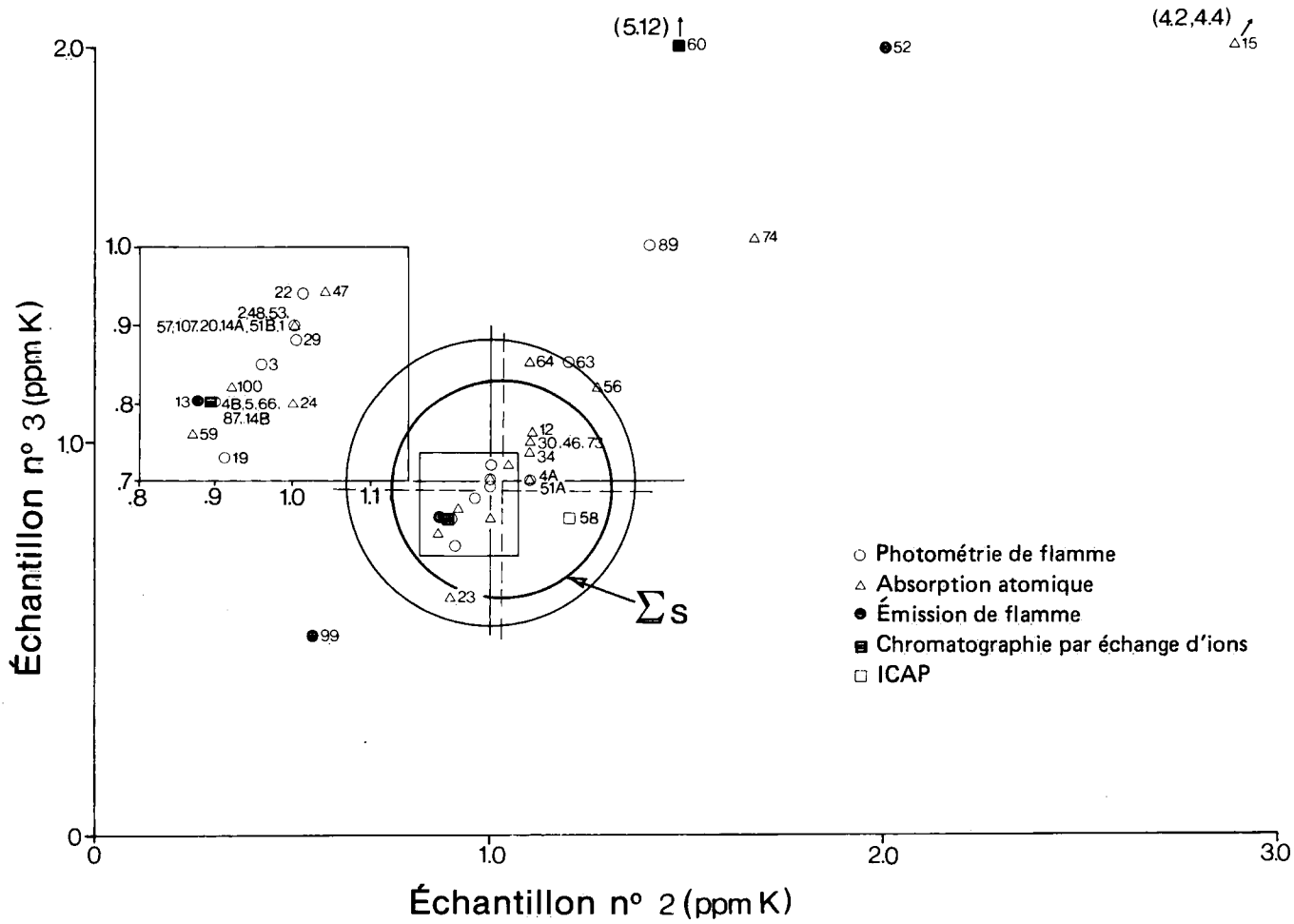

Figure 7. Graphique des échantillons appariés 2 et 3 pour le potassium.

Magnésium

Le tableau 12 présente les données interlaboratoires brutes de même que les valeurs de la médiane et de la moyenne ainsi que les autres variables statistiques connexes. Les résultats douteux y sont marqués par un «R» ou sont soulignés; ils sont résumés au tableau 13.

Les figures 8 à 11 présentent les graphiques des résultats appariés pour les échantillons 1 et 2, 1 et 3, 2 et 3, et 5 et 6. Comme précédemment, on a tracé deux cercles ayant comme centres les points d'intersection des lignes tracées à partir des moyennes et des médianes. Dans les quatre figures, les points sont une fois de plus dispersés le long des lignes imaginaires passant par les quadrants I et III, ce qui indique la présence d'erreurs systématiques, particulièrement dans le cas des points qui se situent régulièrement en dehors des cercles d'acceptabilité Σs. À titre d'exemple, les 4 points du laboratoire 66 se situent dans le quadrant III et ceux du laboratoire 58 dans le quadrant I.

Le laboratoire 19B a appliqué avec succès la chromatographie par échange d'ions, ses quatre points

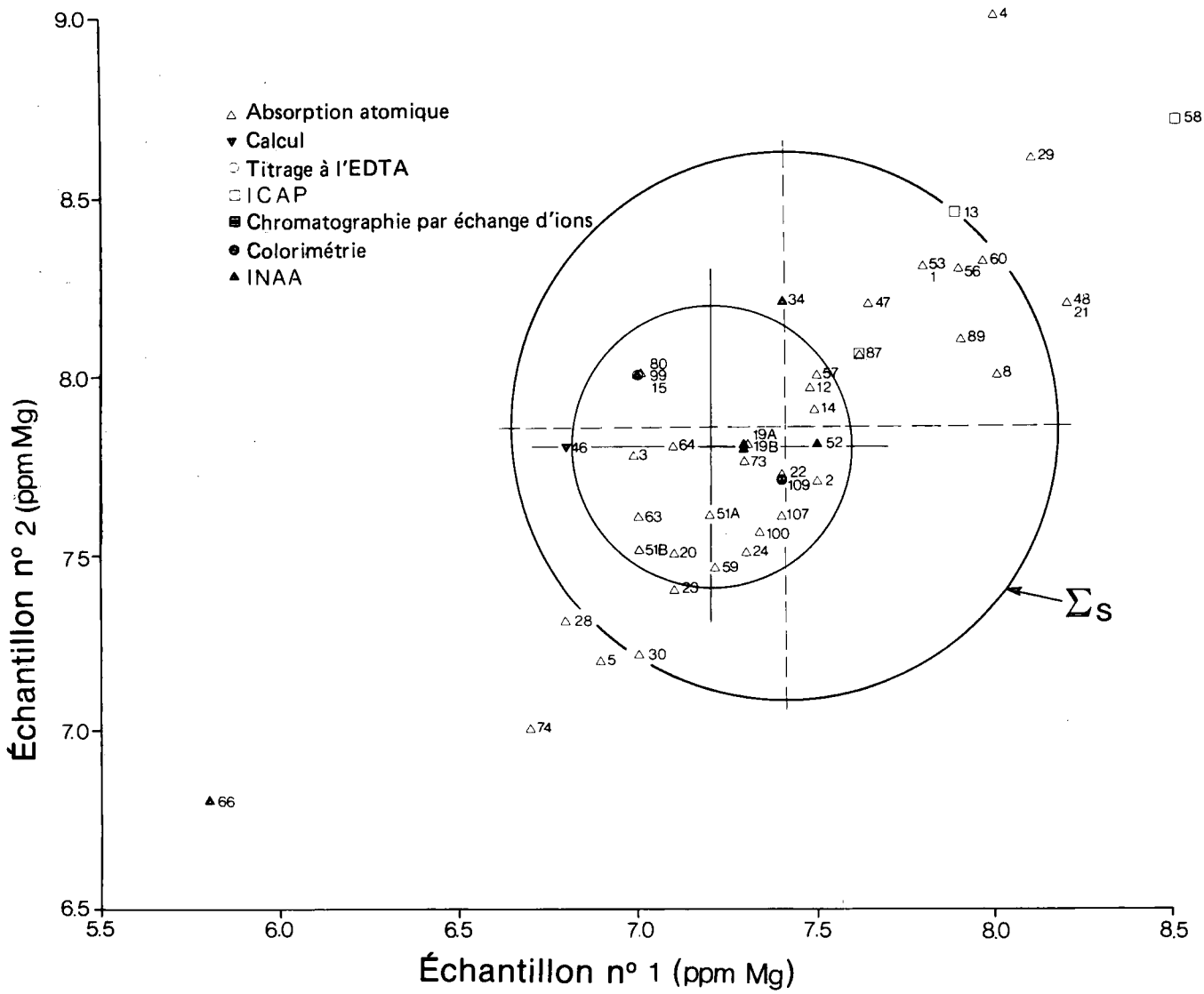

Figure 8. Graphique des échantillons appariés 1 et 2 pour le magnésium.

étant bien délimités par les cercles. Le laboratoire 80 a appliqué la méthode d'activation neutronique et les résultats obtenus sont aussi considérés acceptables puisqu'ils se situent à l'intérieur des cercles Σs.

Trois laboratoires ont utilisé la méthode à plasma mais ils ont obtenu des résultats très différents. Les quatre résultats appariés du laboratoire 87 étaient acceptables (bien délimités par le cercle Σs), alors que ceux du laboratoire 13 se situaient à la limite et que ceux du laboratoire 58 étaient nettement inacceptables.

La plupart des participants ont utilisé la spectrophotométrie d'absorption atomique et ils ont obtenu différents degrés de performance. D'autre part, un seul laboratoire, le laboratoire 22, a utilisé la colorimétrie et il a obtenu d'excellents résultats.

Les résultats du traitement des échantillons appariés sont énumérés au tableau 14. Les résultats du classement sont présentés au tableau 15. Il est intéressant de remarquer qu'un laboratoire a été identifié comme faible biaisé même s'il n'a été marqué qu'une seule fois d'un indicateur «L». Le tableau 16 résume tous les résultats d'évaluation.

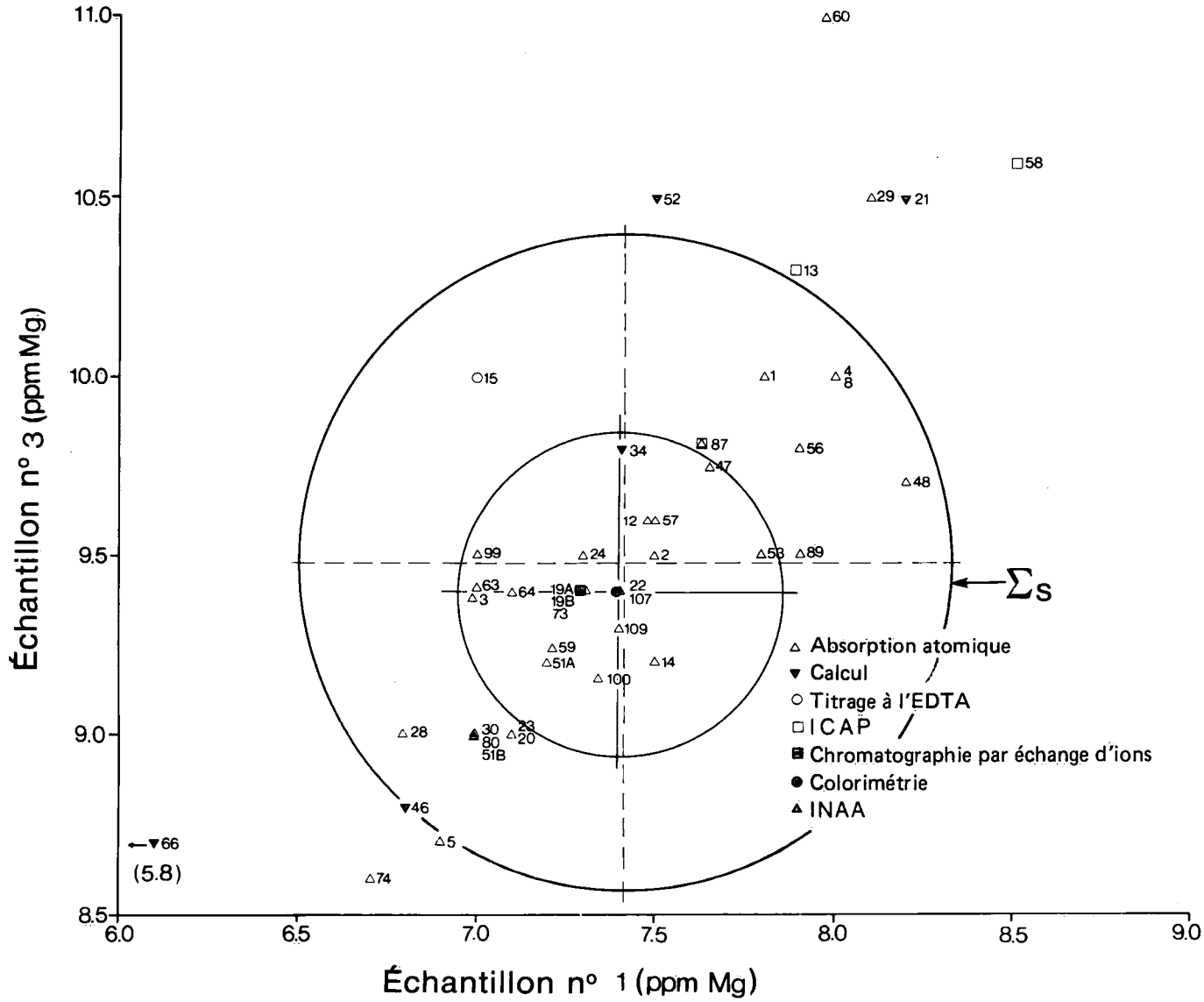

Figure 9. Graphique des échantillons appariés 1 et 3 pour le magnésium.

