



Environnement
Canada

Environment
Canada

Assurance de la qualité dans le contrôle de la qualité des eaux

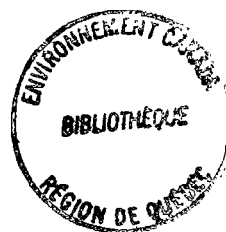
142695
x

Canada

Direction générale des sciences et de
l'évaluation des écosystèmes
Conservation et Protection
Ottawa (Ontario)

Assurance de la qualité dans le contrôle de la qualité des eaux

Reçu le 19 JAN. 1994 : 00259 - Pub. Fed. 7455



Direction générale des sciences et de l'évaluation des écosystèmes
Conservation et Protection
Ottawa (Ontario)

D
4245
G3814
1993

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1993

En vente au Canada chez
votre libraire local
ou par la poste auprès du
Groupe Communication Canada — Édition
Ottawa, Canada K1A 0S9
N° de catalogue EN40-448/1993F
ISBN 0-660-94280-1

DONNÉES DE CATALOGAGE AVANT PUBLICATION (CANADA)

Gaskin, James E. (James Emerson)

Assurance de la qualité dans le contrôle de
la qualité des eaux

Publ. aussi en anglais sous le titre: Quality
assurance in water quality monitoring.

ISBN 0-660-15183-9

N° de cat. MAS En40-448/1993F

1. Eau -- Qualité -- Gestion -- Canada.
 2. Eau -- Qualité -- Canada -- Mesure.
- I. Canada. Direction générale des sciences
et de l'évaluation des écosystèmes.
II. Titre.

TD226.G3714 1993

628.161'0971

C93-099474-4



Groupe	Canada
Communication	Communication
Canada	Group
Édition	Publishing

MISE À JOUR

Après la rédaction de ce manuel, la Direction générale des eaux intérieures a fait l'objet d'une réorganisation pour devenir la Direction générale des sciences et de l'évaluation des écosystèmes (DGSEE). La Direction de la qualité des eaux est devenue la Direction de l'écosanté, et le Laboratoire national de la qualité des eaux s'appelle maintenant Laboratoire national des essais environnementaux.

Une partie de l'ancienne Direction de la qualité des eaux est maintenant intégrée à la Direction des relevés et des systèmes d'information (DRSI). La DRSI se charge de la planification, de l'élaboration et de la coordination nécessaires à la mise en oeuvre des normes nationales, des méthodes et de l'assurance de la qualité en matière de surveillance intégrée de l'environnement.

La Direction générale des sciences et de l'évaluation des écosystèmes, dont relève la DRSI, met l'accent en particulier sur le fondement et l'usage des normes d'AQ/CQ qui créent un équilibre dans les méthodes et les pratiques employées pour la collecte des données sur la qualité des eaux.

Le rôle d'AQ/CQ de la DRSI dépasse les activités internes au sein de la DGSEE. Il s'étend aux projets de partenariat menés avec d'autres groupes et organismes voués à la surveillance de l'environnement.

Table des matières

	Page
Préface	v
Partie I--PLAN DE GESTION DE L'ASSURANCE DE LA QUALITÉ	
1.0 Politique de gestion de l'AQ	I-1
2.0 Documentation	I-5
3.0 Centres de responsabilité	I-6
4.0 Stratégies opérationnelles de l'AQ/CQ	I-10
5.0 Mise en oeuvre de l'AQ/CQ	I-12
6.0 Supplément	I-15
Partie II--PRINCIPES ET DIRECTIVES D'ASSURANCE DE LA QUALITÉ DANS LE PRÉLÈVEMENT DES ÉCHANTILLONS SERVANT À DÉTERMINER LA QUALITÉ DES EAUX	
1.0 Introduction	II-1
2.0 Conception d'un plan de contrôle de la qualité des eaux	II-5
3.0 Formation du personnel sur le terrain	II-21
4.0 Préparation des tournées sur le terrain	II-23
5.0 Accessibilité aux points d'échantillonnage	II-26
6.0 Échantillonnage servant à déterminer la qualité des eaux	II-28
7.0 Échantillonnage en vue de l'examen de paramètres précis dans des milieux précis ...	II-32
8.0 Échantillonnage séquentiel en trois exemplaires	II-45
9.0 Manipulation, conservation, stockage et transport des échantillons	II-48
10.0 Entretien et étalonnage des instruments	II-50
11.0 Tests sur le terrain	II-53
12.0 Cueillette des données	II-60
13.0 Chaîne de traitement	II-64
14.0 Sécurité sur le terrain	II-65
15.0 Programme de vérification sur le terrain	II-68
16.0 Comités techniques de l'AQ/CQ	II-69
Partie III--ASSURANCE DE LA QUALITÉ AU LABORATOIRE NATIONAL DE LA QUALITÉ DES EAUX	
1.0 Introduction	III-1
2.0 Plan d'assurance de la qualité interlaboratoire	III-3
3.0 Terminologie de l'analyse	III-7
4.0 Procédés	III-14
5.0 Méthodes de contrôle de la qualité	III-18
6.0 Méthodes de contrôle de la qualité au laboratoire national de la qualité des eaux	III-29
7.0 Lignes directrices pour de bonnes méthodes de laboratoire	III-50
8.0 Lignes directrices pour la vérification du fonctionnement des instruments	III-58
9.0 Formules d'évaluation de la qualité	III-72

Table des matières (suite)

Page

Partie IV--MANUEL POUR UNE ASSURANCE DE LA QUALITÉ INTERLABORATOIRE EFFICACE

1.0	Administration de la qualité	IV-1
2.0	Conditions préalables à une étude interlaboratoire sur l'AQ	IV-10
3.0	Conception d'une étude interlaboratoire sur l'AQ	IV-12
4.0	Préparation des récipients	IV-14
5.0	Rôle des étalons et des matériaux de référence certifiés dans les programmes d'AQ externe	IV-17
6.0	Préparation d'échantillons en éprouvettes	IV-25
7.0	Déroulement d'une étude interlaboratoire sur l'AQ	IV-31
8.0	Système de gestion du CQA de la base de données de l'INRE	IV-35
9.0	Programme fédéral-provincial d'AQ et programme d'AQ de la commission des eaux des provinces des prairies	IV-63
10.0	Autres modes d'évaluation	IV-73
11.0	Processus d'élaboration des rapports	IV-77
12.0	Prise de mesures correctives à la suite d'un rapport d'AQ	IV-79

Partie V--PRINCIPES ET DIRECTIVES D'ASSURANCE DE LA QUALITÉ DANS LE TRAITEMENT ET LA GESTION DES DONNÉES SUR LA QUALITÉ DES EAUX

1.0	Introduction	V-1
2.0	Données sur la qualité des eaux : collecte, consignation, documents et traitement	V-7
3.0	Sélection et validation des données	V-12
4.0	Contrôle des données	V-44
5.0	Évaluation de la qualité des données	V-47
6.0	Méthodes statistiques d'analyse des données sur la qualité des eaux	V-63
7.0	Présentation et communication des données	V-72
8.0	Garde et transfert des données	V-81
9.0	Gestion des bases de données sur la qualité des eaux	V-83
10.0	Formation en matière de traitement des données	V-89
11.0	Vérification des données	V-90

PARTIE VI--GLOSSAIRE GÉNÉRAL

Glossaire	V1-1
-----------	------

Préface

La Direction de la qualité des eaux est depuis longtemps consciente de la nécessité d'établir un programme d'assurance de la qualité qui régit les trois étapes principales de son programme de contrôle de la qualité des eaux : échantillonnage, mesures analytiques en laboratoire, collecte de données. Le présent manuel d'assurance de la qualité traite en détails de chacune de ces étapes.

La Partie I expose le plan de gestion de l'assurance de la qualité de la Direction de la qualité des eaux : le respect des politiques et directives du plan de gestion contribue grandement au sérieux qui est accordé à la recherche et à la surveillance exercées par la Direction de la qualité des eaux, de même qu'à l'utilisation judicieuse des ressources disponibles.

La qualité de l'échantillon est l'un des facteurs fondamentaux dont on tient compte pour déterminer la fiabilité d'une mesure analytique. On n'aura l'assurance que les données sont de qualité acceptable que si l'on dispose d'un système qui garantit que tous les aspects du programme d'échantillonnage sont nettement définis et étayés par des méthodes acceptées et normalisées. La Partie II est un manuel destiné à servir de guide pour l'élaboration d'un programme de contrôle et d'assurance de la qualité, à la fois complet et pratique, au sein de la Direction de la qualité des eaux.

La Partie III décrit comment il faut procéder pour s'assurer que toutes les mesures et tout le traitement des données qui influent sur la qualité des données produites dans un laboratoire moderne, satisfont à des normes préétablies. Le but est d'en faire un manuel de référence pour le personnel de laboratoire et les utilisateurs des données.

Un élément clé des méthodes de gestion de la qualité des programmes environnementaux est l'assurance de qualité externe, dont l'élément principal est l'étude comparative interlaboratoire. La Partie IV met l'accent sur l'étude interlaboratoire, de façon à donner une idée des liens entre ces études et la gestion de la qualité, ainsi que de la façon dont elles sont conçues, préparées, diffusées et interprétées.

L'assurance de la qualité des données est désormais l'une des composantes essentielles du programme de surveillance qui étaye les activités d'assurance et de contrôle de la qualité des opérations d'échantillonnage et de mesure analytique. La Partie V sera pour l'essentiel un manuel d'assurance de la qualité se rapportant au traitement et à la gestion des données sur la qualité des eaux; on peut s'en servir en même temps que les manuels d'AQ traitant d'échantillonnage sur le terrain (Partie II) et de travaux analytiques intralaboratoire et interlaboratoire (parties III et IV respectivement).

En dernier lieu, un glossaire général fournit les définitions de nombreux termes employés dans le domaine de l'assurance de la qualité dans le cadre de la surveillance de la qualité des eaux.

Partie I

PLAN DE GESTION DE L'ASSURANCE DE LA QUALITÉ

James E. Gaskin

Table des matières

	Page
REMERCIEMENTS	v
RÉSUMÉ DE L'ÉTUDE	vi
1.0 POLITIQUE DE GESTION DE L'AQ	I-1
1.1 But et portée	I-1
1.2 Importance	I-1
1.3 Planification du programme	I-1
1.4 Responsabilité des gestionnaires	I-1
1.5 Buts de la gestion de la qualité	I-2
1.6 Indicateurs de la performance	I-3
1.7 Contrôle des opérations	I-4
1.8 Coût des opérations	I-4
2.0 DOCUMENTATION	I-5
3.0 CENTRES DE RESPONSABILITÉ	I-6
3.1 Responsabilités de la DQE et de l'INRE	I-6
3.2 Responsabilités des directeurs de la DQE	I-6
3.3 Responsabilités des chefs de la DQE	I-6
3.4 Responsabilités des chefs de section et des chefs de projet	I-7
3.5 Responsabilités de l'agent de l'AQ	I-7
3.6 Responsabilités du Comité technique de l'AQ/CQ	I-8
3.7 Responsabilités des autres membres du personnel	I-9
4.0 STRATÉGIES OPÉRATIONNELLES DE L'AQ/CQ	I-10
4.1 Stratégies pour l'échantillonnage de la qualité des eaux	I-10
4.2 Stratégies pour les analyses de laboratoire	I-10
4.3 Stratégies pour la gestion des données	I-11
4.4 Recommandation pour la mise en application des stratégies	I-11
5.0 MISE EN OEUVRE DE L'AQ/CQ	I-12
5.1 Ressources disponibles	I-12
5.2 Gestion des ressources humaines	I-12
5.3 Accords de coopération	I-12
5.4 Enjeux et perspectives	I-12
5.5 Prévision de la charge de travail et effet sur les opérations	I-13
5.6 Établissement de rapports en fonction du plan de gestion de l'AQ	I-14

Table des matières (suite)

Page

6.0	SUPPLÉMENT : DIRECTIVES D'AQ POUR LA SÉLECTION ET LA SURVEILLANCE DES LABORATOIRES CONTRACTUELS CHARGÉS DES ANALYSES CHIMIQUES DU MILIEU	I-15
6.1	Première phase : Période pré-contractuelle	I-16
6.2	Deuxième phase : Au cours de la période contractuelle	I-17
6.3	Troisième phase : Période post-contractuelle	I-18
ANNEXE 1.	Clauses du contrôle de la qualité pou les contrats d'analyses	I-19

Figure

1.	Objectifs du programme d'AQ de la Direction de la qualité des eaux	I-2
----	--	-----

Remerciements

Nous remercions R. Arseneault, P.E. Brooksbank, A. Germain, R. John, J. Merriman, F. Philbert et D. Warry pour les commentaires qu'ils ont bien voulu faire au sujet de la rédaction. Nous remercions également J. Lawrence qui a accepté de composer le résumé de l'étude.

Résumé de l'étude

L'assurance de la qualité (AQ) a des incidences sur toutes les phases de la recherche et de la collecte des données. Elle garantit que l'étude entreprise est conçue de la meilleure façon possible avant sa réalisation et que les études sont effectuées conformément au plan prévu. Les directives et procédures concernant le contrôle de la qualité (CQ) rassurent que les données produites conviennent à l'usage recherché

Le plan de gestion de l'AQ établi par la Direction de la qualité des eaux définit formellement les responsabilités confiées aux gestionnaires et au personnel chargés d'élaborer et de mettre en pratique un programme d'AQ complet et vérifiable pour toutes les activités concernant la surveillance de la qualité de l'eau et en particulier celles visées par des accords conclus entre le gouvernement fédéral et les provinces.

Le plan de gestion de l'AQ exige des plans d'AQ particuliers destinés à fournir des directives détaillées pour l'application des politiques susmentionnées. En se conformant à ces politiques et directives, on contribue considérablement à rendre crédibles la recherche et la surveillance effectuées et à utiliser efficacement les ressources disponibles.

Plan de gestion de l'assurance de la qualité

James E. Gaskin

1.0 POLITIQUE DE GESTION DE L'AQ

1.1 But et portée

La planification de l'assurance de la qualité (AQ) entreprise par les gestionnaires de la Direction de la qualité des eaux (DQE) vise à rendre crédibles les activités de la DQE en matière de surveillance de la qualité de l'eau en faisant appel aux notions de qualité et d'amélioration pour les mesures de la qualité. Cela donne de la flexibilité pour atteindre pleinement les objectifs et les buts fixés pour l'avenir. La politique de gestion de l'AQ encourage l'excellence et confie officiellement aux gestionnaires et au personnel de la DQE la responsabilité de mettre au point et en oeuvre un programme d'AQ exhaustif et vérifiable pour toutes les activités de surveillance de la qualité de l'eau.

1.2 Importance

Les gestionnaires doivent établir et adopter une politique d'AQ pour réaliser un programme efficace d'AQ. Ce programme réussira dans la mesure où les gestionnaires s'engageront à obtenir des résultats valables en matière de qualité et de trouver les ressources nécessaires pour la réalisation de ce programme. Il faut mettre en place des mécanismes pour répartir officiellement la responsabilité et les tâches parmi tous les membres du personnel administratif et opérationnel.

1.3 Planification du programme

La première étape dans la planification consiste à identifier les objectifs, ce qui exige un examen attentif. Il faut définir les objectifs de telle manière que l'on puisse savoir au bout du compte si l'on a réussi ou échoué. Les objectifs opérationnels raisonnables établis au cours du processus de planification fourniront la base qui permettra de détailler davantage et de choisir les résultats recherchés (figure 1).

Pour réaliser les objectifs de l'AQ fixés pour le programme de surveillance, il faut des directives claires et spécifiques énoncées d'un commun accord par les parties concernées. De plus, de tels objectifs doivent s'intégrer de façon logique et cohérente à l'ensemble des objectifs de la DQE.

1.4 Responsabilité des gestionnaires

Le processus de responsabilité des gestionnaires exige que ces gestionnaires :

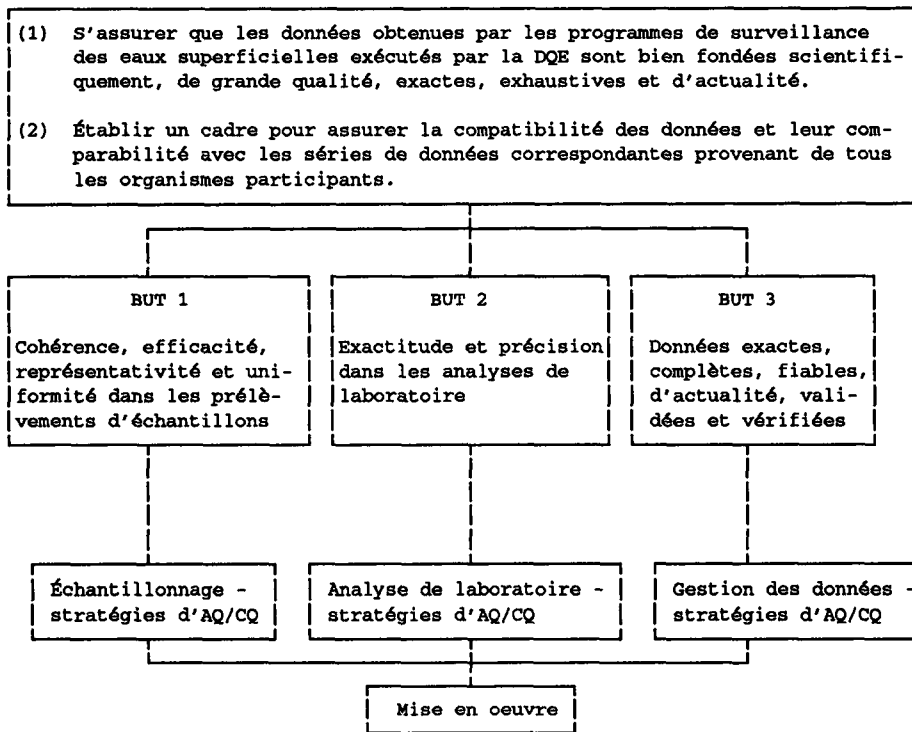


Figure 1. Objectifs du programme d'AQ de la Direction de la qualité des eaux.

- utilisent les informations appropriées pour surveiller en permanence la performance de leurs opérations;
- établissent et maintiennent un contrôle opérationnel suffisant;
- trouvent et mettent en oeuvre les moyens d'améliorer la performance de leurs opérations;
- rendent compte des ressources utilisées dans leurs opérations et de la manière dont les buts et objectifs ont été atteints; et
- s'assurent que les plans de gestion de l'AQ sont en place pour chaque programme de surveillance.

1.5 Buts de la gestion de la qualité

Les buts de la gestion de la qualité peuvent se résumer de la façon suivante :

- élaborer des plans de travail et des propositions budgétaires qui identifient les projets, les calendriers d'exécution et l'importance des ressources nécessaires pour l'exécution efficace des programmes de surveillance de la DQE;
- assurer la mise à jour des manuels qui expliquent les méthodologies et les procédures;

- veiller à ce que des méthodes modernes soient employées pour le prélèvement d'échantillons aquatiques représentatifs afin d'obtenir des données et des renseignements destinées aux gestionnaires des ressources aquatiques et au public;
- assurer la réalisation d'un programme de surveillance exhaustif pour l'assurance de la qualité/contrôle de la qualité (AQ/CQ) qui permette d'acquérir des données dont la qualité est reconnue et qui répondent aux besoins du programme;
- utiliser pour l'examen des données les techniques d'interprétation les mieux appropriées;
- s'assurer que l'on emploiera des méthodes de validation et de vérification des données pour examiner et certifier leur qualité avant de les communiquer aux utilisateurs;
- établir un programme de vérification englobant l'échantillonnage, les analyses de laboratoire et la gestion des données; et
- encourager la formation continue du personnel chargé d'exécuter le programme afin d'assurer l'uniformité et l'efficacité de toutes les opérations.

1.6 Indicateurs de la performance

Les indicateurs de la performance établis par les gestionnaires de la DQE doivent être des étalons permettant d'évaluer la validité des données sur la qualité de l'eau prélevée; ils doivent être mesurables et uniformes quel que soit le moment choisi, pour que l'on puisse les surveiller sur une base périodique.

En choisissant et établissant les indicateurs de la performance, les gestionnaires de la DQE doivent prendre en considération les points suivants :

- la nature des opérations de surveillance menée par la DQE;
- l'utilité des indicateurs au contrôle des opérations;
- l'importance relative des trois composantes (échantillonnage, analyse de laboratoire et gestion des données) des programmes de surveillance de la qualité de l'eau;
- le degré de participation d'autres organismes responsables de la qualité de l'eau (par exemple, organismes provinciaux et territoriaux) aux programmes de surveillance;
- le coût et la faisabilité de la collecte systématique de données et de l'établissement de rapports d'information; et,
- les délais d'exécution approximatifs pour les buts et objectifs fixés à l'intérieur des activités opérationnelles.

On utilisera les estimations concernant la précision des données, leur exactitude, leur intégralité, leur représentativité ainsi que la limite de détection validée pour juger de la fiabilité des données sur la qualité de l'eau. En outre, on déterminera, au besoin, l'équilibre ionique et le bilan massique afin de connaître le degré de qualité et d'acceptabilité des données.

On utilisera également des techniques et méthodes comparatives pour évaluer l'exactitude des données. Plus les indicateurs de la performance contribueront directement au contrôle et à l'amélioration des opérations aux moindres coûts, plus ils seront efficaces ou rentables.

1.7 Contrôle des opérations

Le contrôle des opérations est le processus au moyen duquel les gestionnaires s'assurent que les ressources sont utilisées efficacement pour la réalisation des objectifs de la DQE. Avant que les opérations n'aient lieu, les gestionnaires qui planifient leurs activités et élaborent des contrôles opérationnels, doivent :

- bien connaître les objectifs de l'organisation;
- déterminer les meilleurs moyens d'atteindre les objectifs ciblés; et
- déterminer les ressources que doit utiliser l'organisation (c.-à-d. ses intrants prévus).

En contrôlant leurs opérations, les gestionnaires de la DQE doivent essayer de faire en sorte que les résultats produits par leurs activités soient le plus possible conformes aux plans. Pour y parvenir, ils doivent faire appel à certaines informations clés au sujet de leurs opérations afin d'analyser et de mesurer la performance. À partir de ces analyses, les gestionnaires doivent prendre des mesures correctives, guider, superviser et motiver leurs subordonnés afin d'obtenir d'eux une meilleure performance.

Pour assurer un contrôle effectif des opérations, les rapports d'évaluation du rendement doivent être faits en temps opportun, précis, orientés vers l'avenir pour détecter les déviations, pertinents pour le gestionnaire, objectifs, efficaces en fonction du coût et compréhensibles.

1.8 Coût des opérations

Dès le départ, il faut considérer dans quelle mesure on peut obtenir des renseignements sur la performance le plus simplement et le moins cher possible.

Le temps et l'effort consacrés à l'élaboration d'un programme officiel d'AQ doivent être plus que compensés par l'acquisition de données analytiques qui soient fiables et efficaces en fonction du coût.

Le coût du programme d'AQ ne doit dépasser 15 % à 20 % du budget consacré à la surveillance de la qualité de l'eau, sauf dans des cas où une dépense de 30 % à 40 % peut être nécessaire pour recueillir des données fiables à partir d'études effectuées sur les produits chimiques toxiques.

2.0 DOCUMENTATION

Pour promouvoir le plan de gestion de l'AQ, il faut rédiger et mettre à jour les manuels suivants :

- 1) ***Manuel de l'AQ pour l'échantillonnage sur le terrain.*** Ce document (Partie II) qui donne les grandes lignes du programme de l'AQ/CQ pour les opérations menées sur le terrain afin d'assurer l'intégrité et la représentativité des échantillons et qui traite en particulier du plan d'échantillonnage, des essais effectués sur le terrain, ainsi que de la préservation, du transport et de la manutention des échantillons.
- 2) ***Manuel de l'AQ pour les opérations à l'intérieur des laboratoires.*** Ce document (Partie III) précise les méthodes et protocoles internes pour le CQ au niveau technique afin de garantir un produit de qualité. Il faut y inclure aussi les critères d'évaluation de la qualité afin de vérifier l'efficacité des méthodes de CQ.
- 3) ***Manuel de l'AQ interlaboratoire.*** Ce document (Partie IV) décrit les activités interlaboratoires nécessaires pour assurer la comparabilité des données produites par différents laboratoires. En font également partie le rôle et les applications des matériaux de référence naturels.
- 4) ***Manuel de l'AQ pour la gestion des données.*** Ce document (Partie V) précise les protocoles et directives pour différentes opérations concernant les données : collecte, enregistrement, sélection, validation, vérification, évaluation de la qualité, présentation, établissement de rapports, sauvegarde, transfert, gestion, formation pour le traitement des données, techniques pour l'analyse des données sur la qualité de l'eau et pour la vérification de ces dernières.

3.0 CENTRES DE RESPONSABILITÉ

Le plan de gestion de l'AQ pour la DQE exige une interaction entre les directeurs, les chefs de la DQE, les chefs de sections, les chefs de projets, les gestionnaires des laboratoires et des opérations sur le terrain, les agents de l'AQ et le comité technique de l'AQ/CQ pour établir et administrer le programme de l'AQ. Toutes ces personnes sont chargées de définir et d'étudier les tâches dont devra s'acquitter tout le personnel en matière d'AQ, de CQ et de l'évaluation de la qualité et doivent s'assurer que les processus de l'AQ sont facilement compris et mis en pratique.

3.1 Responsabilités de la DQE et de l'INRE

L'administration centrale de la DQE est chargée de coordonner le programme national de l'AQ/CQ pour toutes les activités de surveillance de la qualité de l'eau et en particulier les accords entre le gouvernement fédéral et les provinces concernant la qualité de l'eau.

L'Institut national de recherche sur les eaux (INRE) est chargé des programmes de l'AQ/CQ interlaboratoires, et des matériaux de référence analytique. De plus, l'INRE prête assistance à la DQE et collabore avec elle pour :

- planifier, concevoir et exécuter les programmes de l'AQ/CQ;
- évaluer les données acquises sur le terrain ou en laboratoire; et
- procéder à la vérification des données acquises sur le terrain ou en laboratoire.

3.2 Responsabilités des directeurs de la DQE

Les responsabilités des directeurs de la DQE en matière d'AQ consistent à :

- fournir les ressources nécessaires pour la réalisation des programmes de l'AQ requis;
- s'assurer que le plan de gestion de l'AQ établi par la DQE est mis à exécution par les centres de responsabilité respectifs;
- s'assurer que les protocoles et procédures de la DQE relatifs à la gestion de la qualité des données sont soumis à la révision par les pairs et qu'ils seront conformes aux normes internationales reçues; et
- s'assurer que les méthodes et la documentation de l'AQ/CQ sont appliquées de façon normalisée et à une échelle nationale au sein de la DQE.

3.3 Responsabilités des chefs de la DQE

Les responsabilités des chefs de la DQE en matière d'AQ consistent à :

- agir à la manière d'un groupe de pression auprès des directeurs de la DQE et être un lien de communication avec ces derniers pour les convaincre qu'il est essentiel d'avoir des ressources suffisantes pour mener à bien les programmes de l'AQ/CQ requis;
- s'assurer qu'il y a un plan de gestion de l'AQ pour chaque programme de surveillance;
- s'assurer qu'il y a assez de ressources pour réaliser les programmes de l'AQ;
- s'assurer que le personnel est convenablement formé en ce qui concerne l'AQ;
- s'assurer que la qualité des données produites répond aux objectifs du programme de surveillance; et
- agir comme comité de révision pour la documentation, les recommandations et les suggestions émanant du comité technique de l'AQ/CQ.

3.4 Responsabilités des chefs de section et des chefs de projet

Les responsabilités des chefs de section et des chefs de projet en matière d'AQ consistent à :

- exécuter leur part du programme d'AQ et appliquer les procédures d'AQ appropriées;
- appliquer les politiques d'AQ de la manière la plus efficace et la plus économique et s'entendre sur la qualité des données;
- administrer les programmes d'AQ propres à chaque laboratoire ou communs à plusieurs d'entre eux dans le but d'améliorer l'efficacité globale et la performance des activités de surveillance; et
- s'assurer que le personnel participe aux vérifications prévues du système et de la performance.

3.5 Responsabilités de l'agent de l'AQ

Les responsabilités de l'agent de l'AQ peuvent se résumer comme suit :

- offrir un point de convergence pour les activités d'AQ/CQ de la DQE et notamment en révisant et mettant à jour les documents d'AQ/CQ pour se tenir au courant des méthodes employées actuellement dans ce domaine;
- coordonner les exercices d'AQ/CQ pratiqués sur le terrain et les activités propres à chaque laboratoire ou communes à divers laboratoires ainsi que les opérations de traitement des données et y participer;
- évaluer les données d'AQ/CQ en fonction de critères pré-établis (limite de détection, précision, exactitude, biais, intégralité et représentativité des données) et aider à l'interprétation des données provenant des programmes d'AQ/CQ;

- participer aux activités de vérification et recommander des mesures correctives pour régler les problèmes;
- rester en liaison avec d'autres organismes, en particulier ceux qui s'occupent de la qualité de l'eau, pour la réalisation des programmes d'AQ/CQ et participer à l'échange d'informations en ce domaine avec d'autres groupes (notamment les organismes provinciaux, fédéraux et internationaux); et
- composer des résumés annuels des programmes d'AQ/CQ, en insistant sur les points forts et les points faibles du programme et suggérer des améliorations, des modifications et des nouvelles façons possibles d'aborder les programmes existants.

3.6 Responsabilités du comité technique de l'AQ/CQ

Les responsabilités du Comité technique de l'AQ/CQ consistent à :

- conseiller et recommander des mesures pour atteindre les objectifs d'AQ/CQ fixés pour les programmes de surveillance de la qualité de l'eau et en particulier ceux qui ont été mis en place en vertu d'accords entre le gouvernement fédéral et les provinces;
- aider à améliorer les programmes régionaux d'AQ/CQ en détectant les causes de la détérioration de la qualité et en recommandant des mesures correctives appropriées;
- veiller à ce que le personnel de la DQE soit convenablement formé et capable de s'acquitter de ses responsabilités en matière d'AQ/CQ;
- s'assurer que les directives, principes et protocoles en matière d'AQ/CQ sont appliqués par tous les groupes participants;
- fournir des renseignements, des avis et des recommandations aux gestionnaires des opérations au sein de la DQE au sujet de tous les aspects des programmes d'AQ/CQ administrés par celle-ci;
- fournir une aide technique et agir comme coordonnateur en communiquant les protocoles d'AQ/CQ de la DQE aux organismes provinciaux et américains et les aider à mettre en oeuvre des méthodologies compatibles qui serviront de base à la production de données compatibles.
- aider à la mise en oeuvre des programmes d'AQ/CQ et à la surveillance de leur performance pour que les données recueillies répondent aux normes de précision, d'exactitude et d'intégralité qui ont été fixées; et
- organiser périodiquement des ateliers et des séminaires avancés sur l'AQ/CQ pour le personnel de la DQE et identifier les cours de formation convenables dans les domaines interdisciplinaires de la surveillance de la qualité de l'eau et de la technologie qui s'y rattachent.

3.7 Responsabilités des autres membres du personnel

Tout le personnel doit s'acquitter des tâches qui lui sont confiées en matière d'AQ/CQ, en se conformant constamment aux procédures et protocoles établis en matière d'AQ/CQ, en enregistrant les résultats de toutes les opérations de CQ et des vérifications selon le format requis.

Les employés doivent informer leurs superviseurs et leurs supérieurs des problèmes et difficultés qu'ils rencontrent dans l'exécution des opérations et qui peuvent nuire à une partie quelconque du programme d'AQ/CQ.

4.0 STRATÉGIES OPÉRATIONNELLES DE L'AQ/CQ

4.1 Stratégies pour l'échantillonnage de la qualité des eaux

- 1) **Établir un plan de travail et des propositions budgétaires pour identifier les projets, les calendriers de travail et l'importance des ressources nécessaires à la réalisation effective du programme d'AQ/CQ exécuté sur le terrain.**
- 2) **Appliquer les procédures normales actuellement acceptées pour la collecte d'échantillons aquatiques représentatifs afin d'obtenir des données et des renseignements à l'intention des gestionnaires des ressources aquatiques et du public.**
- 3) **Acquérir des connaissances sur la précision et la représentativité des échantillons prélevés pour arriver à une interprétation scientifique des données.**
- 4) **Respecter la durée de transit minimum fixée pour les échantillons et appliquer les procédures appropriées pour préserver la représentativité des échantillons prélevés avant qu'ils ne soient soumis à l'analyse.**
- 5) **Être capable de faire face aux progrès et aux changements dans la technologie de l'échantillonnage de la qualité de l'eau.**
- 6) **Adopter des mesures de sécurité applicables pour le personnel chargé de l'échantillonnage sur le terrain.**

4.2 Stratégies pour les analyses de laboratoire

- 1) **Établir un plan de travail et des propositions budgétaires pour identifier les projets, les calendriers de travail et l'importance des ressources nécessaires pour la réalisation efficace du programme d'AQ/CQ du laboratoire.**
- 2) **Mettre à jour les méthodes de laboratoire et les manuels d'AQ/CQ.**
- 3) **Produire des données viables qui décrivent les caractéristiques de la qualité des échantillons soumis par les clients du laboratoire.**
- 4) **Procéder à des analyses aussitôt que possible.**
- 5) **Former efficacement le personnel du laboratoire pour améliorer ou augmenter ses compétences en matière d'analyse.**
- 6) **Encourager constamment l'adaptation et l'évaluation des méthodes pour vérifier continuellement l'efficacité des procédures suivies pour les analyses.**

- 7) Poursuivre l'application des programmes d'AQ/CQ à l'intérieur et à l'extérieur afin de produire des données d'analyse dont la qualité et la validité sont reconnues et fournir des données sur la qualité de l'eau permettant d'établir des comparaisons entre les divers laboratoires.

4.3 Stratégies pour la gestion des données

- 1) Fournir des banques de données qui soient précises, bien documentées et complètes.
- 2) S'assurer de la qualité des données une fois qu'elles ont été enregistrées, afin de fournir des renseignements utiles aux analystes du laboratoire pour que les erreurs d'analyse ou d'enregistrement puissent être corrigées.
- 3) Employer les meilleures techniques d'interprétation en examinant les données obtenues du laboratoire en ayant en vue les objectifs du projet et transmettre des données qui soient d'une qualité reconnue et acceptable.
- 4) Promouvoir et développer des méthodes uniformes pour le stockage et l'extraction des données.
- 5) Établir un système d'évaluation pour s'assurer de la qualité et de la fiabilité des données produites, en veillant à ce que toutes les données soient accompagnées d'estimations de leur précision et exactitude.

4.4 Recommandation pour la mise en application des stratégies

Chaque chef de projet doit préparer une description du projet en indiquant dans les grandes lignes ce qui a été fait pour l'application des stratégies proposées. Ce document doit ensuite faire partie du plan de projet de la DQE.

5.0 MISE EN OEUVRE DE L'AQ/CQ

Pour garantir le succès du programme d'AQ, il doit y avoir un plan d'exécution qui tienne compte des stratégies qui ont été établies pour guider les activités d'AQ/CQ. Ce plan doit se concentrer sur les ressources disponibles, la gestion des ressources humaines, les accords de coopération, les enjeux et les perspectives, la prévision de la charge de travail et l'impact sur les opérations, et l'établissement de rapports en fonction du plan de gestion d'AQ.

5.1 Ressources disponibles

Tout plan conçu pour évaluer les ressources réelles nécessaires pour la réalisation du programme d'AQ/CQ de la DQE doit tenir compte de ses répercussions sur ce programme en termes de ressources. Celles-ci dépendront des contraintes budgétaires, des niveaux de salaires et de la disponibilité d'un personnel opérationnel compétent.

5.2 Gestion des ressources humaines

Le personnel doit avoir l'instruction, la formation, l'expérience et la motivation nécessaires pour répondre aux exigences d'un programme d'AQ. En plus des aspects techniques d'un tel programme, il faut avant tout et surtout une bonne gestion du personnel. Pour cela, il faudra choisir, former et entretenir un personnel capable de répondre, de façon économique et efficace, aux objectifs fixés pour les trois activités opérationnelles et répondre aux besoins de ceux qui en utilisent les ressources.

5.3 Accords de coopération

La DQE doit continuer à conclure des accords de coopération avec les provinces et territoires et d'autres organismes ou groupes (organismes locaux, nationaux et internationaux chargés de surveiller la qualité de l'eau) pour atteindre certains objectifs fixés pour la qualité de l'eau et parvenir à mieux gérer les eaux de surface du Canada.

5.4 Enjeux et perspectives

- 1) Les progrès et changements survenus du point de vue de l'information et de la technologie dans les domaines de la chimie, de la biologie, de la physique, de l'hydrologie et du traitement des données en rapport avec la surveillance de l'eau ainsi que l'amélioration des méthodes d'AQ/CQ auront un impact sur le programme d'AQ exécuté par la DQE.
- 2) L'importance relative accordée à un certain nombre de programmes gouvernementaux portant sur des questions comme la pollution de l'eau, les produits chimiques toxiques et les pluies acides varie constamment; il faut donc répondre continuellement et efficacement à ces changements et faire face aux variations soudaines et graduelles des polluants qui pénètrent et s'accumulent dans l'eau.

- 3) Le coût de plus en plus élevé de la collecte des données et de leur traitement exigera que l'on mette davantage l'accent sur des mesures plus précises et plus exactes ainsi que sur l'utilisation des techniques et procédures les plus économiques pour la collecte des données à chaque étape du programme de surveillance.
- 4) La révision des procédures employées pour l'échantillonnage sur le terrain, les analyses de laboratoire et la gestion des données ne doit pas seulement aboutir à une plus grande productivité de la part du personnel technique et professionnel; elle doit également améliorer l'uniformité et l'efficacité des méthodes appliquées pour l'échantillonnage et les analyses.

5.5 Prévision de la charge de travail et effet sur les opérations

- 1) Il faut entreprendre les activités concernant l'AQ/CQ selon un calendrier fixé et, dans certains cas, de façon spéciale. De plus, on doit effectuer régulièrement des études portant sur la précision et l'exactitude.
- 2) Il faut adapter les méthodes d'analyse pour les utiliser dans le laboratoire, une fois qu'elles auront été mises à l'essai par l'INRE ou par le Laboratoire national de la qualité de l'eau (LNQE).
- 3) Il faut mettre au point de nouvelles techniques statistiques pour améliorer l'analyse des séries de données.
- 4) À la fin de chaque année financière, il faut procéder à l'évaluation des programmes de l'AQ/CQ et effectuer périodiquement des vérifications pour chacune des activités opérationnelles.
- 5) Le degré de formation à donner au personnel dépendra en partie de l'importance des appareils, des méthodologies, des procédures et des techniques.
- 6) En accentuant la coopération entre les laboratoires régionaux dans le domaine d'AQ/CQ et en mettant davantage l'accent sur les problèmes que posent l'échantillonnage sur le terrain et les analyses de laboratoire, la DQE peut être forcée d'accorder la priorité à ses programmes d'AQ/CQ orientés à la fois vers l'intérieur et vers l'extérieur.
- 7) Grâce à des liens plus étroits et à une meilleure coopération entre les centres de données régionaux, le transfert de données se fera plus efficacement d'une région à l'autre.
- 8) En mettant en oeuvre des projets spéciaux d'AQ/CQ, on réussira à réduire au minimum les inexactitudes dans l'échantillonnage et les analyses de laboratoire et à obtenir des données dont la qualité est connue.

5.6 Établissement de rapports en fonction du plan de gestion de l'AQ

L'une des caractéristiques d'un bon programme d'AQ/CQ c'est qu'il comporte un système de compte rendu convenable. Les rapports établis en fonction du plan de gestion de l'AQ doivent viser un certain nombre d'objectifs de base, tels que :

- établir la différence qui s'est accentuée durant l'année en cours entre la performance réelle et celle fixée par le plan;
- fournir une prévision pour la fin de l'année entre la performance opérationnelle réelle et celle qui a été prévue;
- rendre compte de nouvelles initiatives.

Les rapports établis en fonction du plan de gestion d'AQ doivent également porter, entre autres, sur les points suivants :

- les priorités, les objectifs et les buts ont-ils été respectés?
- les nouvelles priorités;
- le changement des plans; et
- les rapports sommaires concernant les ressources, les résultats et les indicateurs de performance pour l'ensemble des opérations.

6.0 SUPPLÉMENT : DIRECTIVES D'AQ POUR LA SÉLECTION ET LA SURVEILLANCE DES LABORATOIRES CONTRACTUELS CHARGÉS DES ANALYSES CHIMIQUES DU MILIEU*

Environnement Canada produit une quantité considérable de données d'analyses chimiques en vertu de contrats accordés à des laboratoires privés et universitaires. L'une des principales responsabilités des gestionnaires de ces contrats est d'assurer que les données obtenues sont fiables et compatibles sur une base régionale, nationale et internationale. L'analyse des échantillons du milieu est plus complexe que bien d'autres analyses chimiques en raison des faibles concentrations des contaminants en jeu. Il arrive souvent que les paramètres à étudier sont présents dans ces échantillons à raison de quelques parties par milliard ou quelques parties par trillion. À ces concentrations, plusieurs facteurs qui sont négligeables dans les analyses normales prennent une importance cruciale et peuvent gravement influencer sur la fiabilité des données.

Des méthodes et des protocoles rigoureux d'AQ et de CQ doivent faire partie intégrante de tous les contrats analytiques si l'on veut obtenir des données fiables, identifiables et compatibles. Ces méthodes doivent garantir et clairement démontrer l'intégrité des échantillons tout au long du prélèvement, de la manipulation et de l'analyse. Ce n'est que par la collecte et l'utilisation de données de qualité connue qu'on peut garantir que les tendances spatiales et temporelles sont statistiquement significatives ou que les données provenant de laboratoires différents sont comparables. Les données de qualité médiocre peuvent souvent être interprétées de façon significative à condition que les limites soient connues, tandis que les données dont on ne connaît pas les limites d'erreur peuvent porter à une mauvaise interprétation.

C'est aux gestionnaires de projet qu'il incombe d'assurer que les contrats prévoient des clauses suffisantes de CQ pour définir la précision et l'exactitude des données produites de façon à répondre aux objectifs du projet. En termes généraux, le CQ à l'intérieur d'un laboratoire définit la précision des opérations du laboratoire, les tests comparatifs interlaboratoires déterminent la comparabilité entre les différents laboratoires et l'utilisation de matériaux de référence certifiés définit le degré d'exactitude. Il est difficile d'établir la qualité des données en l'absence de précision et d'exactitude. Tous les contrats d'analyse doivent donc comprendre des clauses concernant ces trois activités.

Ce bref document a donc pour objet de fournir aux gestionnaires de projet un ensemble de protocoles d'AQ applicables à la rédaction, la sélection et la gestion des contrats d'analyse. Les protocoles s'appliquent également aux laboratoires ministériels aussi bien qu'aux laboratoires du secteur privé. Ils sont rédigés en termes généraux et les gestionnaires de projet doivent les modifier de façon à répondre à leurs exigences propres. Le personnel de l'unité d'AQ et des méthodes de l'INRE est disposé à aider, au besoin, les gestionnaires de projet dans cette tâche. Voici, à titre indicatif, les clauses recommandées en matière d'AQ qu'il faut inclure dans les contrats.

*D'après Chau, A.S.Y., H.B. Lee, et J. Lawrence. 1986. *Quality Assurance Guidelines for the Selection and Monitoring of Contract Laboratories for Chemical Analysis of Environmental Samples*. Étude 87-66 de l'INRE, Institut national de recherche sur les eaux, Centre canadien des eaux intérieures, Burlington (Ont.).

6.1 Première phase : Période pré-contractuelle

Dès le début, le gestionnaire de projet doit définir clairement les objectifs du projet et la qualité des données requise pour atteindre ces objectifs. Les clauses adéquates en matière d'AQ doivent être incluses dans tous les contrats (des exemples figurent à l'annexe A).

Avant de passer tout contrat, un laboratoire doit pouvoir fournir les preuves ou les informations suivantes :

- 1) Une documentation claire sur les méthodes d'analyse et de manipulation des échantillons (voir liste de vérification) notamment, le cas échéant, les procédés d'extraction/digestion, de nettoyage, de dérivatisation, d'évaporation et de quantification utilisés. On devrait pouvoir examiner ces méthodes en tout temps.
- 2) L'énoncé des seuils de détection de la méthode et du rendement du laboratoire (c.-à-d. le degré de précision et d'exactitude) sur les analyses faites en doubles d'échantillons fortifiés de façon à ce que les teneurs aient des valeurs égales ou proches des seuils, voire même supérieures.
- 3) La présence d'instruments de laboratoire et d'étalons analytiques adéquats.
- 4) Des registres prouvant la performance des instruments, p. ex. les courbes d'étalonnage, les facteurs de réponse, la linéarité du détecteur, la résolution, la limite de détection de l'instrument, etc.
- 5) Des protocoles internes en matière d'AQ et, le cas échéant, des registres internes de données AQ pour des contrats antérieurs sur les mêmes paramètres dans les mêmes matrices, et à des concentrations semblables.
- 6) La performance pour des études antérieures de comparaison entre différents laboratoires ou la participation à une étude de CQ de qualification pré-contractuelle.

LISTE DE VÉRIFICATION DES MÉTHODES DE MANIPULATION ET D'ANALYSE DES ÉCHANTILLONS

A) *Échantillon*

- 1) Méthode de manipulation des échantillons.
- 2) Conservation des échantillons jusqu'à l'analyse.
- 3) Méthode de préservation des échantillons (au besoin).
- 4) Conditions d'entreposage des échantillons.

B) *Méthode analytique*

- 1) Documentation sur la méthode.
- 2) Robustesse*.
- 3) Application*.
- 4) Spécificité*.
- 5) Sensibilité*.
- 6) Seuil de détection (définition et énoncé).
- 7) Précision des données à au moins deux teneurs*.
- 8) Exactitude des données (ou récupération) à au moins deux teneurs*.
- 9) Description des modalités d'établissement des spécifications de la méthode susmentionnée.

* Démonstration à des teneurs réalistes.

6.2 Deuxième phase : Au cours de la période contractuelle

Au cours de la période contractuelle, le gestionnaire de projet doit s'assurer que le contractant s'acquitte des activités suivantes :

- 1) Pour démontrer la précision des données produites, le laboratoire contractuel doit faire des analyses en double à chaque 10°, 15° ou 20° échantillon, selon le cas.
- 2) Pour démontrer l'exactitude des données produites, le laboratoire contractuel doit analyser un MRC (le cas échéant) ou un échantillon de vérification fourni par l'autorité scientifique à chaque 10°, 15° ou 20° échantillon. La concordance avec la "valeur vraie" doit être de ± 25 ou mieux, ou doit répondre aux objectifs définis par l'autorité scientifique.
- 3) Dans le cas des contrats par adjudication, le contractant doit fournir des résultats préliminaires ou des fiches techniques à l'autorité scientifique à intervalles réguliers (p. ex. tous les mois) plutôt qu'un simple rapport final à la fin du contrat. Si l'autorité scientifique trouve des erreurs d'analyse évidentes, elle a le droit de rejeter les analyses de la totalité ou d'une partie du lot d'échantillons, et d'exiger une nouvelle analyse de tout le lot d'échantillons ou d'une partie de celui-ci.
- 4) Des échantillons aléatoires sous forme de MRC, MR, échantillons fractionnés, extraits d'échantillons etc. (incorporés dans l'ensemble des échantillons par l'autorité scientifique) doivent être analysés et consignés dans l'ensemble des données.
- 5) Toutes les données sur les échantillons et tous les chromatogrammes (ou les données emmagasinées sous forme numérique nécessaires pour reproduire les chromatogrammes originaux) doivent être conservées par le contractant pour toutes les analyses, à moins d'une autorisation contraire écrite par l'autorité scientifique.

- 6) Le contractant doit participer aux études interlaboratoires pertinentes de contrôle de la qualité toutes les fois qu'il le peut durant la période contractuelle.
- 7) Le laboratoire contractuel ne doit pas modifier ses méthodes analytiques au milieu de la période contractuelle à moins d'une autorisation écrite par l'autorité scientifique.

6.3 Troisième phase : Période post-contractuelle

- 1) L'autorité scientifique doit avoir le droit de prendre possession de toutes les données brutes et les chromatogrammes des échantillons dont veut se défaire le laboratoire contractuel après l'exécution du contrat.
- 2) Étude du rapport - le rapport final doit contenir toutes les données y compris les données sur l'AQ.

ANNEXE 1 : CLAUSES DU CONTRÔLE DE LA QUALITÉ POUR LES CONTRATS D'ANALYSES

Les clauses suivantes doivent être incorporées dans tous les contrats d'analyses préparés par les gestionnaires de projet du Ministère.

- 1) "Un solide programme de contrôle de la qualité doit être élaboré et documenté par le contractant. Toutes les données de contrôle de la qualité doivent être mises à la disposition de l'autorité scientifique et du gestionnaire du projet sur demande".
- 2) "Les méthodes proposées de prélèvement, de manipulation, de stockage et de préservation d'analyse des échantillons doivent être documentées et approuvées par l'autorité scientifique avant le début des travaux".
- 3) "Le contractant doit participer aux tests comparatifs interlaboratoires de contrôle de la qualité et obtenir un rendement satisfaisant, dans les délais impartis, sous la direction du laboratoire d'assurance de la qualité du Ministère désigné par le gestionnaire du projet. Si cette exigence n'est pas respectée, une partie des fonds alloués pourrait être retenue ou le contrat pourrait être annulé".
- 4) "Les laboratoires contractuels sont invités à participer à un programme externe approprié d'évaluation de la qualité sur une base permanente afin d'établir leur crédibilité".

Partie II

PRINCIPES ET DIRECTIVES D'ASSURANCE DE LA QUALITÉ DANS LE PRÉLÈVEMENT DES ÉCHANTILLONS SERVANT À DÉTERMINER LA QUALITÉ DES EAUX

James E. Gaskin

Table des matières

	Page
PRÉFACE	vii
REMERCIEMENTS	ix
1.0 INTRODUCTION	II-1
1.1 Nécessité d'un programme d'AQ/CQ sur le terrain	II-1
1.2 Objectifs du programme d'AQ/CQ sur le terrain	II-1
1.3 Documents requis pour l'AQ/CQ	II-1
1.4 Références	II-4
2.0 CONCEPTION D'UN PLAN DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ DES EAUX	II-5
2.1 Programme d'échantillonnage	II-5
2.2 Choix du point d'échantillonnage	II-7
2.2.1 Choix des stations d'échantillonnage des rivières	II-9
2.2.2 Choix des stations d'échantillonnage des lacs	II-9
2.2.3 Choix des stations d'échantillonnage des ruisseaux	II-10
2.2.4 Considérations générales concernant l'emplacement des stations	II-11
2.3 Documentation à propos de l'emplacement	II-11
2.4 Établissement des hypothèses H_0 et H_a	II-12
2.5 Fréquence d'échantillonnage et taille de l'échantillon	II-13
2.6 Pratiques d'analyse en usage sur le terrain et au laboratoire	II-15
2.7 Objectifs de qualité des données	II-16
2.8 Utilisation de l'analyse statistique	II-17
2.9 Considérations concernant les coûts	II-17
2.10 Références	II-19
3.0 FORMATION DU PERSONNEL SUR LE TERRAIN	II-21
4.0 PRÉPARATION DES TOURNÉES SUR LE TERRAIN	II-23
4.1 Choix de l'équipement d'échantillonnage	II-23
4.2 Flacons d'échantillonnage	II-24
4.3 Références	II-24
5.0 ACCESSIBILITÉ AUX POINTS D'ÉCHANTILLONNAGE	II-26
5.1 Références	II-27
6.0 ÉCHANTILLONNAGE SERVANT À DÉTERMINER LA QUALITÉ DES EAUX	II-28
6.1 Représentativité des échantillons	II-28

Table des matières (suite)

	Page
6.2	Échantillonnage automatique II-29
6.3	Échantillonnage durant l'hiver II-30
6.4	Références II-31
7.0	ÉCHANTILLONNAGE EN VUE DE L'EXAMEN DE PARAMÈTRES PRÉCIS
	DANS DES MILIEUX PRÉCIS II-32
7.1	Substances toxiques dans l'eau II-32
7.1.1	Techniques d'extraction liquide-liquide II-35
7.1.2	Extraction sur colonne II-35
7.2	Substances toxiques dans les sédiments II-36
7.3	Substances chimiques toxiques dans les biotes II-38
7.4	Produits toxiques dans une couche de neige II-40
7.5	Cueillette d'échantillons bactériens II-42
7.6	Échantillonnage en vue du dosage de paramètres radioactifs II-42
7.7	Références II-43
8.0	ÉCHANTILLONNAGE SÉQUENTIEL EN TROIS EXEMPLAIRES II-45
8.1	Références II-46
9.0	MANIPULATION, CONSERVATION, STOCKAGE ET TRANSPORT DES
	ÉCHANTILLONS II-48
9.1	Références II-49
10.0	ENTRETIEN ET ÉTALONNAGE DES INSTRUMENTS II-50
10.1	Entretien et étalonnage généraux II-50
10.2	Entretien d'instruments précis II-51
10.3	Références II-52
11.0	TESTS SUR LE TERRAIN II-53
11.1	Dosage II-53
11.1.1	Application et portée II-53
11.1.2	Préparation d'étalons, de blancs, de réactifs et de solutions échantillons II-53
11.1.3	Étalonnage et mesures II-53
11.1.4	Technique d'addition de la solution étalon II-54
11.2	Évaluation de la précision et de l'exactitude II-54
11.3	Comparaison des mesures II-59
11.4	Références II-59

Table des matières (suite)

	Page
12.0 CUEILLETTE DES DONNÉES	II-60
12.1 Enregistrement des résultats obtenus sur le terrain	II-60
12.2 Données justificatives	II-61
12.3 Références	II-63
13.0 CHAÎNE DE TRAITEMENT	II-64
14.0 SÉCURITÉ SUR LE TERRAIN	II-65
14.1 Références	II-66
15.0 PROGRAMME DE VÉRIFICATION SUR LE TERRAIN	II-68
15.1 Références	II-68
16.0 COMITÉS TECHNIQUES DE L'AQ/CQ	II-69
ANNEXE 1. Organigramme des activités de l'AQ/CQ pour l'échantillonnage de la qualité des eaux	II-71

Tableaux

	Page
1. Résumé des coûts totaux de la qualité	II-18
2. Récipients et méthodes recommandées pour certains paramètres servant à évaluer la qualité des eaux	II-25
3. Procédures appliquées à la conservation d'échantillons d'eau prélevés pour fins de dosage de substances chimiques toxiques	II-33
4. Résultats partiels de l'échantillonnage séquentiel en trois exemplaires à certaines stations choisies, y compris celles du programme de surveillance des lacs TPAGD (1984-1985)	II-47
5. Conductivité spécifique obtenue sur le terrain	II-57
6. Conductivité spécifique obtenue au laboratoire	II-57
7. Statistiques portant sur la précision et l'exactitude associées à la mesure sur le terrain et en laboratoire de la conductivité spécifique	II-58

Figures

Page

1.	Activités interreliées dans une étude pilote d'échantillonnage destinée à vérifier la qualité des eaux	II-8
2.	Exemple de l'application de la méthode par addition d'étalons	II-55
3.	Présentation générale d'une feuille d'échantillonnage sur le terrain	II-62

Préface

La qualité de l'échantillon est un élément fondamental de la fiabilité d'une analyse. La qualité de l'échantillon peut être déterminée à partir de la qualité des résultats obtenus lors des mesures chimiques, physiques et biologiques.

L'assurance d'obtenir des données dont la qualité est acceptable exige un système permettant de vérifier que toutes les activités associées au programme d'échantillonnage sont bien définies et appuyées par des pratiques acceptées et normalisées.

Le présent manuel se veut un guide servant à l'élaboration d'un programme complet et pratique d'assurance de la qualité et de contrôle de la qualité (AQ/CQ) sur le terrain pour la Direction de la qualité des eaux (DQE). La première partie est une introduction et traite de la nécessité d'un programme d'AQ/CQ sur le terrain et des objectifs d'un tel programme. La deuxième partie traite des différents aspects de la "conception d'un programme de contrôle de la qualité de l'eau", en commençant par les activités d'échantillonnage, puis l'analyse des échantillons et enfin les objectifs de la qualité des données. La troisième partie insiste sur la nécessité et l'utilité d'un "Programme de formation du personnel sur le terrain" et donne des suggestions et des recommandations sur l'orientation que doit prendre le programme. La quatrième partie est centrée sur la préparation des tournées sur le terrain, le choix de l'équipement d'échantillonnage et des récipients. La cinquième partie traite de l'accessibilité aux points d'échantillonnage et la sixième partie décrit un certain nombre de caractéristiques générales de l'AQ dans le prélèvement des échantillons d'eau aux points d'échantillonnage choisis. Dans la septième partie, on accorde une attention spéciale à des paramètres précis d'échantillonnage dans des milieux précis (par ex. les substances chimiques toxiques dans l'eau). La huitième partie décrit un type particulier de programme d'échantillonnage pour l'AQ, l'échantillonnage séquentiel en trois exemplaires.

La neuvième partie relève les éléments propres à l'AQ dans la manipulation, la conservation, le stockage et le transport des échantillons. La dixième partie énumère les méthodes d'entretien et d'étalonnage à appliquer avant de commencer les tests sur le terrain des échantillons (onzième partie) et la douzième partie, qui concerne la cueillette des données, insiste surtout sur la cueillette des données justificatives. Les protocoles concernant la chaîne de traitement qui traitent de la protection, de la validité et de l'intégrité des échantillons et des données figurent dans la treizième partie, suivie des directives en matière de sécurité dans la quatorzième partie. Les recommandations de sécurité sont basées sur des règlements de santé et de sécurité qui ont été adoptés par des ministères.

Le programme de vérification sur le terrain est l'un des principaux moyens utilisés pour veiller à ce que le programme d'AQ sur le terrain soit efficace; la quinzième partie donne un certain nombre de recommandations dans l'établissement et l'application d'un tel programme. Le Comité consultatif technique est l'un des groupes qui contribue à la coordination du programme de vérification. La seizième partie précise les fonctions de ce comité. Enfin l'annexe 1 contient un diagramme présentant les diverses activités d'AQ qui ont trait à l'échantillonnage dans le programme d'AQ.

De nombreuses parties qui traitent de l'échantillonnage dans le cas de paramètres précis dans des milieux précis et de l'échantillonnage séquentiel en trois exemplaires sont basées sur le travail effectué par la région de l'Atlantique (DQE) et ont été signalées dans la deuxième version de "The Water Quality Branch Atlantic Region Field Quality Assurance/Quality Control Program" (Programme d'assurance et de contrôle de la qualité sur le terrain de la région de l'Atlantique de la Direction de la qualité des eaux) par R. Arseneault et G. Howell. Cette source a été amplement citée.

Remerciements

Nous avons apprécié l'aide précieuse de R. Arseneault et de G. Howell dans la rédaction de plusieurs parties du manuel. Le travail effectué par E. Watt dans une version antérieure Field Sampling QA Manual nous a été utile dans diverses parties du texte.

Nous avons également apprécié les observations constructives et les suggestions des personnes suivantes de la Direction de la qualité des eaux au cours du processus de révision : H. Agemian, R. Arseneault, P. Brooksbank, L. Désilets, R. John, F. Philbert, C. Thorpe, H. Vaughan et D. Warry. La patience et les efforts déployés par Francine Goulet dans le traitement de texte du manuscrit ont également été grandement appréciés.

Principes et directives d'assurance de la qualité dans le prélèvement des échantillons servant à déterminer la qualité des eaux

James E. Gaskin

1.0 INTRODUCTION

1.1 Nécessité d'un programme d'AQ/CQ sur le terrain

Un programme d'assurance ou de contrôle de la qualité a pour but d'assurer la véracité et la représentativité des échantillons prélevés dans les eaux intérieures canadiennes. Si des échantillons non représentatifs étaient prélevés et si les techniques d'échantillonnage et de conservation étaient inadéquates, les résultats quantitatifs seraient non valides. Jusqu'à maintenant, les principes et les protocoles d'AQ/CQ ont été surtout appliqués aux dosages en laboratoire et très peu aux programmes d'échantillonnage. Maintenant, on insiste non seulement sur le prélèvement d'échantillons représentatifs de la source aquatique d'où ils proviennent mais également sur l'utilisation de méthodes appropriées de conservation, de transport et de manipulation entre le moment où l'échantillon est prélevé et son arrivée au laboratoire.

Les méthodes de prélèvement et de conservation doivent être soumises à des vérifications et à des pondérations pour que les résultats obtenus soient dignes de confiance. Ces vérifications et pondérations sont les protocoles d'AQ/CQ utilisés pour créer le climat permettant d'assurer que les données sont véridiques et acceptables.

1.2 Objectifs du programme d'AQ/CQ sur le terrain

L'un des principaux objectifs du programme d'AQ/CQ de la Direction est de prélever des échantillons d'eau représentatifs et de les expédier au laboratoire. Un deuxième objectif tout aussi important est de produire des données de qualité reconnue, de manière à satisfaire aux besoins du réseau et des utilisateurs des données obtenues. La qualité des données repose sur six principaux éléments : leur exactitude, leur précision, leur intégralité, leur représentativité, leur comparabilité et leur compatibilité. Dans des conditions idéales, il est souhaitable, avant de commencer le programme de contrôle, de préciser les limites d'acceptabilité requises pour chacun de ces éléments. Le programme d'AQ/CQ devrait ensuite être conçu pour vérifier si ces limites sont atteintes.

1.3 Documents requis pour l'AQ/CQ

Dans le cas d'un programme d'AQ/CQ, trois documents sont requis (Stanley et Verner, 1983). Le premier est le plan du programme d'AQ, qui force les gestionnaires à adopter une politique d'AQ et fixe

les exigences concernant les données nécessaires pour atteindre les objectifs du programme. Le plan du programme définit la politique globale, l'organisation, les objectifs et les responsabilités fonctionnelles nécessaires pour atteindre les objectifs de qualité des données. Le plan a cinq fonctions principales :

- il précise l'objet et l'importance d'un plan d'AQ;
- il décrit les méthodes qui seront utilisées pour appliquer le programme d'AQ;
- il indique les ressources consacrées à l'exécution des activités d'AQ;
- il identifie les projets qui nécessitent un programme d'AQ; et
- il décrit comment sera évaluée la façon d'appliquer le programme d'AQ.

Le deuxième document est le "Plan d'AQ des projets", un document technique qui précise les exigences de chaque projet en matière d'AQ et de CQ. Le plan précise les activités d'AQ et de CQ requises pour atteindre les objectifs de qualité des données pour chaque projet. Il décrit les façons d'évaluer toutes les données aux plans de la précision, de l'exactitude, de la représentativité, de l'intégralité, de la comparabilité et de la compatibilité. Le plan d'AQ des projets exige en outre que toutes les données obtenues soient bien documentées et il doit traiter des éléments suivants de façon suffisamment détaillée pour permettre une évaluation non équivoque des résultats du projet :

- la description du projet;
- l'organisation du projet et les responsabilités désignées;
- les objectifs d'AQ des résultats expérimentaux aux plans de la précision, de l'exactitude, de l'intégralité, de la fiabilité et de la comparabilité;
- les méthodes d'échantillonnage et la manipulation des échantillons;
- la chaîne de traitement, le transport, la conservation et le stockage des échantillons;
- les méthodes et la fréquence d'étalonnage;
- le plan expérimental et les méthodes d'analyse;
- les étalons de référence et les normes de CQ;
- la documentation;
- la réduction, la validation et la vérification des données ainsi que leur introduction dans un registre;
- les vérifications internes du CQ et leur fréquence;
- les méthodes et les calendriers d'entretien préventif;

- les méthodes régulièrement utilisées pour déterminer la qualité des données;
- les mesures correctives; et
- les rapports sur l'AQ présentés à la direction.

Pour satisfaire aux normes de qualité des données, le plan de projet doit décrire les activités suivantes :

- la conception du réseau;
- le choix de points d'échantillonnage précis;
- l'échantillonnage, les méthodes d'analyse, l'étalonnage et les méthodes courantes;
- les appareils d'échantillonnage, les récipients de stockage et les agents de conservation;
- les conditions particulières d'opération (par ex. les effets de la chaleur, de la lumière, la réactivité);
- les méthodes d'essai de référence, équivalentes ou de remplacement;
- le choix et l'utilisation des instruments;
- l'entretien préventif et les réparations;
- le prélèvement de plusieurs échantillons en parallèle;
- la répétition des dosages;
- les témoins et les échantillons enrichis;
- les procédures d'AQ intra et interlaboratoires
- la documentation; et
- la chaîne de traitement de l'échantillon.

Le manuel d'AQ/CQ de l'échantillonnage sur le terrain fait également partie du plan de projet d'AQ et doit donner des directives sur la politique et les procédures. Le présent manuel contribuera à augmenter la qualité des données obtenues en

- fournissant des données uniformes à tous les organismes participants;
- indiquant en détails les procédures à suivre sur le terrain;

- **fournissant des renseignements tels la description des projets, l'organisation des projets et les responsabilités désignées;**
- **considérant les critères propres aux points d'échantillonnage dans le plan d'échantillonnage;**
- **indiquant les objectifs d'AQ concernant la précision, la représentativité, l'intégralité et la comparabilité;**
- **fournissant des renseignements pour étalonner et entretenir l'équipement;**
- **fournissant des renseignements sur les pratiques de sécurité dans l'échantillonnage et les opérations de vérification sur le terrain;**
- **fournissant des méthodes acceptées destinées à contrôler et à définir les erreurs associées aux mesures sur le terrain;**
- **définissant les techniques statistiques servant à évaluer les données expérimentales; et**
- **veillant à ce que les données recueillies répondent aux objectifs du programme de mesure.**

Le troisième document nécessaire est le plan d'application du programme. Un certain nombre de mécanismes doivent être mis en place pour assurer une coordination maximale et l'intégration des activités d'AQ dans l'ensemble du programme (touchant les prélèvements, les analyses au laboratoire et le traitement des données). Le comité de gestion responsable des mesures prises en collaboration concernant la qualité de l'eau coordonnera les programmes de contrôle et d'étude afin de s'assurer que les données obtenues sont d'une qualité connue et acceptable. Les programmes ne donneront de bons résultats que si l'on accorde de l'attention à tous les éléments, notamment les ressources, les calendriers, les délais d'exécution, les centres de responsabilité, les indicateurs de rendement, les étapes, les facteurs de risque, les implications, les nouveaux problèmes, etc.

1.4 Références

Stanley, T.W., et S. Verner. 1985. The U.S. Environmental Protection Agency's Quality Assurance Program. Am. Soc. Test. Mater. Spec. Tech. Publ. 867.

2.0 CONCEPTION D'UN PLAN DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ DES EAUX

2.1 Programme d'échantillonnage

La stratégie d'AQ/CQ sur le terrain comprend un plan d'échantillonnage qui constitue l'élément central d'orientation des diverses activités opérationnelles. Un plan d'échantillonnage vraiment efficace nécessite une approche interdisciplinaire. La contribution de diverses disciplines permet d'élaborer un plan spécifique présentant toutes les exigences nécessaires à la bonne marche des activités d'échantillonnage.

Le plan d'échantillonnage doit fournir une réponse à toutes les questions que l'on peut se poser à son sujet. À la question "pourquoi un plan d'échantillonnage?", on doit pouvoir répondre en indiquant les objectifs à long terme du programme de contrôle et les objectifs de qualité des données associés aux divers projets mentionnés. La justification de chaque projet doit comprendre une estimation de l'utilité et du rendement du projet. Cette question peut être influencée par des considérations touchant :

- les problèmes actuels de l'environnement;
- les questions socio-économiques, socio-politiques et environnementales;
- la nécessité de maintenir ou d'étoffer des projets ou programmes existants; et
- la nécessité d'obtenir des données de base dans de nouveaux lieux spécifiques.

La question "quoi échantillonner?" découle logiquement de la question "pourquoi un plan d'échantillonnage?". Certains paramètres de la qualité de l'eau peuvent être associés à des problèmes particuliers ou peuvent résulter des objectifs de la qualité de l'eau convenus lors de négociations sur la qualité de l'eau entre des organismes fédéraux et provinciaux.

Le choix du lieu de prélèvement des échantillons peut être influencé par les décisions qui motivent l'existence d'un plan d'échantillonnage et les paramètres choisis. Toutefois, lorsqu'on a convenu d'un bassin hydrographique, d'un lac ou d'un cours d'eau (macrodécision), le choix des stations d'échantillonnage (microdécisions) dépend d'un certain nombre de facteurs exogènes et endogènes, tels que :

- les données hydrologiques (débit, débit solide) dans diverses sections de la nappe d'eau;
- la topographie générale du milieu;
- le lieu géographique compte tenu des frontières entre deux juridictions; l'accessibilité aux points d'échantillonnage;
- le ruissellement et l'infusion de matières (sédiments, eau, boues, eaux usées) provenant de sources perpétuelles;

- les courants mixtes;
- la profondeur de l'eau; et
- l'activité anthropique.