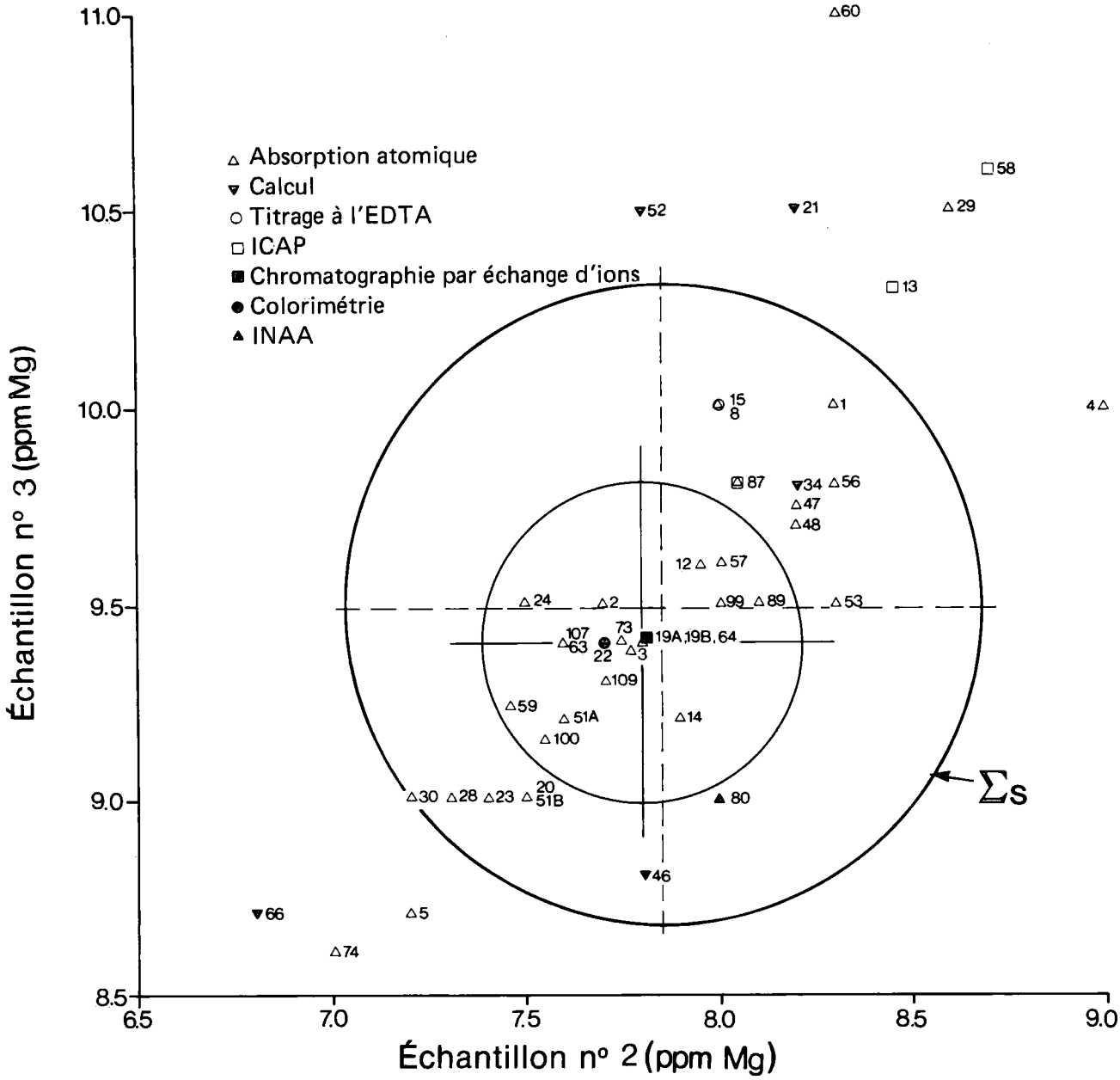

Figure 10. Graphique des échantillons appariés 2 et 3 pour le magnésium.

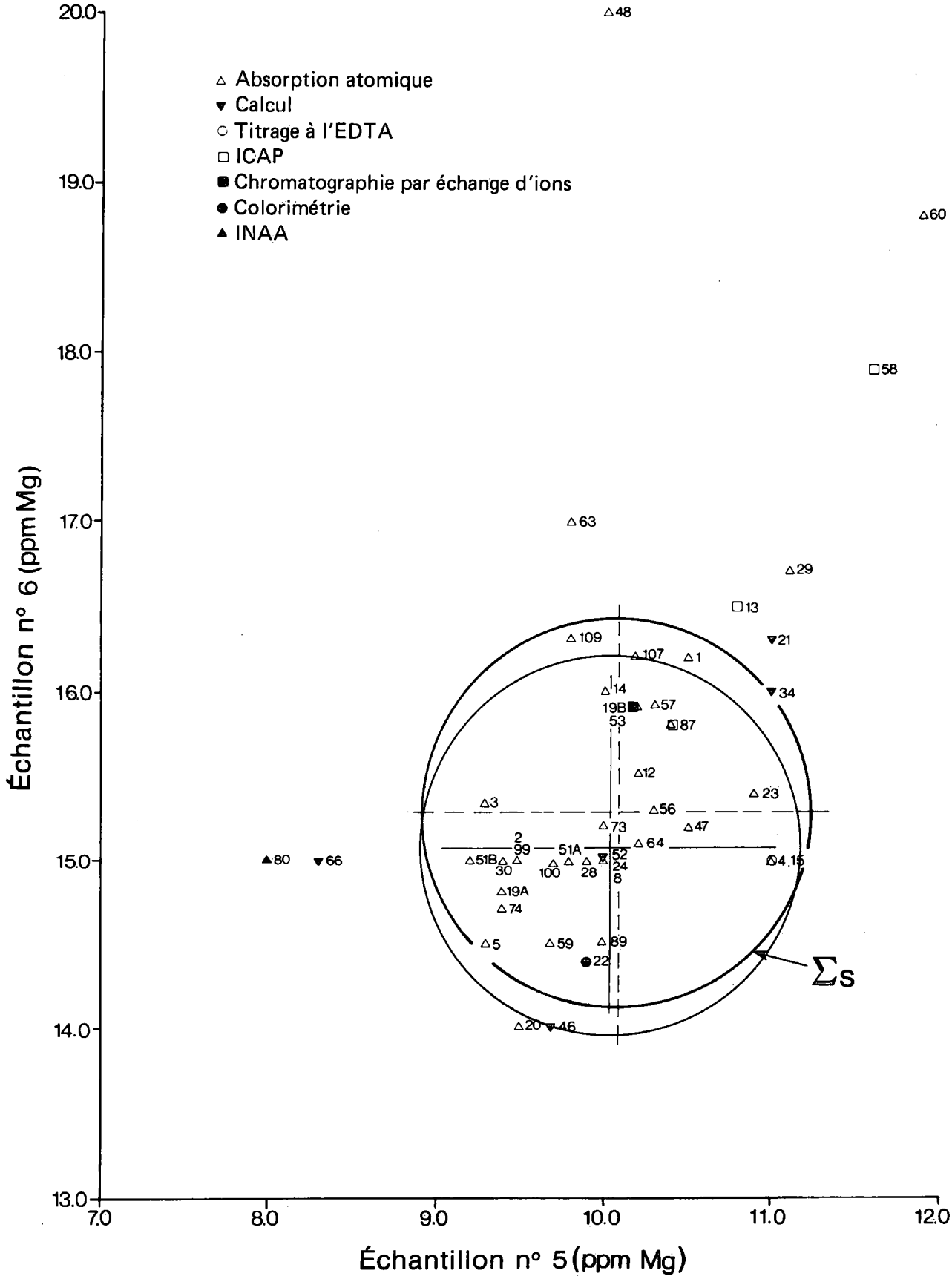

Figure 11. Graphique des échantillons appariés 5 et 6 pour le magnésium.

Calcium

Les données brutes sont présentées au tableau 17, et les résultats douteux détectés au cours du traitement des échantillons simples sont présentés au tableau 18.

Les figures 12 à 14 exposent les graphiques des résultats appariés pour les échantillons 1 et 2, 1 et 3, et 2 et 3 respectivement. D'après la distribution des points dans les quadrants I et III de ces figures, on peut déduire qu'il existe des éléments systématiques dans cet ensemble de données interlaboratoires.

Dans les trois figures, les points d'intersection des lignes tracées à partir des moyennes et ceux des lignes tracées à partir des médianes sont voisins, et ils constituent respectivement les centres des cercles Σs et Sg. Les résultats des laboratoires 58, 73 et 74 semblent être des résultats élevés biaisés; les points qui les représentent se situent dans le quadrant I et à l'extérieur des cercles. D'autre part, les résultats des laboratoires 60, 80 et 47D semblent être des résultats faibles biaisés, puisqu'ils se situent dans le quadrant III et à l'extérieur des cercles. Le laboratoire 4 présente certaines erreurs aléatoires prononcées puisque ses trois points sont à l'extérieur des cercles, deux se situant dans le quadrant II et un dans le quadrant III.

Le laboratoire 19B a appliqué avec succès la chromatographie par échange d'ions : tous ses résultats sont très près des moyennes et des médianes de tous les échantillons (figures 12 à 14 et tableau 17).

La méthode INAA a donné des résultats assez similaires bien que quelques-uns aient tendance à être faibles (tableau 17 et figures 12 à 14). Les laboratoires 13, 58 et 87 ont utilisé la méthode ICAP. Les résultats du laboratoire 87 sont à l'intérieur des cercles Σs, mais ceux des autres laboratoires, particulièrement le laboratoire 58, sont généralement à l'extérieur de ces cercles. La plupart des laboratoires ont utilisé la méthode d'absorption atomique et ils ont obtenu plus ou moins de succès.

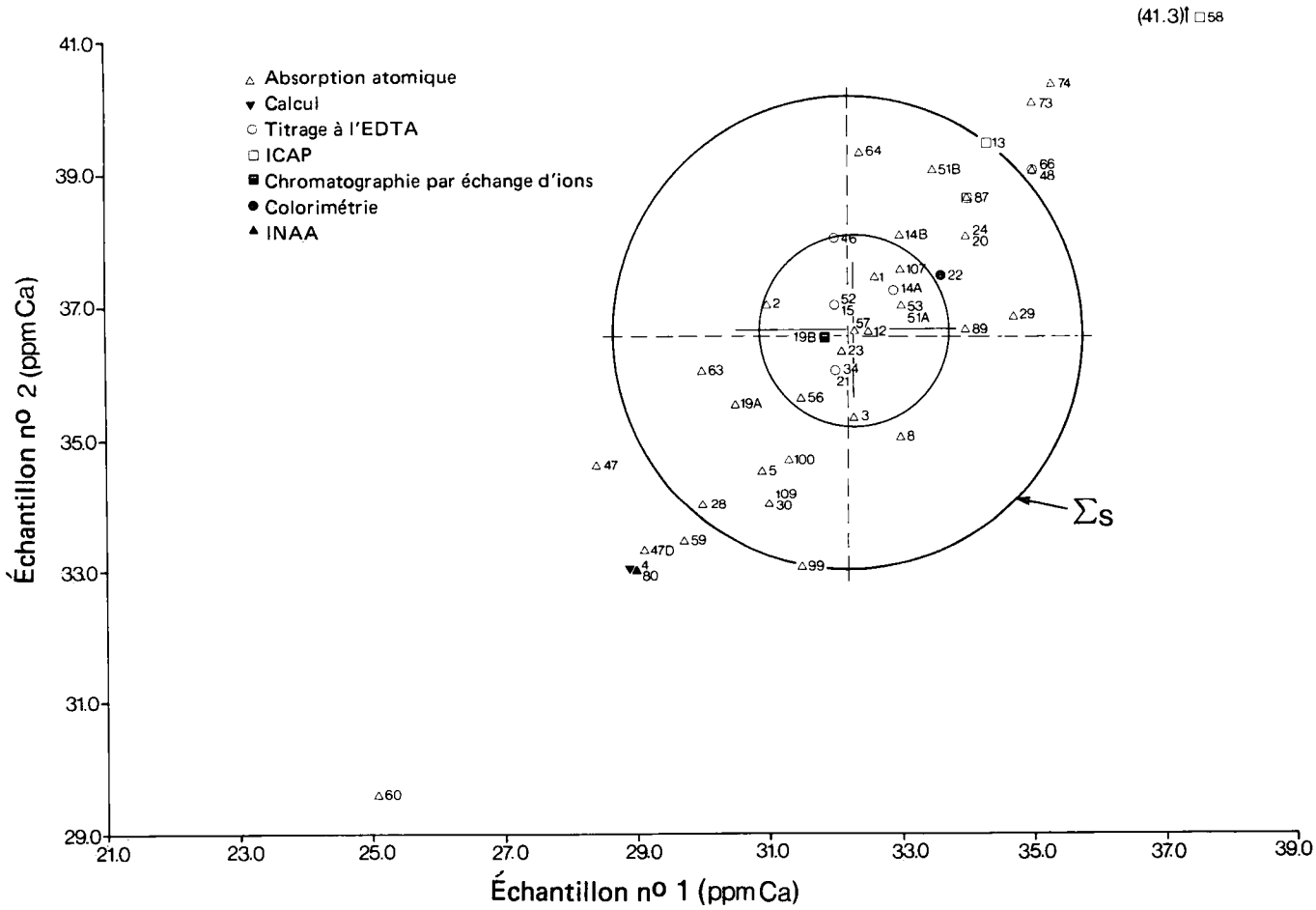

Figure 12. Graphique des échantillons appariés 1 et 2 pour le calcium.

Le tableau 19 résume les résultats du traitement des échantillons appariés. Les résultats du classement sont présentés au tableau 20, dans lequel on résume les résultats du marquage par un indicateur et on identifie les laboratoires qui ont des résultats biaisés prononcés. Il est à remarquer que les rangs moyens des laboratoires 63 et 99 sont voisins de la moyenne globale, bien que ces laboratoires aient été marqués de nombreuses fois de façon aléatoire d'un indicateur «L» ou «H» (tableau 20). Cette caractéristique montre une fois de plus que la méthode de classement permet d'identifier les erreurs systématiques mais pas les erreurs aléatoires. Tous les résultats d'évaluation sont résumés au tableau 21.

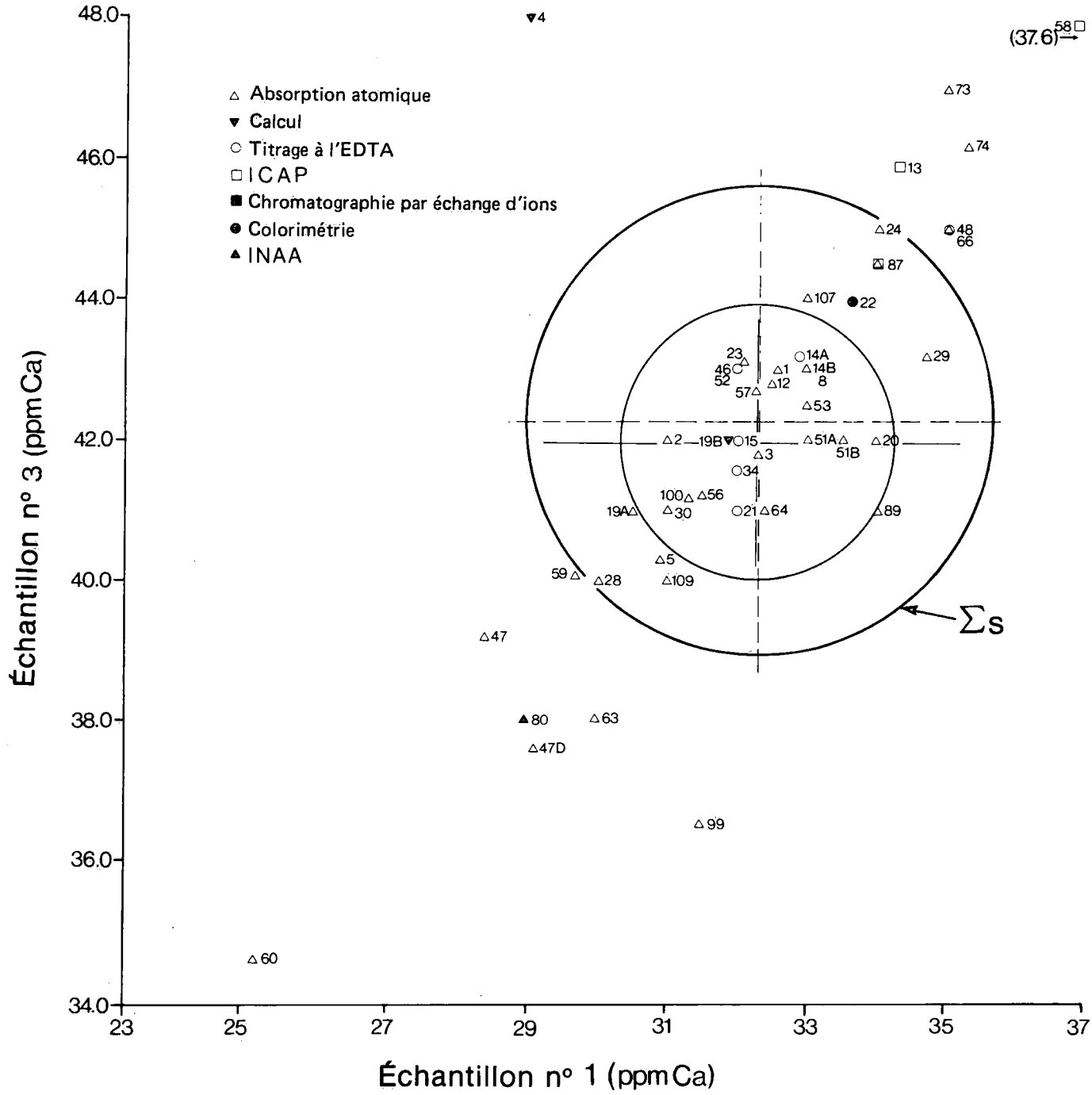

Figure 13. Graphique des échantillons appariés 1 et 3 pour le calcium.