La décision quant au moment où doivent se faire les prélèvements est influencée, par exemple, par :

- les objectifs de l'étude;
- les ressources disponibles;
- la saison, notamment l'écoulement printanier, les fortes chutes de neige et les pluies abondantes;
- la fréquence d'échantillonnage prévue;
- le débit d'eau dans la section de la nappe d'eau où se feront les prélèvements;
- les événements environnementaux et écologiques inhabituels comme les inondations et les déversements de produits chimiques;
- les déversements intentionnels ou accidentels de déchets toxiques;
- les activités anthropiques qui peuvent être néfastes à la nappe d'eau; et
- la densité des polluants aéroportés et des sources non ponctuelles de pollution.

Pour ce qui est de la méthode d'échantillonnage à utiliser, on peut se baser sur les neuf principes suivants (Grenn, 1979) :

- 1) Des prélèvements préliminaires, comme ceux effectués dans le cadre d'une étude pilote, doivent être effectués et ils doivent servir de base à une évaluation du plan d'échantillonnage et des options statistiques.
- 2) Il faut prélever des échantillons en parallèle pour chaque combinaison de temps, de lieu et de toute autre variable contrôlée. Les différences entre deux échantillons peuvent uniquement être mises en évidence en rapport avec les différences enregistrées pour un même échantillon.
- 3) Il faut prélever au hasard un nombre égal d'échantillons en parallèle pour chaque combinaison de variables contrôlées. Le prélèvement d'échantillons à des endroits représentatifs ou typiques n'est pas un échantillonnage aléatoire.

- 4) Il faut vérifier que la méthode d'échantillonnage est adéquate pour l'éventail de conditions de prélèvements rencontrées. A noter qu'une variation dans l'efficacité de l'échantillonnage peut biaiser les comparaisons entre deux lieux différents.
- 5) Lorsque la région où se font les prélèvements est une grande région comprenant des milieux divers, il faut la diviser en sous-régions relativement homogènes et les prélèvements doivent être proportionnés à la taille de chaque sous-région.
- 6) Il faut vérifier que la taille de l'échantillon est appropriée à la quantité et à la distribution spatiale du paramètre. Il faut alors calculer le nombre d'échantillons à prélever en parallèle pour obtenir la précision nécessaire.
- 7) Afin de vérifier qu'une condition a un effet, il faut prélever des échantillons aux endroits où la condition est présente ou absente alors que toutes les autres conditions sont semblables. Un effet ne peut être démontré que par comparaison avec un témoin.
- 8) Il faut prévoir, dans le plan d'échantillonnage, des évaluations régulières des lieux d'échantillonnage dans le cas des paramètres tels le pH, la conductivité, la turbidité et l'oxygène dissous, et il faut envisager les cas où des problèmes particuliers à certains points d'échantillonnage rendraient nécessaires des études plus poussées.
- 9) Les données fournies par les études pilotes doivent être vérifiées et analysées de façon à déterminer si l'erreur varie de façon homogène, si elle est normalement distribuée et si elle est indépendante de la moyenne. Si tel n'est pas le cas (ce qui arrive très souvent avec des paramètres biologiques), il faut alors transformer les données de façon appropriée ou utiliser des méthodes non paramétriques (non influencées par la distribution).

La figure 1 illustre l'interrelation entre un certain nombre d'activités de prélèvement reliées à la détermination de la qualité de l'eau dans une étude pilote. L'annexe 1 renferme un diagramme complet des activités et des sous-activités reliées au prélèvement des échantillons.

2.2 Choix du point d'échantillonnage

Il faut porter beaucoup d'attention au choix du point d'échantillonnage au cours de l'élaboration du plan de programme d'échantillonnage car les techniques de prélèvement qui doivent être utilisées dans une situation donnée dépendent non seulement des données exigées, mais également de la nature du courant et d'autres conditions.

Il est très important de bien choisir les points d'échantillonnage pour la bonne marche du réseau de contrôle. Un mauvais choix pourrait donner des résultats de moindre qualité et non représentatifs. Il est donc important de mettre au point d'excellentes méthodes d'AQ/CQ sur l'emplacement du réseau d'échantillonnage. Ces méthodes doivent être conçues de manière à satisfaire à un ensemble spécifique d'objectifs d'AQ/CQ, notamment : dans les données recueillies au point d'échantillonnage entre deux périodes d'échantillonnage :

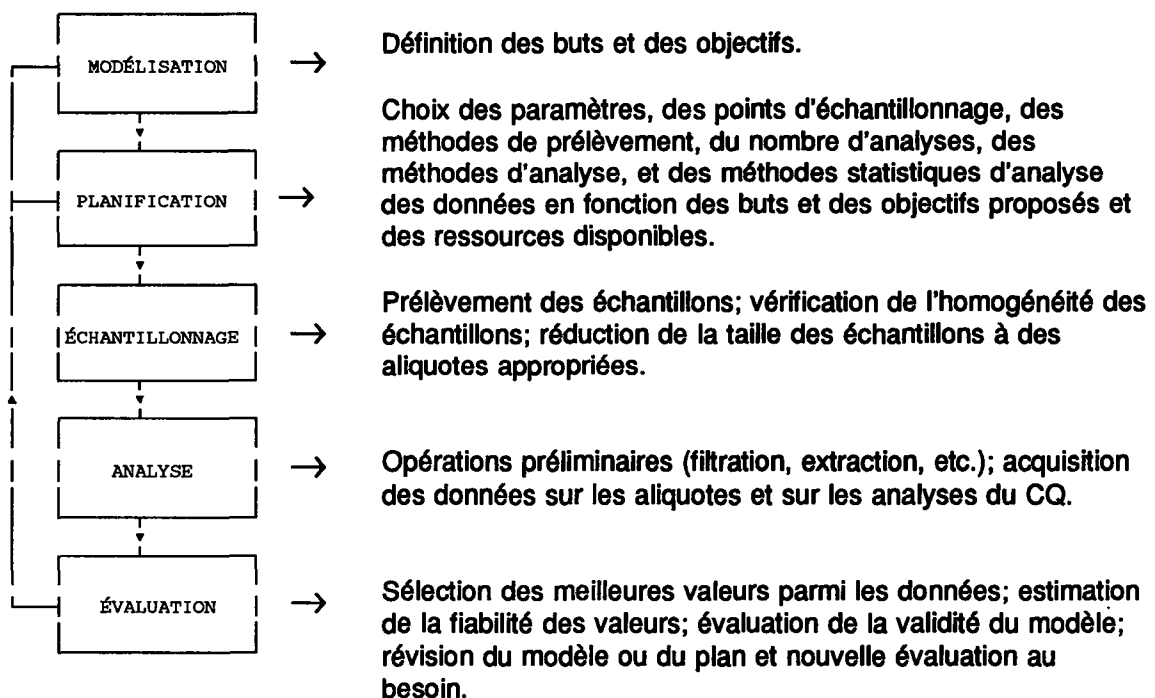


Figure 1. Activités interreliées dans une étude pilote d'échantillonnage destinée à vérifier la qualité des eaux.

- vérifier que la répartition géographique des points d'échantillonnage réponde aux objectifs du réseau;
- veiller à ce que les points d'échantillonnage (endroits précis) choisis représentent vraiment les propriétés de la nappe d'eau en question; et
- veiller à ce que les points d'échantillonnage soient suffisamment documentés pour permettre aux usagers de déterminer s'ils conviennent à l'usage qu'on veut en faire.

Pour atteindre les trois objectifs d'AQ/CQ susmentionnés, il faut appliquer les méthodes suivantes :

- effectuer une évaluation préliminaire du point d'échantillonnage, puis rédiger un rapport dans les six premiers mois d'opération, de façon à déceler rapidement les problèmes évidents et à choisir un autre point avant de recueillir une grande quantité de données;
- rendre compte régulièrement des changements significatifs et bien documenter les points d'échantillonnage au cours des activités du programme;
- effectuer des vérifications indépendantes d'AQ aux point d'échantillonnage. Ces vérifications doivent être faites pour évaluer d'une façon indépendante l'exactitude et l'intégralité de la documentation actuelle sur le point d'échantillonnage et pour évaluer la représentativité de chaque point d'échantillonnage en fonction des objectifs de contrôle. On peut vérifier la représentativité

du point d'échantillonnage en analysant les données obtenues pour un certain nombre de paramètres physiques (turbidité, pH, conductivité et oxygène dissous).

En plus de se baser sur les objectifs pour choisir les point d'échantillonnage, il faut tenir compte d'autres facteurs tels que la taille du bassin hydrographique et les ressources disponibles de façon à atteindre un degré raisonnable d'optimisation. Les ressources peuvent être affectées en fonction de la taille du bassin hydrographique, de la fréquence d'échantillonnage, du nombre de points d'échantillonnage dans une région, de la facilité d'accès au point d'échantillonnage, des ententes financières entre les organismes de contrôle et de la distance entre le point d'échantillonnage et le bureau responsable de la coordination ou de la réalisation des opérations d'échantillonnage.

2.2.1 Choix des stations d'échantillonnage des rivières

Il a été défini trois approches pour choisir les stations d'échantillonnage d'un bassin hydrographique (Désilets, 1986) :

- 1) L'approche globale est destinée à évaluer l'équilibre hydrochimique d'un bassin hydrographique.
- 2) L'approche intermédiaire vise à évaluer la détérioration de la qualité de l'eau occasionnée par des sources de pollution telles les terres agricoles et les zones forestières.
- 3) L'approche des sections de rivière a été conçue pour évaluer l'importance d'une ou de plusieurs sources ponctuelles de pollution et leur impact sur la qualité de l'environnement aquatique en aval. Les sources ponctuelles à considérer sont les grandes villes (eaux usées), les barrages hydroélectriques, les sites industriels, les décharges contrôlées, les sites de construction, les zones de pêche commerciale et les zones de loisir.

2.2.2 Choix des stations d'échantillonnage des lacs

On a observé que les prélèvements d'eau effectués dans les lacs présentent une variance temporelle moins élevée (mais une variance spatiale plus élevée) que les prélèvements effectués dans les rivières. Cette observation indique qu'il est préférable d'utiliser les lacs pour les évaluations à long terme car les coûts de contrôle sont vraisemblablement réduits. Désilets (1986) a proposé les critères suivants pour faciliter le choix des lacs de tête :

- 1) Les lacs en amont mesurent les effets des dépôts atmosphériques et doivent donc être situés aux endroits les plus élevés du bassin, loin des terres agricoles et des centres urbains, de façon à éviter les effets climatiques locaux.
- 2) Les lacs choisis doivent être faciles d'accès.
- 3) Les lacs choisis doivent avoir au moins 10 m de profondeur pour que la température soit stable.

- 4) Il faut éviter les lacs dystrophes ou les lacs à tourbières.
- 5) Les lacs alimentés par des sources importantes doivent être évités car les caractéristiques propres aux ruisseaux pourraient dominer.
- 6) En règle générale, les stations d'échantillonnage d'eau et de sédiments doivent être situées à peu près au centre du lac, à la plus grande profondeur, de façon à éviter les effets des rives.

2.2.3 Choix des stations d'échantillonnage des ruisseaux

De nombreux facteurs entrent en jeu dans le choix des stations d'échantillonnage des ruisseaux (Kittrell, 1969) :

- les objectifs de l'étude sur le ruisseau;
- les divers usages de l'eau;
- l'accès aux points d'échantillonnage appropriés;
- l'entrée et le mélange des eaux usées et des affluents;
- le débit et le temps de déplacement de l'eau;
- les changements marqués des propriétés du ruisseau;
- les types de lits du ruisseau, la profondeur et la turbulence;
- les structures artificielles et physiques comme les barrages, les parcs de pêche et les murs en aile; et
- les ressources disponibles pour l'étude.

La station d'échantillonnage idéale serait située sur une section de ruisseau où les échantillons prélevés en tous points de la section donneraient les mêmes valeurs (p. ex. concentrations) pour des constituants respectifs et où des échantillons prélevés de façon séquentielle à un moment donné donneraient également les mêmes valeurs. La première situation devrait exister lorsque tous les mélanges verticaux et latéraux des eaux usées et des affluents en amont se font avant d'atteindre la station d'échantillonnage. La dernière situation devrait exister seulement s'il n'y a pas de variation de la décharge des eaux usées en amont ou si le mélange longitudinal est complet pour toutes les décharges variables des eaux usées et s'il n'y a pas de variations du débit en amont, du temps de déplacement de l'eau, de la température, de l'activité biologique ou d'autres facteurs ayant un effet sur la qualité de l'eau.

Lorsque la qualité de l'eau varie avec le temps, il faut que les échantillons soient prélevés à la bonne fréquence et au bon moment de la journée pour que les résultats soient représentatifs de la variation.

2.2.4 Considérations générales concernant l'emplacement des stations

En règle générale, il faut tenir compte des sites de contrôle passés ou présents dans le choix de l'emplacement d'une station d'échantillonnage, pour assurer la continuité à long terme des données ou pour identifier les cycles saisonniers. Les stations de contrôle de la qualité de l'eau doivent être situées près des stations où l'on mesure la quantité d'eau, lorsque celles-ci existent déjà, pour faciliter l'étude des relations entre les aspects qualitatifs et quantitatifs de l'eau. Il ne doit pas y avoir plus de quelques centaines de pieds entre le point d'échantillonnage et un lecteur de jauges à moins qu'on ait déterminé qu'il n'y a pas d'échange d'eau notable entre les points d'échantillonnage. Lorsqu'il n'y a pas de station de jaugeage au point d'échantillonnage ou dans les environs, il faut prendre une mesure du taux de décharge au moment de l'échantillonnage (Kister et Garrett, 1983).

Lorsqu'il faut choisir l'emplacement d'une station d'échantillonnage dans une juridiction donnée (province, territoire, frontière internationale), il est essentiel que les organismes respectifs responsables de la qualité des eaux collaborent entre eux.

2.3 Documentation à propos de l'emplacement

La documentation portant sur l'emplacement de la station d'échantillonnage doit comprendre :

- le nom du lac, de la rivière ou du ruisseau, le comté et la municipalité, la province ou le territoire;
- les frontières du segment échantillonné, du bassin et du bassin secondaire (à l'aide des codes de la NAQUADAT);
- les coordonnées U.T.M. ou les coordonnées de latitude et de longitude de l'emplacement;
- l'altitude de l'emplacement par rapport au niveau de la mer;
- l'aire du bassin hydrographique;
- les mesures morphométriques des lacs (aire, volume, profondeur moyenne et profondeur maximale);
- une carte topographique montrant l'emplacement de la station;
- dans le cas des ruisseaux et des rivières, l'emplacement de l'enregistreur de débit le plus près, ainsi que la classification du ruisseau;

- l'emplacement exact du point d'échantillonnage (distance de la rive, à mi-courant ou non, l'endroit dans un lac);
- la distance entre le point d'échantillonnage et les décharges ponctuelles;
- une description générale de la région comprenant les pratiques en matière d'utilisation des terres en amont des points d'échantillonnage et la facilité d'accès;
- les objectifs de la qualité de l'eau;
- la possibilité de consulter des études de sédiments;
- les données d'autres organismes (fédéraux, provinciaux, territoriaux, interjuridictionnels, internationaux et privés);
- les données hydrologiques; et
- les principaux sujets et problèmes.

2.4 Établissement des hypothèses H_0 et H_a

Après avoir répondu à toutes les questions précédentes concernant l'échantillonnage, l'étape suivante consiste à formuler une hypothèse simple, rationnelle et correspondant aux données acquises dans une enquête ou une étude pilote sur le système aquatique à contrôler.

Tous les modèles servant à mettre les hypothèses statistiques à l'épreuve fournissent un ensemble de règles précisant les conditions selon lesquelles l'hypothèse sera rejetée ou acceptée. L'hypothèse statistique est souvent formulée sous forme de négation (par ex. il n'y a pas d'association entre les variables X et Y). Une telle hypothèse est appelée hypothèse nulle (H_0).

La formulation des hypothèses établit un lien entre les objectifs du projet de détermination de la qualité de l'eau et le phénomène étudié. Elle peut également contribuer à réduire la portée du projet et à recueillir uniquement les données pertinentes nécessaires.

En établissant une hypothèse nulle (H_0), il faut également considérer l'hypothèse alternative (H_a), et il faut réunir les deux hypothèses avant d'appliquer les épreuves statistiques aux données expérimentales.

Le plan d'échantillonnage doit refléter le modèle H_0 dans la mesure du possible. Si, par exemple, H_0 est formulée ainsi : "l'augmentation de la concentration totale de cyanure n'a pas eu d'impact sur la mort des poissons" contraste avec H_a qui stipule qu'un tel effet existe, il faut concevoir l'étude d'échantillonnage de façon à contrôler le plus de variables environnementales possibles non reliées à l'impact; on peut y arriver par exemple en choisissant des zones de contrôle et d'impact semblables sauf que l'une subira un impact et l'autre non.

Pour nous aider à accepter ou à rejeter l'hypothèse nulle, à un niveau de significativité donné, il faut également accorder une attention particulière au choix des variables explicatives et des variables critères. Ainsi les modes d'échantillonnage spatial et temporel pourraient être des variables explicatives et la représentativité des échantillons, la précision des mesures et l'intégralité des données pourraient être des variables critères.

2.5 Fréquence d'échantillonnage et taille de l'échantillon

La plupart des prélèvements servant à déterminer la qualité de l'eau à la DQE se font chaque mois, mais le jour précis et le moment de la journée peuvent varier de façon aléatoire. Dans de nombreux cas, la fréquence d'échantillonnage est reliée au calcul de la variance dans la mesure des substances qui ont un effet sur la qualité de l'eau.

Le cas le plus simple pour une seule station et une seule variable consiste à choisir la fréquence d'échantillonnage qui donne l'intervalle de confiance souhaité pour la moyenne annuelle (ou la moyenne géométrique) de la variable de la qualité de l'eau précisée à l'endroit précisé (Sanders *et coll.*, 1983). Si l'on suppose que la variance (calculée à partir des données historiques ou d'un programme pilote) constitue la variance de la population, σ^2 , le nombre d'échantillons N (par période) nécessaire pour obtenir un certain degré de confiance dans le calcul de la valeur moyenne d'un paramètre choisi peut être obtenu en appliquant l'équation suivante :

$$N \geq \frac{Z_{\alpha/2}^2 \times \sigma^2}{E^2} \quad (1)$$

où $Z_{\alpha/2}$ est l'écart-type normal correspondant à une probabilité de $\alpha/2$;
E est l'erreur et s'obtient par $\mu - x$.

Si l'on utilise S au lieu de σ , on remplace $Z_{\alpha/2}$ par $t_{\alpha/2}$ (test de t) et N s'obtient par l'équation suivante :

$$N \geq \frac{t_{\alpha/2}^2 \times S^2}{E^2} \quad (2)$$

Sanders *et coll.* (1983) ont fourni un aperçu très complet des méthodes utilisées pour déterminer la fréquence d'échantillonnage dans les cas d'une seule station et d'une seule variable, d'une seule station et de plusieurs variables ainsi que de plusieurs stations et de plusieurs variables de la qualité de l'eau.

L'exemple suivant montre comment on utilise l'équation (1).

* * *

EXEMPLE :

Les échantillons à mesurer pour un paramètre donné doivent donner une concentration moyenne annuelle d'environ 0,1 ppm, un écart-type de 0,05 ppm, et l'erreur tolérable pour la valeur de la moyenne à un niveau de confiance de 95 % (Z=1,96) ne doit pas dépasser 20 % (0,02 ppm). Si l'on peut supposer que l'erreur de mesure est faible comparativement aux valeurs mesurées, trouver le nombre d'échantillons requis par année pour calculer la moyenne annuelle pour le paramètre choisi.

En utilisant les valeurs susmentionnées, le nombre d'échantillons requis est :

$$N = \frac{(1.96)^2 \times (0.05)^2}{(0.02)^2}$$
$$= 24 \text{ échantillons par année, ou 2 échantillons par mois.}$$

* * *

La taille appropriée des échantillons à prélever pour un paramètre en particulier dépendra de la concentration naturelle prévue de ce paramètre dans le milieu aquatique considéré. Plus la concentration de la substance à analyser sera faible, plus le volume d'eau à prélever sera grand pour obtenir une mesure fiable (une mesure égale ou supérieure à la limite de dosage quantitatif, après réduction du volume).

Dans le cas des substances organiques, on prélève des échantillons de 100 L ou plus qui seront extraits par des solvants. Il existe maintenant de nouvelles techniques d'extraction par solvants qui peuvent être appliquées directement sur le terrain et qui permettent d'éviter la manipulation de grands volumes de liquide. Dans le cas d'un certain nombre de paramètres toutefois, il faut encore calculer le volume d'échantillon requis pour mesurer les concentrations qui nous intéressent. On a mis au point un certain nombre de méthodes empiriques et semi-empiriques pour déterminer la taille des échantillons de façon à ne pas dépasser un certain niveau prédéterminé d'incertitude. L'approche d'Ingamells et Switzer (1973) est basée sur le fait que l'écart-type entre plusieurs échantillons diminue à mesure qu'augmente la taille de l'échantillon.

On peut adopter une forme modifiée de l'équation d'Ingamell (voir équation 4) pour déterminer le volume de l'échantillon requis dans le cas d'un écart-type calculé et d'une incertitude d'échantillonnage prévue. L'équation a la forme :

$$VR^2 = M_s \tag{3}$$

où: V est le volume d'échantillon analysé;
R est l'écart-type relatif (en pourcentage) de la substance analysée; et
M_s est la constante d'échantillonnage, correspondant au volume de l'échantillon requis pour limiter l'incertitude d'échantillonnage à un certain pourcentage (par ex. 1 %) à un niveau de confiance proposé (par ex. 68 %).

On peut déterminer la grandeur de M_s en calculant l'écart-type entre plusieurs échantillons (S_s) à partir d'une série de mesures effectuées sur des échantillons de volume V .

Lorsqu'on a évalué M_s pour un échantillon donné, on peut calculer le volume minimum V requis pour un écart-type relatif maximum de R %.

Voici comment on utilise M_s :

* * *

EXEMPLE :

Calculer le volume d'échantillon à prélever pour l'analyse d'un paramètre donné lorsque les valeurs de M_s et de R sont respectivement 100 mL et 20 %.

En introduisant les valeurs de M_s et de R dans l'équation (3) on peut ainsi calculer la valeur de V :

$$V = \frac{100\text{mL}}{(0.2)^2} = 2.5\text{L}$$

* * *

Lorsqu'il faut réduire le volume original (par extraction avec des solvants, distillation, évaporation, etc.) avant de faire l'analyse, il faut obtenir par rétrocalcul le volume original à prélever pour déterminer la concentration du paramètre nécessaire. Par exemple, si V_1 est le volume calculé à partir de M_s et de R , le volume original V_0 requis s'obtient en multipliant V_1 par le facteur de réduction de volume. Pour une réduction de volume de 100, V_0 serait égal à $100V_1$.

L'équation d'Ingamell :

$$WR^2 = K_s \quad (4)$$

peut s'appliquer à des mesures d'échantillons de sédiments de fond. W représente le poids de l'échantillon analysé, R représente la même chose que dans l'équation (3) et K_s remplace M_s dans la même équation.

Qu'il s'agisse de poids ou de volumes, il faut faire en sorte d'assurer l'homogénéité de l'échantillon avant de préparer des sous-échantillons.

2.6 Pratiques d'analyse en usage sur le terrain et au laboratoire

Le plan d'échantillonnage doit tenir compte du rôle des bonnes pratiques d'analyse sur le terrain et au laboratoire. Les protocoles de base d'AQ/CQ en matière d'épreuves sur le terrain et d'analyses en

laboratoire qui seront adoptés doivent être précisés dans le plan d'échantillonnage. En ce qui a trait au laboratoire, il faut mentionner la portée des programmes d'AQ/CQ intra et interlaboratoires qui doivent être proportionnés aux ressources disponibles.

La sensibilité de chaque méthode d'analyse est une caractéristique importante qui doit être connue. La précision et l'exactitude des mesures doivent correspondre au niveau de confiance accordé aux mesures.

L'exactitude du système de mesure doit être déterminée en fonction des objectifs du programme d'échantillonnage et de l'usage que l'on veut faire des données. Le système de mesure ne doit pas comporter des déterminations exigeant une trop grande précision ou exactitude si le programme de contrôle ne peut pas satisfaire aux objectifs stipulés. Les analyses doivent également être robustes et complètes.

2.7 Objectifs de qualité des données

Les données générées par le programme d'échantillonnage doivent présenter certaines qualités si elles doivent être utilisées de façon objective pour juger de la qualité de l'eau et si elles doivent servir à prendre des décisions judicieuses et impartiales en matière de gestion.

Toutes les données utilisées pour poser un diagnostic concernant la qualité de l'eau doivent être accompagnées des caractéristiques suivantes :

- l'exactitude;
- la précision;
- l'intégralité;
- la limite de détection de la méthode;
- la représentativité; et
- l'aptitude à retracer les sources d'incertitude.

Elles doivent en outre satisfaire aux objectifs du réseau. L'exactitude, la précision, l'intégralité et la limite de détection de la méthode sont des caractéristiques établies en vertu de principes statistiques acceptés et se distinguent des autres caractéristiques susmentionnées par le fait qu'on peut les quantifier.

Un autre aspect qui témoigne de la qualité des données est le fait qu'elles peuvent être comparées ou compatibles avec des données similaires obtenues par d'autres organismes s'occupant du contrôle de la qualité de l'eau. Pour s'assurer que les données sont comparables et compatibles, il faut prendre certaines mesures, notamment :

- employer des techniques et des pratiques qui peuvent être répétées à différents endroits et à différents moments, et par différents organismes;
- fournir des résultats qui peuvent être compris et dont la comparabilité peut être vérifiée;
- réduire les erreurs systématiques et augmenter la comparabilité des mesures en exécutant des épreuves interlaboratoires supplémentaires; et
- utiliser des substances de référence certifiées ou des lieux soigneusement choisis comme sites de référence courants, particulièrement lorsqu'il faut comparer les résultats de différentes mesures.

Il peut souvent être difficile d'obtenir des données de qualité. Les restrictions en matière de ressources, de méthodes, d'équipement et d'expertise technique peuvent réduire la qualité et la quantité des données recueillies. Toutefois, les considérations touchant les restrictions associées au processus de collecte des données doivent se traduire par l'établissement d'objectifs qui correspondent aux buts du projet.

2.8 Utilisation de l'analyse statistique

L'un des principaux objectifs du programme de contrôle de la DQE est de fournir des données représentatives sur la qualité de l'eau qui puissent être comprises et dont la valeur statistique et la comparabilité puissent être déterminées. Il faut employer les méthodes statistiques les plus appropriées pour pouvoir analyser et interpréter complètement les données obtenues (partie V).

Le choix des analyses statistiques appropriées doit découler logiquement des objectifs de l'étude d'échantillonnage ou de contrôle, de l'hypothèse nulle et du plan d'échantillonnage. Le modèle d'hypothèse retenu détermine le modèle statistique à utiliser.

Une méthode d'analyse statistique efficace doit être la plus prudente, la plus puissante et la plus robuste possible (Green, 1979). Si elle est prudente, la probabilité α d'une erreur de type I sera faible. Si elle est puissante, la probabilité β d'une erreur de type II sera faible. Si elle est robuste, le niveau d'erreur stipulé ne sera pas sérieusement influencé par le genre de données obtenues généralement dans les études environnementales.

Il faut éviter dans la mesure du possible les approches statistiques trop compliquées, et les résultats de l'analyse statistique doivent toujours être exprimés sous une forme qui peut être comprise des utilisateurs des données.

2.9 Considérations concernant les coûts

Rhodes et Hochheiser (1971) de même que Strong *et coll.* (1980) ont traité des coûts de la qualité dans les systèmes de contrôle du milieu. Le tableau 1 donne un exemple de la façon de diviser les coûts de la qualité par catégorie, groupe et activité.

Tableau 1. Résumé des coûts totaux de la qualité

Groupe de coût	1er trimestre (\$)	2e trimestre (\$)	3e trimestre (\$)	4e trimestre (\$)
<i>Prévention</i>				
Planification et documentation				
Approvisionnement				
Formation				
Entretien préventif				
Étalonnage et exploitation du système				
Coûts totaux de prévention				
<i>Évaluation</i>				
Mesures de CQ				
Vérifications				
Validation des données				
Évaluation du CQ et rapport				
Coûts totaux d'évaluation				
<i>Échecs</i>				
Enquête				
Mesures correctrices				
Perte de données (Données non obtenues)				
Coûts totaux des échecs				
Coûts totaux de la qualité				

Les gestionnaires de programme chargés des programmes de contrôle de la qualité de l'eau doivent avoir un souci de rendement. L'exploitation d'un système de détermination des coûts de la qualité contribue à réduire au minimum les coûts des activités d'exploitation reliées au contrôle de la qualité des données. L'idée de base d'un système de détermination des coûts de la qualité est de réduire au minimum les coûts totaux de la qualité en affectant adéquatement les dépenses prévues pour l'AQ/CQ tout en maintenant un niveau acceptable de qualité des données.

La structure d'un système de détermination des coûts de la qualité permet d'identifier les activités reliées à la qualité et de répartir ces activités dans des catégories de coûts reliés à la prévention, à l'évaluation et aux échecs. Ces catégories sont définies ci-après :

- 1) Les coûts de prévention sont associés à des activités planifiées ayant pour objet de veiller à ce que les données recueillies soient de qualité acceptable et d'empêcher l'obtention de données inacceptables.
- 2) Les coûts d'évaluation sont associés à la mesure et à l'évaluation de la qualité des données. Cela comprend la mesure et l'évaluation des substances, de l'équipement et des procédés utilisés pour obtenir des données de qualité.
- 3) Les coûts des échecs sont imputés directement à l'organisme de contrôle ou à l'organisme responsable de l'échec (données inacceptables).

Il n'existe pas de formule toute faite pour déterminer le mode optimum d'exploitation. La rentabilité des coûts de la qualité se détermine plutôt grâce à un processus itératif qui exige des efforts continuels d'analyse et d'évaluation. On retire le maximum d'avantages lorsque le système est appliqué à une méthode spécifique de mesure dans un programme de contrôle stable et à long terme. Par exemple, un programme de contrôle comportant un nombre fixe de points de contrôle, dont l'exploitation est prévue pour plus d'un an, serait un candidat idéal pour un système de détermination des coûts de la qualité.

La taille et la diversité des opérations de contrôle de la qualité de l'eau sont des facteurs déterminants dans les décisions reliées à la mise en place du programme officiel d'AQ. Les opérations liées à des programmes de travail définis pourraient s'adapter plus facilement à des activités officielles d'AQ, et les coûts du programme pourraient facilement se justifier. Dans le cas des opérations nécessitant de nombreuses mesures répétitives, comme dans le cas des activités de contrôle de la DQE, un programme officiel d'assurance de la qualité est une nécessité, et le temps et les efforts consacrés à son élaboration devraient être compensés par l'obtention de données d'analyse fiables et rentables. Le coût global des activités ne devrait pas dépasser 10 % à 15 % des coûts totaux d'exploitation et le nombre de mesures répétées et de données perdues devrait être réduit au minimum.

2.10 Références

- Désilets, L., 1986. Critères de sélection des bassins et de macrolocalisation des stations d'échantillonnage. Direction de la qualité des eaux, Environnement Canada, Ottawa (Ont.).
- Green, R.M. 1979. Sampling Design and Statistical Methods for Environmental Biologists. Wiley-Interscience Publications, John Wiley & Sons, Toronto, Ont.
- Ingamells, C.O., et P. Switzer. 1973. Talanta, 20 : p. 547.
- Kister, L.R., et W.B. Garrett. 1983. Field Guidelines for Collections, Treatment and Analysis of Water Samples. Arizona District, Ariz.
- Kittrell, F.W. 1969. A Practical Guide to Water Quality Studies of Streams. Federal Water Pollution Control Administration, CWR-5, U.S. Department of the Interior, Washington, D.C.

Rhodes, R.C., et S. Hochheiser. 1971. Quality Costs for Environmental monitoring systems. Am. Soc. Qual. Control, Tech. Conf. 77-151.

Sanders, T.G., R.C. Ward, J.C. Loftis, T.D. Steele, D.D. Adrian, et V. Vevjerich. 1983. Design of Networks for Monitoring Water Quality. Water Resources Publications, Littleton, Colo.

Strong, R.B., J.H. White, et F. Smith. 1980. Guidelines for the Development and Implementation of a Quality Cost System for Air Pollution Measurement Programs. EPA Contract No. 68-02-2722, Research Triangle Institute, Research Triangle Park, N.C.

3.0 FORMATION DU PERSONNEL SUR LE TERRAIN

Tout le personnel chargé du prélèvement des échantillons, des analyses sur le terrain, de la réduction des données et des méthodes de CQ doit être adéquatement formé. Il doit être mis au courant de l'importance d'obtenir des données dont la qualité est connue, il doit être familier avec le programme d'AQ et connaître les diverses façons d'obtenir et de conserver des données d'excellente qualité.

La formation du personnel affecté à des activités sur le terrain touche à une large gamme de disciplines car les exigences sont diverses (d'ordre mécanique, physique, chimique, biologique, hydrologique, etc.).

La formation du personnel doit commencer avant le début des activités et doit se poursuivre pendant les activités; elle doit être révisée périodiquement et complétée au besoin.

Dans le but d'assurer et de promouvoir l'obtention de données dont la qualité est régulière, tous les employés affectés sur le terrain (en particulier les nouveaux employés) doivent se familiariser avec les objectifs du projet, les protocoles d'échantillonnage, l'emplacement des stations, le fonctionnement de l'équipement et les règles de sécurité avant de commencer leur travail sur le terrain.

Les personnes affectées à un programme d'échantillonnage de la DQE visant à déterminer la qualité de l'eau mais non employées par la DQE doivent être étroitement supervisées jusqu'à ce qu'il soit pleinement démontré qu'elles peuvent s'acquitter de leurs tâches de la façon requise. Dans les cas où des employés provinciaux sont affectés à des activités d'échantillonnage de l'eau (par ex. dans le cadre des Programmes d'accords fédéraux-provinciaux relatifs au contrôle de la qualité de l'eau), le personnel de la DQE doit leur donner une formation adéquate. La formation peut prendre la forme d'un cours sur le prélèvement d'échantillons d'eau pour en déterminer la qualité avec diverses formes de participation. La détermination de l'emplacement des stations et les premières activités d'échantillonnage devraient être effectuées conjointement par le personnel des deux organismes de façon à ce que les méthodes soient compatibles.

On propose comme formation générale en cours d'emploi pour le personnel affecté à l'échantillonnage et aux analyses sur le terrain :

- l'étude des manuels d'exploitation et du plan du programme d'échantillonnage;
- l'observation d'un employé compétent et expérimenté en train d'exécuter les diverses tâches reliées à la collecte des données;
- l'exécution d'activités sur le terrain sous la surveillance directe d'une personne compétente et expérimentée, puis l'exécution indépendante d'activités reliées aux appareils, au prélèvement des échantillons, à l'analyse des échantillons et au traitement des données;

- **la participation à des colloques internes ayant pour but de régler les problèmes et d'accroître la confiance;**
- **l'acquisition de l'expérience, de nouvelles compétences et de l'information technique grâce à des programmes d'échange entre les diverses régions, dans les cas où les échanges s'avèrent bénéfiques; et**
- **la préparation périodique d'épreuves de compétence annoncées ou imprévues pour déterminer si le personnel a besoin d'un supplément de formation.**

4.0 PRÉPARATION DES TOURNÉES SUR LE TERRAIN

Avant d'entreprendre une tournée sur le terrain pour recueillir des données sur la qualité de l'eau, le personnel chargé des activités sur le terrain doit déterminer le type d'échantillons qui doivent être prélevés et les mesures qui doivent être prises sur le terrain de façon à rassembler l'équipement d'échantillonnage et d'analyse adéquat. Le personnel doit également déterminer que l'équipement transporté sur le terrain est en bon ordre et qu'il existe des appareils de rechange pour ceux qui sont difficiles à remplacer sur le terrain. Le manuel utilisé actuellement par le personnel affecté aux travaux sur le terrain (Échantillonnage pour la qualité de l'eau, 1983) donne en détails les étapes de la préparation aux tournées sur le terrain :

- obtenir des instructions spécifiques sur les méthodes d'échantillonnage;
- préparer un itinéraire en fonction du calendrier d'échantillonnage;
- préparer une liste de l'équipement requis, des fournitures et du matériel;
- s'assurer que tous les flacons d'échantillonnage et les bouchons ont été nettoyés conformément aux méthodes établies et qu'ils sont emballés de façon sécuritaire;
- vérifier que le laboratoire a préparé les réactifs chimiques et les étalons requis pour la tournée; et
- dresser une liste de vérification (cartes routières, description de l'emplacement des stations, fiches d'échantillonnage sur le terrain, étiquettes, modes d'emploi de l'équipement, boîte à outils, etc.).

Dans certaines régions, il peut également être nécessaire avant de partir de consulter le diagramme du projet ou le manuel de description du projet (aperçu du programme) pour déterminer à quels endroits il faut prélever des échantillons séquentiels en trois exemplaires (dans le cadre du programme de CQ sur le terrain) au cours d'une tournée particulière.

4.1 Choix de l'équipement d'échantillonnage

Le prélèvement d'échantillons d'eau exige l'utilisation de divers équipements d'échantillonnage qui varient selon la station, le milieu où doivent être prélevés les échantillons et la liste des paramètres. En général, la DQE utilise des échantillonneurs en fer, des échantillonneurs discrets tels l'échantillonneur Kemmerer et le flacon Van Dorn, les échantillonneurs multiples, les échantillonneurs à oxygène dissous et les échantillonneurs instantanés pour sédiments. Le choix du type d'échantillonneur doit être étroitement relié à la liste des paramètres de façon à éviter la contamination des échantillons. D'après une expérience antérieure, l'échantillonneur Kemmerer-Plus en PVC entraîne une contamination des échantillons de métaux lourds (Arseneault et Howell, 1987). En plus d'être spécifiques à un paramètre et à une station, les échantillonneurs doivent fournir des volumes d'échantillons adéquats et s'adapter à des conditions très diverses du milieu.

4.2 Flacons d'échantillonnage

Les flacons destinés à recevoir les échantillons sont habituellement fournis par le laboratoire qui effectue les analyses. Les flacons choisis (ainsi que les garnitures et les bouchons) doivent être exempts de contamination et convenir aux paramètres de la qualité de l'eau analysés. Le tableau 2 donne une description des récipients recommandés pour certains paramètres et précise également les méthodes à utiliser pour laver et préparer les flacons de façon à ce qu'ils soient bien propres. Le volume d'échantillon requis dépend du type et du nombre de paramètres à analyser, de la méthode d'analyse et des concentrations prévues des paramètres dans l'eau.

Le document "Échantillonnage pour la qualité de l'eau" (Environnement Canada, 1983) indique les récipients ainsi que les méthodes de lavage et de préparation recommandés pour la collecte des échantillons de sédiments en suspension et de sédiments de fonds.

Avant le prélèvement, chaque flacon (ou récipient devant renfermer l'échantillon) doit être rincé deux fois avec l'eau à prélever. Pendant le rinçage, les bouchons ne doivent pas être vissés hermétiquement de façon à ce que les bouchons, les garnitures et les filets des flacons puissent être rincés adéquatement. Dans le cas où des échantillons sont prélevés en parallèle, les flacons regroupés doivent être rincés deux fois, puis remplis un groupe après l'autre (c'est-à-dire de façon séquentielle).

Il est nécessaire de bien étiqueter le flacon renfermant l'échantillon de façon à éviter les erreurs possibles et la confusion à l'arrivée au laboratoire.

Il faut apposer une étiquette en vinyle sur tous les récipients devant renfermer des échantillons et des sous-échantillons alors que les récipients sont encore tièdes et secs. Le numéro de la station de la NAQUADAT, la date et l'heure du prélèvement, le(s) paramètre(s) à analyser et le nom de celui qui soumet l'échantillon (identification) doivent être écrits clairement sur chaque récipient au moyen d'un crayon-marqueur indélébile à pointe fine en nylon. Les flacons devant renfermer les témoins doivent être identifiés de façon similaire et porter un numéro spécial de la NAQUADAT réservé à l'identification des échantillons témoins qui doivent être prélevés sur le terrain.

4.3 Références

Arseneault, R. et G. Howell. 1987. "The Water Quality Branch Atlantic Region Field Quality Assurance/Quality Control Program". Version 2, Direction de la qualité des eaux, Environnement Canada, Moncton (N.-B.).

Environnement Canada. 1983. Échantillonnage pour la qualité de l'eau, Direction de la qualité des eaux, Environnement Canada, Ottawa.

Tableau 2. Récipients et méthodes recommandées pour certains paramètres servant à évaluer la qualité des eaux

Paramètres à analyser	Récipient recommandé	Méthode de lavage
Paramètres physiques Principaux ions Azote : NO ₂ /NO ₃ Azote : NH ₃ Azote total Carbone organique dissous Carbone inorganique dissous	Flacon de polyéthylène de 1 L	Rincer 3 fois à l'eau courante, une fois à l'acide chromique, 3 fois à l'eau courante, une fois à l'acide nitrique 1:1, puis 3 fois à l'eau distillée ultra pure, dans l'ordre indiqué.
Matières en suspension	Flacon de polyéthylène de 2 L	Comme pour les paramètres physiques.
Phosphore total	Flacon de verre (Sovirel) de 0,5 L	Rincer 3 fois à l'eau courante, une fois à l'acide chromique, 3 fois à l'eau courante, une fois à l'acide nitrique 1:1, puis 3 fois à l'eau distillée ultra pure, dans l'ordre indiqué.
Métaux extractibles	Flacon de polyéthylène de 0,5 L	Rincer 3 fois à l'eau courante, une fois à l'acide chromique, 3 fois à l'eau courante, une fois à l'acide nitrique 1:1, puis 3 fois à l'eau distillée ultra pure, dans l'ordre indiqué.
Chrome extractible	Flacon de polyéthylène de 0,25 L	Même chose que pour les métaux, mais l'acide chromique n'est pas utilisé.
Mercure	Flacon de verre (Sovirel) de 0,125 L	Rincer 3 fois à l'eau courante, une fois à l'acide chromique, 3 fois à l'eau courante, une fois à l'acide nitrique 1:1, puis 3 fois à l'eau distillée ultra pure, dans l'ordre indiqué.
Produits organiques toxiques	Flacon de verre ambré de 1 ou 4 L avec bouchon garni de teflon	Rincer 3 fois à l'eau courante, une fois à l'acide chromique, 3 fois à l'eau exempte de matières organiques, 2 fois à l'acétone de lavage, 2 fois à l'hexane de qualité pesticide, puis sécher les flacons sans les fermer sous un courant d'air chaud dans une étuve à 360 °C pendant au moins 1 h.
Urée	Flacon de verre ambré de 1 L	Même méthode que pour les produits organiques toxiques.

5.0 ACCESSIBILITÉ AUX POINTS D'ÉCHANTILLONNAGE

Il est parfois difficile d'avoir accès à certaines stations d'échantillonnage qui s'étendent de part et d'autre de la nappe d'eau, et il est donc courant de retrouver certaines stations de la DQE sur des ponts. La station principale est généralement située au milieu et d'autres stations sont établies lorsque des discontinuités spatiales sont prévues. Toutes les stations sont situées grâce à des marques d'identification sur la structure du pont.

Bien que l'échantillonnage à partir d'un pont comporte certains avantages, des problèmes de contamination sont à redouter. Comme la plupart de ces structures sont en métal, en béton ou en bois créosoté, il faut prendre des précautions pour éviter la contamination des échantillons renfermant des métaux lourds, des principaux ions et des substances organiques, respectivement. En outre, bon nombre de ces structures sont soumises à un trafic intense; il est donc possible que les échantillons soient contaminés par des produits organiques, des métaux lourds (par ex. le plomb dans l'essence) et les sels de voirie.

Dans le but d'éviter la contamination des échantillons au moment de l'échantillonnage à partir d'un pont, il faut réaliser tous les prélèvements dans la partie amont de la structure. Lorsque les prélèvements sont faits à partir d'une structure en béton, il faut prendre garde que le mouvement de la corde utilisée pour abaisser et relever l'échantillonneur ne produise de la poussière de béton par abrasion.

Certaines stations de la DQE exigent que les échantillons soient prélevés à partir de la rive, ce qui entraîne également des problèmes d'AQ/CQ. Avant d'établir ces stations, il peut être nécessaire d'effectuer quelques prélèvements transversaux pour vérifier que les échantillons pris près de la rive sont représentatifs de l'ensemble des conditions qui règnent dans l'eau. Lorsque les échantillons sont prélevés à gué, l'eau doit être prise en amont par rapport au technicien de façon à éviter la contamination par des sédiments remis en suspension.

Des échantillons sont parfois prélevés à partir de stations qui exigent une embarcation en aluminium, un radeau en caoutchouc ou même un hélicoptère. Ces moyens de transport doivent être utilisés pour des projets bien précis et une attention particulière doit être portée à la liste des paramètres. Ainsi, lorsque les métaux lourds font l'objet d'un intérêt particulier, il faut utiliser une embarcation en caoutchouc, alors qu'une embarcation en aluminium convient davantage à un programme axé sur les produits organiques toxiques.

Peu importe le type d'embarcation utilisé, les échantillons ne doivent jamais être prélevés à partir de l'arrière, où de l'huile et de l'essence provenant du moteur hors-bord peuvent contaminer les échantillons.

Dans le cas des lacs peu accessibles, il est souvent nécessaire d'utiliser un hélicoptère, ce qui augmente le risque de contamination des échantillons prélevés pour l'analyse des produits organiques toxiques par des émanations d'essence et de kérosène. Par conséquent, les données obtenues de cette façon doivent être considérées avec une extrême prudence (Arseneault et Howell, 1987).

5.1 Références

Arseneault, R., et G. Howell. 1985. Field Quality Control/Quality Assurance Program Results of 1984/85 Sequential Triplicate Sampling. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Moncton (N.-B.).

6.0 ÉCHANTILLONNAGE SERVANT À DÉTERMINER LA QUALITÉ DES EAUX

6.1 Représentativité des échantillons

Dans le cas des nouveaux programmes d'échantillonnage, il faut mettre sur pied des projets pilotes pour résoudre les problèmes de logistique et appliquer des méthodes compatibles avec les objectifs permettant d'atteindre les buts du programme. Cela comprend l'évaluation de l'homogénéité spatiale et temporelle à chaque point d'échantillonnage. Il faut également déterminer ou vérifier à ce stade la fréquence de collecte des variables prioritaires, la taille des échantillons, l'efficacité de la conservation, l'efficacité de l'expédition et les mesures prises pour réduire au minimum les risques de contamination. En outre, il faut utiliser des techniques adéquates d'échantillonnage pour veiller à ce qu'un échantillon soit représentatif du débit dans la section transversale où il est prélevé.

Le nombre de prélèvements verticaux à faire dans une section transversale doit dépendre en premier lieu de la représentativité de l'échantillon et en second lieu du volume de l'échantillon requis (Kister et Garrett, 1983). Si des mesures sur le terrain de la conductivité spécifique, de la température, du pH et de l'oxygène dissous montrent que l'eau est bien mélangée, on peut alors présumer qu'un seul échantillon vertical prélevé aux environs du centre du courant est représentatif du courant total.

Il faut mesurer sur le terrain le pH, la température, la conductivité spécifique et l'oxygène dissous avant de prélever les échantillons d'eau proprement dits dans le but de réduire l'importance des perturbations de la colonne d'eau causées par l'abaissement et le relèvement de l'échantillonneur. Cela est particulièrement important dans le cas des nappes d'eau stagnantes ou recouvertes de glace où la distribution verticale de nombreux paramètres peut varier de façon importante. Une fois les mesures sur le terrain faites, les échantillons d'eau peuvent être prélevés, en partant de la surface et dans toute la colonne d'eau si nécessaire. La collecte des échantillons de sédiments doit être effectuée après que tous les échantillons ont été prélevés dans la colonne d'eau.

Les échantillons de sédiments en suspension et les échantillons de matières totales doivent être prélevés en utilisant des échantillonneurs approuvés et convenablement traités qui effectuent les prélèvements dans toute la colonne d'eau. Ce type d'échantillonneur n'est pas requis dans les cas suivants (Kister et Garrett, 1983) :

- lorsque le courant est extrêmement faible et que l'échantillonneur de sédiment ne peut être utilisé, on peut prélever les échantillons en immergeant le flacon à la main;
- en cas d'inondation lorsque la vitesse du courant est telle qu'il est impossible d'abaisser l'échantillonneur;
- lorsque les échantillons sont prélevés pour mesurer des substances chimiques en solution qui sont bien réparties dans la section transversale échantillonnée; et

- lorsqu'il est nécessaire d'utiliser des techniques aseptiques de prélèvement dans le cas des échantillons bactériologiques, ces échantillons peuvent être recueillis en un seul prélèvement vertical près du centre du courant ou en immergeant le flacon à la main (en eau peu profonde).

Dans les prélèvements de sédiments en suspension, il faut profiter de toutes les occasions possibles de recueillir des échantillons transversaux, en utilisant soit la méthode des différences égales de débit soit la méthode des distances égales de prélèvement pour obtenir des coefficients transversaux applicables aux échantillons ponctuels fournis par l'échantillonneur (Guy et Norman, 1970).

6.2 Échantillonnage automatique

Dans plusieurs cas, surtout dans les régions éloignées mais accessibles, les échantillonneurs automatiques sont très efficaces. Dans ces régions, l'échantillonneur automatique peut s'avérer plus rentable que l'échantillonneur manuel. La rentabilité d'un appareil est étroitement liée à sa fiabilité, à l'amélioration de ses possibilités et à sa capacité de prélever des échantillons à une plus grande fréquence.

L'utilisation efficace d'un échantillonneur automatique de l'eau repose sur l'obtention de données sur le courant à chaque station d'échantillonnage où l'échantillonneur est utilisé. Les données sur le courant peuvent constituer un bon point de départ dans l'interprétation des résultats.

Malheureusement, les échantillonneurs automatiques sont d'une application limitée. Les méthodes de traitement nécessaires dans la mesure quantitative d'un grand nombre de paramètres de la qualité de l'eau (éléments nutritifs, principaux ions, métaux totaux, produits organiques toxiques, etc.) éliminent virtuellement l'échantillonnage automatique pour la détection et la mesure de paramètres autres que l'oxygène dissous (OD), le pH, la conductivité spécifique, la température, la couleur et la turbidité.

Les échantillons prélevés dans des endroits éloignés grâce à des échantillonneurs automatiques doivent être rapportés le plus rapidement possible. Les échantillons prélevés de cette façon ne doivent servir qu'à l'analyse de constituants qui n'exigent pas une préparation sur le terrain et qui peuvent être supposés représentatifs du courant dont ils proviennent.

Des matières en suspension et des matières flottantes en concentrations élevées peuvent diminuer la performance des échantillonneurs automatiques et diminuer l'exactitude des mesures. Il faut analyser individuellement les échantillons de sédiments en suspension prélevés par échantillonneur automatique et mesurer la conductance spécifique de chaque échantillon. Il est ensuite plus facile de déterminer la représentativité des échantillons individuels.

Il faut effectuer périodiquement des échantillonnages manuels pour vérifier l'exactitude et la représentativité des résultats obtenus grâce à des échantillonneurs automatiques, et en choisissant de tels appareils pour prendre certaines mesures de la qualité de l'eau, il faut tenir compte de certains facteurs, notamment :

- la gamme d'utilisation prévue;

- le niveau d'exactitude souhaité;
- la compétence requise pour installer et réparer l'échantillonneur automatique;
- la fiabilité mécanique de l'échantillonneur;
- la facilité d'adapter l'échantillonneur à diverses conditions atmosphériques et à divers régimes de courant; et
- le coût de l'échantillonneur.

6.3 Échantillonnage durant l'hiver

La DQE applique un programme de contrôle de la qualité toute l'année et doit faire face à un certain nombre de problèmes d'AQ/CQ l'hiver au moment où la glace et les basses températures ont une influence considérable sur les protocoles d'échantillonnage (Arseneault et Howell, 1987). Les épaisses couches de glace à de nombreux endroits exigent l'utilisation de tarières à moteur, ce qui peut entraîner la contamination des échantillons de produits organiques toxiques par des traces d'essence et d'huiles.

Lors de la fonte des glaces, la couche d'eau de fonte qui se trouve souvent immédiatement sous la couche de glace n'est pas chimiquement représentative de l'eau du système. Il faut donc veiller à ce que les échantillons soient prélevés sous l'interface glace-eau.

Les mesures sur le terrain du Ph, de la conductivité spécifique, de la température et de l'oxygène dissous durant l'hiver doivent être examinées soigneusement car certains appareils de mesure (par ex. les pH-mètres) ne fonctionnent pas bien au froid. Les conductimètres tels le Hydro TC-2 peuvent donner des résultats erronés (habituellement trop bas) lorsque de la neige fondante ou de la glace s'accumulent autour du thermistor de la cellule de conductivité (Arseneault et Howell, 1987). En outre, les sondes à oxygène dissous peuvent également souffrir de l'accumulation de glace et de neige fondante autour de la membrane. Par conséquent, lorsque ces conditions prévalent en hiver, il peut être nécessaire de déterminer les concentrations d'oxygène dissous par la méthode de Winkler, même si le bris des flacons pour la demande biochimique d'oxygène et le gel de l'échantillonneur de l'oxygène dissous peuvent également causer des problèmes.

La manipulation des échantillons peut également être source de problèmes l'hiver. Il est essentiel de ne pas laisser congeler les échantillons avant l'analyse. Cela est particulièrement important pour les échantillons renfermant des matières organiques en concentration élevée car la congélation et la décongélation subséquente peuvent entraîner la floculation des substances organiques dissoutes ou colloïdales. Il est donc nécessaire de travailler à partir d'un véhicule chauffé, tel un laboratoire mobile, au cours de l'hiver.

6.4 Références

- Arsenault, R., et G. Howell. 1987. The Water Quality Branch Atlantic Region Field Quality Assurance/Quality Control Program. Version 2. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Moncton (N.-B.).**
- Guy, H.P., et V.W. Norman. 1970. Field Methods for Measurement of Fluvial Sediments. Techniques of Water Resources Investigations of the United States Geological Survey, Book 3. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.**
- Kister, L.R., et W.B. Garrett. 1983. Field Guidelines for Collection, Treatment and Analysis of Water Samples. Arizona District, Ariz.**

7.0 ÉCHANTILLONNAGE EN VUE DE L'EXAMEN DE PARAMÈTRES PRÉCIS DANS DES MILIEUX PRÉCIS

Même en faibles concentrations, beaucoup de pesticides et de métaux lourds sont toxiques pour les organismes aquatiques. La toxicité d'une substance en particulier dépend largement d'autres caractéristiques de la qualité de l'eau comme la température, le pH, l'alcalinité et la teneur en oxygène dissous. La nature complexe des substances toxiques (notamment organiques à l'état de traces) nous oblige à avoir recours à des mesures supplémentaires d'AQ/CQ par rapport aux tests généralement utilisés avec des substances moins complexes.

Lors de la réalisation des programmes de surveillance des substances toxiques, des échantillons d'eau, de sédiments, de poissons (poissons-fourrage et prédateurs) ainsi que d'autres biotes sont prélevés et soumis à des dosages.

7.1 Substances toxiques dans l'eau

Bien que cette section porte principalement sur l'échantillonnage, la conservation et le dosage de substances organiques toxiques à l'état de traces, les protocoles et procédures décrits s'appliquent également (dans une forme simplifiée) aux substances toxiques inorganiques à l'état de traces (métaux).

L'échantillonnage d'eau pour les dosages de substances organiques toxiques est apparenté aux échantillonnages d'eau requis pour d'autres tests. D'habitude, des flacons en verre brun de 4 L fermés par des bouchons à revêtement de téflon sont utilisés; il n'est pas nécessaire de rincer les flacons sur le terrain. La conservation des échantillons est faite conformément aux procédures du tableau 3.

Récemment, la DQE, région de l'Atlantique (Arseneault et Howell, 1987) a mis au point un certain nombre de procédures améliorées d'AQ/CQ sur le terrain, applicables aux relevés des substances chimiques toxiques. Ce sont :

- la préparation de blancs sur le terrain;
- la préparation de blancs dopés sur le terrain;
- la préparation d'échantillons dopés sur le terrain (souvent des échantillons multiples);
- un échantillonnage séquentiel en plusieurs exemplaires; et
- la conservation des blancs et des échantillons dopés pendant quelques heures après le dopage pour permettre une interaction prolongée entre la substance de l'échantillon et la solution dopage.

Tableau 3. Procédures appliquées à la conservation* d'échantillons d'eau prélevés pour fins de dosage de substances chimiques toxiques

Paramètre	Conservation
Pesticides • Organochlorés • Organophosphorés Hydrocarbures polyaromatiques Biphényles polychlorés	Ajouter 200 mL d'hexane dans chaque échantillon de 4 L (dans un flacon en verre brun de 4,5 L), bien agiter et rapporter au laboratoire dans les meilleurs délais. Recouvrir l'embouchure d'un papier aluminium avant de visser le couvercle (sauf lorsque le couvercle est revêtu de téflon).
Chlorophénols	Ajuster le pH à 4 avec une solution à 25 % de H ₂ SO ₄ .
Carbamates	Ajuster le pH à 3 avec une solution à 25 % de H ₂ SO ₄ .
Chlorobenzènes	Ajouter 50 mL d'hexane par chaque 1 L d'échantillon et agiter.
Triazines	Ajuster le pH à 8 avec une solution 0,1 N de NaOH, ajouter 200 mL de chlorure de méthylène par chaque échantillon de 4,5 L et agiter.

*Sur le terrain, tous les échantillons sont gardés au frais autant que possible

Lors de la préparation d'un blanc sur le terrain, on commence par verser de l'eau distillée déionisée dans un flacon de prélèvement avant de se rendre sur le terrain. L'agent de conservation approprié est ensuite ajouté dans le blanc d'eau, sur le terrain, en même temps que les échantillons prélevés sont soumis au traitement de conservation. Le blanc obtenu est appelé le blanc sur le terrain. Celui-ci permet de vérifier les choses suivantes :

- la propreté des contenants pris pour les échantillons;
- la contamination aléatoire sur le terrain; et
- la pureté des agents de conservation ajoutés.

En outre, des solutions de tarage sont également dosées au laboratoire.

L'eau distillée ou déionisée qui doit servir à la préparation des blancs devrait être vérifiée au laboratoire pour voir si elle est pure. Il est possible qu'un traitement soit nécessaire (l'extraction au solvant, la filtration sur colonne de résine du type XAD, etc.) avant qu'on ne puisse l'utiliser pour la préparation des blancs.

La préparation des blancs dopés sur le terrain est également nécessaire à la vérification de la récupération de la fraction de dopage dans un milieu "pur". Les solutions de dopage sont préparées par le personnel du laboratoire avant les campagnes sur le terrain. La préparation de blancs dopés sur le terrain permet également de surveiller régulièrement la stabilité de la solution de dopage dans une matrice "pure" et de vérifier l'exactitude de sa préparation. Les résultats du dosage des blancs dopés sur le terrain et des échantillons dopés sur le terrain (préparés en même temps sur le terrain) sont comparés pour s'assurer que la méthode de dosage permet la récupération au même niveau de la substance dosée contenue dans un échantillon naturel (effets de milieu) que dans un blanc (aucun effet de milieu).

Les échantillons dopés sont obtenus avec une micro-seringue appropriée (préalablement rincée au solvant) qui permet d'ajouter un volume précis d'une solution de dopage (de concentration connue) dans des blancs ou des échantillons réguliers (on ajoute généralement 100 à 200 µL de cette solution). Tout le personnel sur le terrain qui participe à la préparation des échantillons dopés doit être formé dans l'utilisation des micro-seringues. Pour la préparation des échantillons dopés, il est également possible d'utiliser une solution de dopage moins concentrée et en volume supérieur. Cela pourrait permettre de minimiser les erreurs de manipulation associées à l'addition d'une solution de dopage à un échantillon.

Les échantillons dopés sont généralement préparés en double ou en triple sur le terrain, afin de vérifier la répétabilité de la récupération de la fraction dopée et afin de mieux comprendre le processus du dopage (effets du milieu, erreurs systématiques, etc.). Il est recommandé de préparer plusieurs échantillons dopés en toute occasion. Compte tenu des ressources, la duplication des échantillons dopés pourrait être un minimum acceptable, même si trois échantillons pourraient être plus révélateurs.

L'addition d'un agent de conservation à des blancs dopés et à des échantillons dopés devrait être faite quelques heures après l'addition de la solution de dopage; ce délai rend possible une interaction physique entre le milieu de l'échantillon et la solution de dopage.

Les résultats du dosage de ces échantillons dopés devraient être présentés par le laboratoire en termes de concentrations absolues et de pourcentages de récupération.

Les conditions du programme ou de l'étude de qualité de l'eau et les ressources disponibles devraient déterminer à quelle fréquence cet ensemble d'échantillons AQ/CQ sur le terrain, nommément les blancs, les blancs dopés et les échantillons dopés (en plusieurs exemplaires) devraient être préparés.

En plus des mesures précitées, des échantillonnages séquentiels en plusieurs exemplaires, pris aléatoirement, devraient être faits régulièrement (section 8.0). Un échantillonnage séquentiel en plusieurs exemplaires de 10 % à 15 % de tous les échantillons prélevés pourrait correspondre à un niveau adéquat d'opération dans le cas des programmes d'AQ/CQ pour des substances chimiques toxiques. Cette répétition des échantillonnages permet de suivre la variabilité à court terme des paramètres choisis. En outre, les résultats de ces échantillonnages à répétition, lorsqu'ils sont rapprochés des renseignements obtenus d'autres échantillons d'AQ/CQ obtenus sur le terrain, peut permettre de découvrir des problèmes de contamination ou des sources de contamination.

7.1.1 Techniques d'extraction liquide-liquide

L'application par l'Institut national de recherche sur les eaux (INRE), avec la collaboration de la DQE, des techniques d'extraction liquide-liquide a permis de détecter à très faibles concentrations (moins de 1×10^{-12}) des contaminants organiques (Fox, 1985; Environnement Canada, 1987). Des solvants en grand volume sont nécessaires à l'extraction dans des échantillons de 40 L; de plus, la pureté des solvants doit être garantie. Lorsqu'un échantillon de 40 L est filtré sur un extracteur (c.-à-d. l'extracteur CRAB APLE), les matières en suspension retenues sur le filtre peuvent être conservées pour des dosages.

On peut facilement se procurer l'extracteur CRAB APLE à un prix raisonnable. Le prélèvement d'eau, la filtration et l'extraction des deux phases peuvent être terminés en moins d'une heure. Fox (1985) a présenté certains résultats de récupération de substances organochlorées dans de l'eau dopée et sans matières organiques et dans de l'eau à l'état naturel prise dans le lac Ontario. En général, il a obtenu de très bons taux de récupération. Cependant, sa méthode était limitée aux contaminants organochlorés; des tests détaillés sont nécessaires pour voir comment cet extracteur fonctionne avec d'autres contaminants choisis.

Les études ultérieures où il est fait usage du CRAB APLE et d'autres extracteurs devraient porter sur un certain nombre d'aspects d'AQ/CQ comme la préparation des blancs sur le terrain et des échantillons dopés sur le terrain, afin de vérifier les niveaux de récupération atteints avec les techniques d'extraction et afin d'étudier les possibilités d'une contamination associée à l'utilisation de l'extracteur.

Un autre avantage du système d'extraction CRAB APLE est la capacité de filtrer l'eau et de retenir les matières en suspension sur un filtre pour des dosages ultérieurs. L'extracteur pourrait servir de façon courante à cette fin seulement.

7.1.2 Extraction sur colonne

On a déjà utilisé sur le terrain des colonnes à résine XAD-4 Amberlite pour l'extraction du fénitrothion et de l'aminocarbe dans des échantillons d'eau de pluie (DQE-Région de l'Atlantique). L'eau de pluie était recueillie et soumise à l'extraction à l'aide d'un échantillonneur (un collecteur) spécial équipé de colonnes de XAD-4 Amberlite. Les colonnes étaient remplacées chaque semaine et celles qui avaient servi étaient rapportées au laboratoire et soumises à une élution avec le solvant afin de récupérer des fractions choisies. Les paramètres étaient ensuite identifiés et dosés. Après l'élution, les colonnes étaient régénérées avec des solvants précis, enveloppées de papier aluminium propre et réinstallées sur le terrain.

Il est possible que ce type de colonne puisse avoir certaines applications sur le terrain pour l'extraction de grands volumes d'eau superficielle, et on pense au dosage de contaminants organiques précis (Leenheer et Noyes, 1984; Woodrow *et coll.*, 1986). Cependant, les colonnes de résine ont un inconvénient : c'est qu'il est nécessaire de les traiter à fond avec différents solvants afin d'éliminer tous les contaminants à l'état de traces. La préparation de blancs, de blancs dopés, d'échantillons dopés (en plusieurs exemplaires) ainsi que l'échantillonnage séquentiel en plusieurs exemplaires devraient être inclus

dans les procédures précises d'AQ/CQ qui sont nécessaires, si jamais ces colonnes de résine XAD-4 Amberlite (ou d'autres), finissent par être utilisées de façon plus courante à l'avenir.

L'inclusion de procédures d'AQ/CQ contribuerait à la vérification de routine de la pureté des colonnes de résine, de la propreté de l'appareillage, des récupérations obtenues par extraction et élution, de l'obtention répétée de certains niveaux d'efficacité d'extraction et d'élution ainsi que de la représentativité des échantillons d'eau.

7.2 Substances toxiques dans les sédiments

Les procédures générales de cueillette d'échantillons de sédiments appliquées par la DQE sont :

- l'utilisation d'un échantillonneur Ekman de 15 x 15 cm ou 30 x 30 cm pour les prélèvements;
- le transfert de l'échantillon dans un plateau en pyrex;
- l'enlèvement des 2,0 cm superficiels de sédiments en vue du dosage des matières organiques toxiques, le prélèvement de cette partie de l'échantillon étant fait avec une cuiller en aluminium; et
- l'obtention d'un échantillon pour les dosages de métaux lourds, au moyen d'une cuiller en plastique, le sous-échantillon étant prélevé au centre de l'échantillon de façon à ne pas prendre les sédiments qui ont pu être en contact direct avec les parois de l'échantillonneur.

En plus du premier échantillon, deux ou trois autres échantillons sont pris et la couche superficielle de 2,0 cm de sédiments de chacun est déposée dans un grand plat en plastique ou en acier inoxydable (selon le type de dosages requis). Les trois portions (ou plus) sont mélangées au moyen d'une cuiller appropriée pour obtenir un échantillon bien homogénéisé. Des sous-échantillons (souvent un échantillon divisé en trois) sont ensuite disposés chacun dans un contenant en aluminium ou, dans le cas d'échantillons dont on veut doser les métaux, dans un sac en polythène à languette, et sont congelés jusqu'au moment du dosage (Arseneault et Howell, 1987).

Tous les appareils et contenants servant à la cueillette et à l'entreposage des échantillons de sédiments destinés à des dosages de matières organiques sont préalablement lavés et rincés à l'acétone et à l'hexane.

En plus du calcul des concentrations de certains paramètres, chaque échantillon de sédiments est caractérisé par sa teneur en eau et le pourcentage de carbone sous forme organique (dosage CHN). Ces renseignements sont essentiels à l'interprétation des résultats d'analyses des produits toxiques. Dans certaines études, les échantillons sont également caractérisés par leur granulométrie. Au moment de prélever des sédiments, il est préférable d'en prélever des échantillons qui contiennent beaucoup d'argile et de matières organiques, plutôt que de prélever des roches et du sable, parce qu'on sait que les polluants sont davantage trouvés dans le premier type. Cette façon de procéder introduit un biais dans le

choix des stations d'échantillonnage, mais le respect de ce critère (pour des constituants précis des sédiments) doit être encouragé (Arseneault et Howell, 1987).

Généralement, les échantillons de sédiments sont prélevés dans un élargissement d'un cours d'eau, où les matières en suspension peuvent se déposer au fond. Dans un lac, la situation est généralement moins critique et les échantillons sont généralement prélevés au point le plus profond du lac, notamment lorsqu'on tente de dépister des produits chimiques toxiques. Cependant, afin d'obtenir une bonne estimation de la variabilité spatiale des paramètres choisis, il faut procéder à des échantillonnages au plus grand nombre possible de stations à l'intérieur du lac ou du cours d'eau soumis au relevé.

Comme on le fait avec l'eau, on dope régulièrement, sur le terrain, les sous-échantillons de sédiments avec des solutions normalisées de contaminants organiques. Environ 20,0 g de sédiments sont pesés dans un contenant en aluminium préalablement lavé. Ensuite, 100 ou 200 µL de la solution d'enrichissement sont ajoutés et incorporés à fond dans l'échantillon. Par la suite, le contenant est fermé et conservé dans un congélateur (Arseneault et Howell, 1987).