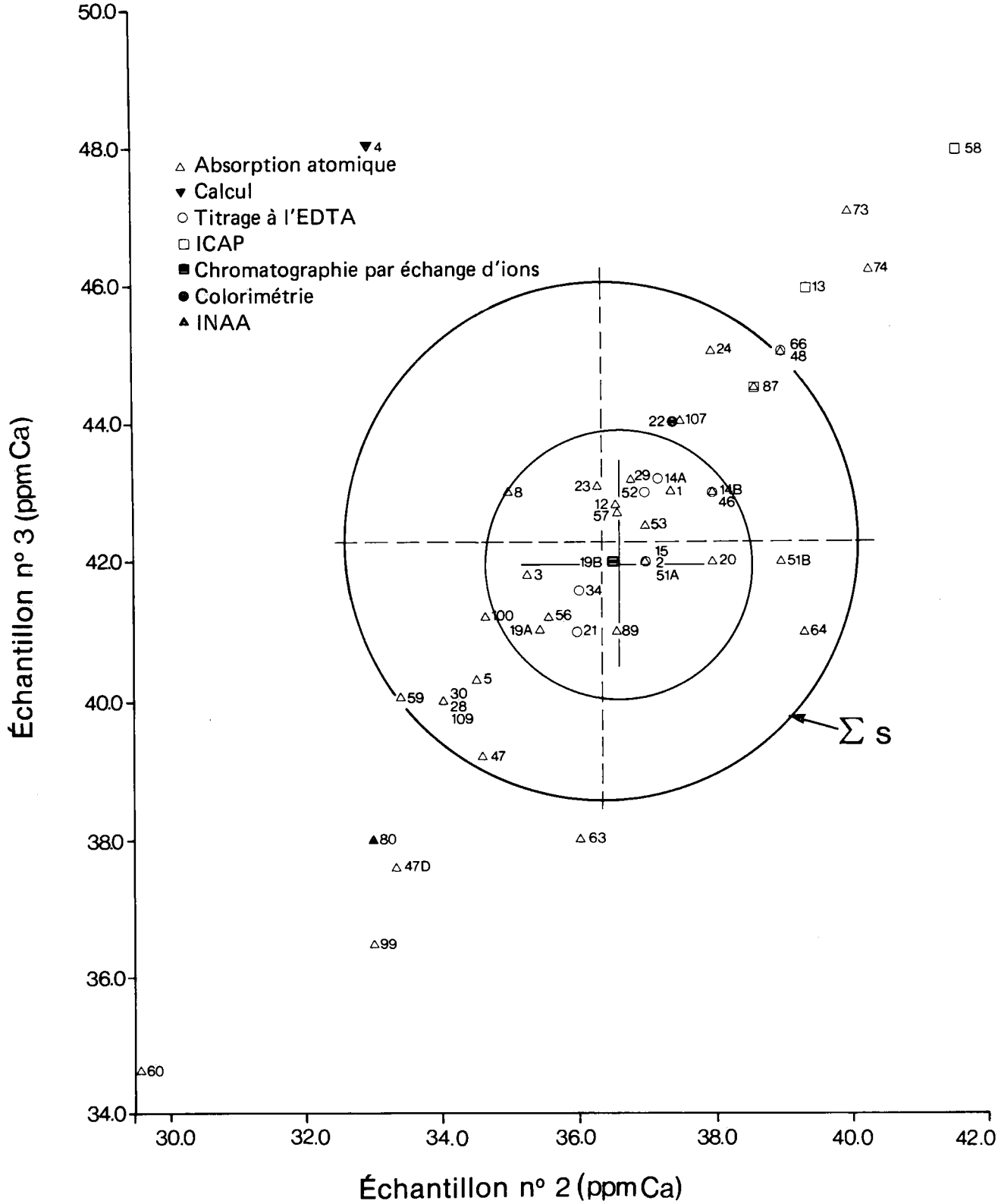

Figure 14. Graphique des échantillons appariés 2 et 3 pour le calcium.

Dureté

Le tableau 22 présente toutes les données brutes de même que les résultats douteux concernant les échantillons simples (marqués d'un «R», soulignés, ou les deux) et les variables statistiques (moyennes, médianes, S, C.V. en pourcentage, erreurs moyennes et taux de récupération en pourcentage). Les valeurs théoriques ont été calculées à l'aide de la formule suivante : dureté totale ≡ 2.497 Ca (ppm) + 4.117 Mg (ppm). Le tableau 23 résume les résultats statistiques des échantillons individuels.

La méthode de Youden de traitement des échantillons appariés est représentée aux figures 15 à 17 pour les échantillons 1, 2 et 3. Les figures contiennent les deux types de cercles définis précédemment. Les points sont aussi regroupés autour de la ligne imaginaire à 45° passant par les quadrants I et III et à toute fin pratique par les points d'intersection des lignes tracées à partir des moyennes et des médianes, ce qui indique la présence d'erreurs systématiques dans les résultats combinés représentés graphiquement sur chacune des figures.

Les résultats des laboratoires 58, 13, 73 et 48 se situent dans le quadrant I, à l'extérieur des cercles Σs, alors que ceux des laboratoires 59, 28, 80 et 47 sont dans le quadrant III, à l'extérieur des cercles Σs. À l'exception des points 73 et 47, qui ont été déterminés par titrage à l'EDTA, tous les points représentent des valeurs calculées de la dureté totale.

Le tableau 24 résume les résultats du traitement des échantillons appariés, et le tableau 25 les résultats du classement. Le résumé de l'évaluation globale est présenté au tableau 26.

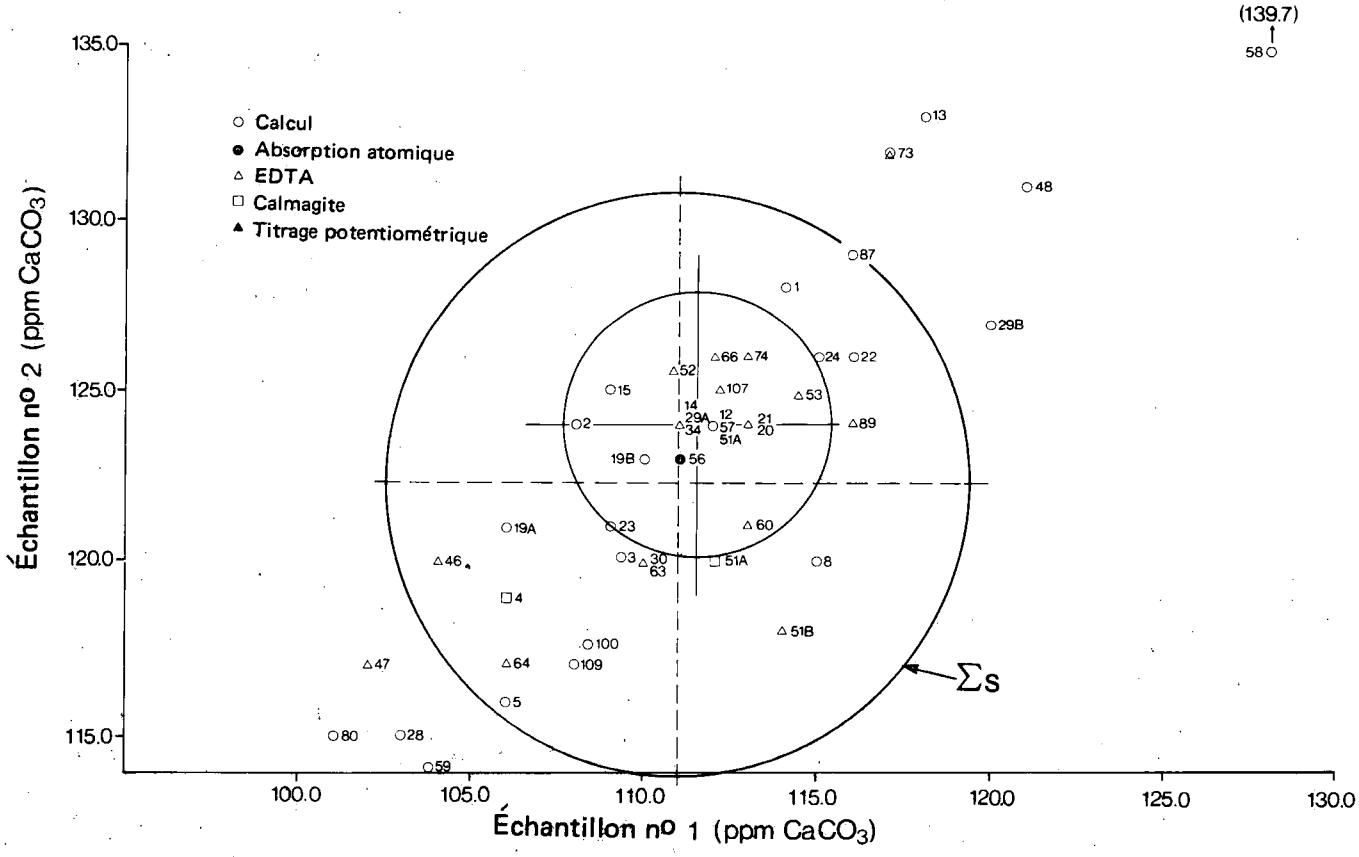

Figure 15. Graphique des échantillons appariés 1 et 2 pour la dureté totale.

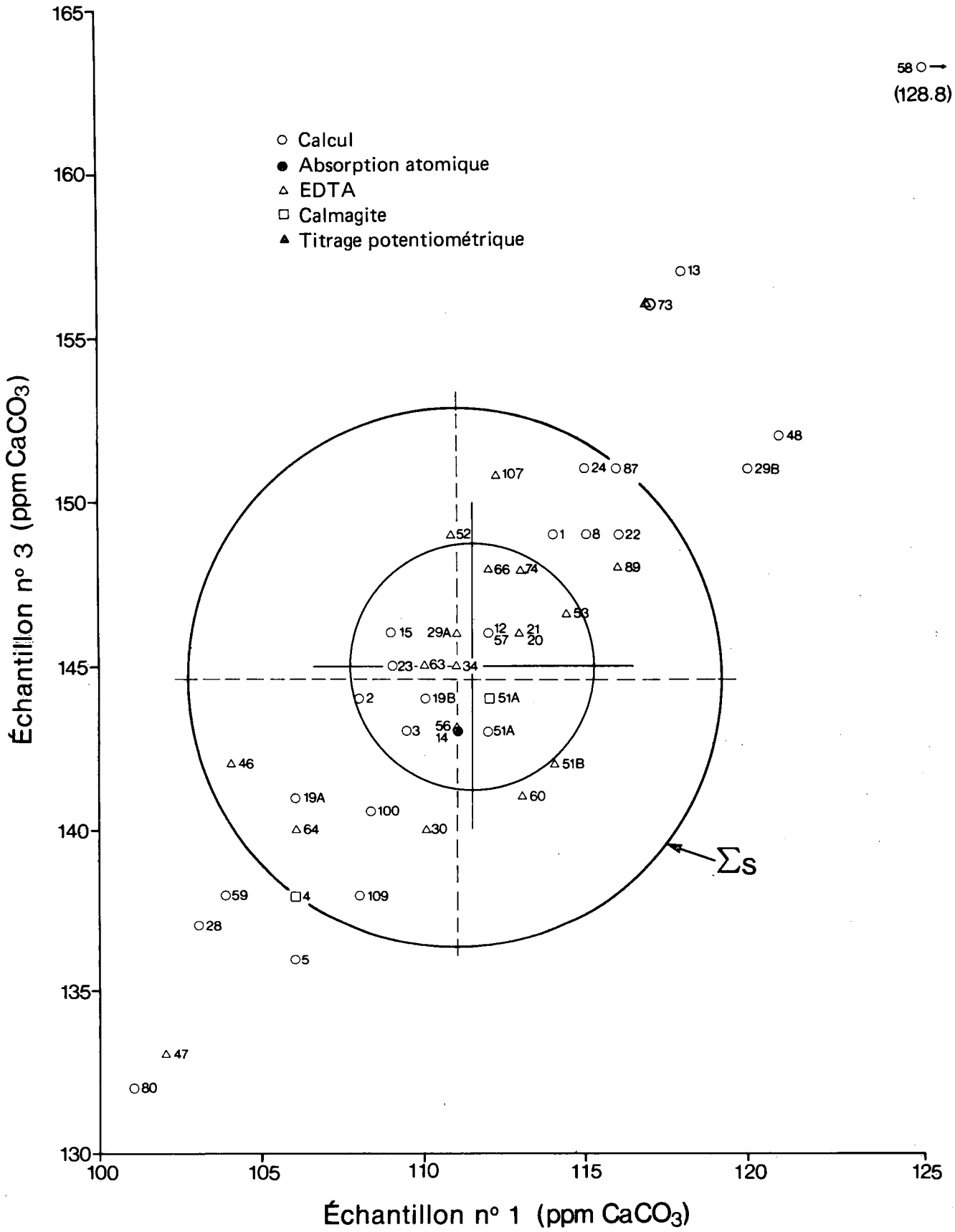

Figure 16. Graphique des échantillons appariés 1 et 3 pour la dureté totale.

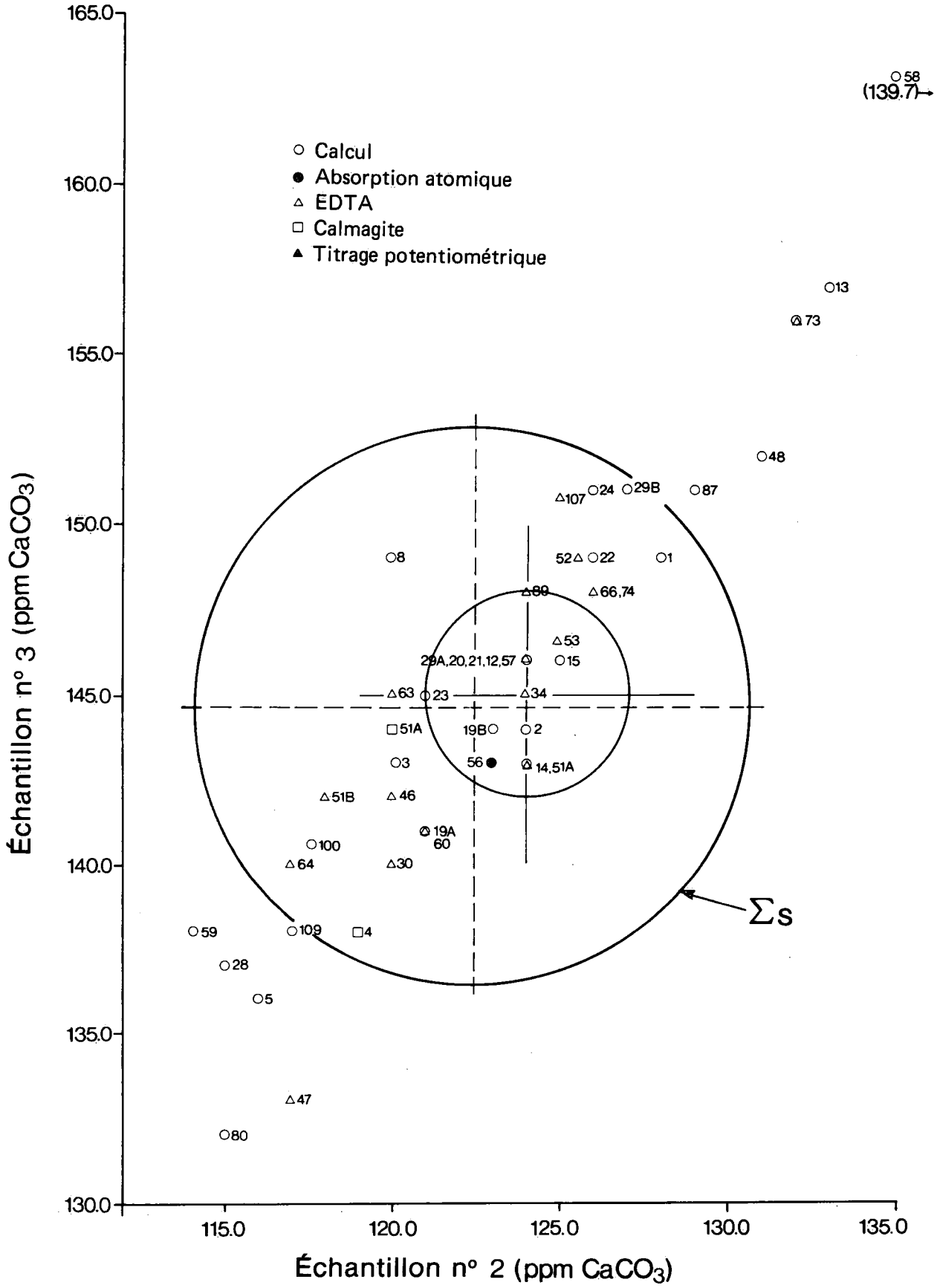

Figure 17. Graphique des échantillons appariés 2 et 3 pour la dureté totale.

Résumé de la performance des laboratoires

Pour chacun des cinq constituants étudiés, certains laboratoires ont eu une très bonne performance et leurs résultats n'ont pas été une seule fois marqués d'un indicateur au cours des nombreux essais statistiques de détection des valeurs aberrantes décrits précédemment. Un laboratoire dont les résultats sont soumis à 82 tests sans être marqués une seule fois d'un indicateur (6 échantillons, 5 paramètres, 4 tests différents) mérite des éloges. Trois laboratoires remplissent ces conditions. En effet, les laboratoires 12, 14 et 51A (tableau 27) ont obtenu la note parfaite de 5 sur 5. Les laboratoires 3, 8, 20, 34, 53, 56 et 57 ont aussi eu une très bonne performance. Dans leur cas, un seul des cinq paramètres a été marqué d'un indicateur. Le tableau 27 montre à quelle fréquence il y a eu absence de marquage pour les autres laboratoires.

Tableau 27. Résumé de la fréquence d'absence de marquage (U)

N° du laboratoire	Na	K	Mg	Ca	Dureté	Σu
1	U	U				2
2			U	U		2
3	U		U	U	U	4
4		U				1
5	U	U				2
8		U	U	U	U	4
12	U	U	U	U	U	5
13	U					1
14	U	U	U	U	U	5
15						0
19			U	U	U	3
20	U	U		U	U	4
21				U	U	2
22	U	U		U	U	4
23				U	U	2
24		U	U		U	3
28						0
29A	U	U			U	3
29B	U	U				2
30		U	U		U	3
34		U		U	U	3
39	U					1
46		U				1
47	U	U	U			3
48						0
51A	U	U	U	U	U	5
51B		U	U			2
52				U	U	2
53		U	U	U	U	4
56	U		U	U	U	4
57		U	U	U	U	4
58						0
59			U			1
60					U	1
63						0
64			U			1
66	U				U	2
73	U		U			2
74	U					1
80						0
87		U	U			2
89			U	U		2
99	U					1
100		U	U			2
107	U		U		U	3
109	U		U			2

Dans la présente étude, nous avons une fois de plus observé l'utilité et les limites de la méthode de classement de Youden (9). Cette technique est très commode pour détecter la présence d'erreurs systématiques mais elle n'est pas aussi commode pour la détection des erreurs aléatoires. D'autre part, la méthode de marquage par un indicateur en vue d'identifier les résultats douteux élevés ou faibles est commode pour détecter les erreurs aléatoires. Les deux méthodes se complètent donc. Lorsqu'une seule méthode est utilisée pour l'évaluation des données, il y a risque de faire une fausse évaluation de la performance des laboratoires et de la qualité des données. L'expérience acquise dans la présente étude nous fournit un autre exemple du choix adéquat des méthodes d'évaluation des données en vue d'éviter une évaluation trompeuse de la qualité des données et de la performance des laboratoires.

CONCLUSIONS

Les laboratoires participants ont utilisé des méthodes analytiques nouvelles en plus des méthodes classiques. Les résultats du traitement détaillé des données semblent indiquer que la plupart des méthodes permettent d'obtenir des résultats précis et exacts mais que le facteur déterminant est l'application de ces méthodes par les participants individuels.

De nombreux laboratoires ont eu une très bonne performance. Les laboratoires 12, 14 et 51A en particulier n'ont pas été marqués une seule fois d'un indicateur au cours des différents tests statistiques. Les laboratoires 12 et 51A ont utilisé la spectrométrie d'absorption atomique, alors que le laboratoire 14 a utilisé la photométrie de flamme, l'absorption atomique et le titrage à l'EDTA.

Le laboratoire 19 a utilisé avec succès la chromatographie par échange d'ions (IC) pour l'analyse du Mg et du Ca. Il a été le seul laboratoire à utiliser l'IC pour les cations bivalents. Le laboratoire 4 a aussi appliqué avec succès la méthode IC pour les cations monovalents.

L'étude interlaboratoires a été extrêmement utile car elle a fait ressortir les éléments suivants :

a) le besoin pour certains laboratoires de réévaluer sérieusement leurs méthodes internes de contrôle de la qualité (tableau 27);

b) normalement, ce n'est pas la méthode analytique en soi qui importe mais son application.

REMERCIEMENTS

Nous remercions sincèrement les gestionnaires et les analystes des laboratoires énumérés en annexe pour leur participation.

AUTRES SÉRIES DE RAPPORTS SUR LES ÉTUDES INTERLABORATOIRES

Traversy, W.J. et R.W. Wales. 1970. Interlaboratory quality control study No. 1: calcium, total hardness, sodium and potassium. *Report Series No. 12*, Direction des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Ottawa.

Wales, R.W. et W.J. Traversy. 1972. Interlaboratory quality control study No. 2: total phosphate, organic nitrogen, nitrate nitrogen and organic carbon. *Report Series No. 19*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Ottawa.

Wales, R.W. et D.J. McGirr. 1973. Interlaboratory quality control study No. 3: copper, chromium, lead, manganese and zinc. *Report Series No. 21*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

McGirr, D.J. et R.W. Wales. 1973. Interlaboratory quality control study No. 4: arsenic, cadmium, cobalt, mercury and nickel. *Report Series No. 25*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

Wales, R.W. et D.J. McGirr. 1973. Interlaboratory quality control study No. 5: chromium, iron, molybdenum and vanadium. *Report Series No. 26*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

McGirr, D.J. 1974. Interlaboratory quality control study No. 6: specific conductance, pH, colour and residue. *Report Series No. 28*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

McGirr, D.J. et R.W. Wales. 1974. Interlaboratory quality control study No. 7: major cations and anions. *Report Series No. 30*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

McGirr, D.J. et R.W. Wales. 1975. Interlaboratory quality control study No. 9: copper, cadmium, aluminum, strontium and mercury. *Report Series No. 34*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

McGirr, D.J. 1975. Interlaboratory quality control study No. 10: turbidity and filterable and nonfilterable residue. *Report Series No. 37*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

McGirr, D.J. et J. Carron. Interlaboratory quality control study No. 11: boron, fluoride and silica. Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario). Rapport non publié.

Carron, J.M. et K.I. Aspila. 1976. Interlaboratory quality control studies Nos. 12 and 13: aluminum, cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, iron, manganese, nickel and zinc. *Report Series No. 44*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

Carron, J.M. et K.I. Aspila. 1978. Interlaboratory quality control study No. 14. Major ions: calcium, magnesium, sodium, potassium, hardness, alkalinity, chloride, sulphate and nitrate. *Report Series No. 51*, Direction générale des eaux intérieures, Pêches et Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Aspila, K.I. et J.M. Carron. 1978. Interlaboratory quality control study No. 15: total phosphorus in natural waters. *Report Series No. 52*, Direction générale des eaux intérieures, Pêches et Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Aspila, K.I. et J.M. Carron. 1978. Interlaboratory quality control study No. 16: total mercury in natural waters. *Report Series No. 53*, Direction générale des eaux intérieures, Pêches et Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Aspila, K.I. et J.M. Carron. Interlaboratory quality control studies Nos. 17 and 20: PCBs in standards and sediment extracts. Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario). Rapport non publié.

Aspila, K.I. et J.M. Carron. 1979. Interlaboratory quality control study No. 18: total mercury in sediments. *Report Series No. 61*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Aspila, K.I. et J.M. Carron. 1979. Interlaboratory quality control study No. 19: total mercury in water, low-level concentrations. *Report Series No. 62*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Aspila, K.I. Interlaboratory quality control study No. 21: cobalt, copper, iron, nickel, lead and zinc in water. Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario). Rapport non publié.

Agemian, H. et A.S.Y. Chau. 1980. Étude interlaboratoires nº 24 de contrôle de la qualité : analyse de huit herbicides acides dans des échantillons d'eaux douces. *Étude nº 67, Série des rapports généraux*, Direction

générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Lee, H.B. et A.S.Y. Chau. 1981. Étude nationale interlaboratoires n° 25 de contrôle de la qualité : les BPC dans les sédiments humides. *Étude n° 71, Série des rapports généraux*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Cheam, V. et K.I. Aspila. 1980. Étude interlaboratoires de contrôle de la qualité n° 26 : dosage de l'arsenic et du sélénium dans l'eau. *Étude n° 68, Série des rapports généraux*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Lee, H.B. et A.S.Y. Chau. 1981. Étude nationale interlaboratoires n° 27 de contrôle de la qualité : les BPC dans les sédiments naturels pollués asséchés. *Étude n° 72, Série des rapports généraux*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

ÉTUDES INTERLABORATOIRES EN PRÉPARATION

Aspila, K.I. Interlaboratory quality control study No. 22: mercury in analytical reference sediment WQB-1.

Aspila, K.I. Interlaboratory quality control study No. 23: metals in analytical reference sediment WQB-2.

Aspila, K.I. et Haig Agemian. National interlaboratory quality control study No. 28: arsenic and selenium in soils and sediments.

Cheam, V. et A.S.Y. Chau. National interlaboratory quality control study No. 30: chloride, sulphate, nitrate and nitrite, reactive silica, and fluoride in natural and spiked water samples.

Lee, H.B. et A.S.Y. Chau. National interlaboratory quality control study No. 31: analysis of PCBs in sediment extracts and standard solutions.

RÉFÉRENCES

1. Traversy, W.J. et R.W. Wales. 1970. Interlaboratory quality control study No. 1: calcium, total hardness, sodium and potassium. Report Series No. 12, Direction des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Ottawa.

2. McGirr, D.J. et R.W. Wales. 1974. Interlaboratory quality control study No. 7: major cations and anions. Report Series No. 30, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

3. Carron, J.M. et K.I. Aspila. 1978. Interlaboratory quality control study No. 14. Major ions: calcium, magnesium, sodium, potassium, hardness, alkalinity, chloride, sulphate and nitrate. Report Series No. 51, Direction générale des eaux intérieures, Pêches et Environnement Canada, Burlington (Ontario).

4. Cheam, V. et A.S.Y. Chau. 1982. Manual for the bimonthly inter-regional quality control studies. Document n° 48-AMD-6-82-VC de l'INRE.

5. Greenberg, A.E., N. Moskowitz, B.R. Tamplin et J. Thomas. 1969. Chemical reference samples in water laboratories. J. Am. Water Works Assoc. 61: 599.

6. Greenberg, A.E. 1961. Use of reference samples in evaluating water laboratories. Public Health Rep. 76: 783.

7. Grubbs, F.E. 1969. Procedures for detecting outlying observations in samples. Technometrics, 11(1): 1.

8. Cheam, V. et K.I. Aspila. 1980. Étude interlaboratoires de contrôle de la qualité n° 26 : dosage de l'arsenic et du sélénium dans l'eau. Étude n° 68, Série des rapports généraux, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

9. Youden, W.J. 1969. Ranking Laboratories by Round-robin Tests, Precision Measurement and Calibration, p. 165-169. Pub. spéciale NBS 300, Vol. 1, U.S. GPO, Washington, D.C.