On semble penser que les contenants utilisés présentement pour les échantillons dopés de 20 g devraient être remplacés par de plus petits contenants afin d'éviter ou de réduire le danger qu'une certaine partie des contaminants de dopage se volatilise. La DQE-Région Atlantique est passée à des bouteilles prélavées en sovirel pour la préparation des échantillons de sédiments dopés. Les contenants en sovirel semblent mieux appropriés que les contenants en aluminium au logement des échantillons de sédiments lorsque des substances organiques toxiques sont les paramètres choisis (Arseneault et Howell, 1987).

À l'heure actuelle, il n'existe pas de banque d'échantillons de référence "bona fide" de sédiments qu'on pourrait utiliser pour préparer des blancs dopés sur le terrain; il est proposé de constituer une banque de matières de référence à cette fin. Comme c'est le cas avec l'eau, il faut des blancs et des blancs dopés pour mesurer la contamination par les contenants et voir l'effet de ces derniers sur l'exactitude, la répétabilité, la stabilité et le rendement de la récupération des substances de dopage.

Cette banque de sédiments de référence pourrait être un important échantillon de sédiments approuvé par l'INRE ou le Laboratoire national de la qualité de l'eau (LNQE) après des dosages de sous-échantillons et des études de récupération dans des sous-échantillons dopés. Ce qui deviendrait l'échantillon de référence devrait être stérilisé et conservé ainsi afin d'éliminer toute activité biologique qui pourrait entamer l'intégrité des solutions de dopage qui sont ajoutées lors de la préparation des blancs dopés sur le terrain. Pour le stockage et les manipulations, il est peut-être préférable d'assécher les échantillons de sédiments et d'en réhumidifier des portions au besoin. Avec le matériel de référence uniformisé qui a été préparé, il devient possible de comparer la récupération dans des échantillons dopés et des blancs dopés. Cette façon de procéder pourrait conduire à une meilleure interprétation des résultats du dosage.

Il est recommandé de procéder à certains tests d'AQ/CQ de la procédure de stockage présentement utilisée pour les sédiments. Comme il a été noté, les échantillons de sédiments sont congelés après leur cueillette et transportés au laboratoire où ils sont congelés jusqu'au dosage. Les

échantillons sont ensuite dégelés de façon à ce qu'une partie aliquote puisse être prélevée pour permettre le dosage de paramètres précis. Après l'extraction des parties aliquotes, les échantillons sont recongelés. Avant qu'une nouvelle partie aliquote soit prélevée, les échantillons sont homogénéisés le mieux possible dans leur contenant. Comme de nouvelles parties aliquotes seront prélevées à quelques jours ou semaines d'intervalle pour la tenue de nouveaux dosages du même ou des mêmes paramètres, le même échantillon de sédiments sera décongelé et recongelé successivement. Cette procédure doit être répétée jusqu'à la fin des dosages et des vérifications.

On ignore quels sont les effets sur les contaminants choisis dans un échantillon qui est successivement congelé et décongelé (Arseneault et Howell, 1987). De plus, lorsqu'un échantillon de sédiments est dégelé, il se forme très souvent une couche d'eau en surface; l'importance de cette couche semble dépendre du type de sédiment recueilli. Nous ne sommes pas certains de l'effet de cette couche d'eau pour ce qui est de l'interaction avec la partie solide des sédiments durant la période de décongélation. Il se peut que certaines substances d'intérêt pour les chercheurs soient libérées des sédiments et passent dans l'eau. Cette possibilité pourrait être vérifiée par la tenue des dosages requis sur des échantillons de cette eau.

Le mélange inefficace de l'eau et des autres fractions du sédiment durant le processus répété d'homogénéisation, est une autre source de préoccupation, à supposer que certaines substances d'intérêt pour les chercheurs passent dans la phase aqueuse lors de la décongélation. Certains chercheurs ont également indiqué qu'il est très difficile de parvenir à bien homogénéiser des sédiments décongelés dans les contenants en aluminium dont on fait usage présentement et que l'adoption de contenants plus appropriés peut être justifiée.

7.3 Substances chimiques toxiques dans les biotes

La cueillette et l'interprétation des données biologiques soulèvent plus de difficultés que ce n'est le cas avec les prélèvements en parallèle dans les sédiments et les sédiments en suspension. Beaucoup des organismes recueillis sont mobiles et c'est pourquoi il est difficile de les juger comme représentatifs de la station où ils ont été capturés. Certaines enquêtes sur la qualité de l'eau où on tient compte de paramètres biologiques nécessitent une surveillance continue et prolongée d'un secteur donné. Pour refaire ces échantillonnages systématiques, on a souvent recours à un système de "virées transversales" ou de "transects longitudinaux" ou encore à un système par "quadrillage" ou par "quadrant".

Dans un cours d'eau, l'échantillonnage en travers consiste en la cueillette d'échantillons soit à l'intérieur d'une section du cours d'eau ou soit le long d'une ligne qui coupe transversalement le cours d'eau. Dans un lac ou un réservoir, les échantillons sont prélevés le long d'une ligne qui peut être délimitée par des bouées. Les échantillons peuvent être recueillis à intervalles uniformes le long de la ligne de transect ou à des stations aléatoires choisies d'après une table aléatoire.

Un quadrillage ou un quadrant d'échantillonnage est un arrangement rectangulaire de lignes, physique ou imaginaire, qui couvre tout ou partie d'un habitat donné. Soit, par exemple, un haut fond de 10 x 30 m² dont on veut échantillonner les organismes benthiques qui y vivent. À supposer qu'on emploie

un appareil d'échantillonnage de 1 m², il y a donc une possibilité de 300 unités d'échantillonnage; on attribue un chiffre à chacune. S'il faut choisir 15 unités d'échantillonnage, alors il est possible de procéder à partir d'une table des chiffres aléatoires (Snedecor, 1956; Snedecor et Cochran, 1967) ou à partir d'un autre système de sélection aléatoire. Les plans d'échantillonnage par quadrillage ou quadrant devraient accorder égale importance aux différents habitats, comme c'est le cas avec les plans par transect.

Peu importe le type ou l'objectif de l'étude par échantillonnage biologique, la cueillette des échantillons devrait suivre une certaine logique. Un nombre considérable d'échantillons recueillis au mauvais moment ou au mauvais endroit a moins de valeur que quelques échantillons prélevés avec soin, au moment et au lieu opportuns. La fréquence d'échantillonnage dépend de la variabilité des facteurs biologiques et du milieu ainsi que des objectifs de l'étude. Plus l'habitat est variable, plus il faut un programme d'échantillonnage intense. Il faut également tenir compte du cycle biologique des organismes lors de l'élaboration du programme d'échantillonnage. Certains organismes ont deux ou plusieurs générations par année; d'autres une seule. En outre, beaucoup d'insectes aquatiques ne passent que leur période juvénile dans l'eau et en émergent juste avant de devenir des adultes. Dans les lacs et les réservoirs, le phytoplancton et le zooplancton suivent un rythme; l'un peut être abondant pendant que l'autre est rare. Les déplacements verticaux et horizontaux du phytoplancton et du zooplancton sont également des phénomènes communs des lacs et des réservoirs. Toutes ces considérations, et beaucoup d'autres, introduisent de la variabilité dans les résultats obtenus par des enquêtes biologiques.

Malgré la variabilité spatiale et temporelle des populations aquatiques, il existe des techniques statistiques pour concevoir des programmes d'échantillonnage et évaluer les données biologiques. Il existe des références sur la question de l'échantillonnage et du dosage statistiques chez Snedecor (1956), Steel et Torrie (1960), Stanley (1963) et Snedecor et Cochran (1967). Needham et Usinger (1956), Ricker (1958), Elliot (1971) et Chutter (1972) font état de travaux précis sur les statistiques d'échantillonnage en biologie aquatique.

Un certain nombre de travaux d'échantillonnage biologique faits par la DQE sont axés sur la cueillette de poissons avec des échantillonnages occasionnels d'anodontes, de macrophytes, de phytoplancton et de zooplancton. Les poissons sont capturés au filet maillant et à la senne, selon l'espèce recherchée. Pour les dosages de produits toxiques organiques et inorganiques, des espèces de poissons de petite taille (poissons fourrage) sont mis ensemble afin de parvenir à des volumes adéquats d'échantillonnage alors qu'avec les poissons de grande taille, ces derniers sont disséqués, et les masses d'oeufs, le foie et le muscle sont analysés séparément. Durant la dissection, il faut veiller à éviter toute contamination croisée des échantillons. Les échantillons sont conservés dans des contenants en aluminium ou du papier aluminium (dans le cas des dosages de produits organiques toxiques) ou dans des sacs de plastique (pour le dosage des métaux) et ils sont congelés jusqu'au moment du dosage.

Lors de l'exécution du programme d'AQ pour l'échantillonnage des biotes, il faut tâcher de conserver un volume statistiquement significatif d'échantillons à chaque station. Lorsqu'il y a lieu, il faut évaluer certains facteurs comme l'importance de la population, l'étendue de l'habitat, les habitudes alimentaires, le poids, le sexe, la teneur en lipides et l'emplacement géographique de l'habitat (relativement

à des centres industriels, des terres agricoles, des zones de mise en valeur, des dépotoirs et des points de rejet d'égouts) pour faciliter l'interprétation des résultats.

Le choix d'échantillons isolés pris dans des biotes aquatiques devrait se faire de façon aléatoire et il faudrait déterminer la moyenne faite sur cinq mesures ou plus d'échantillons isolés afin de dégager des valeurs représentatives des paramètres choisis, lors des dosages en laboratoire.

Tout le matériel de dissection et les contenants doivent être bien lavés préalablement et, de préférence, la dissection par le personnel de la DQE devrait se faire à la station d'échantillonnage même afin de réduire les risques inévitables de contamination par des sources extérieures.

En eau douce peu profonde, près du rivage, les anodontes peuvent être cueillis à la main alors que dans les secteurs profonds, on y parvient avec une drague benthique. Les anodontes peuvent être déshabillés et les chairs réunies pour constituer des échantillons au volume suffisant; on peut alors les conserver de la même façon que les tissus de poisson.

Les renseignements sur l'identification de l'espèce, le sexe, la longueur de la coquille, le poids total et la masse corporelle devraient être consignés. Comme c'est le cas avec ceux sur le poisson, ces renseignements peuvent se révéler utiles lors de l'interprétation des données pour l'étude de la concentration des produits organiques ou inorganiques toxiques.

L'irrégularité de l'échantillonnage des macrophytes, du phytoplancton et du zooplancton est responsable du fait qu'il n'y a pas de procédure uniformisée établie d'AQ qui porte sur la cueillette, le traitement et la conservation de ces échantillons; il est même nécessaire de traiter ces classes de biotes aquatiques de la même façon qu'on traite le poisson et les anodontes d'eau douce.

Le dosage sur le terrain des échantillons pris dans les biotes devrait être tenté lorsqu'on dispose d'un processeur (broyeur ou homogénéisateur) d'un type ou l'autre pour préparer et mélanger les échantillons avec des solutions de dopage. Il faut veiller à prendre des précautions contre la contamination sur le terrain lors des manipulations supplémentaires que cela entraîne, soit le découpage, le broyage (l'homogénéisation) et l'extraction de l'homogénat. Chaque fois que cela est possible, le laboratoire devrait préparer régulièrement des échantillons dopés afin de vérifier l'efficacité du processus analytique utilisé (Arseneault et Howell, 1987).

7.4 Produits toxiques dans une couche de neige

Pour obtenir des échantillons de neige tassée, il faut creuser un trou jusqu'au fond de la neige de l'année afin de préparer une coupe transversale propre où prélever les échantillons. Pour creuser le trou, il faudrait utiliser une pelle en acier propre ou une pelle en aluminium enduite de téflon et rincées à l'acétone. Il faudrait ensuite nettoyer la pelle dans la neige à proximité (Sandberg *et coll.*, 1986). Les sacs dans lesquels on place la neige doivent être fermés de manière étanche sur les lieux mêmes ou être repliés et être fermés de manière étanche dès qu'on en a l'occasion.

Il est préférable de laisser un fond de plusieurs centimètres afin de minimiser l'incorporation de matières provenant du sol autres que celles apportées par le vent. On peut également produire d'autres échantillons dans des contenants en polythène de 500 mL au goulot très large afin de déterminer la densité de la neige. Les contenants devraient être remplis de telle sorte qu'on obtienne une reconstitution de la couche entière (car la densité varie selon les couches); on obtient ainsi une mesure complète de la densité. Chaque fois que cela est possible, les échantillonnages doivent être répétés.

Une fois l'échantillon (constitué du contenu de plusieurs boîtes de neige par station) a fondu, l'eau peut être soumise à une extraction sur un extracteur liquide/liquide à circulation continue (Gregor, 1987). Le dichlorométhane est le solvant utilisé pour cette extraction; il faut le garder dans un contenant étanche jusqu'au moment de l'utiliser. Au préalable, il faudrait le tester pour voir quelles impuretés il contient et il faudrait passer des blancs de dichlorométhane avec les échantillons.

Les flacons utilisés pour contenir les échantillons ainsi que leur bouchon doivent avoir été lavés et rincés à l'acétone et à l'hexane de qualité pesticide, ensuite être placés au four pendant 8 h avant d'être scellés et expédiés à la station d'échantillonnage ou au laboratoire qui servira à la poursuite des opérations. Les flacons et leur contenu sont scellés et gardés au congélateur jusqu'à ce qu'ils soient expédiés au laboratoire.

Les échantillons servant au dosage des métaux et des éléments à l'état de traces devraient être repris dans des flacons en téflon de 250 mL qui ont d'abord été lavés conformément aux procédures de lavage des bouteilles de la DQE (Environnement Canada, 1983) et avoir été rincés deux fois avec l'eau d'échantillonnage. Pour la conservation, il faut ajouter 1 mL de HNO₃ 50 % et ensuite, réfrigérer les échantillons jusqu'à leur expédition au laboratoire.

Les échantillons servant au dosage des principaux ions doivent être conservés dans des flacons en polythène de 1 L qui ont été prélevés et rincés deux fois avec l'eau d'échantillonnage. Ces échantillons sont ensuite réfrigérés jusqu'à leur expédition au laboratoire.

La technique d'extraction sur le terrain en phase liquide et avec circulation continue est utile pour l'extraction des composés organiques et permet de détecter les ultra-traces qu'on s'attend à trouver dans la neige. En outre, la technique d'extraction contribue à minimiser la possibilité d'une contamination des échantillons, simplifie la tâche logistique et réduit les coûts liés à l'expédition d'échantillons à fort volume prélevés dans les banquises (p. ex., la région Arctique) jusqu'à un laboratoire qui peut se trouver à des milliers de kilomètres de distance.

À mesure qu'il se fera davantage d'échantillonnage de ce genre, les protocoles d'AQ/CQ deviendront de plus en plus raffinés.

On trouvera dans le manuel Échantillonnage pour la qualité de l'eau (Environnement Canada, 1983) une description condensée de l'échantillonnage des précipitations, notamment les procédures générales d'AQ/CQ pour le choix des stations et la cueillette et la manipulation des échantillons.

L'échantillonnage est décrit plus en détail dans l'ouvrage intitulé "Manuel du réseau canadien d'échantillonnage des précipitations et de l'air" (Direction générale de la recherche atmosphérique, 1980).

Les procédures d'AQ/CQ associées aux produits organiques toxiques dans l'eau se font également de plus en plus raffinées et on attache une plus grande confiance statistique aux mesures sur le terrain comme au laboratoire. Cependant, il y a encore loin d'ici à ce que les pratiques et protocoles d'AQ/CQ applicables aux produits organiques toxiques dans différents milieux (eau, sédiments, biotes) puissent être comparés en efficacité à ceux utilisés pour les paramètres inorganiques dans l'eau.

7.5 Cueillette d'échantillons bactériens

Les échantillons prélevés pour examen bactériologique doivent être recueillis dans des flacons qui ont été nettoyés avec soin et autoclavés pendant environ 20 min à 121°C et 15 psi. En outre, la verrerie, à l'exception de celle placée dans des contenants métalliques, peut être stérilisée dans un four à convection pendant pas moins de 1 h à 170°C. La verrerie en contenants métalliques peut être stérilisée à 170°C pendant pas moins de 2 h (U.S. Geological Survey, 1977).

Dans les ruisseaux peu profonds, il est préférable de recueillir les échantillons en un seul trait vertical dans la partie centrale du ruisseau. Pour l'échantillonnage, le technicien doit être tourné vers l'amont, tenir le flacon par le fond et l'immerger avec l'embouchure tournée vers l'amont.

Dans les ruisseaux profonds, les échantillons peuvent être recueillis à partir d'un pont ou grâce à des cordages, avec un flacon lesté qui est immergé en un seul trait vertical au centre du courant. L'échantillonneur vide devrait être immergé avant que la bouteille y soit introduite de façon à éviter toute possibilité de contamination de l'échantillon. Lors du prélèvement de l'échantillon, il serait bon de laisser un peu d'air dans le flacon pour faciliter le brassage de l'échantillon.

Les numérations bactériennes devraient être commencées le plus tôt possible après la cueillette de l'échantillon, de préférence en moins de 1 h et pas plus de 6 h après la cueillette même. Les échantillons doivent être conservés sur la glace, de la cueillette à la filtration. Cependant, il ne faut pas les congeler.

À moins qu'il ne soit éliminé au moment de la cueillette de l'échantillon, le chlore résiduel dans l'eau peut détruire une population bactérienne et fausser ainsi les numérations. Par conséquent, lorsqu'un échantillon est prélevé dans une réserve d'eau halogénée, il faut ajouter 1,0 mL d'une solution à 10 % de thiosulfate de sodium par flacon de 1 L avant la stérilisation, dans l'unité de service sur le terrain. Ce réactif devrait neutraliser environ 15 mg/L de chlore résiduel dans l'échantillon et ne devrait pas avoir d'effet sur la variabilité ou la croissance (Kister et Garrett, 1983).

7.6 Échantillonnage en vue du dosage de paramètres radioactifs

Dans le manuel Échantillonnage pour la qualité de l'eau (Environnement Canada, 1983), quelques directives d'AQ/CQ sont esquissées dans le paragraphe intitulé "Sampling of Radioactive Parameters". À

mesure que des échantillons de plus en plus précis seront pris dans les systèmes aquatiques contaminés par des polluants radioactifs provenant des principales sources de radioactivité (p. ex., l'extraction d'uranium, l'industrie nucléaire, les essais d'armes nucléaires et les applications pacifiques de matériel et d'appareils radioactifs), de nouveaux principes et lignes directrices seront créés.

7.7 Références

Arseneault, R. et G. Howell. 1987. "The Water Quality Branch Atlantic Region Field Quality Assurance/Quality Control Program". Version 2, Direction de la qualité des eaux, Environnement Canada, Moncton (N.-B.).

Chutter, F.M. 1972. A reappraisal of Needham and Usinger's data on the variability of a stream fauna when sampled with a Surber Sampler. *Limnol. Oceanogr.*, 17(1): 139-141.

Elliot, J.M. 1971. Some methods for the statistical analysis of samples of benthic invertebrates. *Freshwater Biol. Assoc. Sci. Publ.* 25: 1-144.

Environnement Canada. 1980. Manuel du Réseau canadien d'échantillonnage des précipitations et de l'air. Direction générale de la recherche atmosphérique, Service de l'environnement atmosphérique, Toronto.

Environnement Canada. 1980. Field Safety Manual. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures.

Environnement Canada. 1987. Proceedings of a Workshop on Preconcentration of Trace Organic Compounds from Large Volumes of Water. Direction de la qualité des eaux et Institut national de recherche sur les eaux, Centre canadien des eaux intérieures, Burlington (Ont.).

Fox, M.E. 1985. A Practical Sampling and Extraction System for the Quantitative Analysis of Sub ng/L of Organochlorine Contaminants in Filtered Water and Suspended Solids. Institut national de recherche sur les eaux, Centre canadien des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ont.).

Gregor, D.J. 1987. Evidence of Atmospheric Transport and Deposition of Toxic Substances in Canadian Arctic Snow. Direction de la qualité des eaux, Région de l'Ouest et du Nord, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Régina (Sask.).

Kister, L.R., et W.B. Garrett. 1983. Field Guidelines for Collection, Treatment and Analysis of Water Samples. Arizona District, Ariz.

Leenheer, J.A., et T.I. Noyes. 1984. A Filtration and Column Adsorption System for On-site Concentration and Fractionation of Organic Substances from Large Volumes of Water. U.S. Geological Survey Water Supply Paper 2230, Washington, D.C.

- Needham, P.R., et R.L. Usinger. 1956. Variability in the macrofauna of a single riffle in Prosser Creek, California, as indicated by the Surber Sampler. *Hilgardia* 24(14): 383-409.
- Ricker, W.E. 1958. Handbook of computations for biological statistics of fish populations. Fish. Res. Board, Can. Bull. 119: 1-300.
- Sandberg, D.K., N.R. McQuaker, R.J. Vet, et H.A. Weibe. 1986. Snowpack: Recommended Methods for Sampling and Site Selection. Federal/Provincial Research and Monitoring Coordinating Committee, Quality Assurance Subgroup, Downsview, Ont.
- Snedecor, G.W. 1956. Statistical Methods Applied to Experiments in Agriculture. 5th ed. Iowa State Univ. Press, Ames, Iowa, 534 pp.
- Snedecor, G.W. et W.G. Cochran. 1967. Statistical Methods. 6th ed. Iowa State Univ. Press, Ames, Iowa, 593 pp.
- Stanley, J. 1963. The Essence of Biometry. McGill Univ. Press, Montreal, Que., 147 pp.
- Steel, R.G.D., et J.H. Torrie. 1960. Principles and Procedures of Statistics. McGraw-Hill Book Co., New York, N.Y., 481 pp.
- U.S. Geological Survey. 1982. Methods for Collection and Analysis of Aquatic Biological and Microbiological Samples. Book 5, Laboratory Analysis, Chapter A4. Techniques of Water-Resources Investigations (TWRI).
- Woodrow, J.E., M.S. Majewski, et J.N. Seiber. 1986. Environ. Sci. Health B21(2): 143.

8.0 ÉCHANTILLONNAGE SÉQUENTIEL EN TROIS EXEMPLAIRES

Le programme d'échantillonnage séquentiel en trois exemplaires est conçu pour permettre d'évaluer le programme d'ensemble de surveillance de la qualité de l'eau. Ce programme permet d'évaluer si l'échantillonnage effectué est représentatif; il aide à découvrir la contamination ou des problèmes d'ordre analytique; en outre, il met en lumière des problèmes associés à la gestion des données se rapportant à la qualité de l'eau. Dans l'ensemble, ce programme d'échantillonnage séquentiel en trois exemplaires couvre tout le domaine de l'assurance de la qualité en apportant des renseignements sur la combinaison de facteurs de différents ordres, soit les données sur le terrain, les données en laboratoire et la gestion des données. Lorsque cette méthode révèle un problème, on peut appliquer d'autres mesures de contrôle de la qualité (sur le terrain ou au laboratoire) pour l'élucider et le corriger (Arseneault et Howell, 1987).

L'échantillonnage séquentiel en trois exemplaires peut ne pas définir les sources exactes d'un problème, mais il concourt à déterminer les causes du problème.

Ce mode d'échantillonnage est plus efficace que l'échantillonnage en double; en effet, il apporte davantage de renseignements statistiques. Les échantillonnages répétés quatre ou cinq fois, etc., sont encore plus significatifs statistiquement, mais les coûts accrus finiraient par dépasser les avantages qu'on tirerait des renseignements supplémentaires. Lorsqu'il existe des problèmes très précis (p. ex., avec l'échantillonnage, la conservation, la contamination, le stockage, le dosage, etc.), on peut trouver nécessaire de procéder à des échantillonnages répétés un nombre plus grand de fois afin de réunir des éléments statistiques et expérimentaux concluants sur la source des problèmes.

Pour une évaluation complète des résultats obtenus en trois séries, il est essentiel de commencer par définir un degré acceptable de répétabilité entre des échantillons prélevés en triple. On prend souvent comme règle empirique que la variation maximum entre les résultats recueillis en triple doit être de 10 % (Arseneault et Howell, 1985). La limite choisie arbitrairement dépend dans une certaine mesure de la complexité de n'importe laquelle ou de toutes les étapes d'un programme de surveillance, par rapport à un paramètre ou à une suite de paramètres donnés. Dans le cas des produits organiques toxiques, la limite maximum pourrait être portée à 20 % lorsque l'ordre de grandeur des résultats mesurés est mieux que 10^{-9} ou 10^{-12} , ou encore à 50 % ou plus à la limite de détection. Cependant, il ne faut pas que la limite supérieure de variation pour un paramètre donné soit toujours choisie en fonction de la situation immédiate; elle doit être choisie en fonction des données valides obtenues par la répétition en triple de l'échantillonnage, mais aussi, elle doit tenir compte des complexités opérationnelles associées aux paramètres.

Dans un certain nombre de régions de la DQE, la fréquence d'échantillonnage séquentiel en trois exemplaires est actuellement de 15 % à 20 % de tous les échantillons prélevés. Il faut poursuivre cet effort au même niveau jusqu'à ce qu'on puisse faire des évaluations rigoureuses des résultats recueillis depuis les 5 ou 10 dernières années. Dans le cas des projets portant sur un nombre restreint de stations, un échantillon en triple peut être prélevé lors de chaque expédition; en pratique, la répétition peut être de l'ordre de 20 % à 25 %.

Pour s'assurer d'une pondération uniforme à l'intérieur d'un projet donné, les stations où les répétitions doivent être faites et devraient être choisies conformément à un calendrier qui assure la rotation. Cette façon de procéder annule la possibilité qu'un technicien travaillant sur le terrain ait tendance à choisir des stations aisément accessibles.

Présentement, seule la valeur médiane des résultats de trois répétitions par paramètre et par station est enregistrée dans le système NAQUADAT. Cependant, il est possible qu'à l'avenir, on incorpore dans le système davantage des renseignements produits par le programme de répétition des échantillons en triple.

Le tableau 4 est un relevé partiel des résultats obtenus lors d'un programme d'échantillonnage séquentiel en trois exemplaires qui a été conduit par la DQE (région de l'Atlantique) en 1984-1985. Plus de 80 % des écarts par rapport aux valeurs médianes sont inférieurs à 10 %; cela indique qu'il est possible d'obtenir des succès remarquables grâce à ce programme.

L'utilité d'un programme d'échantillonnage séquentiel en trois exemplaires et son succès ultime reposent largement, non seulement sur les efforts faits pour évaluer et interpréter les résultats recueillis, mais aussi sur l'utilisation des résultats que ces derniers produisent.

8.1 Références

Arseneault, R., et G. Howell. 1985. Field Quality Control/Quality Assurance Program Results of 1984/85. Sequential Triplicate Sampling. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Moncton (N.-B.).

Arseneault, R., et G. Howell. 1987. The Water Quality Branch Atlantic Region Field Quality Assurance/Quality Control Program. Version 2. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Moncton (N.-B.).

Tableau 4. Résultats partiels de l'échantillonnage séquentiel en trois exemplaires à certaines stations choisies, y compris celles du programme de surveillance des lacs TPAGD (1984-1985), N.-É.

Différence n° NAQUADAT	Date d'échantillon	Aluminium (Al) extractible		Manganèse (Mn) extractible	
		Valeurs réelles (mg/L)	Différence % par rapport à la médiane	Valeurs réelles (mg/L)	Différence % par rapport à la médiane
01NS01DA0004	02/05/84	0,110	0	0,02	0
01NS01DA0004	02/05/84	0,110*	-	0,02*	-
01NS01DA0004	02/05/84	0,110	0	0,02	0
01NS01DA0006	02/05/84	0,087*	-	0,02	50,00
01NS01DA0006	02/05/84	0,100	14,94	0,01*	-
01NS01DA0006	02/05/84	0,085	2,30	0,01	0
01NS01DA0007	02/05/84	0,210*	-	0,02	0
01NS01DA0007	02/05/84	0,200	4,76	0,01	50,00
01NS01DA0007	02/05/84	0,220	4,76	0,02*	-
01NS01EA0010	02/05/84	0,100	0	0,02	0
01NS01EA0010	02/05/84	0,100*	-	0,02*	-
01NS01EA0010	02/05/84	0,110	10,00	0,02	0
01NS01ED0013	02/05/84	0,170*	-	0,01	0
01NS01ED0013	02/05/84	0,160	5,88	0,01*	-
01NS01ED0013	02/05/84	0,170	0	0,01	0
01NS01ED0021	02/05/84	0,210	5,00	0,01	0
01NS01ED0021	02/05/84	0,200*	-	0,01*	-
01NS01ED0021	02/05/84	0,200	0	0,01	0
01NS01DA0003	16/10/84	0,014	0	0,01	0
01NS01DA0003	16/10/84	0,014*	-	0,01*	-
01NS01DA0003	16/10/84	0,018	28,57	0,01	0
01NS01EA0002	16/10/84	0,022	0	0,02	0
01NS01EA0002	16/10/84	0,022*	-	0,02*	-
01NS01EA0002	16/10/84	0,022	0	0,02	0
01NS01ED0006	17/10/84	0,043	4,44	0,05	0
01NS01ED0006	17/10/84	0,045*	-	0,05*	-
01NS01ED0006	17/10/84	0,045	0	0,05	0
01NS01ED0008	17/10/84	0,210	8,70	0,01	0
01NS01ED0008	17/10/84	0,240	4,35	0,01*	-
01NS01ED0008	17/10/84	0,230*	-	0,01	0
01NS01ED0010	17/10/84	0,280	9,68	0,01	0
01NS01ED0010	17/10/84	0,320	3,23	0,01*	-
01NS01ED0010	17/10/84	0,310*	-	0,01	0
01NS01ED0013	17/10/84	0,090	3,44	0,01	0
01NS01ED0013	17/10/84	0,065	25,29	0,01*	-
01NS01ED0013	17/10/84	0,087*	-	0,01	0
01NS01ED0017	17/10/84	0,100	0	0,01	0
01NS01ED0017	17/10/84	0,100*	-	0,02	50,00
01NS01ED0017	17/10/84	0,100	0	0,01*	-

*Médiane

9.0 MANIPULATION, CONSERVATION, STOCKAGE ET TRANSPORT DES ÉCHANTILLONS

Il faut tenter de minimiser les erreurs qui peuvent se glisser lors de la cueillette et de la manipulation des échantillons. L'objectif est de fournir au laboratoire un ensemble d'échantillons qui représente le plus fidèlement possible le milieu aquatique dans lequel il a été prélevé.

Pour des raisons de consistance et d'efficacité, la manipulation des échantillons (filtration, décantation, centrifugation, division, etc.), la conservation, le stockage et le transport doivent être faits conformément à des procédures appropriées et décrites avec exactitude; le personnel sur le terrain doit suivre ces procédures.

Les agents de conservation devraient être préparés à partir de produits de qualité Ultrex ou de qualité semblable et il faut veiller à ce que les échantillons d'eau ne soient pas contaminés par des impuretés contenues dans l'agent de conservation qui est ajouté.

Lorsqu'on ajoute des agents de conservation à des blancs sur le terrain, il faut le faire avec autant de précaution qu'on le fait avec des échantillons réels. Il faut encourager le recours à la pratique d'ajouter au laboratoire, avant l'expédition sur le terrain, de l'eau distillée ultra pure dans les flacons qui serviront aux blancs sur le terrain. La conservation des blancs peut alors se faire sur le terrain. Auparavant, dans certaines régions, de grosses bombonnes d'eau distillée ultra pure étaient transportées lors de chaque expédition pour qu'il y ait une source d'eau de rinçage et de préparation des blancs. Cependant, comme cette eau était dans des contenants pour des durées différentes, on pensait qu'il y avait une possibilité de contamination par lessivage des matériaux (soit des métaux) des parois des contenants.

Il est nécessaire de faire passer un échantillon d'eau sur un filtre d'une porosité, d'un type et d'une qualité donnés lorsqu'on veut mesurer la concentration de substances inorganiques dissoutes. Certains filtres et certains appareils de filtration peuvent nécessiter des prétraitements au laboratoire; en outre, il faut les rincer avec une partie de l'échantillon recueilli (après le rinçage à l'eau ultra pure) avant que les filtrats ne soient recueillis. Ces derniers devraient être conservés (au besoin) avec addition d'un agent de conservation approprié. La verrerie utilisée devrait être spécifique aux paramètres à doser. Les appareils pour la filtration devraient être logés dans des caisses pour le transport, ce qui permet de bien les entreposer et de les protéger contre les chocs et la poussière. Les caisses servant au transport peuvent également constituer des établis stables pour la filtration.

La filtration devrait être effectuée à la fin de la journée, pour s'assurer que tous les échantillons sont soumis aux mêmes conditions. Un blanc de filtration pour chaque paramètre ou chaque suite de paramètres devrait être préparé à partir d'eau distillée ultra pure, selon la même procédure que celle utilisée pour les échantillons. À la fin d'un passage, la verrerie doit être rincée avec une solution appropriée (p. ex., une solution acide diluée dans le cas du phosphore et des métaux) et après, avec de l'eau distillée ultra pure. Toute la verrerie doit être rincée à l'eau distillée ultra pure avant la filtration et entre la filtration

d'échantillons individuels. La verrerie et le filtre devraient être rincés par filtration de l'eau en excès et le flacon contenant l'échantillon qui sert à recueillir le filtrat devrait être rincé deux fois avec le filtrat.

Afin d'empêcher la transformation chimique par photo-oxydation ou des réactions biologiques, les flacons contenant les échantillons doivent être conservés dans des glacières pour le transport. La réfrigération à 4°C devrait servir pour conserver leur qualité aux échantillons d'eau traités ou non par un agent de conservation. Lorsqu'on manque d'espace dans les glacières, il faut conserver prioritairement les échantillons non traités par un agent de conservation dans le réfrigérateur du laboratoire mobile. Faute d'une unité de réfrigération, des "koolatrons" peuvent être utilisés pour le transport au frais des échantillons. Lorsqu'un laboratoire mobile de la DQE n'est pas équipé d'un réfrigérateur, il faut alors planifier les activités sur le terrain et le transport de telle sorte qu'il soit possible d'assurer le retour des échantillons au laboratoire dans les meilleurs délais.

Les flacons d'échantillons d'eau doivent être bouchonnés et emballés afin d'éviter leur renversement ou le bris. Des étiquettes donnant l'identification et la destination de l'échantillon ainsi que le mot fragile doivent être fixées sur chaque contenant. Il faut inscrire sur le dessus du carton d'emballage le mot haut et les contenants qui constituent une expédition doivent être numérotés.

Il faut s'assurer que tous les flacons d'échantillonnage inscrits sur les fiches d'échantillonnage sur le terrain sont bel et bien dans un carton d'emballage donné avant que ce dernier ne soit expédié. La date d'expédition et le mode de transport doivent aussi être indiqués sur la fiche d'échantillonnage sur le terrain.