10. Youden, W.J. 1959. Graphical diagnosis of interlaboratory test results. Industrial Quality Control, 15: 24.

Tableaux 2 à 26

Tableau 2. Résultats analytiques pour le sodium*

N° du laboratoire	Méthode	Limite de détection	Résultats par échantillon (mg/L) 1	2	3	4	5	6
1	Photométrie de flamme	0.1	11.0	16.0	19.0	1.30	14.0	16.0
2	Photométrie de flamme	0.1	12.0	16.5	19.0	1.90	14.50	16.50
3	Photométrie de flamme		11.5	16.2	19.3	1.40	14.70	16.70
4A	Photométrie de flamme	<1.0	13.0 R	19.0 R	20.0	2.00	16.00	18.00
4B	IC		12.8	15.9	17.6	1.40	15.10	17.00
5	Photométrie de flamme	0.1	12.0	16.5	19.4	1.30	15.00	17.00
8	Absorption atomique	10.0	12.0	18.0 R	20.0	<10.00	18.00	20.00 R
12	Absorption atomique	0.1	10.9	15.3	17.9	1.25	13.70	15.60
13	ICAP	0.030	11.2	15.9	19.2	1.22	14.50	16.10
14A	Photométrie de flamme	0.2	11.7	16.3	19.9	1.30	14.90	16.60
14B	Photométrie de flamme	0.2	11.7	16.4	19.6	1.30	14.80	16.60
15	Absorption atomique	0.1	11.4	15.6	18.3	1.00 R	13.50	
19	Photométrie de flamme	0.1	11.1	15.5	18.6	1.20	13.50	16.20
20	Absorption atomique	0.1	12.0	16.5	19.0	1.20	15.0	16.50
22	Photométrie de flamme	<0.5	11.2	15.6	18.4	1.10	14.40	16.20
23	Photométrie de flamme	0.1	11.0	14.3	17.5	1.30	11.50 R	15.30
24	Absorption atomique	1.0	10.0	15.0	17.0	1.00 R	13.0	14.0 R
28	Absorption atomique	0.5	11.0	15.0	18.0	1.00 R	13.0	16.0
29	Photométrie de flamme		11.9	15.9	18.6	1.20	14.70	16.20
30	Absorption atomique	0.05	11.0	16.0	19.0	1.60	15.0	16.0
34	Absorption atomique	0.5	11.0	15.0	18.0	1.30	14.0	15.0
39	Émanation de flamme		12.0	16.0	19.0	1.20	15.0	17.0
46	Absorption atomique	1.0	13.0 R	17.0	21.0 R	2.0	16.0	17.0
47	Absorption atomique	0.002	11.3	16.1	18.5	1.20	14.30	16.50
47D	Absorption atomique	0.002	11.1	16.2	19.1	1.18	15.00	18.50
48	Absorption atomique	<0.1	12.0	17.0	9.4 R	1.40	17.0	17.0
51A	Absorption atomique	0.1	12.0	16.0	19.0	1.20	15.0	16.0
51B	Absorption atomique	0.1	11.5	15.2	19.0	0.90 R	14.50	16.50
52	Émanation de flamme	0.005	13.2 R	18.0 R	20.0	2.10 R	15.50	18.0
53	Absorption atomique	0.1	10.6	14.3	16.5	1.30	13.30	16.20
56	Absorption atomique	1.0	12.2	16.9	19.9	1.30	15.40	17.10
57	Émanation de flamme	0.2	12.7	16.9	19.9	1.40	14.90	16.80
58	ICAP	0.1	12.7	17.1	20.2	1.40	16.40	19.10
59	Absorption atomique	0.05	10.4	14.25 R	17.55	1.11	13.05	14.65
60	IC	0.05	11.1	17.6	21.0 R	1.34	18.00	18.40
63	Photométrie de flamme	0.05	9.4 R	15.0	20.0	1.00 R	13.0	16.0
64	Absorption atomique	<0.01	11.6	16.0	20.5 R	1.70	14.00	16.40
66	Photométrie de flamme	0.1	12.0	16.0	20.0	1.50	15.0	17.0
73	Absorption atomique	0.1	11.5	16.1	19.0	1.22	14.70	16.50
74	Absorption atomique	0.02	10.7	15.0	17.9	1.20	13.70	16.20
80	INAA	0.5	9.8 R	13.0 R	14.9	1.30	12.10 R	13.20 R
87	ICAP/absorption atomique	0.1	10.6	14.5	17.7	1.10	13.50	15.10
89	Photométrie de flamme	0.1	10.5	14.4	17.0	1.00 R	13.20	15.40
99	Émanation de flamme	0.01	11.7	15.9	18.8	1.50	14.60	16.20
100	Absorption atomique		10.23	14.46	17.48	1.19	13.63	15.11
107	Photométrie de flamme	0.01	11.6	15.6	17.8	1.20	14.50	16.30
109	Absorption atomique	0.1	11.1	15.4	18.7	1.10	14.10	16.20
Valeurs théoriques (mg/L)†			11.9	16.4	19.3	1.27	15.03	16.9
Valeurs médianes (mg/L)			11.5	16.0	19.0	1.275	14.5	16.35
$\bar{x}$, valeurs moyennes (mg/L)			11.42	15.77	18.92	1.23	14.42	16.36
Écart-type (mg/L)			0.66	0.84	1.02	0.13	0.86	0.68
C.V., coefficient de variation (%)			5.78	5.33	5.40	10.57	5.96	4.16
Erreur moyenne (mg/L)			0.48	0.63	0.38	0.04	0.61	0.54
Erreur moyenne relative (%)			4.0	3.8	2.0	3.1	4.0	3.2
Taux de récupération (%)			96	96	98	97	96	97

*Les résultats marqués d'un indicateur R et les résultats soulignés ont été classés comme douteux d'après la méthode de Grubbs et la méthode 2S respectivement.

†Les valeurs des échantillons 1, 2, 3, 5 et 6 ont été calculées à partir des estimations de volume et de quantités de produits chimiques ajoutés. La valeur de l'échantillon 4 est une valeur moyenne de plusieurs analyses internes.

IC – Chromatographie par échange d'ions.
ICAP – Méthode à plasma d'argon à couplage inductif.
INAA – Analyse par la méthode d'activation neutronique.

Tableau 3. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons simples pour le sodium

N° du laboratoire	Échantillon	Valeur	Rejet
2	4	1.9	2S, –
4A	1	13.0	2S, Grubbs
4A	2	19.0	2S, Grubbs
4A	4	2.0	2S, –
8	2	18.0	2S, Grubbs
8	5	18.0	2S, –
8	6	20.0	2S, Grubbs
15	4	1.0	–, Grubbs
23	5	11.5	2S, Grubbs
24	4	1.0	–, Grubbs
24	6	14.0	2S, Grubbs
28	4	1.0	–, Grubbs
30	4	1.6	2S, –
46	1	13.0	2S, Grubbs
46	3	21.0	–, Grubbs
46	4	2.0	2S, –
47D	6	18.5	2S, –
48	3	9.4	2S, Grubbs
48	5	17.0	2S, –
51B	4	0.9	2S, Grubbs
52	1	13.2	2S, Grubbs
52	2	18.0	2S, Grubbs
52	4	2.1	2S, Grubbs
53	3	16.5	2S, –
58	6	19.1	2S, –
59	2	14.25	–, Grubbs
59	6	14.65	2S, –
60	3	21.0	–, Grubbs
60	5	18.0	2S, –
60	6	18.4	2S, –
63	1	9.4	2S, Grubbs
63	4	1.0	–, Grubbs
64	3	20.5	–, Grubbs
64	4	1.7	2S, –
80	1	9.8	2S, Grubbs
80	2	13.0	2S, Grubbs
80	3	14.9	2S, –
80	5	12.1	2S, Grubbs
80	6	13.2	2S, Grubbs
89	4	1.0	–, Grubbs

Tableau 4. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons appariés pour le sodium

N° du laboratoire	Nombre de résultats appariés à l'extérieur des cercles	
	Greenberg et coll. (5)*	Somme des écarts-types (8)
4A	4 sur 4	4 sur 4
4B	2	1
8	3	3
12	1	0
23	3	1
24	4	4
28	2	0
34	2	0
46	4	3
47D	1	1
48	4	3
52	4	4
53	3	3
56	2	0
57	1	1
58	4	3
59	4	2
60	4	4
63	3	2
64	1	0
74	1	0
80	4	4
87	4	0
89	4	3
100	4	2

*Tout au long de l'étude, nous considérons des cercles de rayon 2 Sg plutôt que 2.448 Sg.

Tableau 5. Résultats du classement pour le sodium

N° du laboratoire	Rang total	Rang moyen	Nombre d'échantillons classés	Résumé du marquage*	Biaisé	Méthode
24	27.50	4.583	6	VLVLVLVL	Faible	Absorption atomique
59	34.00	5.667	6	LVLLLVL	Faible	Absorption atomique
89	34.50	5.750	6	LVLVLL	Faible	Photométrie de flamme
80	36.00	6.000	6	VLVLVLVLVL	Faible	INAA
100	46.00	7.667	6	VLLLL		Absorption atomique
87	47.50	7.917	6	LLLLL		ICAP/absorption atomique
28	57.50	9.583	6	VL		Absorption atomique
23	59.50	9.917	6	VLLVL		Photométrie de flamme
53	69.00	11.500	6	LVLVLL		Absorption atomique
63	72.00	12.000	6	VLVL		Photométrie de flamme
74	80.50	13.417	6			Absorption atomique
12	82.00	13.667	6			Absorption atomique
15	71.00	14.200	5	L		Absorption atomique
34	85.50	14.250	6	L		Absorption atomique
19	98.50	16.417	6	L		Photométrie de flamme
109	98.50	16.417	6			Absorption atomique
22	102.50	17.083	6			Photométrie de flamme
51B	115.00	19.167	6			Absorption atomique
107	118.50	19.750	6			Photométrie de flamme
1	122.00	20.333	6			Rouge de cadmium
47	133.00	22.167	6			Absorption atomique
13	133.00	22.167	6			ICAP
29	135.50	22.583	6			Photométrie de flamme
51A	153.00	25.500	6			Absorption atomique
30	154.00	25.667	6			Absorption atomique
99	157.00	26.167	6			Émanation de flamme
73	157.50	26.250	6			Absorption atomique
47D	171.00	28.500	6	VH		Absorption atomique
39	177.50	29.583	6			Émanation de flamme
20	178.50	29.750	6			Absorption atomique
64	181.00	30.167	6	H		Absorption atomique
3	185.50	30.917	6			Photométrie de flamme
4B	186.00	31.000	6	VHL		IC
14B	187.50	31.250	6			Photométrie de flamme
14A	190.00	31.667	6			Photométrie de flamme
2	192.50	32.083	6	H		Photométrie de flamme
48	196.50	32.750	6	VLVH		Absorption atomique
5	207.00	34.500	6			Photométrie de flamme
66	215.00	35.833	6			Photométrie de flamme
57	218.50	36.417	6	H		Émanation de flamme
56	225.50	37.583	6			Absorption atomique
60	230.50	38.417	6	VHVHVHVH		IC
58	254.50	42.417	6	HHVHVH	Élevé	ICAP
46	257.00	42.833	6	VHVHHVH	Élevé	Absorption atomique
8	215.50	43.100	5	VHVHVH	Élevé	Absorption atomique
4A	262.00	43.667	6	VHVHHVHVH	Élevé	Photométrie de flamme
52	262.00	43.667	6	VHVHVHHVH	Élevé	Émanation de flamme

*L – Résultat faible; VL – Résultat très faible; H – Résultat élevé; VH – Résultat très élevé.

INAA – Analyse par la méthode d'activation neutronique.
ICAP – Méthode à plasma d'argon à couplage inductif.
IC – Chromatographie par échange d'ions.

Nota : Rang moyen global : 23.836.

Tableau 6. Résumé d'évaluation des résultats pour le sodium*

N° du laboratoire	2S	Grubbs	Résultats appariés Somme des écarts-types	Rang L/H	Rang VL/VH
2	1			1	
4A	3	2	4	1	4
4B			1	1	1
8	3	2	3		3
15		1		1	
19				1	
23	1	1	1	1	2
24	1	2	4		4
28		1			1
30	1				
34				1	
46	2	2	3	1	3
47D	1		1		1
48	2	1	3		2
51B	1	1			
52	3	3	4	1	4
53	1		3	2	2
57			1	1	
58	1		3	2	2
59	1	1	2	3	2
60	2	1	4		4
63	1	2	2		2
64	1	1		1	
80	5	4	4		5
87				5	
89		1	3	2	2
100			2	3	1

*Les laboratoires 1, 3, 5, 12, 13, 14A, 14B, 20, 22, 29, 39, 47, 51A, 56, 66, 73, 74, 99, 107 et 109 ne sont pas marqués d'un indicateur; ils ne produisent aucun résultat douteux dans l'application des méthodes 2S, Grubbs, somme des écarts-types ou classement.

Tableau 7. Résultats analytiques pour le potassium*

N° du laboratoire	Méthode	Limite de détection	Résultats par échantillon (mg/L) 1	2	3	4	5	6
1	Photométrie de flamme	0.1	1.0	1.0	0.90	0.50	1.50	6.90
2	Photométrie de flamme	0.1	1.00	1.00	0.90	0.30 R	1.20	7.00
3	Photométrie de flamme		1.00	0.96	0.85	0.49	1.40	2.60 R
4A	Photométrie de flamme	0.2	1.00	1.10	0.90	0.50	1.40	6.80
4B	IC		1.10	0.90	0.80	0.50	1.50	6.90
5	Photométrie de flamme	0.1	0.90	0.90	0.80	0.50	1.40	7.00
8	Absorption atomique	2.0	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	7.30
12	Absorption atomique	0.01	1.12	1.11	1.02	0.62	1.53	7.37
13	Émanation de flamme	0.010	0.872	0.879	0.802	0.436	1.26	6.02
14A	Photométrie de flamme	0.2	1.00	1.00	0.90	0.60	1.40	7.00
14B	Photométrie de flamme	0.2	0.90	0.90	0.80	0.50	1.30	6.90
15	Absorption atomique	0.1	5.80 R	4.20 R	4.40	2.00 R	5.80 R	
19	Photométrie de flamme	0.01	0.86 R	0.91	0.73	0.30 R	1.30	6.30
20	Absorption atomique	0.1	1.00	1.00	0.90	0.50	1.50	7.0
22	Photométrie de flamme	<0.05	0.98	1.01	0.94	0.47	1.52	6.35
23	Absorption atomique	0.1	1.30	0.90	0.60 R	0.40	1.50	7.10
24	Absorption atomique	1.0	1.00	1.00	0.80	0.60	1.50	7.20
29	Photométrie de flamme		1.00	1.00	0.88	0.58	1.50	7.60
30	Absorption atomique	0.5	1.10	1.10	1.00	0.60	1.50	7.40
34	Absorption atomique	0.3	1.00	1.10	0.97	0.51	1.60	7.30
46	Absorption atomique	1.0	1.00	1.10	1.00	0.50	1.50	7.40
47	Absorption atomique	0.002	1.06	1.04	0.94	0.39	1.57	6.95
48	Absorption atomique	0.1	1.00	1.00	0.90	0.60	1.50	5.00
51A	Absorption atomique	0.1	1.10	1.10	0.90	0.60	1.50	7.10
51B	Absorption atomique	0.1	1.00	1.00	0.90	0.50	1.50	6.40
52	Émanation de flamme	0.03	2.20	2.00	2.00	0.88	2.70	10.00 R
53	Absorption atomique	0.1	1.00	1.00	0.90	0.40	1.60	6.90
56	Absorption atomique	0.1	1.26	1.27	1.14	0.63	1.91	8.20
57	Émanation de flamme	0.2	1.00	1.00	0.90	0.50	1.50	7.00
58	ICAP	0.1	1.00	1.20	0.80	0.10 R	1.10 R	7.30
59	Absorption atomique	0.05	0.89	0.87 R	0.76	0.41	1.33	6.46
60	IC	0.1	1.60	1.48	5.12 R	0.83	2.03	8.25
63	Photométrie de flamme	0.1	1.40	1.20	1.20	0.60	1.40	6.00
64	Absorption atomique	<0.01	1.10	1.10	1.20	0.60	1.30	7.80
66	Photométrie de flamme	0.1	0.90	0.90	0.80	0.90	1.30	6.60
73	Absorption atomique	0.5	1.10	1.10	1.00	0.80	1.60	7.70
74	Absorption atomique	0.10	1.60	1.67	1.52	0.62	2.35	9.80 R
87	Émanation de flamme	0.01	0.90	0.90	0.80	0.44	1.36	6.55
89	Photométrie de flamme	0.1	1.40	1.40	1.50	0.70	2.00	7.50
99	Émanation de flamme	0.01	0.55 R	0.55 R	0.50 R	0.30 R	0.80 R	3.65
100	Absorption atomique	0.01	0.92	0.92	0.82	0.42	1.42	6.40
107	Absorption atomique	0.05	1.20	1.00	0.90	0.60	1.50	7.20
Valeurs théoriques (mg/L)†			0.99	0.99	0.874	0.52	1.508	7.11
Valeurs médianes (mg/L)			1.0	1.0	0.90	0.50	1.5	7.0
$\bar{x}$, valeurs moyennes (mg/L)			1.05	1.04	0.88	0.52	1.48	7.00
Écart-type (mg/L)			0.20	0.14	0.14	0.12	0.19	0.50
C.V., coefficient de variation (%)			19.05	13.46	15.91	23.08	12.84	7.14
Erreur moyenne (mg/L)			0.06	0.05	0.006	0	0.028	0.11
Erreur moyenne relative (%)			6.1	5.1	0.6	0	1.8	1.5
Taux de récupération (%)			106	105	100	100	98	98

*Les résultats marqués d'un indicateur R et les résultats soulignés ont été classés comme douteux d'après la méthode de Grubbs et la méthode 2S respectivement.

†Les valeurs des échantillons 1, 2, 3, 5 et 6 ont été calculées à partir des estimations de volume et de quantités de produits chimiques ajoutés. La valeur de l'échantillon 4 est une valeur moyenne de plusieurs analyses internes.

IC – Chromatographie par échange d'ions.
ICAP – Méthode à plasma d'argon à couplage inductif.

Tableau 8. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons simples pour le potassium

N° du laboratoire	Échantillon	Valeur	Rejet
2	4	0.3	–, Grubbs
3	6	2.6	2S, Grubbs
15	1	5.8	2S, Grubbs
15	2	4.2	2S, Grubbs
15	3	4.4	2S, –
15	4	2.0	2S, Grubbs
15	5	5.8	2S, Grubbs
19	1	0.86	–, Grubbs
19	4	0.3	–, Grubbs
23	3	0.6	–, Grubbs
48	6	5.0	2S, –
52	1	2.2	2S, –
52	2	2.0	2S, –
52	3	2.0	2S, –
52	4	0.88	2S, –
52	5	2.7	2S, –
52	6	10.0	2S, Grubbs
58	4	0.1	2S, Grubbs
58	5	1.1	–, Grubbs
59	2	0.87	–, Grubbs
60	3	5.12	2S, Grubbs
60	6	8.25	2S, –
66	4	0.9	2S, –
74	2	1.67	2S, –
74	3	1.52	2S, –
74	5	2.35	2S, –
74	6	9.8	2S, Grubbs
89	3	1.5	2S, –
99	1	0.55	–, Grubbs
99	2	0.55	2S, Grubbs
99	3	0.50	–, Grubbs
99	4	0.30	–, Grubbs
99	5	0.8	2S, Grubbs
99	6	3.65	2S, –

Tableau 9. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons appariés pour le potassium

N° du laboratoire	Nombre de résultats appariés à l'extérieur des cercles	
	Greenberg et coll. (5)*	Somme des écarts-types (8)
15	3 sur 3	3 sur 3
23	2	1
52	3	3
56	2	0
60	3	3
63	3	2
64	1	0
74	3	3
89	3	3
99	3	3

*Tout au long de l'étude, nous considérons des cercles de rayon 2 Sg plutôt que 2.448 Sg.

Tableau 10. Résultats du classement pour le potassium

N° du laboratoire	Rang total	Rang moyen	Nombre d'échantillons classés	Résumé du marquage*	Biaisé	Méthode
99	9.00	1.500	6	VLVLVLLVLVL	Faible	Émanation de flamme
19	30.50	5.083	6	LL	Faible	Photométrie de flamme
59	37.00	6.167	6		Faible	Absorption atomique
13	37.00	6.167	6	LL	Faible	Émanation de flamme
87	53.00	8.833	6			Émanation de flamme
14B	61.00	10.167	6			Photométrie de flamme
100	66.50	11.083	6			Absorption atomique
3	71.00	11.833	6	VL		Photométrie de flamme
5	73.00	12.167	6			Photométrie de flamme
66	79.50	13.250	6	VH		Photométrie de flamme
2	84.00	14.000	6	LL		Photométrie de flamme
58	92.50	15.417	6	HVLVL		ICAP
23	97.50	16.250	6	VHVL		Absorption atomique
4B	100.00	16.667	6			IC
51B	106.50	17.750	6			Absorption atomique
22	110.50	18.417	6			Photométrie de flamme
48	111.50	18.583	6	VL		Absorption atomique
4A	112.00	18.667	6			Photométrie de flamme
53	113.00	18.833	6			Absorption atomique
1	113.50	18.917	6			Rouge de cadmium
20	119.00	19.833	6			Absorption atomique
57	119.00	19.833	6			Émanation de flamme
14A	119.50	19.917	6			Photométrie de flamme
24	122.00	20.333	6			Absorption atomique
29	133.00	22.167	6			Photométrie de flamme
47	133.50	22.250	6			Absorption atomique
107	150.00	25.000	6	H		Absorption atomique
46	151.50	25.250	6			Absorption atomique
63	152.00	25.333	6			Photométrie de flamme
51A	155.00	25.833	6	VHHVHL		Absorption atomique
34	162.00	27.000	6			Absorption atomique
64	165.50	27.583	6	VHH		Absorption atomique
30	173.00	28.833	6			Absorption atomique
8	29.00	29.000	1			Absorption atomique
12	193.50	32.250	6			Absorption atomique
73	196.00	32.667	6	VH		Absorption atomique
56	213.00	35.500	6	VHVHVHVHVH		Absorption atomique
89	217.50	36.250	6	VHVHVHHVH		Photométrie de flamme
74	228.00	38.000	6	VHVHVHVHVH	Élevé	Absorption atomique
60	232.50	38.750	6	VHVHVHVHVHVH	Élevé	IC
52	239.00	39.833	6	VHVHVHVHVHVH	Élevé	Émanation de flamme
15	204.00	40.800	5	VHVHVHVHVH	Élevé	Absorption atomique

*L – Résultat faible; VL – Résultat très faible; H – Résultat élevé; VH – Résultat très élevé.

ICAP – Méthode à plasma d'argon à couplage inductif.
IC – Chromatographie par échange d'ions.

Nota : Rang moyen global : 21.000.

Tableau 11. Résumé d'évaluation des résultats pour le potassium*

N° du laboratoire	2S	Grubbs	Résultats appariés Somme des écarts-types	Rang L/H	Rang VL/VH
2		1		2	
3	1	1			1
13				2	
15	5	4	3		5
19		2		2	
23		1	2		2
48	1				1
52	6	1	3		6
56			1		5
58	1	2		1	2
59		1			
60	2	1	3		6
63			3	2	2
64			1	1	1
66	1				1
73					1
74	4	1	3		5
89	1		3	1	4
99	3	5	3	1	5
107				1	

*Les laboratoires 1, 4A, 4B, 5, 8, 12, 14A, 14B, 20, 22, 24, 29, 30, 34, 46, 47, 51A, 51B, 53, 57, 87 et 100 ne sont pas marqués d'un indicateur; ils ne produisent aucun résultat douteux dans l'application des méthodes 2S, Grubbs, somme des écarts-types ou classement.

Tableau 12. Résultats analytiques pour le magnésium*

N° du laboratoire	Méthode	Limite de détection	Résultats par échantillon (mg/L) 1	2	3	4	5	6
1	Absorption atomique	0.1	7.80	8.30	10.0	3.30	10.50	16.20
2	Absorption atomique	0.1	7.50	7.70	9.50	2.60	9.50	15.0
3	Absorption atomique		6.99	7.77	9.38	2.61	9.30	15.33
4	Absorption atomique	1.0	8.00	9.00 R	10.00	3.00	11.00	15.00
5	Absorption atomique	<0.02	6.90	7.20	8.70 R	2.50 R	9.30	14.50
8	Absorption atomique	5.0	8.0	8.0	10.0	2.80	10.0	15.0
12	Absorption atomique	0.01	7.48	7.96	9.60	2.74	10.20	15.50
13	ICAP	0.025	7.89	8.45	10.30	3.00	10.80	16.50
14	Absorption atomique	0.001	7.50	7.90	9.20	2.60	10.0	16.0
15	Titrage à l'EDTA	1.0	7.0	8.0	10.0	3.0	11.0	15.0
19A	Absorption atomique	0.01	7.30	7.80	9.40	2.70	9.40	14.80
19B	IC		7.30	7.80	9.40	2.70	10.20	15.90
20	Absorption atomique	0.1	7.10	7.50	9.00	2.60	9.50	14.0 R
21	Calcul		8.20 R	8.20	10.50	3.10	11.0	16.30
22	Colorimétrie	<0.1	7.40	7.70	9.40	2.90	9.90	14.40 R
23	Absorption atomique	0.1	7.10	7.40	9.00	2.60	10.90	15.40
24	Absorption atomique	0.2	7.30	7.50	9.50	2.80	10.0	15.0
28	Absorption atomique	0.5	6.80	7.30	9.00	2.80	9.90	15.0
29	Absorption atomique		8.10	8.60	10.50	3.00	11.10	16.70
30	Absorption atomique	0.1	7.00	7.20	9.00	2.80	9.40	15.0
34	Calcul	1.0	7.40	8.20	9.80	2.50 R	11.0	16.0
46	Calcul	2.0	6.80	7.80	8.80	3.90 R	9.70	14.0 R
47	Absorption atomique	0.001	7.65	8.20	9.75	2.84	10.50	15.20
48	Absorption atomique	0.1	8.20 R	8.20	9.70	3.00	10.0	20.0 R
51A	Absorption atomique	0.1	7.20	7.60	9.20	2.70	9.80	15.0
51B	Absorption atomique	0.2	7.00	7.50	9.00	2.80	9.20	15.00
52	Calcul	5.0	7.50	7.80	10.50	2.20R	10.00	15.00
53	Absorption atomique	0.1	7.80	8.30	9.50	3.00	10.20	15.90
56	Absorption atomique	1.0	7.90	8.30	9.80	2.90	10.30	15.30
57	Absorption atomique	0.2	7.50	8.00	9.60	2.80	10.30	15.90
58	ICAP	0.1	8.50 R	8.70 R	10.60 R	3.10	11.60 R	17.90
59	Absorption atomique	0.02	7.21	7.46	9.24	2.62	9.68	14.50
60	Absorption atomique	0.01	7.97	8.31	11.00 R	3.14	11.90 R	18.80
63	Absorption atomique	0.02	7.00	7.60	9.40	2.80	9.80	17.0
64	Absorption atomique	0.01	7.10	7.80	9.40	2.60	10.20	15.10
66	Calcul	0.1	5.80 R	6.80 R	8.70 R	1.00 W	8.30	15.0
73	Absorption atomique	0.1	7.30	7.75	9.40	2.80	10.00	15.20
74	Absorption atomique	0.005	6.70 R	7.00 R	8.60 R	2.50 R	9.40	14.70
80	INAA	1.0	7.0	8.0	9.0	3.0	8.0	15.0
87	ICAP/absorption atomique	0.001	7.62	8.05	9.81	2.84	10.40	15.80
89	Absorption atomique	0.1	7.90	8.10	9.50	2.70	10.00	14.50
99	Absorption atomique	0.02	7.00	8.00	9.50	3.80	9.50	15.00
100	Absorption atomique	0.01	7.34	7.55	9.15	2.62	9.71	14.98
107	Absorption atomique	0.01	7.40	7.60	9.40	2.80	10.20	16.20
109	Absorption atomique	0.1	7.40	7.70	9.30	2.60	9.80	15.20
Valeurs théoriques (mg/L)†			7.5	7.9	9.5	2.63	10.09	15.5
Valeurs médianes (mg/L)			7.4	7.8	9.4	2.8	10.0	15.1
$\bar{x}$, valeurs moyennes (mg/L)			7.41	7.86	9.48	2.79	10.06	15.21
Écart-type (mg/L)			0.41	0.34	0.48	0.18	0.53	0.60
C.V., coefficient de variation (%)			5.53	4.32	5.06	6.45	5.27	3.94
Erreur moyenne (mg/L)			0.09	0.04	0.02	0.16	0.03	0.29
Erreur moyenne relative (%)			1.2	0.5	0.2	6.1	3.0	1.9
Taux de récupération (%)			99	99	100	106	100	98

*Les résultats marqués d'un indicateur R et les résultats soulignés ont été classés comme douteux d'après la méthode de Grubbs et la méthode 2S respectivement. Le code W est annexé au résultat de l'échantillon pour indiquer qu'aucune évaluation n'est possible suite au manque de réaction de l'instrumentation face à l'échantillon.

†Les valeurs des échantillons 1, 2, 3, 5 et 6 ont été calculées à partir des estimations de volume et de quantités de produits chimiques ajoutés. La valeur de l'échantillon 4 est une valeur moyenne de plusieurs analyses internes.

ICAP – Méthode à plasma d'argon à couplage inductif.
IC – Chromatographie par échange d'ions.
INAA – Analyse par la méthode d'activation neutronique.

Tableau 13. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons simples pour le magnésium

N° du laboratoire	Échantillon	Valeur	Rejet
1	4	3.3	2S, –
4	2	9.0	2S, Grubbs
5	3	8.7	–, Grubbs
5	4	2.5	–, Grubbs
20	6	14.0	–, Grubbs
21	1	8.2	–, Grubbs
22	6	14.4	–, Grubbs
29	6	16.7	2S, –
34	4	2.5	–, Grubbs
46	4	3.9	2S, Grubbs
46	6	14.0	–, Grubbs
48	1	8.2	–, Grubbs
48	6	20.0	2S, Grubbs
52	4	2.2	2S, Grubbs
58	1	8.5	2S, Grubbs
58	2	8.7	2S, Grubbs
58	3	10.6	2S, Grubbs
58	5	11.6	2S, Grubbs
58	6	17.9	2S, –
60	3	11.0	2S, Grubbs
60	5	11.9	2S, Grubbs
60	6	18.8	2S, –
63	6	17.0	2S, –
66	1	5.8	2S, Grubbs
66	2	6.8	2S, Grubbs
66	3	8.7	–, Grubbs
66	5	8.3	2S, –
74	1	6.7	–, Grubbs
74	2	7.0	2S, Grubbs
74	3	8.6	–, Grubbs
74	4	2.5	–, Grubbs
80	5	8.0	2S, –
99	4	3.8	2S, –

Tableau 14. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons appariés pour le magnésium

N° du laboratoire	Nombre de résultats appariés à l'extérieur des cercles	
	Greenberg et coll (5)*	Somme des écarts-types (8)
1	4 sur 4	0 sur 4
4	3	2
5	3	3
8	3	0
13	4	3
15	2	0
20	3	1
21	4	4
23	3	0
28	3	1
29	4	4
30	3	0
34	3	0
46	2	1
47	2	0
48	4	2
51B	2	0
52	2	2
53	2	0
56	3	0
58	4	4
60	4	3
63	1	1
66	4	4
74	3	3
87	3	0
89	2	0
109	1	0

*Tout au long de l'étude, nous considérons des cercles de rayon 2 Sg plutôt que 2.448 Sg.