Les échantillons provenant d'une station donnée devraient être gardés ensembles, sauf lorsque les flacons d'une même contenance doivent être expédiés ensembles à cause des dimensions même de leur contenant. Lorsque des échantillons recueillis à une station donnée doivent être séparés et placés dans plus d'un carton d'emballage, il faut placer dans chaque boîte un exemplaire de la fiche d'échantillonnage sur le terrain où sont consignés les flacons dont il est question.

Le manuel de la DQE sur L'échantillonnage servant à la qualité de l'eau (Environnement Canada, 1983) donne d'autres renseignements d'AQ/CQ sur la manipulation, la conservation, le stockage et le transport des échantillons.

9.1 Références

Environnement Canada. 1983. Field Methods Manual. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures.

10.0 ENTRETIEN ET ÉTALONNAGE DES INSTRUMENTS

10.1 Entretien et étalonnage généraux

Avant le transport sur le terrain, la performance d'un instrument doit être vérifiée et évaluée par une personne qualifiée. L'instrument doit être inspecté et son fonctionnement doit être vérifié, notamment la mise à zéro et l'étalonnage d'un bout à l'autre de l'échelle.

Les documents sur la normalisation, l'étalonnage, l'entretien, la sécurité de l'équipement et les pièces de rechange devraient accompagner chaque instrument.

Il est conseillé d'utiliser des malettes spéciales pour protéger les instruments et l'équipement pendant le transport. Les conductimètres, les pH-mètres, les analyseurs d'oxygène, les turbidimètres et les thermomètres doivent être logés dans des boîtiers robustes et à l'épreuve des coups; les appareils de lecture à fonctionnement électrique devraient être exposés aussi peu que possible aux sources possibles d'interférence électrostatique et électromagnétique. En outre, les avertissements touchant à la protection de l'équipement durant le transport doivent être bien visibles et les instructions pour l'emballage qui donnent les limites de tolérance aux conditions du milieu (p. ex., température et humidité) doivent accompagner les instruments pour éviter que ces derniers ne soient exposés à des conditions nocives.

La normalisation des instruments devrait se faire à partir d'étalons de référence quand on en a ou encore, par contrevérification avec un instrument d'étalonnage. Il faut faire cette opération avant qu'un instrument ne soit transporté sur le terrain ou encore, dans certains cas, l'instrument de référence pourrait lui-même être transporté sur le terrain et être employé en conditions réelles. Les instruments normalisés au laboratoire devraient être revérifiés sur le terrain.

Les étalonnages doivent être faits dans les mêmes conditions instrumentales et chimiques que celles observées pendant les mesures. La fréquence d'étalonnage dépend de l'exactitude requise et de la stabilité des instruments. Il est recommandé de procéder à des étalonnages quotidiens lorsque les instruments servent tous les jours ou immédiatement avant une série de mesures dans les autres cas. Avec les instruments instables, l'étalonnage doit être vérifié avant chaque série de mesures, entre les mesures, et après la dernière.

Le processus d'étalonnage est essentiel à tous les programmes de mesure et doit être gouverné par un plan d'étalonnage. Il faut trouver dans ce plan :

- des procédures d'étalonnage et des formules d'enregistrement;
- des fréquences étalonnées affichées;
- des sources appropriées de solutions étalons certifiées et de haute qualité ou encore, la meilleure façon de produire soi-même des étalons exacts;

- une liste de toutes les normes d'étalonnage (y compris la nomenclature et les numéros d'identification attribués);
- la spécification des conditions du milieu; et
- l'intervalle de validité prévue.

Les procédures d'étalonnage devraient fournir de l'information sur les choses suivantes :

- l'équipement ou le groupe d'équipement précis auquel s'applique la procédure;
- une courte description de la portée de la méthode d'étalonnage, ainsi que du principe ou de la théorie qui la sous-tendent (un exemple et une référence peuvent être fournis);
- les spécifications concernant l'étalonnage, comme le nombre de points d'étalonnage, les conditions du milieu, la précision et l'exactitude;
- une liste des étalons et de l'équipement accessoire nécessaires à un étalonnage efficace; le nom du fabricant et le numéro du modèle de l'instrument;
- une procédure écrite, complète, claire et concise, par étape;
- les spécifications concernant les dispositifs d'étalonnage, l'équipement, la température et l'humidité; des spécifications aussi pour la protection physique des étalons; et
- des instructions précises pour l'obtention et l'enregistrement de données d'essai (des formules doivent être fournies).

Des vérifications avant et après l'expédition peuvent permettre de vérifier la performance d'un instrument en cours d'opération et pourraient permettre d'observer s'il y a dérive.

10.2 Entretien d'instruments précis

La sonde thermique de précision à thermistances, modèle TC-2 d'Hydrolab, devrait être vérifiée contre un thermomètre au mercure certifié par l'ASTM, au moins tous les six mois et au laboratoire, dans des conditions définies de température qui correspondent à l'intervalle de température observée sur le terrain.

La cellule de conductivité spécifique configurée pour quatre électrodes, d'Hydrolab, modèle TC-2, devrait être vérifiée au commencement de chaque expédition sur le terrain. La vérification devrait être faite par mesure de la conductivité spécifique de deux étalons nouvellement préparés à 74 $\mu\text{s}/\text{cm}$ et 177 $\mu\text{s}/\text{cm}$. L'étalonnage peut être effectué couramment à chaque station en utilisant les étalons internes.

Une électrode combinée devrait être étalonnée chaque jour sur le terrain entre le pH 7,0 et le pH 4,0 avec des solutions tampons commerciales à une température qui ne s'écarte pas de plus de

$\pm 1,0$ °C de la température d'échantillonnage. Lorsque l'écart est supérieur, les bouteilles de solutions tampons sont placées dans un bain thermique ou exposées à l'air froid (l'hiver) pour ajuster leur température.

Des courbes d'étalonnage devraient être tracées pour chaque intervalle de lecture du turbidimètre grâce à des étalons appropriés qui correspondent à un intervalle de 0 à 1000 unités de turbidité néphélométrique. Les étalons sont généralement fournis par le fabricant, mais ils peuvent être préparés à partir d'une solution mère de suspensions. Les tests doivent être faits sur au moins un étalon et dans chaque intervalle qui sera utilisé.

La sonde à oxygène dissous de YSI (Yellow Springs Instrument) devrait être examinée avant son transport sur le terrain afin de vérifier l'état de la membrane. Les membranes défectueuses doivent être remplacées. L'instrument doit être testé chaque jour à la première station selon la méthode iodométrique normalisée - modification azothydruce (avec des réactifs frais) sur deux échantillons. On fait la moyenne des résultats obtenus et l'appareil est ajusté (avec le bouton d'étalonnage) sur la valeur moyenne obtenue. Quand on passe aux autres stations, la même journée, il suffit d'étalonner à l'air. L'étalonnage peut aussi être obtenu avec une cuvette d'étalonnage dans laquelle on glisse la sonde à oxygène dissous, et qu'on immerge dans le ruisseau ou le lac pour la lecture. Cette méthode permet d'avoir un milieu adéquat pour un bon étalonnage.

Toutes les pièces d'équipement doivent être propres et en bon état de fonctionnement; il faut respecter les techniques décrites par le fabricant ou les techniques décrites dans le manuel des méthodes sur le terrain.

Chaque instrument doit être accompagné d'un cahier des relevés qui décrit l'utilisation faite de l'instrument; toutes les données produites par des vérifications, des étalonnages et des normalisations doivent être portées dans ce cahier où elles constituent des données de soutien.

10.3 Références

Environnement Canada. 1983. Field Methods Manual. Direction de la qualité des eaux. Direction générale des eaux intérieures.

11.0 TESTS SUR LE TERRAIN

11.1 Dosage

11.1.1 Application et portée

Cette pratique s'applique aux opérations sur le terrain où sont prises des mesures automatiques du pH, de la conductivité spécifique, de l'oxygène dissous et de la turbidité.

11.1.2 Préparation d'étalons, de blancs, de réactifs et de solutions échantillons

Les solutions étalons mères doivent être préparées au laboratoire avant l'expédition. Elles doivent être bien conservées conformément aux directives données dans la description sommaire de la méthode analytique (pour le paramètre étudié).

Les normes intermédiaires doivent être préparées sur le terrain peu de temps avant les opérations, par la méthode de la dilution en série et juste avant l'étalonnage et les mesures. Il faut un minimum de cinq ou six étalons de travail répartis uniformément à l'intérieur de l'intervalle d'analyse pour des résultats acceptables.

Les blancs doivent nécessairement être composés du même milieu (eau déionisée ou eau distillée ultra pure) que celui des échantillons, des étalons et des solutions de réactifs.

De préférence, les réactifs devraient être préparés depuis peu ou conservés de la façon prescrite dans le Manuel des méthodes analytiques (Environnement Canada 1986). À noter que certains réactifs se détériorent avec le temps ou sous exposition continue à certains agents comme les rayons UV, la lumière et la chaleur.

Dans la mesure du possible, il faut éviter de modifier les solutions originales des échantillons, sauf lorsque certaines opérations comme la décantation, la filtration ou la dilution sont jugées nécessaires.

On n'insistera jamais assez sur l'importance des mesures volumétriques exactes lors de la division des échantillons en parties aliquotes.

11.1.3 Étalonnage et mesures

Les appareils doivent être installés tel que spécifié dans les procédures analytiques appropriées et les bonnes conditions de dosage doivent être choisies.

Il faut respecter la procédure analytique d'étalonnage des instruments et il faut tester un jeu complet d'étalons (5 ou 6 au minimum). On peut détecter des variations dans le fonctionnement d'un appareil en passant des blancs au commencement et à la fin des passages d'étalonnage.

Une fois que la courbe d'étalonnage a été tracée, il faut choisir un nombre approprié de solutions d'échantillons et les valeurs prises par le paramètre choisi doivent être déterminées au moyen de la courbe d'étalonnage.

11.1.4 Technique d'addition de la solution étalon

La méthode d'addition de la solution étalon (U.S. Geological Survey, 1982) est une méthode qui permet de compenser certains effets connus d'un milieu ou de compenser des interférences avec les dosages. Cette technique est utile seulement si les dosages obtenus varient parallèlement à la quantité ajoutée de la substance dosée et si l'interférence observable est indépendante de cette quantité.

Puisque les échantillons et les étalons subissent également le même effet, il n'est pas nécessaire de préparer une eau du milieu qui est comparable à l'échantillon inconnu afin d'apporter les corrections au dosage.

En pratique, on procède à un dosage préliminaire du paramètre de qualité de l'eau qu'on a choisi et on prépare un blanc et trois étalons correspondant à trois quantités différentes (généralement des multiples) de la substance à doser. Ensuite, des volumes égaux de l'échantillon sont ajoutés au blanc et aux étalons. Les résultats du dosage sont portés en ordonnées tandis que les quantités connues de la substance (les étalons) sont portées en abscisses. L'axe des abscisses est prolongé du côté gauche de l'axe des ordonnées et les valeurs portées en abscisses sur la partie droite sont reprises sur la partie gauche.

On trace la courbe qui passe par les valeurs calculées (figure 2) et on la prolonge jusqu'au point d'interception de l'axe des ordonnées. La valeur au point d'interception correspond à la quantité de la substance contenue dans l'échantillon.

11.2 Évaluation de la précision et de l'exactitude

Dans le cas de dosages répétés où sont faites des mesures d'exactitude et de précision, on choisit une valeur pour la substance choisie qui se situe à la moitié ou aux trois quarts de l'intervalle d'étalonnage. Pour l'évaluation de la précision totale (ce qui porte sur la cueillette, la manipulation et le dosage), il faut que les mesures soient faites sur des échantillons cueillis en plusieurs exemplaires; pour l'évaluation de précision associée à la cueillette et à la manipulation, les mesures doivent être faites sur des échantillons dédoublés (plusieurs échantillons secondaires tirés d'un seul échantillon d'eau).

Idéalement, pour obtenir de bonnes évaluations des deux types de précision, il faut répéter les mesures pas moins de 10 fois. Les mesures répétées cinq ou six fois peuvent être adéquates lorsqu'on manque de temps ou que les volumes des échantillons ou des ensembles d'échantillons sont limités.

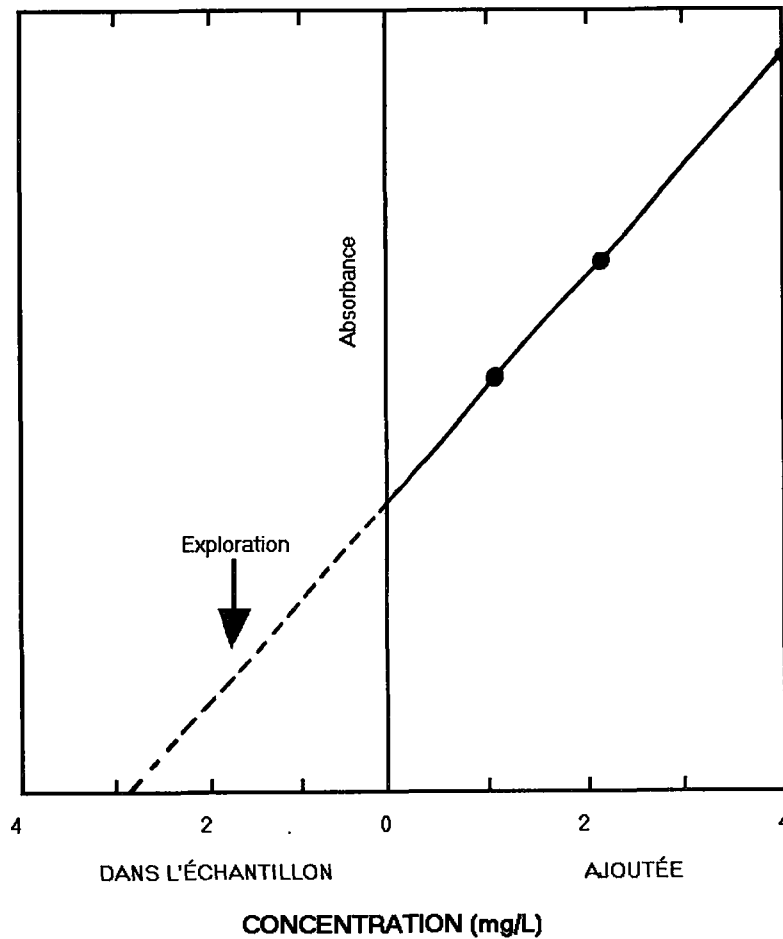


Figure 2. Exemple de l'application de la méthode par addition d'étalons (tiré de Skougstad *et coll.*, 1979).

À partir de la détermination de la précision totale (CV_T) et de la précision analytique (CV_A), la précision associée à l'échantillonnage et à la manipulation (CV_F) peut être déduite grâce à l'équation d'approximation 5.

$$\text{Précision sur le terrain } (CV_F) = \text{Précision totale } (CV_T) - \text{Précision analytique } (CV_A) \quad (5)$$

Le coefficient de variation (CV), appelé aussi l'écart type relatif (ETR), est généralement utilisé pour représenter la précision d'un ensemble de mesures répétées; il est défini de la façon suivante :

$$CV (\%) = \left(\frac{S}{\bar{X}} \right) \times 100 \quad (6)$$

où pour N mesures répétées,

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i \quad (7)$$

et

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}} \quad (8)$$

Lorsqu'on a accès à des produits de référence standard, l'exactitude des dosages sur le terrain peut être déterminée. L'exactitude de la détermination peut s'exprimer en pourcentage d'erreurs selon l'équation 9.

$$\% \text{ erreur} = \left(\frac{\bar{X} - X_{\text{SRM}}}{X_{\text{SRM}}} \right) \times 100 \quad (9)$$

Où : \bar{X} est la valeur moyenne des dosages répétés faits sur un produit de référence standard.
 X_{SRM} est la valeur certifiée du produit de référence standard.

Faute d'avoir cette valeur certifiée, il est possible d'estimer l'exactitude en déterminant la "récupération de la fraction dopée" d'un paramètre donné (Agemian *et coll.*, 1986). La récupération est calculée en pourcentage de la façon suivante :

$$(10) \quad \% \text{ récupération} = \left(\frac{C_F - C_B}{C_A} \right) \times 100$$

Où : C_F est la concentration mesurée dans l'échantillon;
 C_B est la concentration moyenne dans le blanc; et,
 C_A est la concentration connue du produit ajouté à l'échantillon.

L'exemple suivant donne une idée de la détermination des valeurs statistiques associées à la précision et à l'exactitude des dosages sur le terrain avec des échantillons pris dans une station donnée.

* * *

EXEMPLE :

La précision et l'exactitude de dosages effectués au laboratoire et sur le terrain (tableaux 5 et 6) ont été mesurées et les résultats obtenus sur le terrain ont été comparés à ceux obtenus en laboratoire.

Tableau 5. Conductivité spécifique ($\mu\text{s}/\text{cm}$) obtenue sur le terrain

Résultats avec des échantillons individuels (répétés)		Résultats d'échantillons dédoublés		Blancs dopés ou non
(1)	306,1	(1)	305,0	(1) 0,3 (blanc)
(2)	305,2	(2)	305,0	(2) 706,2 (dopé)
(3)	306,2	(3)	304,4	(3) 706,0 (ajouté)
(4)	307,1	(4)	305,0	
(5)	305,3	(5)	305,2	
(6)	304,5	(6)	305,0	
(7)	305,4	(7)	305,0	
(8)	306,2	(8)	305,0	
(9)	307,0	(9)	305,0	
(10)	308,0	(10)	304,4	

Tableau 6. Conductivité spécifique ($\mu\text{s}/\text{cm}$) obtenue au laboratoire

Résultats avec des échantillons individuels (répétés)		Résultats d'échantillons dédoublés		Blancs dopés ou non
(1)	307,0	(1)	305,0	(1) 0,2 (blanc)
(2)	306,1	(2)	305,0	(2) 706,4 (dopé)
(3)	307,0	(3)	305,2	(3) 706,0 (ajouté)
(4)	306,3	(4)	305,1	
(5)	304,8	(5)	305,0	
(6)	305,2	(6)	305,1	
(7)	305,4	(7)	305,2	
(8)	308,0	(8)	305,1	
(9)	306,2	(9)	304,3	
(10)	306,0	(10)	305,0	

L'équation 5 permet de calculer la précision associée à l'échantillonnage sur le terrain et à la manipulation des échantillons. Les valeurs obtenues (tableau 7) sont supérieures aux valeurs correspondantes associées au dosage. Plus la valeur numérique des statistiques touchant à la précision est élevée, moins la mesure est précise.

Tableau 7. Statistiques portant sur la précision et l'exactitude associées à la mesure sur le terrain et en laboratoire de la conductivité spécifique

Statistiques	Résultats sur le terrain (%)	Résultats d'un laboratoire régional (%)
(1) Précision total = CV_T (échantillons individuels)	$\frac{0,940}{306,1} \times 100$ = 0,307	$\frac{0,953}{306,2} \times 100$ = 0,311
(2) Précision analytique = CV_L (sous-échantillons)	$\frac{0,260}{304,9} \times 100$ = 0,085	$\frac{0,258}{305,0} \times 100$ = 0,085
(3) Précision associée à l'échantillonnage et à la manipulation sur le terrain des échantillons = CV_F ($CV_F = CV_T - CV_L$)	0,222	0,226
(4) Exactitude	99,99	100,03

Des résultats précis sur les dosages peuvent être obtenus à partir de mesures faites sous contrôle statistique; il devrait donc y avoir moins de variabilité (une meilleure précision) qu'on en observe avec les résultats associés à l'échantillonnage et à la manipulation des échantillons.

Le tableau 7 montre que la précision et l'exactitude qui ont été calculées au laboratoire sont à peine différentes des valeurs correspondantes obtenues sur le terrain. Cela indique que les échantillons ne se sont pas altérés sensiblement durant la période de conservation, de stockage et de transport.

* * *

La comparaison des statistiques associés aux résultats sur le terrain et au laboratoire et qui portent sur de mêmes échantillons peut généralement servir d'indicateur de la contamination de l'échantillon ou de son altération en cours de manipulation; si l'écart de la moyenne (M_d) entre des résultats correspondants obtenus sur le terrain et en laboratoire est comparée à l'écart type moyen (S_a), pour les deux mêmes ensembles, et,

$$\frac{M_d}{S_a} > 4 \tag{11}$$

il est possible qu'il y ait contamination, détérioration ou transformation d'une façon ou d'une autre de l'échantillon. Dans le présent exemple, l'application de ce critère donne de bons résultats.

Par exemple :

$$\frac{306,2 - 306,1}{0,309} = 0,32 < 4$$

et

$$\frac{305,0 - 304,9}{0,085} = 1,18 < 4$$

Le critère appliqué dans l'équation (11) est arbitraire et il constitue une "erreur empirique de test" (Taylor, 1984; Gaskin, 1986).

11.3 Comparaison des mesures

Les programmes d'intercomparaison pourraient aider à évaluer la performance et la variabilité (biais, précision et exactitude) de l'une ou l'autre ou de tous les systèmes de mesure. Les intercomparaisons pourraient consister en des comparaisons sur les lieux mêmes de différents instruments de mesure d'un paramètre donné. Il faut utiliser alors des solutions standard pour les mesures.

Le fait d'obtenir des résultats insatisfaisants lors de ces tests d'intercomparaison doit mener à une réévaluation des procédures d'étalonnage de l'équipement, de la fréquence de vérification des instruments et des étalonnages ainsi que des procédures d'exploitation. Lors de l'évaluation des résultats de ces tests, des erreurs commises par les opérateurs peuvent être découvertes.

11.4 Références

Environnement Canada. 1986. Manuel des méthodes analytiques. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Ottawa.

Gaskin, J.E. 1986. "Procedures for the Acquisition of Precision and Accuracy Data in Field Sampling and Field Testing". Direction de la qualité des eaux, région de l'Ouest et du Nord, Régina, Saskatchewan.

Skougstad, M.W., M.J. Fishman, L.C. Friedman, D.E. Erdman, et S.S. Duncan (éd.). 1979. Methods for the Analysis of Inorganic Substances in Water and Fluvial Sediments. U.S. Geological Survey Techniques of Water Resources Investigations, Book 5, Chapter A1, p. 32.

Taylor, J.K. 1984. Quality Assurance of Chemical Measurements. Center for Analytical Chemistry, National Bureau of Standards, Gaithersburg, Md.

U.S. Geological Survey. 1982. Methods for Collection and Analysis of Aquatic Biological and Microbiological Samples. Book 5, Laboratory Analysis, Chapter A4. Techniques of Water Resources Investigations (TWRI).

12.0 CUEILLETTE DES DONNÉES

12.1 Enregistrement des résultats obtenus sur le terrain

Il faut garder des relevés exacts et fiables de tous les résultats obtenus sur le terrain. Il faut faire figurer dans les comptes rendus détaillés des stations et des points d'échantillonnage la distance par rapport à des points de référence précis. La description du plan d'eau doit comprendre celle des rives d'un côté et de l'autre, du lit, des irrégularités morphologiques qui influencent l'écoulement ou la qualité de l'eau, des conditions saisonnières et des conditions naturelles ou anthropiques qui peuvent avoir un effet sur la qualité de l'eau. Peu importe le moment ou l'endroit, il faut un croquis détaillé de l'emplacement de la station. On peut obtenir des renseignements complets en travaillant avec une carte qui permet d'indiquer la position de la station d'échantillonnage à grande échelle, par rapport à des routes et des villes, et en traçant un croquis de l'emplacement de la station.

Il est important de remplir la formule des données sur la station car les renseignements enregistrés pourront éventuellement être versés dans le NAQUADAT. Les renseignements requis pour cette formule sont indiqués dans le "NAQUADAT Guide to Interactive Retrieval" (Whitlow et Lamb, 1982); il y est question notamment :

- du numéro de la station;
- de l'emplacement, en latitude et en longitude ou en coordonnées UTM;
- d'une description écrite;
- d'une station de référence; et
- des paramètres de la station.

On doit faire un certain nombre d'entrées sur les fiches de travail sur le terrain qui sont remises au personnel chargé de l'échantillonnage. Il faut enregistrer certains détails comme :

- les observations de caractère expérimental;
- le jour d'échantillonnage;
- l'heure;
- l'emplacement;
- les conditions météo;
- la prolifération d'algues;

- la présence de débris ou de cadavres de poissons;
- la présence de taches d'huile ou de graisse en surface de l'eau;
- eau d'une couleur ou d'une odeur inhabituelles;
- une prépondérance de feuilles et de détritus; et
- autres.

La figure 3 donne un exemple de présentation systématique d'enregistrement d'observations et d'analyses sur le terrain.

On doit veiller particulièrement aux questions de CQ lors de l'échantillonnage et des mesures sur le terrain. En outre, il faut prendre en note les techniques d'échantillonnage utilisées (échant. à intégration selon la profondeur, prélèvement, répétition séquentielle, échantillonnage selon un gradient spatial ou temporel); les résultats des dosages sur le terrain doivent être notés avec exactitude.

Il faut prendre des notes détaillées du comportement erratique ou de la performance inférieure aux attentes de tout appareil ou équipement. Ces détails pourront éventuellement aider à expliquer certaines anomalies observées dans les résultats des expériences.

12.2 Données justificatives

Les renseignements recueillis durant l'application du programme de mesure constituent les données justificatives; ces données pourraient contribuer beaucoup à l'interprétation des résultats. On doit avoir facilement accès à ces données, soit sous une forme de traitement électronique de l'information, soit sous forme de manuel de laboratoire et de guide sur le terrain. Des renseignements de nature diverse peuvent servir de données justificatives :

- les tableaux de données et les imprimés;
- les relevés de performance de l'équipement;
- les relevés d'étalonnage;
- les cahiers d'opérations et les registres des conditions du milieu avant et après l'échantillonnage (météo, marées, précipitations, etc.);
- les fiches de comparaison des mesures;
- les relevés de contrôle de la qualité et de vérification des systèmes; et
- les relevés des mesures correctives.

STATION N° _____
 DESCRIPTION: _____
 DATE D'ÉCHANTILLONNAGE JOUR _____ MOIS _____ ANNÉE _____
 MOMENT DE L'ÉCHANTILLONNAGE HEURE _____ MIN _____ FUSEAU HORAIRE _____
 ÉCHANTILLONNAGE PAR _____

PARAMÈTRES MESURÉS SUR LE TERRAIN

Temp. eau °C _____ Temp. air °C _____
 pH _____ Cond. spéciales _____ O₂ diss. _____ Turb. _____
 Profondeur de l'eau _____ Profondeur d'échantillon _____
 Épaisseur de la glace _____
 Autres _____
 Remarques _____

ÉTALONNAGE DES INSTRUMENTS

Mesure de l'O₂ dissous modèle _____ Étalonage Winkler _____ mg/L _____
 Lecture avant ajustement _____
 Modèle du conductimètre _____
 Modèle du pH mètre _____ Tampons d'étalonnage utilisés _____
 Remarques _____

DONNÉES SUR LA MESURE DE LA QUANTITÉ D'EAU

Description de l'endroit _____
 Description de la sonde _____
 Hauteur _____
 Heure _____

APPAREILLAGE ET PROCÉDURES D'ÉCHANTILLONNAGE

PARTICULARITÉS DE L'ÉCHANTILLON

	Nature du contenant	Volume prélevé	Préparation	Contrôle qualité
Ions majeurs	_____	_____	_____	_____
Métaux	_____	_____	_____	_____
Matières organiques	_____	_____	_____	_____
Pesticides et herbicides	_____	_____	_____	_____
Mercure	_____	_____	_____	_____
Phénols	_____	_____	_____	_____
Substances nutritives	_____	_____	_____	_____
DBO et DCO	_____	_____	_____	_____
Bactéries	_____	_____	_____	_____
Autres	_____	_____	_____	_____

Figure 3. Présentation générale d'une feuille d'échantillonnage sur le terrain

REMARQUES - CONTRÔLE QUALITÉ _____

REMARQUES GÉNÉRALES _____

MODE DE TRANSPORT _____

DATE D'EXPÉDITION _____

Figure 3. Suite

Les données justificatives ont beaucoup d'importance pour la détermination de la validité des données obtenues dans un programme de mesure; par exemple, elles pourraient nous aider à décider si une valeur aberrante est valide ou non.

Idéalement, les conditions inhabituelles lors des échantillonnages devraient être indiquées sur les rapports des résultats sur le terrain. Le fait de ne pas tenir compte de pareilles circonstances peut conduire au rejet de données valables ou à une mauvaise interprétation.

12.3 Référence

Whitlow, S., et M. Lamb. 1983. NAQUADAT Guide de recherche interactive. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Ottawa (Ontario).

13.0 CHAÎNE DE TRAITEMENT

Il faut tenir des dossiers complets de chaque transfert de données ou d'échantillons transmis d'une personne, d'un laboratoire ou d'une installation de stockage à l'autre. Ces dossiers permettent aux chercheurs de déterminer qui avait la garde du matériel, où ce dernier se trouvait et à quel moment. Cette comptabilité fait partie des données justificatives et, le cas échéant, un vérificateur indépendant doit y avoir accès.

Les documents de transfert doivent être mis à jour et conservés dans un local central, par exemple, le bureau du programme ou du directeur du projet. Ces dossiers ont beaucoup d'importance lorsqu'il s'agit d'établir la validité de n'importe quelle donnée douteuse.

Les procédures applicables à la chaîne de traitement doivent atteindre les objectifs suivants :

- seulement le personnel autorisé manipule les échantillons;
- seules les techniques d'échantillonnage sur le terrain qui sont spécifiées sont utilisées;
- une étiquette est attachée aux échantillons immédiatement après leur prélèvement; cette étiquette doit fournir les renseignements suivants :
 - identification du programme ou du projet;
 - numéro de terrain de l'échantillon;
 - station;
 - profondeur;
 - date du prélèvement;
 - heure; et
 - nom du technicien.
- les blancs, avec ou sans produits chimiques ajoutés (agents de conservation) sont répartis parmi les échantillons réels;
- toutes les formules d'enregistrement doivent être remplies;
- le transfert des échantillons est inscrit; et
- les échantillons sont bien protégés et bien conservés (p. ex., lorsque les échantillons sont postés, il faut les envoyer par poste certifiée et demander un reçu).

14.0 SÉCURITÉ SUR LE TERRAIN

Les lignes directrices et procédures correspondant à toutes les phases de l'échantillonnage doivent non seulement être consignées dans des documents, mais elles doivent être appliquées si on veut éviter des accidents ou même les risques d'accidents.

Tout le personnel sur le terrain doit avoir le "Field Safety Manuel" où sont décrites les procédures et les précautions à prendre lors du prélèvement d'échantillons d'eau; il faut fournir au personnel l'équipement de sécurité approprié (casque, bottes, gilet de sauvetage, ceinture de sécurité, etc.). Il est très important d'avoir une connaissance des clauses contenues dans le Code de travail du Canada, partie IV, dans la mesure où cela s'applique à la sécurité durant les opérations sur le terrain.

Tout le personnel sur le terrain doit avoir facilement accès aux brochures, documents et livres traitant de la sécurité sur le terrain, de la sécurité au laboratoire, de la santé et sécurité au travail, des produits chimiques dangereux et du transport des matières dangereuses. Un exemplaire de chaque document devrait se trouver dans le véhicule servant à l'échantillonnage ou dans le laboratoire mobile.

Les mesures de précaution suivantes doivent être prises lors d'un échantillonnage :

- (1) Lorsque l'échantillon se fait à partir d'un pont et que la circulation automobile rend la situation dangereuse, il est recommandé de placer un feu clignotant.
- (2) Il faut éviter les endroits où des lignes de transport d'électricité passent près des ponts.
- (3) Il faut tester l'épaisseur de la glace avant de commencer l'échantillonnage.
- (4) Dans les ruisseaux, il y a parfois de grands trous et des courants rapides; lorsqu'on se déplace dans l'eau, on peut perdre pied. C'est pourquoi il est conseillé de se déplacer avec un bâton et d'attacher une corde autour de soi qui est solidement ancrée à l'autre extrémité.
- (5) Tout le personnel qui travaille sur le terrain devrait savoir nager. Les gilets de sauvetage font partie de l'équipement nécessaire.
- (6) Les bateaux devraient être examinés entièrement avant l'échantillonnage. Quand les travaux d'échantillonnage doivent durer un certain temps et se faire dans des régions éloignées, il est conseillé d'emporter un moteur de rechange et des rations d'urgence.
- (7) Avant de s'engager dans des expéditions, il faut s'assurer que les avions légers qui font le transport jusque dans les secteurs éloignés et que les hélicoptères utilisés pour les échantillonnages font l'objet d'un bon entretien et d'évaluations de sécurité.
- (8) La manipulation de produits chimiques exige qu'on prenne des précautions. Il faut éviter de respirer les vapeurs de produits chimiques ou d'avoir des produits sur la peau, dans les yeux et

sur les vêtements. Les agents de conservation acides et basiques ou les milieux organiques d'extraction doivent toujours être soigneusement rangés lorsqu'ils ne sont pas utilisés. Tout renversement d'acide ou de base doit être nettoyé immédiatement, que ce soit par dilution dans un grand volume d'eau, par neutralisation ou par le ramassage à la serpillère et par l'élimination du matériel contaminé. Il faut siphonner les solvants organiques renversés (p. ex., n-hexane et dichlorométhane) avec une pompe mécanique ou à succion automatique; le liquide doit être emmagasiné et éliminé.

- (9) Le personnel qui participe à une opération de nettoyage qui fait suite à un déversement de produits chimiques doit porter des gants de caoutchouc, des verres de sécurité et un masque. S'il y a contact entre les produits chimiques et la peau ou les yeux, il faut immédiatement se laver avec beaucoup d'eau et appliquer ensuite une solution neutralisante (dans le cas d'un accident avec un produit basique ou acide). Consulter un docteur pour traiter les lésions des yeux ou de la peau.
- (10) Il est interdit d'aspirer avec la bouche pour pipetter des solutions.
- (11) On doit normalement faire attention à ne pas briser de verrerie durant l'échantillonnage, l'emballage, le déballage et le stockage lorsqu'il fait moins de 0°C.
- (12) Il faut des vêtements adaptés à la saison et aux conditions météorologiques. Il faut emporter des trousse de survie et des rations durant les expéditions d'échantillonnage, notamment les expéditions prolongées, ainsi que les expéditions dans les secteurs éloignés. Le manuel intitulé "Échantillonnage pour la qualité de l'eau" (Environnement Canada, 1983) fournit une liste de certains des articles qui devraient faire partie d'une trousse de survie et des rations.
- (13) Il faut toujours avoir une trousse de premiers soins avec l'approvisionnement et l'équipement qu'on emporte sur le terrain. Le code de travail du Canada, partie IV, fournit une liste des articles qu'il faut mettre dans une trousse de premiers soins, en fonction de différents types de travaux sur le terrain.
- (14) Lorsque l'échantillonnage doit être prolongé, qu'il se fait dans des secteurs inhabités, en hiver ou en période de crue, il faut au moins deux personnes pour les échantillonnages.