Tableau 15. Résultats du classement pour le magnésium

N° du laboratoire	Rang total	Rang moyen	Nombre d'échantillons classés	Résumé du marquage*	Biaisé	Méthode
74	23.00	3.833	6	L	Faible	Absorption atomique
66	23.50	3.917	6	VLLVLVL	Faible	Calcul
5	24.50	4.083	6		Faible	Absorption atomique
20	50.50	8.417	6			Absorption atomique
30	67.50	11.250	6			Absorption atomique
59	68.50	11.417	6			Absorption atomique
51B	69.00	11.500	6			Absorption atomique
28	74.50	12.417	6			Absorption atomique
100	80.50	13.417	6			Absorption atomique
3	85.50	14.250	6			Absorption atomique
46	89.00	14.833	6	VH		Calcul
51A	90.00	15.000	6			Absorption atomique
19A	93.00	15.500	6			Absorption atomique
80	99.00	16.500	6	VL		INAA
23	103.00	17.167	6	H		Absorption atomique
109	105.00	17.500	6			Absorption atomique
2	106.00	17.667	6			Absorption atomique
22	113.50	18.917	6			Colorimétrie
64	116.50	19.417	6			Absorption atomique
24	117.50	19.583	6			Absorption atomique
63	124.50	20.750	6	VH		Absorption atomique
73	129.50	21.583	6			Absorption atomique
14	134.00	22.333	6			Absorption atomique
52	134.50	22.417	6	HL		Calcul
99	134.50	22.417	6	VH		Absorption atomique
19B	140.00	23.333	6			IC
89	141.00	23.500	6			Absorption atomique
107	148.00	24.667	6			Absorption atomique
12	160.50	26.750	6			Absorption atomique
15	168.50	28.083	6	H		Titrage à l'EDTA
8	170.00	28.333	6			Absorption atomique
34	173.50	28.917	6	H		Calcul
57	177.50	29.583	6			Absorption atomique
47	190.50	31.750	6			Absorption atomique
87	193.50	32.250	6			ICAP/absorption atomique
53	197.50	32.917	6			Absorption atomique
56	201.00	33.500	6			Absorption atomique
48	214.00	35.667	6	HVH		Absorption atomique
4	215.50	35.917	6	VHH		Absorption atomique
1	227.00	37.833	6			Rouge de cadmium
13	231.00	38.500	6	HH		ICAP
21	241.00	40.167	6	HHHH	Élevé	Calcul
29	247.00	41.167	6	HHHH	Élevé	Absorption atomique
60	256.00	42.667	6	VHVHVH	Élevé	Absorption atomique
58	260.50	43.417	6	VHHHVHVH	Élevé	ICAP

*L – Résultat faible; VL – Résultat très faible; H – Résultat élevé; VH – Résultat très élevé.

INAA – Analyse par la méthode d'activation neutronique.
IC – Chromatographie par échange d'ions.
ICAP – Méthode à plasma d'argon à couplage inductif.

Nota : Rang moyen global : 23.000.

Tableau 16. Résumé d'évaluation des résultats pour le magnésium*

N° du laboratoire	2S	Grubbs	Résultats appariés Somme des écarts-types	Rang L/H	Rang VL/VH
1	1				
4	1	1	2	1	1
5		2	3		
13			3	2	
15				1	
20		1	1		
21		1	4	4	
22		1			
23				1	
28			1		
29	1		4	4	
34		1		1	
46	1	2	1		1
48	1	2	2	1	1
52	1	1	2	2	
58	5	4	4	2	3
60	3	2	3		3
63	1		1		1
66	3	3	4	1	3
74	1	4	3	1	
80	1				1
99	1				1

*Les laboratoires 2, 3, 8, 12, 14, 19A, 19B, 24, 30, 47, 51A, 51B, 53, 56, 57, 59, 64, 73, 87, 89, 100, 107 et 109 ne sont pas marqués d'un indicateur; ils ne produisent aucun résultat douteux dans l'application des méthodes 2S, Grubbs, somme des écarts-types ou classement.

Tableau 17. Résultats analytiques pour le calcium*

N° du laboratoire	Méthode	Limite de détection	Résultats par échantillon (mg/L) 1	2	3	4	5	6
1	Absorption atomique	0.1	32.6	37.4	43.0	14.2	46.0	14.8
2	Absorption atomique	0.1	31.0	37.0	42.0	13.0	43.0	14.0
3	Absorption atomique		32.3	35.3	41.8	13.1	44.4	13.2
4	Calcul	1.0	29.0	33.0	48.0 R	8.0 R	40.0 R	10.0
5	Absorption atomique	<0.01	30.9	34.5	40.3	12.5	42.7	12.5
8	Absorption atomique	5.0	33.0	35.0	43.0	13.0	45.0	13.0
12	Absorption atomique	0.1	32.5	36.6	42.8	13.7	45.3	13.0
13	ICAP	0.025	34.3	39.4	45.9	14.5	48.6	14.5
14A	Titrage à l'EDTA	1.0	32.9	37.2	43.2	13.5	46.8	13.5
14B	Absorption atomique		33.0	38.0	43.0	15.0	46.0	15.0 R
15	Titrage à l'EDTA	1.0	32.0	37.0	42.0	14.0	45.0	15.0 R
19A	Absorption atomique	0.01	30.5	35.5	41.0	13.0	44.5	12.4
19B	IC	0.01	31.9	36.5	42.0	13.3	45.3	13.3
20	Absorption atomique	0.1	34.0	38.0	42.0	13.5	43.0	13.0
21	Titrage à l'EDTA		32.0	36.0	41.0	13.0	45.0	13.0
22	Colorimétrie	<0.4	33.6	37.4	44.0	13.6	46.0	13.8
23	Absorption atomique	0.1	32.1	36.3	43.1	12.5	43.4	13.0
24	Absorption atomique	1.0	34.0	38.0	45.0	14.0	47.0	14.0
28	Absorption atomique	0.5	30.0	34.0	40.0	13.0	45.0	12.0
29	Absorption atomique		34.7	36.8	43.2	13.3	44.9	13.0
30	Absorption atomique	0.1	31.0	34.0	40.0	12.0	44.0	12.0
34	Titrage à l'EDTA	10.0	32.0	36.0	41.6	12.8	44.0	12.8
46	Titrage à l'EDTA	2.0	32.0	38.0	43.0	11.0	44.0	13.0
47	Absorption atomique	0.002	28.4	34.6	39.2	10.3	41.8	12.6
47D	Absorption atomique	0.002	29.1	33.3	37.6	11.4	41.8	12.6
48	Absorption atomique	0.5	35.0	39.0	45.0	14.0	49.0	14.0
51A	Absorption atomique	0.1	33.0	37.0	42.0	13.0	45.0	14.0
51B	Absorption atomique	0.2	33.5	39.0	42.0	13.8	44.0	13.5
52	Titrage à l'EDTA	5.0	32.0	37.0	43.0	13.2	46.0	13.0
53	Absorption atomique	0.5	33.0	37.0	42.5	13.5	45.5	12.5
56	Absorption atomique	1.0	31.5	35.6	41.2	12.8	43.8	12.8
57	Absorption atomique	0.2	32.3	36.6	42.7	13.0	45.0	12.9
58	ICAP	0.1	37.6 R	41.6 R	47.9 R	15.1	52.0 R	14.9
59	Absorption atomique	0.05	29.7	33.4	40.05	12.22	42.45	12.05
60	Absorption atomique	0.01	25.1 R	29.6 R	34.6 R	11.1	36.8 R	10.6
63	Absorption atomique	0.5	30.0	36.0	38.0	16.0	42.0	16.0 R
64	Absorption atomique	<0.01	32.4	39.3	41.0	12.6	44.4	13.2
66	Titrage à l'EDTA	1.0	35.0	39.0	45.0	16.0	50.0 R	15.0 R
73	Absorption atomique	0.1	35.0	40.0	47.0	14.5	50.0 R	14.5
74	Absorption atomique	0.1	35.3 R	40.3 R	46.2	14.4	49.3	14.4
80	INAA	0.1	29.0	33.0	38.0	13.0	43.0	13.0
87	ICAP/absorption atomique	0.01	34.0	38.6	44.5	13.6	47.3	13.5
89	Absorption atomique	0.1	34.0	36.6	41.0	13.4	44.3	13.2
99	Absorption atomique	0.05	31.5	33.0	36.5 R	19.0 R	44.0	14.5
100	Absorption atomique	0.04	31.3	34.66	41.21	12.29	42.21	12.7
107	Absorption atomique	0.02	33.0	37.5	44.0	13.8	47.8	13.7
109	Absorption atomique	0.1	31.0	34.0	40.0	12.0	42.0	12.0
Valeurs théoriques (mg/L)†			32.2	36.3	42.6	13.4	46.7	13.39
Valeurs médianes (mg/L)			32.3	36.6	42.0	13.2	44.9	13.0
$\bar{x}$, valeurs moyennes (mg/L)			32.32	36.47	42.18	13.19	44.75	13.37
Écart-type (mg/L)			1.68	1.98	1.92	0.93	1.91	0.87
C.V., coefficient de variation (%)			5.20	5.43	4.55	7.05	4.27	6.51
Erreur moyenne (mg/L)			0.12	0.17	0.42	0.21	1.95	0.02
Erreur moyenne relative (%)			0.4	0.5	1.0	1.6	4.2	0.1
Taux de récupération (%)			100	100	99	98	96	100

*Les résultats marqués d'un indicateur R et les résultats soulignés ont été classés comme douteux d'après la méthode de Grubbs et la méthode 2S respectivement.

†Les valeurs des échantillons 1, 2, 3, 5 et 6 ont été calculées à partir des estimations de volume et de quantités de produits chimiques ajoutés. La valeur de l'échantillon 4 est une valeur moyenne de plusieurs analyses internes.

ICAP – Méthode à plasma d'argon à couplage inductif.
IC – Chromatographie par échange d'ions.
INAA – Analyse par la méthode d'activation neutronique.

Tableau 18. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons simples pour le calcium

N° du laboratoire	Échantillon	Valeur	Rejet
4	3	48.0	2S, Grubbs
4	4	8.0	2S, Grubbs
4	5	40.0	2S, Grubbs
4	6	10.0	2S, –
14B	6	15.0	–, Grubbs
15	6	15.0	–, Grubbs
47	1	28.4	2S, –
47	4	10.3	2S, –
47D	3	37.6	2S, –
58	1	37.6	2S, Grubbs
58	2	41.6	2S, Grubbs
58	3	47.9	2S, Grubbs
58	5	52.0	2S, Grubbs
60	1	25.1	2S, Grubbs
60	2	29.6	2S, Grubbs
60	3	34.6	2S, Grubbs
60	5	36.8	2S, Grubbs
60	6	10.6	2S, –
63	4	16.0	2S, –
63	6	16.0	2S, Grubbs
66	4	16.0	2S, –
66	5	50.0	2S, Grubbs
66	6	15.0	–, Grubbs
73	3	47.0	2S, –
73	5	50.0	2S, Grubbs
74	1	35.3	–, Grubbs
74	2	40.3	–, Grubbs
99	3	36.5	2S, Grubbs
99	4	19.0	2S, Grubbs

Tableau 19. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons appariés pour le calcium

N° du laboratoire	Nombre de résultats appariés à l'extérieur des cercles	
	Greenberg et coll. (5)*	Somme des ecarts-types (8)
4	3 sur 3	3 sur 3
5	3	0
8	1	0
13	3	2
14B	1	0
19A	2	0
20	1	0
22	3	0
24	3	0
28	3	0
29	2	0
30	2	0
47	3	2
47D	3	3
48	3	2
51B	2	0
58	3	3
59	3	2
60	3	3
63	3	2
64	2	0
66	3	2
73	3	3
74	3	3
80	3	3
87	3	0
89	1	0
99	3	2
100	2	0
107	2	0
109	3	0

*Tout au long de l'étude, nous considérons des cercles de rayon 2 Sg plutôt que 2.448 Sg.

Tableau 20. Résultats du classement pour le calcium

N° du laboratoire	Rang total	Rang moyen	Nombre d'échantillons classés	Résumé du marquage*	Biaisé	Méthode
60	10.00	1.667	6	VLVLVLVLVLVL	Faible	Absorption atomique
47D	32.00	5.333	6	VLVLVLVLL	Faible	Absorption atomique
47	35.00	5.833	6	VLLVLL	Faible	Absorption atomique
59	44.00	7.333	6	LVL		Absorption atomique
109	44.00	7.333	6	LLL		Absorption atomique
30	55.50	9.250	6	LL		Absorption atomique
4	57.50	9.583	6	VLVLVHVLVLVL		Calcul
5	59.00	9.833	6	L		Absorption atomique
80	60.50	10.083	6	VLVLVL		INAA
100	71.00	11.833	6	L		Absorption atomique
28	73.50	12.250	6	LL		Absorption atomique
19A	86.00	14.333	6			Absorption atomique
56	88.50	14.750	6			Absorption atomique
34	100.00	16.667	6			Titrage à l'EDTA
21	117.50	19.583	6			Titrage à l'EDTA
23	120.50	20.083	6			Absorption atomique
99	124.50	20.750	6	VLVLVHH		Absorption atomique
46	127.50	21.250	6	VL		Titrage à l'EDTA
2	127.50	21.250	6			Absorption atomique
3	128.00	21.333	6			Absorption atomique
63	128.00	21.333	6	LVLVHLVH		Absorption atomique
57	135.50	22.583	6			Absorption atomique
8	142.00	23.667	6			Absorption atomique
64	142.00	23.667	6	H		Absorption atomique
19B	145.50	24.250	6			IC
89	148.00	24.667	6			Absorption atomique
53	156.50	26.083	6			Absorption atomique
20	157.50	26.250	6			Absorption atomique
52	158.50	26.417	6			Titrage à l'EDTA
12	162.50	27.083	6			Absorption atomique
51A	164.00	27.333	6			Absorption atomique
29	172.00	28.667	6	H		Absorption atomique
51B	180.00	30.000	6	H		Absorption atomique
15	180.00	30.000	6	VH		Titrage à l'EDTA
14A	192.50	32.083	6			Titrage à l'EDTA
22	206.00	34.333	6			Colorimétrie
1	208.00	34.667	6	VH		Rouge de cadmium
107	211.00	35.167	6	H		Absorption atomique
87	218.00	36.333	6	H		ICAP/absorption atomique
14B	223.00	37.167	6	VHVH		Absorption atomique
24	227.50	37.917	6	H		Absorption atomique
48	241.50	40.250	6	HHHVH		Absorption atomique
13	251.50	41.917	6	HHVHHHH	Élevé	ICAP
74	258.00	43.000	6	VHVHVHHVHH	Élevé	Absorption atomique
73	261.00	43.500	6	HVHVHHVHH	Élevé	Absorption atomique
66	262.00	43.667	6	HHHVHVHVH	Élevé	Titrage à l'EDTA
58	274.00	45.667	6	VHVHVHVHVHVH	Élevé	ICAP

*L – Résultat faible; VL – Résultat très faible; H – Résultat élevé; VH – Résultat très élevé.