En plus des règlements de santé-sécurité publiés par le Secrétariat du Conseil du Trésor (1982), Travail Canada (1986), Transports Canada (1980) ainsi que Consommation et Corporation Canada (1981), les organismes des provinces et des territoires fournissent également toute une série de textes d'information sur la santé et la sécurité au travail (sur le terrain et au laboratoire).

14.1 Références

Conseil du trésor Canada. 1982. Manuel de gestion du personnel. Direction de la politique du personnel, BT-32-19-1/1982, Vol. 12.

Consommation et Corporations Canada. 1981. Loi sur les produits dangereux. Ottawa, Ontario.

Environnement Canada. 1983a. Field Methods Manual. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures.

Environnement Canada. 1983b. Échantillonnage pour la qualité de l'eau, Direction de la qualité des eaux, Environnement Canada, Ottawa.

Travail Canada. 1986. "Règlements du Canada sur l'hygiène et la sécurité au travail", DORS/86/304, Gazette du Canada, partie II, Vol. 120, n° 6, page 1105.

Transports Canada. 1980. Loi sur le transport des matières dangereuses et Règlements. Ottawa, Ont.

15.0 PROGRAMME DE VÉRIFICATION SUR LE TERRAIN

Il faut établir des programmes de vérification des systèmes et de la performance; ces systèmes devraient être durables et être incorporés dans le programme d'AQ/CQ sur le terrain.

La vérification des systèmes devrait consister en une révision de l'ensemble du processus de production des données : ceci comprend des examens sur place des systèmes opérationnels sur le terrain, des dispositifs d'échantillonnage, de manipulation des échantillons, de stockage et de transport, ainsi que la vérification des protocoles de mesure.

Le système de vérification devrait constituer l'une des façons de détecter, vérifier et corriger les erreurs ou les défauts à n'importe quelle étape du processus d'AQ/CQ sur le terrain.

Les lignes directrices du programme de vérification devraient préciser qui doit faire la vérification, quels protocoles et procédures doivent être utilisés et à qui doivent être destinés les rapports. Garfield (1984) et Freeberg (1980) ont proposé l'adoption d'un certain nombre de procédures pour un programme de vérification des opérations au laboratoire. Ces procédures et lignes directrices sont facilement adaptables aux opérations d'échantillonnage et de tests sur le terrain, puisqu'il existe une similarité dans le fonctionnement des deux types de programme (p. ex., la constitution de l'équipe de vérification; la planification qui doit précéder la vérification; le développement de méthodes de vérification; les procédures de mesure objective et subjective; l'évaluation des moyens de financement des vérifications; l'utilisation des rapports pour obtenir des changements).

15.1 Références

Freeberg, F.E. 1980. Optimizing chemical laboratory performance through the application of quality assurance principles. *Dans Meaningful Quality Assurance Program for the chemical laboratory.* Préparé par F.M. Garfield *et coll.* Association of Official Analytical chemists, Arlington, Va.

Garfield, F.M. 1984. Quality Assurance Principles for Analytical Laboratories. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, Va.

16.0 COMITÉS TECHNIQUES DE L'AQ/CQ

Il faudrait constituer des comités techniques et consultatifs d'AQ/CQ pour les programmes de surveillance de la qualité de l'eau. Les fonctions de soutien technique et consultatif devraient être réparties en quatre catégories :

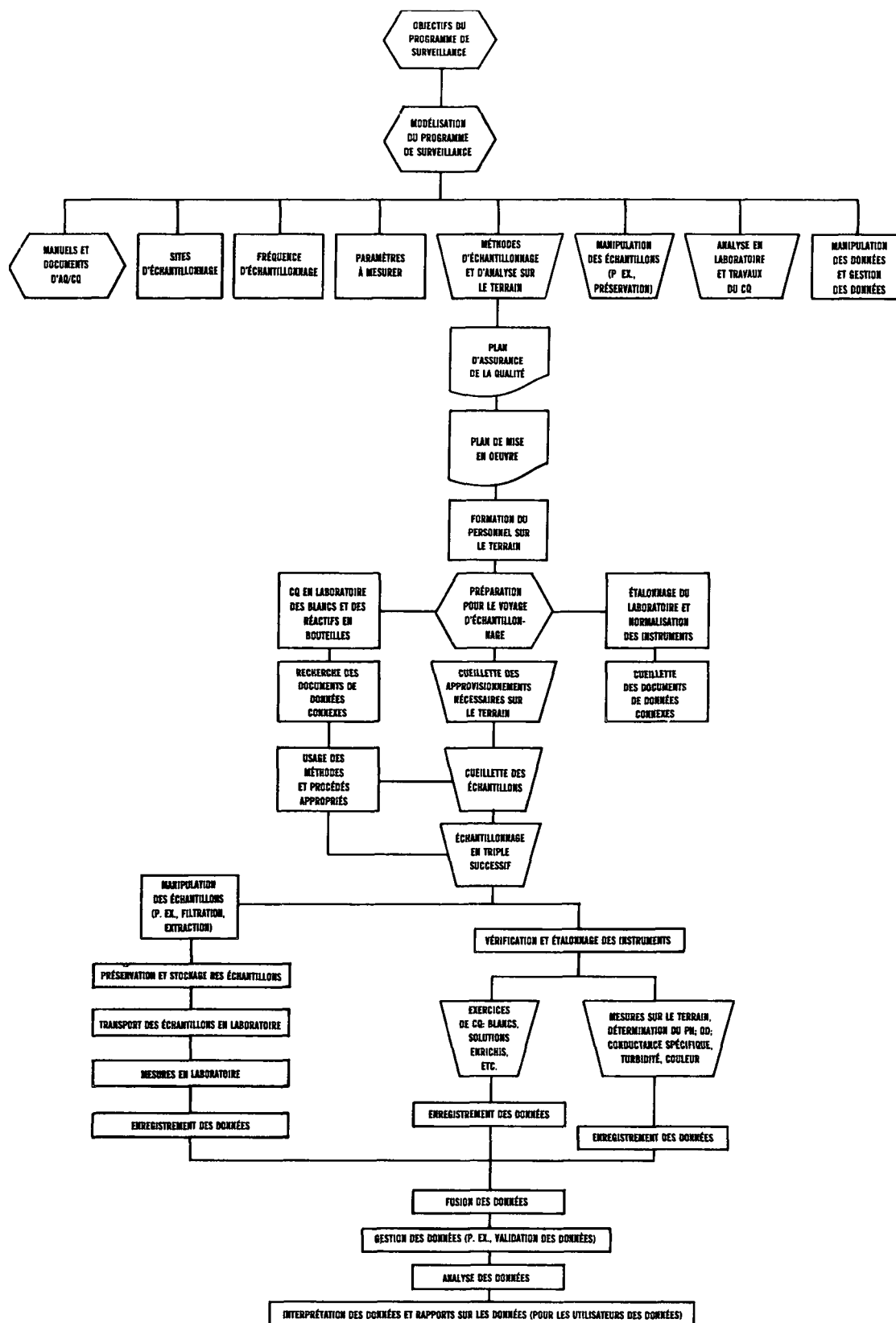
- la fonction de conseil pour le programme de surveillance par laquelle on pourrait donner les conseils techniques les plus appropriés, les plus à jour et les plus efficaces, en vue d'obtenir des données fiables;
- la fonction de développement et de mise en place d'un système d'évaluation permanente de la performance de l'échantillonnage et des tests sur le terrain, de l'analyse en laboratoire et de la gestion des données, ainsi que l'évaluation du personnel qui participe à ces opérations;
- l'évaluation régulière de l'efficacité des méthodes, des instruments et de l'équipement opérationnels; et
- l'amélioration de la performance et de la capacité d'ensemble de l'échantillonnage et des analyses en laboratoire, par l'adoption de programmes de formation et de mesures de correction.

Sur une base qui a davantage un caractère permanent, les activités du comité technique et consultatif pourraient prendre forme à l'intérieur du mandat suivant :

- conseiller et recommander des mesures visant à atteindre les objectifs d'AQ/CQ des programmes de surveillance de la qualité de l'eau;
- assister dans l'amélioration des programmes régionaux d'AQ/CQ, en identifiant les failles qualitatives des procédures et méthodes appliquées, grâce au programme de surveillance, et en suggérant et recommandant des mesures de correction appropriées;
- veiller à ce que le personnel de la DQE obtienne une bonne formation et soit en mesure de s'acquitter de ses responsabilités d'AQ/CQ;
- s'assurer que tous les groupes participants aient les lignes directrices, les principes et les protocoles d'AQ/CQ et qu'ils les appliquent;
- fournir des renseignements et formuler des conseils et des recommandations à l'intention des gestionnaires du niveau opérationnel de la DQE pour tout ce qui touche ses programmes d'AQ/CQ;
- fournir une assistance technique et coordonner la communication des protocoles d'AQ/CQ aux organismes provinciaux et américains; les aider à appliquer des méthodes compatibles ou identiques de façon à jeter les bases d'un système de production de données comparable et compatible;

- **participer à l'application et à la surveillance de la performance des programmes d'AQ/CQ de sorte que les données recueillies soient conformes aux normes établies de précision, d'exactitude et de complétude; et**
- **organiser des ateliers et séminaires avancés d'AQ/CQ à l'intention du personnel de la DQE et identifier des cours adaptés de formation dans des domaines interdisciplinaires de surveillance de la qualité de l'eau et de technologie reliée à la qualité de l'eau.**

Enfin, le comité technique et consultatif d'AQ/CQ devrait voir à ce que les services et les conseils offerts sont effectivement appliqués dans toutes les activités de mesure.



Annexe 1. Organigramme des activités de l'AQ/CQ pour l'échantillonnage de la qualité des eaux (les flèches sont utilisées pour montrer la progression des étapes séquentielles).

Partie III

ASSURANCE DE LA QUALITÉ AU LABORATOIRE NATIONAL DE LA QUALITÉ DES EAUX

Haig Agemian

Table des matières

	Page
AVANT-PROPOS	viii
PRÉFACE	ix
REMERCIEMENTS	x
1.0 INTRODUCTION	III-1
2.0 PLAN D'ASSURANCE DE LA QUALITÉ INTERLABORATOIRE	III-3
3.0 TERMINOLOGIE DE L'ANALYSE	III-7
3.1 Assurance, contrôle et évaluation de la qualité	III-7
3.2 Précision	III-7
3.3 Justesse	III-8
3.4 Biais	III-9
3.5 Sensibilité	III-9
3.6 Intervalle de confiance	III-9
3.7 Limite de détection	III-10
3.7.1 Limite de détection de l'instrument	III-11
3.7.2 Limite de détection de la méthode	III-11
3.7.3 Limite de détection pratique	III-12
3.8 Limite de quantification	III-12
3.9 Présentation des résultats analytiques	III-12
3.10 Références	III-13
4.0 PROCÉDÉS	III-14
4.1 Procédés pour le rejet ou la présentation des données analytiques sous le seuil de quantification	III-14
4.2 Procédé pour la validation des méthodes analytiques	III-14
4.3 Procédé d'approbation des nouvelles méthodes	III-15
4.4 Procédé d'affectation d'un nouveau code paramétrique à une méthode	III-16
4.4.1 Substrats ou milieux	III-16
4.4.2 Intervalle des concentrations	III-16
4.4.3 Instruments	III-16
4.4.4 Seuil ou intervalle de confiance	III-16
4.4.5 Nettoyage	III-16
4.4.6 Dérivatisation	III-16
4.5 Procédé de validation des données	III-17

Table des matières (suite)

Page

5.0	MÉTHODES DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ	III-18
5.1	Méthodes de contrôle de la qualité au laboratoire	III-18
5.2	Contrôle de la qualité entre plusieurs laboratoires	III-19
5.3	Méthode des ajouts dosés	III-20
5.4	Tableaux de contrôle de la qualité	III-21
5.5	Courbes d'étalonnage par la méthode des moindres carrés	III-27
5.6	Références	III-28
6.0	MÉTHODES DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ AU LABORATOIRE NATIONAL DE LA QUALITÉ DES EAUX	III-29
6.1	Service de réception des échantillons	III-29
6.2	Laboratoire de préparation des bouteilles	III-30
6.3	Laboratoire des principaux ions, des éléments nutritifs et des paramètres physiques	III-31
6.3.1	Description du processus	III-31
6.3.1.1	Blancs d'eau désionisée et distillée	III-31
6.3.1.2	Préparation des étalons analytiques	III-31
6.3.1.3	Méthodes d'étalonnage	III-32
6.3.1.4	Précautions pour la qualité de la verrerie	III-32
6.3.1.5	Utilisation des échantillons témoins	III-32
6.3.1.6	Reproductibilité et vérification du rendement	III-32
6.3.1.7	Calcul et gestion des données	III-33
6.3.2	Précision, justesse et biais	III-33
6.3.2.1	Calcul de l'écart type	III-33
6.3.2.2	Analyse de vérification par recoupement	III-33
6.3.2.3	Analyse de l'échantillon de référence et des ajouts	III-33
6.3.3	Observations imprévues	III-33
6.3.3.1	Courbes d'étalonnage	III-33
6.3.3.2	Reproductibilité pendant ou entre les essais	III-33
6.3.3.3	Limites acceptées pour les répétitions	III-33
6.3.3.4	Limites acceptées pour les ajouts	III-34
6.3.3.5	Analyse des échantillons témoins	III-34
6.4	Laboratoire de spectroscopie atomique	III-34
6.4.1	Description du processus	III-34
6.4.1.1	Blancs d'eau désionisée et distillée	III-34
6.4.1.2	Blancs de réactifs	III-34
6.4.1.3	Préparation des étalons analytiques	III-34
6.4.1.4	Méthodes d'étalonnage	III-35
6.4.1.5	Précautions pour la qualité de la verrerie	III-35

Table des matières (suite)

	Page
6.4.1.6	Utilisation des échantillons de référence III-35
6.4.1.7	Reproductibilité et vérifications du rendement III-35
6.4.1.8	Calcul et gestion des données III-35
6.4.2.	Précision, justesse et biais III-36
6.4.2.1	Calcul de l'écart type III-36
6.4.2.2	Écart type pendant ou entre les essais III-36
6.4.2.3	Reprise de l'étalonnage III-36
6.4.2.4	Analyse d'échantillons subdivisés III-36
6.4.2.5	Analyse de l'échantillon de référence et des éléments ajoutés III-36
6.4.3	Observations imprévues III-36
6.4.3.1	Courbes d'étalonnage III-36
6.4.3.2	Reproductibilité pendant et entre les essais III-36
6.4.3.3	Limites acceptées pour les échantillons dédoublés III-37
6.4.3.4	Limites acceptées pour les ajouts III-37
6.4.3.5	Analyse des échantillons témoins III-37
6.4.3.6	Matières de référence certifiées III-37
6.5	Laboratoire d'analyse organique III-37
6.5.1	Description du processus III-37
6.5.1.1	Pureté des réactifs III-37
6.5.1.2	Nettoyage de la verrerie III-38
6.5.1.3	Étalons de référence analytiques III-38
6.5.1.4	Méthodes d'étalonnage III-38
6.5.2	Précision, justesse et biais III-38
6.5.2.1	Analyse répétée III-38
6.5.2.2	Études du pourcentage retrouvé (échantillons enrichis) III-38
6.5.2.3	Calcul de l'écart type III-39
6.5.2.4	Précision pendant et entre les essais III-39
6.5.2.5	Étalons de vérification du contrôle de la qualité III-39
6.5.2.6	Techniques de confirmation III-39
6.5.3	Tenue d'archives au laboratoire d'analyse organique III-39
6.5.4	Présentation III-40
6.6	Laboratoire de chromatographie gazeuse et de spectrométrie de masse III-40
6.6.1	Applications du système III-40
6.6.2	Caractéristiques du système III-41
6.6.3	Rendement du système III-41
6.6.4	Critères d'application III-42
6.6.4.1	Confirmation qualitative III-42
6.6.4.2	Confirmation quantitative III-42

Table des matières (suite)

	Page	
6.6.4.3	Identification qualitative des matières inconnues	III-42
6.6.4.4	Analyse quantitative des contaminants organiques cibles	III-43
6.6.4.5	Triage et caractérisation des contaminants inconnus	III-43
6.6.5	Relevés du rendement des analyses des composés cibles	III-43
6.6.6	Méthode de préparation du système	III-44
6.6.6.1	Système de données INCOS	III-44
6.6.6.2	Système de données Shrader	III-44
6.7	Système automatisé de gestion des données de laboratoire (AWQUALABS) . . .	III-45
6.7.1	Activités actuelles	III-46
6.7.1.1	Initialisation des échantillons	III-46
6.7.1.2	Analyse des échantillons	III-46
6.7.1.3	Introduction des données	III-47
6.7.1.4	Vérification des données	III-47
6.7.2	Activités futures	III-48
6.7.2.1	Choix des limites générales	III-48
6.7.2.2	Choix des limites propres à un emplacement	III-48
6.7.2.3	Matrice de décision chromatographique	III-48
6.7.2.4	Rendement du laboratoire	III-49
6.8	Références	III-49
7.0	LIGNES DIRECTRICES POUR DE BONNES MÉTHODES DE LABORATOIRE	III-50
7.1	Installations du laboratoire et sécurité	III-50
7.1.1	Installations et équipement de sécurité	III-50
7.1.2	Règles de sécurité	III-51
7.2	Relations et milieu de travail	III-52
7.3	Produits chimiques, réactifs et étalons	III-53
7.4	Instruments	III-54
7.5	Méthodologie	III-55
7.6	Enregistrement, présentation et documentation des données	III-56
7.7	Références	III-56
8.0	LIGNES DIRECTRICES POUR LA VÉRIFICATION DU FONCTIONNEMENT DES INSTRUMENTS	III-58
9.0	FORMULES D'ÉVALUATION DE LA QUALITÉ	III-72

Tableaux

	Page
1. Vérification du fonctionnement de la spectroscopie atomique	III-59
2. Vérification du fonctionnement de la spectroscopie moléculaire	III-64
3. Vérification du fonctionnement de la chromatographie	III-65
4. Vérification du fonctionnement de la spectroscopie de masse	III-68
5. Vérification du fonctionnement des divers instruments	III-71

Figures

	Page
1. Assurance de la qualité dans les laboratoires	III-6
2. Courbe des ajouts dosés	III-22
3. Tableau de contrôle de la justesse (tableau- \bar{x})	III-23
4. Tableau de contrôle de la précision (tableau-R)	III-24

Avant-propos

La Direction de la qualité des eaux reconnaît depuis longtemps la nécessité d'assurer la qualité. Les activités de la Direction ont accru la demande en matière de données de mesure et, par conséquent, accentué la nécessité d'établir un programme détaillé d'assurance de la qualité. Le présent document décrit les étapes à suivre pour que toutes les mesures et tous les traitements de données qui influent sur la qualité des données produites dans un laboratoire moderne répondent aux normes préétablies. Il s'agit d'un ouvrage de référence à l'intention du personnel du Laboratoire et des utilisateurs des données. Un document annexe décrit l'assurance de la qualité des données recueillies sur le terrain et de la gestion des données, ainsi que les autres activités de collecte de données.

Préface

Depuis dix ans, on est plus conscient des effets écologiques des produits toxiques à l'état de traces et d'ultra-traces. Les pressions sociales nous ont amené à élucider les effets des produits chimiques sur les écosystèmes et les humains. En outre, on étudie de plus en plus la migration des produits chimiques dans les écosystèmes. De nombreux laboratoires publient continuellement des résultats d'analyse et, l'on cherche des méthodes de plus en plus sensibles et sélectives pour détecter les traces et les ultra-traces de produits toxiques.

Récemment, de nombreux organismes ont contesté la validité des données d'analyse concernant les ultra-traces. Les principales raisons de cette remise en question seraient les différences de méthodes, l'absence de documentation sur les méthodes et les techniques de contrôle de la qualité utilisées par divers laboratoires.

Dans le domaine de l'analyse écologique, le contrôle de la qualité (CQ) et l'assurance de la qualité (AQ) retiennent davantage l'attention des gestionnaires de laboratoire et des utilisateurs de données. Même s'il existe d'excellents manuels, monographies et études sur le sujet en surveillance et en analyse écologiques, chaque laboratoire oeuvrant dans la production des données devrait documenter les méthodes et les protocoles internes de CQ qui font partie du programme d'AQ. Cela faciliterait la production de données de grande qualité et étayerait cette qualité auprès des clients du laboratoire et des utilisateurs des données. En outre, il est reconnu que l'évaluation de la qualité qui consiste à déterminer l'efficacité des méthodes de CQ, fait partie intégrante d'un programme fructueux d'AQ. La documentation appropriée et l'évaluation systématique des données de CQ figurant sur les formules d'évaluation de la qualité contribuent d'ailleurs à atteindre ce but.

Le Laboratoire national de la qualité des eaux (LNQE) de la Direction générale des eaux intérieures, d'Environnement Canada, a élaboré un document sur l'AQ pour les analystes du laboratoire. Le document vise également à fournir des renseignements pertinents aux clients; ainsi, il leur indique les précautions prises pour assurer la normalisation et l'étalonnage appropriés des instruments et des systèmes analytiques. Il décrit aussi les méthodes courantes utilisées par les analystes en vue de produire des données à des seuils et des intervalles de confiance rigoureux.

L'application de ces méthodes de CQ au LNQE constitue une étape vers l'établissement d'un système dynamique de contrôle des écarts du procédé. Selon les prévisions, ces méthodes réduiront au minimum les erreurs systématiques. Les sujets abordés dans ce document sont notamment : la terminologie de l'analyse, les protocoles, méthodes et techniques de CQ, les lignes directrices visant l'application de bonnes méthodes de laboratoire, les lignes directrices pour la vérification du fonctionnement des instruments et les formules d'évaluation de la qualité.

Par le respect de ces méthodes standard de CQ il sera possible de détecter les problèmes, d'améliorer la qualité des données et d'élaborer des mesures et des options pour améliorer la compétence des analystes et le rendement global du laboratoire dans l'avenir.

Remerciements

Je remercie B.K. Afghan pour ses précieuses suggestions, J. Gaskin pour ses commentaires générales du texte, A. Demayo et E. Watt pour leur participation à la rédaction du chapitre 2. Je remercie également pour leur participation à la rédaction des chapitres 5, 7 et 8, les collègues suivants : J. Carron, O. El Kei, B. Francoeur, M.A. Forbes, G.H. Jamro, R.C.J. Sampson, Y. Sheik, et D. Sturtevant.

Assurance de la qualité au Laboratoire national de la qualité des eaux

Haig Agemian

1.0 INTRODUCTION

Le Laboratoire national de la qualité des eaux (LNQE) produit des données analytiques pour le compte d'Environnement Canada et d'autres organismes gouvernementaux afin d'établir la tendance, le devenir et les effets des contaminants en milieu aquatique. Ces mesures sont parfois utilisées, à tort ou à raison, pour établir le degré de pollution et peuvent servir à élaborer ou à modifier des règlements.

La qualité de l'eau et les effets possibles des traces ou des ultra-traces de produits toxiques inquiètent de plus en plus et ont fait grandement augmenter la demande de données impartiales, objectives et indépendantes permettant d'évaluer la répercussion de ces contaminants sur les milieux aquatiques.

Les organismes qui s'occupent, depuis un certain temps, de mesures dans l'environnement font observer que la sensibilité des mesures a considérablement augmenté depuis 10 ou 15 ans. Certains contaminants sont maintenant détectés à quelques femtogrammes à peine. Or, on découvre des écarts plus grands entre les mesures de concentrations très faibles et la capacité des techniques ou des méthodes de détecter et de mesurer ces ultra-traces. En outre, il est très rare de trouver des sensibilités, des limites de détection ou des données ayant un degré d'incertitude (seuils et intervalles de confiance). Dans de nombreux cas, les chiffres présentés par des scientifiques ou des laboratoires sont utilisés comme valeurs absolues par d'autres scientifiques et des organismes gouvernementaux pour prévoir les charges et les effets de substances et pour décider de règlements et de contrôles. Ces chiffres, souvent diffusés par les médias, inquiètent davantage le public. Parfois, les gens s'alarment inutilement de la détérioration apparemment croissante de l'environnement, sans se douter le moins du monde que les jugements sont basés sur des données probablement très imprécises.

Par conséquent, il est essentiel que les scientifiques spécialisés dans la mesure de produits toxiques, en particulier à des concentrations de traces et d'ultra-traces, fournissent des résultats valables à des seuils et des intervalles de confiance rigoureux qui permettront une interprétation objective et de bonnes décisions en matière de règlements.

Quelles sont les données qui peuvent être considérées comme valables, fiables et de qualité et de quelle manière peut-on garantir qu'elles le sont. Chacun a sa définition de la qualité. Le dictionnaire définit cette dernière de la manière suivante : «Excellence, le degré d'excellence, valeur ou mérite relatif». Dans les laboratoires d'essais comme le LNQE, la qualité peut être définie comme la capacité du laboratoire à produire des résultats assortis d'une erreur totale bien définie. En laboratoire, l'erreur totale

peut être définie comme la somme des erreurs aléatoires et systématiques qui peuvent se produire pendant l'acquisition, le traitement, la manipulation, l'analyse et la présentation des données.

Afin d'assurer la qualité des données, il est très important que le personnel responsable détienne les connaissances nécessaires et manifeste la volonté de produire des résultats de grande qualité. Pour atteindre ce but, il doit observer soigneusement des méthodes et des techniques bien établies et réduire au minimum les erreurs au cours de l'analyse, du traitement, de la vérification et de la présentation des données.

Ce document établit des méthodes standard pour les activités du LNQE qui influent sur la qualité des données. Les principaux objectifs sont les suivants :

- fournir au personnel du LNQE des méthodes et des techniques de CQ qui réduiront au minimum les erreurs, depuis la réception des échantillons jusqu'à la présentation des résultats;
- mesurer la qualité et le rendement global du LNQE; en suivant ces méthodes de CQ, on pourra s'assurer que le personnel chargé des divers travaux de laboratoire prendra les précautions nécessaires au cours de l'analyse pour que l'équipement soit bel et bien normalisé et étalonné, et fonctionne conformément à des limites précises et bien définies, que les méthodes se conforment à des seuils de tolérance acceptés et que les résultats soient vérifiés avant d'être présentés;
- mesurer la précision d'un ou plusieurs opérateurs ainsi que des divers éléments déterminants et fournir des intervalles de confiance et une gamme de variabilité pour les résultats produits au LNQE;
- instituer un programme de mesure de la qualité en évaluant périodiquement l'efficacité des méthodes de CQ;
- fournir un document d'information aux clients pour qu'ils puissent être sûrs du degré de la qualité de toutes les mesures prises au LNQE; cela devrait accroître la confiance du client.

2.0 PLAN D'ASSURANCE DE LA QUALITÉ INTERLABORATOIRE

La gestion de la qualité concerne les tâches des gestionnaires principaux de laboratoire à l'égard de l'élaboration et la mise en oeuvre de politiques et de plans visant à assurer l'efficacité et le succès des programmes d'assurance de la qualité (AQ). La gestion de la qualité est effectuée par la coordination et l'harmonisation des diverses composantes de l'AQ en vue d'optimiser et de raffiner les opérations, et de fournir des données de haute qualité avec les ressources humaines et financières disponibles.

L'AQ est le programme de vérification globale qui donne aux producteurs et aux utilisateurs des données l'assurance que les normes de qualité définies d'avance avec des niveaux de confiance prédéterminés sont respectées. Les objectifs d'un programme détaillé d'AQ sont :

- élaborer des politiques et des protocoles de CQ en laboratoire;
- documenter les méthodes de CQ;
- normaliser le CQ des données;
- préparer des lignes de conduite pour assurer de bonnes pratiques de laboratoire;
- élaborer une méthode quantitative pour déterminer la précision pour un opérateur/plusieurs opérateurs et la précision d'ensemble, ainsi que des intervalles de confiance pour les résultats d'analyse;
- mettre des documents d'information sur la qualité des données à la disposition des clients et des utilisateurs des données;
- mettre en oeuvre un mécanisme de vérification des opérations de laboratoire; et
- produire des déclarations de CQ à l'appui des pratiques d'analyse.

Ces objectifs peuvent normalement être atteints par la mise en oeuvre d'un programme détaillé d'AQ en quatre grandes étapes :

- Étape I - protocoles opérationnels et scientifiques;
- Étape II - lignes de conduite pour de bonnes pratiques de laboratoire;
- Étape III - méthodes et pratiques de CQ; et
- Étape IV - activités d'évaluation de la qualité.

La première étape consiste à mettre en oeuvre des protocoles de CQ de nature opérationnelle et scientifique. Le but de ces protocoles est de normaliser les activités et d'en assurer la conformité tout au long du processus d'analyse, depuis la réception des échantillons au laboratoire jusqu'à la livraison des

données finales aux clients. L'application de ces règles assure le maintien d'un rendement objectif pendant tout le processus.

La deuxième étape du programme interne d'AQ est l'adoption et l'application constante d'un ensemble de lignes de conduite appelé Bonnes pratiques de laboratoire. Celles-ci visent à assurer des installations de laboratoire adéquates en termes de sécurité et de milieu de travail, de relations de travail et de qualité du rendu analytique, la qualité des produits chimiques, des réactifs et des étalons, le bon fonctionnement des instruments et des montages, la normalisation, l'adaptation, la validation et la documentation des méthodes d'analyse, et l'enregistrement, la production et la documentation des données.

Pour optimiser et contrôler un travail d'analyse, il faut s'arrêter à chaque variable qui peut influencer sur la qualité des données. Tous les processus analytiques comportent une grande série de facteurs qui doivent être constamment raffinés et contrôlés. Ceux-ci se répartissent normalement en quatre grandes catégories :

- 1) *Matières* - étalons, produits chimiques, réactifs, échantillons témoins, matériaux de référence (MR), matières non réutilisables, etc.
- 2) *Machines* - instruments de mesure, enregistreurs, détecteurs, matériel de laboratoire, etc.
- 3) *Méthodes* - techniques de conservation, méthodes de préparation des échantillons, méthodes d'analyse, gestion des données et protocoles d'interprétation.
- 4) *Ressources humaines* - personnel de gestion, de supervision, scientifique et technique.

Chacun de ces éléments devrait être optimisé et contrôlé en permanence pour que les opérations soient efficaces. Les activités entreprises pour améliorer la qualité des groupes susmentionnés de facteurs comprennent :

- 1) *Matières* - épuration, normalisation, comparaison.
- 2) *Machines* - entretien, dépannage, optimisation et étalonnage
- 3) *Méthodes* - adaptation, validation, normalisation, vérification de spécifications et documentation.
- 4) *Ressources humaines* - formation, bonnes pratiques de laboratoire, évaluation du rendement, règles de sécurité, respect des protocoles et des lignes de conduite.

Lorsque les étapes d'AQ I et II sont réalisées et que les quatre catégories de variables sont raffinées, on peut alors affirmer qu'un laboratoire d'analyse possède les bases nécessaires pour surveiller et évaluer la qualité des "données" qui y sont produites. Les étapes I et II assurent que toutes les variables qui influent sur la qualité des données sont optimisées.

L'étape III, la mise en oeuvre de méthodes et de pratiques de CQ, vise à fournir une mesure quantitative de la qualité des données par l'analyse d'un ensemble d'échantillons de CQ avec chaque série d'analyse, et une interprétation de ces données pour assurer le contrôle du processus en question. Normalement, il peut y avoir jusqu'à cinq types de tests de CQ pour un lot donné d'échantillons, selon les besoins d'analyse. Ces tests portent sur :

- des blancs;
- des doubles intra-série et inter-séries;
- des étalons internes ou succédanés;
- des échantillons dopés; et
- des échantillons de référence (témoins internes ou MR).

Ces échantillons sont appelés échantillons de CQ et sont analysés pour chaque ensemble d'échantillons inconnus. Les données de CQ pour chaque lot d'échantillons sont normalement évaluées dans le but de fournir de l'information sur l'absence de contamination (blancs), la précision (doubles entre séries et intra-série), la récupération (échantillons dopés) et l'exactitude (échantillons témoins et MR). Ces données peuvent être évaluées à l'aide de techniques cartographiques de contrôle statistique et graphique pour produire des données sur la performance à long terme d'un opérateur/plusieurs opérateurs, ainsi que des limites de confiance pour les méthodes d'analyse. Les données peuvent être utilisées par des analystes, des superviseurs et des gestionnaires de laboratoire, ainsi que par des utilisateurs de données et des clients pour étayer le CQ des données d'analyse.

L'étape IV du programme d'AQ, l'évaluation de la qualité, comprend essentiellement les activités visant à assurer que l'étape de CQ est réalisée de manière efficace. Cette étape finale consiste à évaluer et à vérifier les données de CQ, et à prendre constamment des mesures correctives pour raffiner les activités d'AQ et assurer le succès du programme.

La figure 1 représente schématiquement les relations entre ces quatre grandes étapes d'AQ. Un programme détaillé d'AQ intra-laboratoire ne sera établi que lorsque tous ces éléments seront bien coordonnés et soumis aux vérifications et aux bilans requis pour harmoniser et raffiner l'activité de CQ. Le résultat d'un programme détaillé d'AQ est un produit de qualité, notamment des données de qualité, et un client satisfait.