INAA – Analyse par la méthode d'activation neutronique.
IC – Chromatographie par échange d'ions.
ICAP – Méthode à plasma d'argon à couplage inductif.

Nota : Rang moyen global : 24.000.

Tableau 21. Résumé d'évaluation des résultats pour le calcium*

N° du laboratoire	2S	Grubbs	Résultats appariés Somme des écarts-types	Rang L/H	Rang VL/VH
1					1
4	4	3	3		6
5				1	
13			2	5	1
14B		1			2
15		1			1
24				1	
28				2	
29				1	
30				2	
46					1
47	2		2	2	2
47D	1		3	1	4
48			2	3	1
51B				1	
58	4	4	3		6
59			2	1	1
60	5	4	3		6
63	2	1	2	2	3
64				1	
66	2	2	2	3	3
73	2	1	3	3	3
74		2	3	2	4
80			3		3
87				1	
99	2	2	2	1	3
100				1	
107				1	
109				3	

*Les laboratoires 2, 3, 8, 12, 14A, 19A, 19B, 20, 21, 22, 23, 34, 51A, 52, 53, 56, 57 et 89 ne sont pas marqués d'un indicateur; ils ne produisent aucun résultat douteux dans l'application des méthodes 2S, Grubbs, somme des écarts-types ou classement.

Tableau 22. Résultats analytiques pour la dureté*

N° du laboratoire	Méthode	Limite de détection	Résultats par échantillon (mg/L $CaCO_3$)					
			1	2	3	4	5	6
1	Calcul	0.7	114.0	128.0	149.0	49.0 R	158.0	104.0
2	Calcul		108.0	124.0	144.0	43.0	146.0	97.0
3	Calcul		109.4	120.1	143.0	43.5	149.1	96.1
4	Calmagite	5.0	106.0	119.0	138.0	33.0 R	144.0	87.0
5	Calcul	0.02	106.0	116.0	136.0	41.5	145.0	90.9
8	Calcul	16.0	115.0	120.0	149.0	43.0	154.0	94.0
12	Calcul		112.0	124.0	146.0	45.5	155.0	96.3
13	Calcul	0.165	118.0	133.0 R	157.0	48.6	166.0 R	104.0
14	Titrage à l'EDTA	5.0	111.0	124.0	143.0	42.1	152.0	95.1
15	Calcul		109.0	125.0	146.0	47.0	158.0	99.0
19A	Calcul		106.0	121.0	141.0	44.0	150.0	92.0
19B	Calcul		110.0	123.0	144.0	44.0	155.0	99.0
20	Titrage à l'EDTA	10.0	113.0	124.0	146.0	43.0	156.0	94.0
21	Titrage à l'EDTA		113.0	124.0	146.0	45.0	157.0	100.0
22	Calcul	1.0	116.0	126.0	149.0	46.0	157.0	95.0
23	Calcul	2.0	109.0	121.0	145.0	42.0	153.0	96.0
24	Calcul		115.0	126.0	151.0	46.0	159.0	93.0
28	Calcul	5.0	103.0	115.0 R	137.0	44.0	153.0	92.0
29A	Titrage à l'EDTA		111.0	124.0	146.0	44.0	156.0	97.0
29B	Calcul		120.0	127.0	151.0	45.0	158.0	101.0
30	Titrage à l'EDTA	5.0	110.0	120.0	140.0	45.0	160.0	98.0
34	Titrage à l'EDTA	1.0	111.0	124.0	145.0	42.0	157.0	97.0
46	Titrage à l'EDTA	4.0	104.0	120.0	142.0	38.0	148.0	88.0
47	Titrage à l'EDTA	1.0	102.0 R	117.0	133.0 R	42.0	140.0	88.0
48	Calcul		121.0	131.0	152.0	47.0	164.0	117.0 R
51A	Calcul	2.0	112.0	122.0	143.5	42.0	152.5	96.5
51B	Titrage à l'EDTA	1.0	114.0	118.0	142.0	48.0	152.0	97.0
52	Titrage à l'EDTA	5.0	110.8	125.5	149.0	42.0	156.0	95.0
53	Titrage à l'EDTA	1.0	114.4	124.9	146.6	46.2	157.4	97.4
56	Absorption atomique	1.0	111.0	123.0	143.0	44.0	152.0	95.0
57	Calcul		112.0	124.0	146.0	44.0	155.0	98.0
58	Calcul	0.1	128.8 R	139.7 R	163.2 R	50.5 R	177.6 R	110.6 R
59	Calcul		103.8	114.1 R	138.0	41.3	145.8	89.8
60	Titrage à l'EDTA	1.0	113.0	121.0	141.0	45.7	150.0	96.2
63	Titrage à l'EDTA	2.0	110.0	120.0	145.0	47.0	155.0	100.0
64	Titrage à l'EDTA	1.0	106.0	117.0	140.0	40.0	153.0	92.0
66	Titrage à l'EDTA	2.0	112.0	126.0	148.0	44.0	158.0	98.0
73	Calcul du titrage à l'EDTA	1.0	117.0	132.0	156.0	47.7	166.0 R	98.8
74	Titrage à l'EDTA	<1.0	113.0	126.0	148.0	49.0 R	159.0	99.0
80	Calcul		101.0 R	115.0 R	132.0 R	45.0	140.0	94.0
87	Calcul		116.0	129.0	151.0	45.6	161.0	98.5
89	Titrage à l'EDTA	2.0	116.0	124.0	148.0	48.0	152.0	94.0
99	Titrage potentiométrique	2.0	<2.0	<2.0	<2.0	41.0	40.0 R	26.0 R
100	Calcul		108.4	117.6	140.6	41.47	145.4	93.37
107	Titrage à l'EDTA	0.1	112.2	125.0	150.8	44.6	152.0	98.5
109	Calcul		108.0	117.0	138.0	41.0	145.0	93.0
Valeurs théoriques (mg/L)†			111.49	123.04	145.60	44.26	158.32	97.57
Valeurs médianes (mg/L)			111.5	124.0	145.0	44.0	154.0	96.2
$\bar{x}$, valeurs moyennes (mg/L)			111.00	122.19	144.66	44.36	154.18	95.77
Écart-type (mg/L)			4.11	4.01	4.23	2.44	5.40	3.78
C.V., coefficient de variation (%)			3.70	3.28	2.92	5.50	3.50	3.95
Erreur moyenne (mg/L)			0.49	0.85	0.94	0.1	4.14	1.8
Erreur moyenne relative (%)			0.4	0.7	0.6	0.2	2.6	1.8
Taux de récupération (%)			100	99	99	100	97	98

*Les résultats marqués d'un indicateur R et les résultats soulignés ont été classés comme douteux d'après la méthode de Grubbs et la méthode 2S respectivement.

†Les valeurs des échantillons 1, 2, 3, 5 et 6 ont été calculées à partir des estimations de volume et de quantités de produits chimiques ajoutés. La valeur de l'échantillon 4 est une valeur moyenne de plusieurs analyses internes.

Tableau 23. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons simples pour la dureté

N° du laboratoire	Échantillon	Valeur	Rejet
1	4	49.0	–, Grubbs
4	4	33.0	2S, Grubbs
13	2	133.0	2S, Grubbs
13	3	157.0	2S, –
13	5	166.0	–, Grubbs
28	2	115.0	–, Grubbs
46	4	38.0	2S, –
47	1	102.0	–, Grubbs
47	3	133.0	2S, Grubbs
47	5	140.0	2S, –
48	1	121.0	2S, –
48	6	117.0	2S, Grubbs
58	1	128.8	2S, Grubbs
58	2	139.7	2S, Grubbs
58	3	163.2	2S, Grubbs
58	4	50.5	2S, Grubbs
58	5	177.6	2S, Grubbs
58	6	110.6	2S, Grubbs
59	2	114.1	–, Grubbs
73	2	132.0	2S, –
73	3	156.0	2S, –
73	5	166.0	–, Grubbs
74	4	49.0	–, Grubbs
80	1	101.0	2S, Grubbs
80	2	115.0	–, Grubbs
80	3	132.0	2S, Grubbs
80	5	140.0	2S, –
99	5	40.0	2S, Grubbs
99	6	26.0	2S, Grubbs

Tableau 24. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons appariés pour la dureté

N° du laboratoire	Nombre de résultats appariés à l'extérieur des cercles	
	Greenberg et coll. (5)*	Somme des écarts-types (8)
1	3 sur 3	0 sur 3
3	2	0
4	3	0
5	3	2
8	3	0
13	3	3
19A	3	0
22	3	0
24	2	0
28	3	3
29B	3	2
30	3	0
46	3	0
47	3	3
48	3	3
51A	1	0
51B	2	0
52	2	0
58	3	3
59	3	3
60	2	0
63	2	0
64	3	0
66	1	0
73	3	3
74	1	0
80	3	3
87	3	1
89	2	0
100	3	0
107	2	0
109	3	1

*Tout au long de l'étude, nous considérons des cercles de rayon 2 Sg plutôt que 2.448 Sg.

Tableau 25. Résultats du classement pour le dureté

N° du laboratoire	Rang total	Rang moyen	Nombre d'échantillons classés	Résumé du marquage*	Biaisé	Méthode
99	9.50	1.583	6	VLVLVLLVLVL	Données insuffisantes	Titrage potentiométrique
47	30.00	5.000	6	LLLVLL	Faible	Titrage à l'EDTA
59	33.00	5.500	6	LLLL	Faible	Calcul
4	33.50	5.583	6	VLLVL	Faible	Calmagite
5	37.00	6.167	6	LLL	Faible	Calcul
109	46.00	7.667	6	LLL		Calcul
46	49.50	8.250	6	LVLL		Titrage à l'EDTA
80	53.00	8.833	6	VLLVLVL		Calcul
64	57.00	9.500	6	LL		Titrage à l'EDTA
100	59.00	9.833	6	L		Calcul
28	63.50	10.583	6	LL		Calcul
19A	81.50	13.583	6			Calcul
3	100.00	16.667	6			Calcul
23	108.50	18.083	6			Calcul
2	111.50	18.583	6	L		Calcul
14	116.50	19.417	6			Titrage à l'EDTA
56	117.00	19.500	6			Absorption atomique
51A	120.50	20.083	6			Calcul
60	130.50	21.750	6			Titrage à l'EDTA
8	141.00	23.500	6			Calcul
30	142.50	23.750	6			Titrage à l'EDTA
34	143.00	23.833	6			Titrage à l'EDTA
51B	144.00	24.000	6	H		Titrage à l'EDTA
19B	145.50	24.250	6			Calcul
20	145.50	24.250	6			Titrage à l'EDTA
52	149.50	24.917	6			Titrage à l'EDTA
29A	155.50	25.917	6			Titrage à l'EDTA
63	158.50	26.417	6	H		Titrage à l'EDTA
57	160.50	26.750	6			Calcul
12	161.50	26.917	6			Calcul
89	172.00	28.667	6	H		Titrage à l'EDTA
107	178.00	29.667	6			Titrage à l'EDTA
21	187.00	31.167	6			Titrage à l'EDTA
66	187.50	31.250	6			Titrage à l'EDTA
15	188.00	31.333	6	H		Calcul
22	198.50	33.083	6			Calcul
53	199.00	33.167	6			Titrage à l'EDTA
24	200.50	33.417	6			Calcul
74	224.00	37.333	6	VH		Titrage à l'EDTA
87	231.50	38.583	6			Calcul
29B	232.00	38.667	6	H		Calcul
1	236.50	39.417	6	VHH		Rouge de cadmium
73	250.50	41.750	6	HHHH	Élevé	Calcul du titrage à l'EDTA
48	258.00	43.000	6	VHHHHVH	Élevé	Calcul
13	264.00	44.000	6	HHHVHHH	Élevé	Calcul
58	275.00	45.833	6	VHVHVHVHVHVH	Élevé	Calcul

*L – Résultat faible; H – Résultat élevé; VL – Résultat très faible; VH – Résultat très élevé.

Nota : Rang moyen global : 23.500.

Tableau 26. Résumé d'évaluation des résultats pour le dureté totale*

N° du laboratoire	2S	Grubbs	Résultats appariés Somme des écarts-types	Rang L/H	Rang VL/VH
1		1		1	1
2				1	
4	1	1		1	2
5			2	3	
13	2	2	3	5	1
15				1	
28		1	3	2	
29B			2	1	
46	1			2	1
47	2	2	3	4	1
48	2	1	3	3	2
51B				1	
58	6	6	3		6
59		1	3	4	
63				1	
64				2	
73	2	1	3	4	
74		1			1
80	3	3	3	1	3
87			1		
89				1	
99	2	2		1	5
100				1	
109			1	3	

*Les laboratoires 3, 8, 12, 14, 19A, 19B, 20, 21, 22, 23, 24, 29A, 30, 34, 51A, 52, 53, 56, 57, 60, 66 et 107 ne sont pas marqués d'un indicateur; ils ne produisent aucun résultat douteux dans l'application des méthodes 2S, Grubbs, somme des écarts-types ou classement.

Annexe
Liste des participants

Liste des participants

Environnement Canada,
Service de la conservation de l'environnement

Région de l'Atlantique, Laboratoire de la Direction de la qualité des eaux (Moncton)

Région de l'Ontario, Direction de la qualité des eaux, Laboratoire inorganique (Burlington)

Région du Pacifique et du Yukon, Laboratoire de la Direction de la qualité des eaux (Vancouver)

Région de l'Ouest, Laboratoire de la Direction de la qualité des eaux (Calgary)

Environnement Canada,
Service de la protection de l'environnement

Centre technique de la pollution de l'air (Ottawa)

Région de l'Atlantique, Direction des services de l'environnement (Halifax)

Région du Nord-Ouest, Direction des services de l'environnement (Edmonton)

Santé et Bien-être social Canada,
Direction des services médicaux

Unité d'hygiène du travail (Ottawa)

Laboratoires des gouvernements provinciaux

Ministère de l'Environnement de l'Alberta, Laboratoire de lutte contre la pollution (Edmonton)

Conseil de recherches de la Colombie-Britannique, Division de la biologie appliquée (Vancouver)

Ministère des Mines, des Ressources et de la Gestion de l'Environnement du Manitoba, Direction de la protection de l'environnement (Winnipeg)

Ministère de l'Environnement de l'Ontario, Laboratoire régional de Thunder Bay (Thunder Bay)

Ministère de l'Environnement de l'Ontario, Section des contaminants inorganiques à l'état de trace (Rexdale)

Ministère des Richesses naturelles de l'Ontario, Laboratoires des sciences de la terre (Toronto)

Ministère de la Santé publique de la Saskatchewan, Laboratoires provinciaux (Régina)

Service de la protection de l'environnement, Complexe scientifique (Sainte-Foy)

Laboratoires industriels et consultatifs

Acres Consulting Services (Niagara Falls, Ontario)

Beak Consultants Ltd. (Mississauga, Ontario)

CAN TEST Ltd. (Vancouver, Colombie-Britannique)

Chemex Labs Ltd. (Calgary, Alberta)

Chemical and Geological Laboratories (Edmonton, Alberta)

Domtar Ltée (Senneville, Québec)

Enviroclean Ltd. (London, Ontario)

Mines Noranda Ltée (Noranda, Québec)

Powell Analytical Consulting & Services (Calgary, Alberta)

Shell Canada Resources Ltd. (Calgary, Alberta)

Environment Canada Library, Burlington
3 9055 1017 2662 7