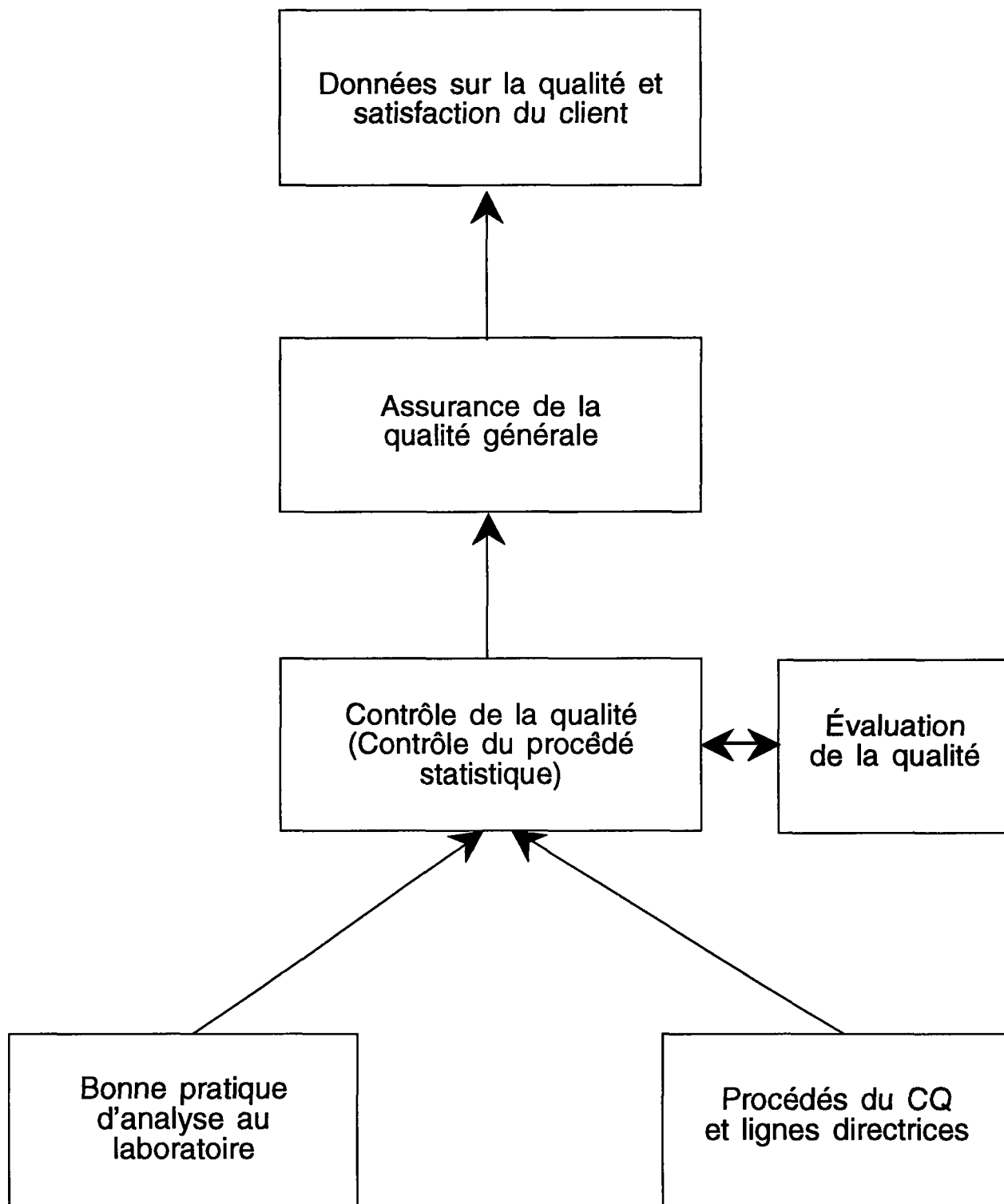


Figure 1. Assurance de la qualité dans les laboratoires.

3.0 TERMINOLOGIE DE L'ANALYSE

Les définitions suivantes sont extraites des publications actuellement disponibles énumérées à la fin de la section 3.10.

3.1 Assurance, contrôle et évaluation de la qualité

L'assurance de la qualité (QA) constitue le programme de vérification globale qui permet aux producteurs et utilisateurs de données d'être sûrs que les normes prédéfinies de la qualité à des seuils prédéterminés de confiance sont respectées.

Le contrôle de la qualité (CQ) est le système global de lignes directrices, de méthodes et de techniques destinées à fixer et à contrôler la qualité des produits ou des services en fonction de critères et de normes de rendement préétablis.

L'évaluation de la qualité (EQ) est le système global des activités qui assure que le CQ est effectué efficacement. Réalisée immédiatement après le contrôle, elle comprend l'évaluation et la vérification des résultats du contrôle, de façon qu'on puisse s'assurer du succès du programme de CQ (chapitre 9).

3.2 Précision

La précision ou la reproductibilité décrit le degré ou l'étroitesse entre les résultats des mesures obtenues selon la même méthode expérimentale appliquée plusieurs fois dans des conditions préétablies. Du point de vue statistique, il s'agit du concept de dispersion, qui mesure la variabilité de la méthode analytique résultant des erreurs aléatoires. La précision est généralement donnée sous forme de l'écart type (ET) ou de l'écart type relatif (ETR). La précision de la méthode analytique comporte deux volets qui doivent être indiqués pour chaque méthode, soit :

La précision pendant le traitement (ET_p) mesure l'erreur aléatoire au cours du traitement d'un lot simple d'échantillons analysés en même temps.

La précision entre les traitements (ET_E) mesure la variabilité entre les divers lots d'échantillons analysés.

La précision d'une méthode est ordinairement donnée par l'écart type (ET) :

$$ET = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (1)$$

où : n = le nombre de résultats répétés sur le même échantillon;
 \bar{X} = la moyenne de n déterminations; et
 x_i = la valeur de la i° détermination.

Lorsque l'ET est indépendant de la concentration (c'est-à-dire qu'il est constant pour un ensemble donné de concentrations), les résultats des analyses répétées de différents échantillons peuvent également être utilisés pour calculer la précision. Dans un tel cas,

$$ET = \sqrt{\frac{\sum (x_i - y)^2}{2n}} \quad (2)$$

où x_i et x_j sont n ensembles jumelés de résultats d'analyses en double de différents échantillons.

Souvent la précision est exprimée en fonction de la concentration à laquelle elle a été déterminée. Ce terme est appelé % d'écart type relatif (% ETR) ou *coefficient de variation*. Il est calculé comme suit :

$$\% \text{ ETR} = \frac{ET \times 100\%}{\bar{x}} \quad (3)$$

3.3 Justesse

La justesse correspond à l'exactitude des données et signifie le degré de conformité des mesures avec la vraie valeur de la quantité concernée.

La justesse d'une détermination est exprimée en pourcentage d'erreur comme suit :

$$\% \text{ erreur} = \frac{X - X_{\text{MRS}}}{X_{\text{MRS}}} \times 100\% \quad (4)$$

où : X = la valeur moyenne des déterminations répétées d'une matière de référence standard; et X_{MRS} = la valeur certifiée de la matière de référence standard (MRS)

En l'absence de MRS, il est possible d'estimer la justesse en déterminant l'*élément ajouté* d'un paramètre donné. Au cours de la validation de la méthode, l'*élément ajouté* est établi en enrichissant la substance à analyser dans un milieu approprié à un minimum de trois concentrations qui couvrent la gamme d'intérêt. Comme cette méthode introduit la substance à analyser sous forme soluble, le pourcentage retrouvé ne tient pas compte de l'efficacité de l'extraction à partir des milieux solides, comme les sédiments et les tissus biologiques, ou à partir des matières en suspension et colloïdales dans les liquides. Le pourcentage retrouvé est calculé comme suit :

$$\% \text{ retrouvé} = \frac{C_{\text{observée}} - \bar{C}_{\text{blanc}}}{C_{\text{ajoutée}}} \times 100 \quad (5)$$

où : $C_{\text{observée}}$ est la concentration mesurée dans l'échantillon;
 C_{blanc} est la concentration moyenne du blanc; et
 $C_{\text{ajoutée}}$ est la concentration connue ajoutée à l'échantillon.

Pour chaque méthode, le pourcentage retrouvé doit être présenté en termes de moyenne, d'intervalle et d'ET type. Exemple :

	<u>Pourcentage retrouvé moyen (%)</u>	<u>Intervalle du pourcentage retrouvé</u>	<u>ET (%)</u>
Pyrène-CG	63	26-129	40

Le pourcentage retrouvé est obtenu par l'enrichissement d'au moins 10 % de l'échantillon réel et par le calcul de l'équation :

$$\% \text{ retrouvé} = \frac{\bar{C}_{(\text{échantillon} + \text{ajout dosé})} - \bar{C}_{\text{échantillon}}}{C_{\text{ajoutée}}} \times 100 \quad (6)$$

où : $C_{(\text{échantillon} + \text{ajout dosé})}$ représente la concentration mesurée de l'échantillon enrichi;
 $C_{\text{échantillon}}$ est la concentration moyenne de l'échantillon non enrichi; et
 $C_{\text{ajoutée}}$ est la concentration connue ajoutée à l'échantillon.

L'inexactitude provient de l'imprécision (erreur aléatoire) et du biais (erreur systématique) du procédé de mesure.

3.4 Biais

Le biais est une déviation systématique de la moyenne d'un ensemble de données par rapport à un autre.

3.5 Sensibilité

La sensibilité est une mesure du facteur de réponse d'un instrument en fonction de la concentration. Elle est habituellement mesurée sous forme de la pente de la courbe d'étalonnage.

Pour une courbe d'étalonnage linéaire de la forme $R = SC + I$, et une coordonnée à l'origine (I) sur l'ordonnée R, la sensibilité S (pente) peut s'exprimer comme suit :

$$S = \frac{R}{C} \quad (7)$$

où : R = la réponse du signal; et
C = la concentration.

3.6 Intervalle de confiance

L'intervalle de confiance correspond à la gamme des valeurs comprises entre une limite supérieure et une limite inférieure, à un seuil de confiance statistique défini.

L'intervalle de confiance pour une moyenne d'échantillon est donné par :

$$\bar{X} \pm \frac{t_{(n-1)}ET}{\sqrt{n}} \quad (8)$$

où : \bar{X} = la moyenne de l'échantillon;

ET = l'écart type;

n = la taille de l'échantillon; et

$t_{(n-1)}$ = la valeur t du test bilatéral de Student à (n - 1) degrés de liberté pour le seuil de confiance précisé.

3.7 Limite de détection

La *limite de détection (LD)* est l'une des plus importantes expressions utilisées pour comparer des méthodes, des techniques ou des instruments d'analyse. Elle se définit comme la plus faible concentration d'analyte qui peut être distinguée avec un niveau de confiance raisonnable d'un blanc ou d'une concentration de fond. Aux laboratoires de la Direction de la qualité des eaux (DQE), le niveau de confiance adopté comme norme de LD de tous les analytes est de 95 %.

La documentation propose différentes méthodes statistiques pour calculer les LD. La LD d'un analyte peut facilement varier d'un ordre de grandeur selon la méthode statistique adoptée. Ce problème est abondamment traité dans la documentation (Long et Winefordner 1983).

Récemment, les limites de détection d'un choix de paramètres analysés aux laboratoires de la DQE ont été calculées selon différentes méthodes statistiques. L'étude a porté sur une gamme d'analytes tels que des ions principaux, des éléments nutritifs, des métaux à l'état de traces et des matières organiques à l'état de traces. Différentes techniques d'analyse ont été utilisées: titrimétrie, colorimétrie, spectroscopie atomique et chromatographie en phase gazeuse. Les méthodes statistiques de calcul des LD comprenaient le modèle IUPAC, l'approche graphique et l'approche de la propagation des erreurs. Les résultats de l'étude ont confirmé que les limites de détection peuvent varier considérablement selon la méthode employée. Le modèle IUPAC a systématiquement produit les valeurs les plus faibles, tandis que l'approche de la propagation des erreurs a donné les valeurs les plus élevées.

Une version simplifiée d'IUPAC, décrite ci-après, a été retenue comme norme pour calculer les limites de détection pour tous les analytes dosés à la DQE. Tous reconnaissent que cette approche peut donner les valeurs les plus faibles; cependant, l'approche proposée est simple d'application et permettra une comparaison significative et une évaluation objective de la sensibilité des techniques et des méthodes utilisées à la DQE.

Les LD sont représentées sous trois formes différentes selon les exigences: limite de détection de l'instrument (LDI), limite de détection de la méthode (LDM) et limite de détection pratique (LDP).

3.7.1 Limite de détection de l'instrument

La limite de détection de l'instrument (LDI) est la concentration la plus faible qu'un instrument d'analyse puisse détecter et qui soit statistiquement différente du bruit de fond de l'instrument.

On l'obtient en ajoutant assez d'échantillon à de l'eau de réactif (blanc) ou à un solvant organique approprié pour obtenir une concentration définitive en deçà de cinq fois la LDI estimative, et en calculant l'ET par l'introduction de la solution directement dans le système de l'instrument pour obtenir sept mesures répétitives ou plus. La LDI est ensuite calculée selon le seuil de confiance de 95 %, comme suit :

$$\text{LDI} = t_{(n-1)} \times \text{ET} \text{ pour } n = 7 \text{ ou plus} \quad (9)$$

où : $t_{(n-1)}$ est la valeur de la distribution du test unilatéral de Student pour $n - 1$ degrés de liberté.

La LDI doit être utilisée pour indiquer la sensibilité absolue de la technique, ou de celle de l'instrument analytique.

3.7.2 Limite de détection de la méthode

La limite de détection de la méthode (LDM) est la concentration la plus faible de l'échantillon à analyser dans de l'eau distillée qu'une méthode puisse détecter avec confiance et qui soit statistiquement différente de la réponse obtenue avec un blanc soumis à la méthode en entier, incluant l'extraction chimique ou le prétraitement de l'échantillon. Lorsque la LDM est expérimentalement évaluée pour chaque milieu grâce à l'analyse d'échantillons ou d'échantillons enrichis, la limite de détection pratique est déterminée (Section 3.7.3).

Lorsque des analyses répétées des blancs montrent une réponse positive en ce qui concerne la substance à analyser, la LD est définie comme suit :

$$\text{LDM} = \bar{S}_b + t_{(n-1)}\text{ET} \quad (10)$$

où : \bar{S}_b est le signal (ou niveau) moyen des blancs;
ET est l'écart type des déterminations répétées; et
 $t_{(n-1)}$ est la distribution t de Student pour $n-1$ degrés de liberté à un seuil de confiance de 95 %.

Si les analyses répétées des blancs au moyen de la méthode ne montrent pas une réponse positive pour la substance à analyser, la LDM peut être calculée par l'enrichissement d'eau de réactif ou des échantillons pour donner une concentration définitive en deçà de cinq fois la LDI estimative, et par le calcul de la LDM, selon l'ET ($n = 7$ ou plus) et un seuil de confiance de 95 %, comme le montre l'équation (10).

Pour les méthodes nécessitant des concentrations et un prétraitement, la LDM est déterminée en choisissant d'une taille standard d'échantillon (p. ex.: 1 L dans le cas de l'eau), un volume de la partie aliquote définitive (p. ex.: 1 mL avant l'analyse par chromatographie en phase liquide à haute pression

(CLHP), chromatographie en phase gazeuse (CG) et le volume requis pour l'analyse (p. ex.: 2 µL pour la CG).

3.7.3 Limite de détection pratique

La limite de détection pratique (LDP) est la concentration la plus faible de la substance à analyser dans un échantillon-milieu réel qu'une méthode puisse détecter avec confiance et qui soit statistiquement différente de la réponse obtenue avec un blanc soumis à la méthode en entier. Elle est calculée de la même manière que la LDM mentionnée à l'équation (10).

Pour une méthode et un échantillon à analyser donnés, la LDP variera selon les milieux des échantillons, puisque ceux-ci peuvent influencer sur la reproductibilité, les blancs et les seuils de perturbation.

La LDP est toujours égale ou supérieure à la LDM, mais n'est jamais inférieure à la LDM.

3.8 Limite de quantification

La limite de quantification (LQ) est définie comme suit :

$$LQ = \bar{S}_b + 10 ET \quad (11)$$

où : \bar{S}_b est le signal (ou le niveau) moyen du blanc; et
ET est l'écart type des déterminations répétées.

Cela définit le seuil au-dessus duquel la quantification est fiable ainsi qu'une région entre la LDM et la LQ, où la détection est fiable, mais non la quantification. La LQ est le seuil au-dessus duquel des résultats quantitatifs peuvent être obtenus avec un degré précisé de confiance.

3.9 Présentation des résultats analytiques

En aucun cas, le 0 (zéro) ne doit être utilisé pour présenter un résultat analytique. Dans tous les cas où aucun échantillon à analyser n'a été détecté, les lettres ND et L doivent être utilisées pour présenter le résultat. À noter que ND signifie (non détecté) et L signifie (moins de). La valeur suivante L est la LDM. Si le résultat se situe entre la LDM et la LDP, la valeur peut être indiquée entre parenthèses () avec une explication précisant que le résultat est inférieur à la LDP et que le pourcentage retrouvé de même que la précision n'ont pas été évalués à ce niveau.

Concentration de la substance à analyser (mg/L)

	LDI	LDM	LDP	LQ
Substance à analyser non détectée	Zéro	Blanc \bar{S}_b		$\bar{S}_b + 10 \text{ ET}$

Dans certains cas, les données et le pourcentage retrouvé ou la concentration de la substance à analyser peuvent indiquer la limite de détection de l'instrument, pourvu que l'explication nécessaire accompagne les résultats; celle-ci doit préciser les changements de la taille de l'échantillon, les parties aliquotes définitives avant l'analyse, ou la méthode de quantification (utilisation d'étalons internes ou de substitués).

3.10 Références

American Chemical Society. 1983. Principles of Environmental Analysis. Anal. Chem. 55: 2210.

Bauer, E.L. 1971. A Statistical Manual for Chemists. 2^e éd. Academic Press, New York, N.Y.

Caulcutt, R., et R. Boddy. 1983. Statistics for Analytical Chemists. Chapman and Hall Ltd., Londres.

Crummett, W.B., et J.K. Taylor. 1980. Guidelines for Data Acquisition and Data Quality Evaluation in Environmental Chemistry. Anal. Chem. 52: 2242.

Kaley, R.G., II. 1984. Standard Operating Procedure for Establishing and Reporting Performance Characteristics of an Analytical Procedure. Présenté à la 107^e assemblée annuelle de l'American Chemical Society, St. Louis, Miss.

Kirchmer, C.J. 1983. Quality Control in Water Analyses. Environ. Sci. Technol. 17(4): 174A.

Long, G.L., et J.D. Winefordner. 1983. Limit of Detection, a Closer Look at the IUPAC Definition. Anal. Chem. 55: 712A.

Taylor, J.K. 1985. The Quest for Quality Assurance. Am. Lab., Oct. 1985. 67.

4.0 PROCÉDÉS

4.1 Procédés pour le rejet ou la présentation des données analytiques sous le seuil de quantification

Par définition, les données au-dessus de la limite de quantification (LQ) sont justifiées, du point de vue statistique, et peuvent être présentées avec un degré élevé de confiance. Les données aux niveaux des limites de détection Pratique (LDP), des limites de détection de la méthode (LDM) et des limites de détection de l'instrument (LDI) peuvent être présentées avec des seuils décroissants de confiance, selon les définitions du chapitre 3.

Il y a deux écoles de pensée concernant le degré à partir duquel les données doivent être rejetées ou présentées. La première soutient que les données sous la LQ devraient être totalement rejetées car elles ne sont pas quantifiables. La deuxième soutient que les concentrations sous la LQ devraient néanmoins être présentées, puisqu'elles sont définies avec des degrés appropriés de confiance et ont ainsi leur utilité. Le Laboratoire national de la qualité des eaux (LNQE) s'associe à la deuxième école de pensée. Il croit fermement qu'un laboratoire a la responsabilité de présenter à ses clients toutes les concentrations détectables des substances à analyser, pourvu qu'elles soient bien définies avec les seuils appropriés de confiance statistique. On estime qu'un laboratoire qui prend l'initiative de censurer et d'éliminer une certaine quantité de données détectées commet une injustice à l'endroit des utilisateurs des données. Indépendamment de leur seuil de confiance statistique, celles-ci peuvent contenir des informations environnementales précieuses. Il n'appartient pas au LNQE d'interpréter les données ou de prendre des décisions concernant leur utilité. Le LNQE doit tout faire pour produire des données de haute qualité étayées par des seuils de confiance appropriés. De cette manière, l'utilisateur de données devrait disposer d'un produit valable qu'il peut utiliser ou non selon les besoins du projet.

4.2 Procédé pour la validation des méthodes analytiques

Les éléments suivants constituent des spécifications ou des critères de rendement qui caractérisent les capacités et la portée d'une méthode analytique. La validation de la méthode est effectuée en vérifiant systématiquement ces éléments et en documentant ces résultats dans un énoncé de validation présenté plus loin :

- 1) Substance(s) à analyser
- 2) Substrat(s)
- 3) Résumé de la méthode
- 4) Horaire des analyses (h)
 - lot d'échantillons
 - échantillons simples

- 5) Perturbations
- 6) Intervalle (concentrations)
- 7) Critères de détection
 - limite de détection de l'instrument (LDI)
 - limite de détection de la méthode (LDM)
 - limite de détection pratique (LDP)
- 8) Sensibilité (pente de la courbe d'étalonnage)
- 9) Justesse (matière de référence standard, élément ajouté ou autre compatibilité de méthode)
- 10) Précision (à 20 %, 50 % et 80 % de l'étendue des concentrations).

4.3 Procédé d'approbation des nouvelles méthodes

Le LNQE a adopté des méthodes précises à observer lors de modification des méthodes analytiques actuelles ou de l'adoption de nouvelles méthodes. Ces méthodes sont les suivantes :

- 1) La nouvelle méthode ou le changement d'une méthode existante est soumis à l'examen du chimiste en chef. Celui-ci étudie la méthode et s'assure que les données de validation nécessaires sont disponibles.
- 2) La méthode est ensuite adoptée de façon temporaire pour produire des données de précision et de justesse, à l'aide d'étalons et d'échantillons témoins.
- 3) On éprouve ensuite la méthode sur des échantillons environnementaux pendant une période de 3 à 6 mois pour s'assurer qu'elle atteint les objectifs voulus en termes des limites de détection ainsi que de la gamme et du type d'échantillons. La méthode est ensuite documentée sous une forme standard et présentée au gestionnaire du laboratoire pour en faire l'examen.
- 4) Le surveillant du laboratoire examine la méthode et les données annexes et la présente pour qu'elle soit adoptée comme méthode standard.
- 5) Le chef de section, après un examen approprié et une évaluation faite par des pairs, recommande son acceptation comme méthode standard ou interactive.
- 6) L'approbation définitive est donnée par le chef du LNQE.

4.4 Procédé d'affectation d'un nouveau code paramétrique à une méthode

Lorsque des modifications sont apportées à des méthodes existantes, il est nécessaire d'établir si le changement constitue une nouvelle méthode ou non. Lorsqu'un ou plusieurs des éléments suivants sont différents, il s'agit d'une nouvelle méthode; il faut, dans ce cas, établir de nouveaux codes paramétriques.

4.4.1 Substrats ou milieux

Des méthodes semblables qui s'appliquent à un substrat ou à un milieu différent, comme l'eau, les sédiments, les poissons, les plantes, etc., doivent être classées séparément et recevoir des codes différents selon leur classification.

4.4.2 Intervalle des concentrations

À chaque méthode, doit correspondre un intervalle de concentrations bien défini comme de 1 à 10 unités, de 10 à 100 unités, etc. Ainsi, un changement du seuil de détection doit être assez important.

4.4.3 Instruments

Des codes distincts doivent être attribués aux méthodes observant des étapes semblables de préparation des échantillons, mais nécessitant des instruments différents pour l'analyse quantitative. Il n'est pas nécessaire d'affecter des numéros de code distincts à des modèles d'instruments différents, sauf si leur fonctionnement est fondé sur des principes scientifiques totalement différents ou exige la modification en profondeur de la méthode.

4.4.4 Seuil ou intervalle de confiance

Des codes distincts doivent être attribués aux méthodes ayant des seuils ou des intervalles de confiance différents du point de vue statistique.

4.4.5 Nettoyage

Dans de nombreux cas, différentes méthodes de nettoyage sont élaborées pour éliminer certaines perturbations. Un code distinct doit être attribué aux méthodes lorsqu'elles sont différentes sous cet aspect.

4.4.6 Dérivatisation

Dans certains cas, il est essentiel de dériver (ou les deux) ou de complexer la substance à analyser avant la quantification. Des codes distincts doivent être attribués aux méthodes utilisant des agents de complexion (ou les deux) ou de dérivatisation différents.

4.5 Procédé de validation des données

Le LNQE respecte les étapes suivantes pour la validation des données avant de les présenter aux clients et de les archiver.

- 1) Le technicien examine les données d'analyse pour s'assurer que les blancs, les échantillons enrichis, les échantillons subdivisés ainsi que la MRS se trouvent dans les gammes prévues. S'il détecte un problème, il analysera de nouveau les inconnues et les échantillons de CQ.
- 2) Le chef de section du laboratoire (CH-02) examine tous les rapports analytiques, vérifie les données relatives à tous les échantillons et fait une recommandation au chef du laboratoire (CH-03) en vue de leur acceptation et de leur présentation.
- 3) Le chef du laboratoire (CH-03) examine les données, accepte chaque échantillon et prépare le rapport préliminaire de données relatives aux échantillons (AWQUALABS).
- 4) On compare les données des échantillons NAQUADAT avec les gammes historiques pour s'assurer que ce sont des valeurs raisonnables. Les valeurs aberrantes sont analysées de nouveau pour confirmer les résultats analytiques. Le chef du laboratoire (CH-03) prépare ensuite un rapport définitif portant sur les données des échantillons (AWQUALABS) et recommande de le présenter au chef de section (CH-04).
- 5) Le chef de section (CH-04) vérifie approximativement 5 % des données par rapport aux concentrations historiques, vérifie les données de CQ et présente les données au client.
- 6) Un exemplaire des rapports concernant les données des échantillons est conservé à chaque échelon de la hiérarchie, depuis le technicien jusqu'au chef de section, et un exemplaire du rapport fourni au client est conservé au Service central de classement du Centre canadien des eaux intérieures.

5.0 MÉTHODES DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ

Les méthodes de CQ permettent l'application d'un programme d'AQ. L'AQ est habituellement divisé en deux parties : les programmes de CQ au laboratoire et entre plusieurs laboratoires. Le premier constitue un mécanisme systématique et permanent mis en place indépendamment par chaque laboratoire. À moins que plusieurs matières de référence standard appropriées ne soient disponibles pour les paramètres, les substrats, les milieux des échantillons et les gammes de concentrations étudiés, un programme d'AQ interne reflète uniquement le rendement de chaque laboratoire. En vue de mesurer ou d'assurer la fiabilité et la compatibilité des ensembles de données produits par différents laboratoires ou les deux, il faut établir un programme d'AQ entre plusieurs laboratoires en plus du programme d'AQ mis en place au laboratoire.

Les méthodes de CQ sont destinées à mettre à la disposition des analystes une approche normalisée pour réduire au minimum les erreurs analytiques et pour assurer la production de bonnes données ayant la meilleure précision et la meilleure justesse possible. Pour atteindre ce but, il faut établir des étapes dans les méthodes normales de laboratoire afin d'éviter les sources d'erreurs comme la contamination, les effets du milieu, les erreurs humaines, les déviations des instruments et les erreurs aléatoires, les variations de la sensibilité des instruments et les écarts entre les normes analytiques.

Avant de suivre des méthodes précises de CQ analytique, les analystes doivent consulter les lignes directrices visant l'application de bonnes méthodes de laboratoire (chapitre 7). De bonnes pratiques et des méthodes de CQ se complètent et, ensemble, donnent lieu à un programme efficace d'AQ.

Les sections suivantes donnent une brève description des méthodes et des techniques acceptées de CQ qui sont couramment utilisées. Au LNQE, il est recommandé d'observer ces méthodes le plus rigoureusement possible afin de produire des données de la meilleure qualité possible.

5.1 Méthodes de contrôle de la qualité au laboratoire

Pour chaque lot d'analyses, il faut suivre les étapes suivantes :

- 1) Avant d'utiliser une norme analytique, vérifier les normes des autres fabricants en vue de déterminer la pureté ou la compatibilité ou les deux.
- 2) Essayer un blanc de réactif approprié pour déceler la contamination.
- 3) Enrichir des blancs de réactif à diverses concentrations pour vérifier le rendement de l'instrument analytique.
- 4) Enrichir environ un échantillon sur dix à l'aide d'une concentration de substance à analyser semblable à celle de l'échantillon naturel. Cette étape permet de rechercher les effets de perturbation du milieu et de déterminer le pourcentage retrouvé.

- 5) En présence de perturbation du milieu, utiliser la méthode des ajouts dosés pour calculer les concentrations de la substance à analyser (section 5.3).
- 6) Pour vérifier le rendement de la méthode globale, préparer des échantillons synthétiques à diverses concentrations. La reproduction du milieu de l'échantillon fournit d'autres renseignements à l'analyste.
- 7) Les normes doivent toujours être définies sous forme d'un intervalle étroit pour permettre de vérifier les changements de la sensibilité. Dans ce cas, essayer un étalon, tous les dix échantillons, ainsi que vérifier la courbe complète d'étalonnage avant et après l'analyse des échantillons.
- 8) Effectuer un essai répété sur un échantillon sur dix environ, pour vérifier la précision du système. Utiliser l'équation (2) (section 3) pour calculer la précision des déterminations jumelées.
- 9) Pour déterminer la précision de n répétitions d'un échantillon, analyser un échantillon dix fois ou plus et utiliser l'équation (1) (section 3.2).
- 10) Le cas échéant, essayer une ou plusieurs matières de référence standard certifiées (MRC) en vue de vérifier l'exactitude de la méthode globale.
- 11) Essayer ensuite des matières de référence internes (échantillons témoins) en vue de vérifier une fois de plus le pourcentage décelé. À cause d'une réserve limitée et du coût élevé des matières de référence standard (MRS) certifiées, utiliser des étalons de référence internes (échantillons témoins). Ils sont également utiles pour la préparation des tableaux de CQ.
- 12) Pour les paramètres déterminés couramment, les tableaux de CQ constituent un outil efficace de contrôle du système analytique. Utiliser cette technique chaque fois que c'est faisable (section 5.4).
- 13) Si des difficultés surgissent au moment de tracer à main levée la courbe d'étalonnage analytique, utiliser la méthode des moindres carrés (section 5.5).

5.2 Contrôle de la qualité entre plusieurs laboratoires

En plus des méthodes internes de CQ, le LNQE participe au programme de CQ des eaux auquel contribuent plusieurs régions sans parler des autres programmes regroupant divers laboratoires. Ces études sont destinées à déterminer le degré de compatibilité des données produites par les laboratoires participants. En outre, elles aident à déterminer la précision et la justesse entre laboratoires et à normaliser les méthodes analytiques. Elles fournissent également des données précises pour la certification des matières de référence standard (MRS).

Un programme d'évaluation (AQ) auquel participe différents laboratoires d'échantillons multiples bien conçu fournit :

- les informations documentées nécessaires aux utilisateurs de données sur la compétence globale d'un laboratoire *dans le temps* en fournissant des données pour des programmes environnementaux coûteux.
- la possibilité de corrélérer et de présenter avec confiance les futurs ensembles de données provenant d'un même laboratoire ou de laboratoires différents, puisque les seuils de confiance entre laboratoires peuvent être établis dans le temps.
- une évaluation neutre de l'efficacité des méthodes internes de CQ et un mécanisme d'avertissement aux laboratoires opérationnels.
- un mécanisme vital pour cerner les biais du procédé de mesure en laboratoire qui ne peuvent être détectés grâce au CQ interne.
- une mesure quantitative des biais systématiques (à l'aide d'une série de MRS bien conçues).
- une base de données valable pour comparer des systèmes analytiques différents à l'égard des mêmes paramètres.
- des critères réalistes pour l'acceptabilité des données.

5.3 Méthode des ajouts dosés

Cette technique se veut une façon simple de calculer la concentration d'une substance. Au lieu du dosage habituel de cette inconnue par rapport aux solutions étalons externes, plusieurs dilutions de l'inconnue sont enrichies avec différentes concentrations de la substance analysée (habituellement un blanc et deux échantillons enrichis ou plus). Ce procédé permet de soumettre l'étalon au même milieu chimique que l'inconnue. La technique devient utile chaque fois que la perturbation du milieu empêche de retrouver complètement la substance à analyser. C'est pourquoi les ajouts dosés éliminent les imprécisions provoquées par les effets du milieu.

Même si cette technique est utile, elle n'est pas applicable à tous les types de perturbation. L'effet de l'élément de perturbation sur la substance à analyser dans la solution de l'échantillon doit être le même que dans la solution servant aux ajouts dosés. Par conséquent, la forme chimique dans laquelle la substance à analyser est ajoutée doit ressembler le plus possible, sinon être identique, à celle de l'inconnue.

L'analyste doit consulter Klein et Hach (1977) pour se renseigner davantage sur les utilisations et les limites de cette technique. L'utilisation appropriée de cette méthode présente d'autres critères : la réponse doit être linéaire sur l'ensemble des ajouts et l'ampleur des ajouts doit être du même ordre que celle de l'inconnue.

La marche à suivre est comme suite :

- 1) Faire deux prises d'essai ou plus de la solution échantillon à analyser.
- 2) Déterminer la concentration à laquelle les solutions doivent être enrichies. Enrichir les solutions à des concentrations de 0, 1x, 2x, 4x,... où x est l'unité prédéterminée de concentration. La première solution est un échantillon non enrichi. Il faut remarquer qu'il est avantageux que le volume de la solution servant aux ajouts soit très petit pour ne pas introduire un facteur de dilution. Toutefois, si c'est impossible, le facteur de dilution introduit dans les solutions doit être constant. L'échantillon non enrichi doit être dilué en conséquence.
- 3) Après l'analyse des solutions, porter sur un graphique les lectures ou les réponses de l'instrument par rapport aux concentrations des deux ajouts ou plus (figure 2).
- 4) Tracer une ligne droite à travers les points et la prolonger jusqu'à ce qu'elle coupe l'abscisse. Le point d'intersection de l'abscisse donne la concentration de la solution échantillon inconnue (figure 2).

5.4 Tableaux de contrôle de la qualité

L'utilisation du tableau de CQ est simplement le prolongement de l'utilisation d'une MRS certifiée ou interne (American Society for Testing and Materials 1976; U.S. Environmental Protection Agency 1984) dans le cadre d'un programme d'AQ des données analytiques. Cette technique permet d'utiliser des données déjà produites sur les MRS ou devant l'être afin d'améliorer la précision et la justesse d'une méthode et de conférer à l'analyste davantage de contrôle sur la qualité des données qu'il ou elle produit. Fondamentalement, la technique exige la préparation de tableaux avec des limites de contrôle précises (figures 3 et 4). Les tableaux fournissent à l'analyste une présentation visuelle de la précision et de la justesse du système en fonction du temps et permettent de détecter immédiatement les données erronées et impropres. En outre, les variations à longue échéance de ces données sont surveillées, et les tendances du rendement de la méthode ou de l'utilisateur peuvent être déterminées. L'expérience a montré que l'utilisation de tableaux de CQ améliore, en règle générale, le rendement des analystes et permet aux surveillants du laboratoire d'être mieux informés sur le personnel, les méthodes et l'équipement.

L'établissement des tableaux requiert un nombre suffisant de MRS. Il peut s'agir soit d'une MRS certifiée, achetée dans le commerce, soit d'un étalon en vrac préparé par l'analyste (échantillons témoins). Ce dernier est plus utile puisque sa préparation coûte beaucoup moins cher et que le milieu échantillon peut être choisi de manière à correspondre aux vrais échantillons analysés.

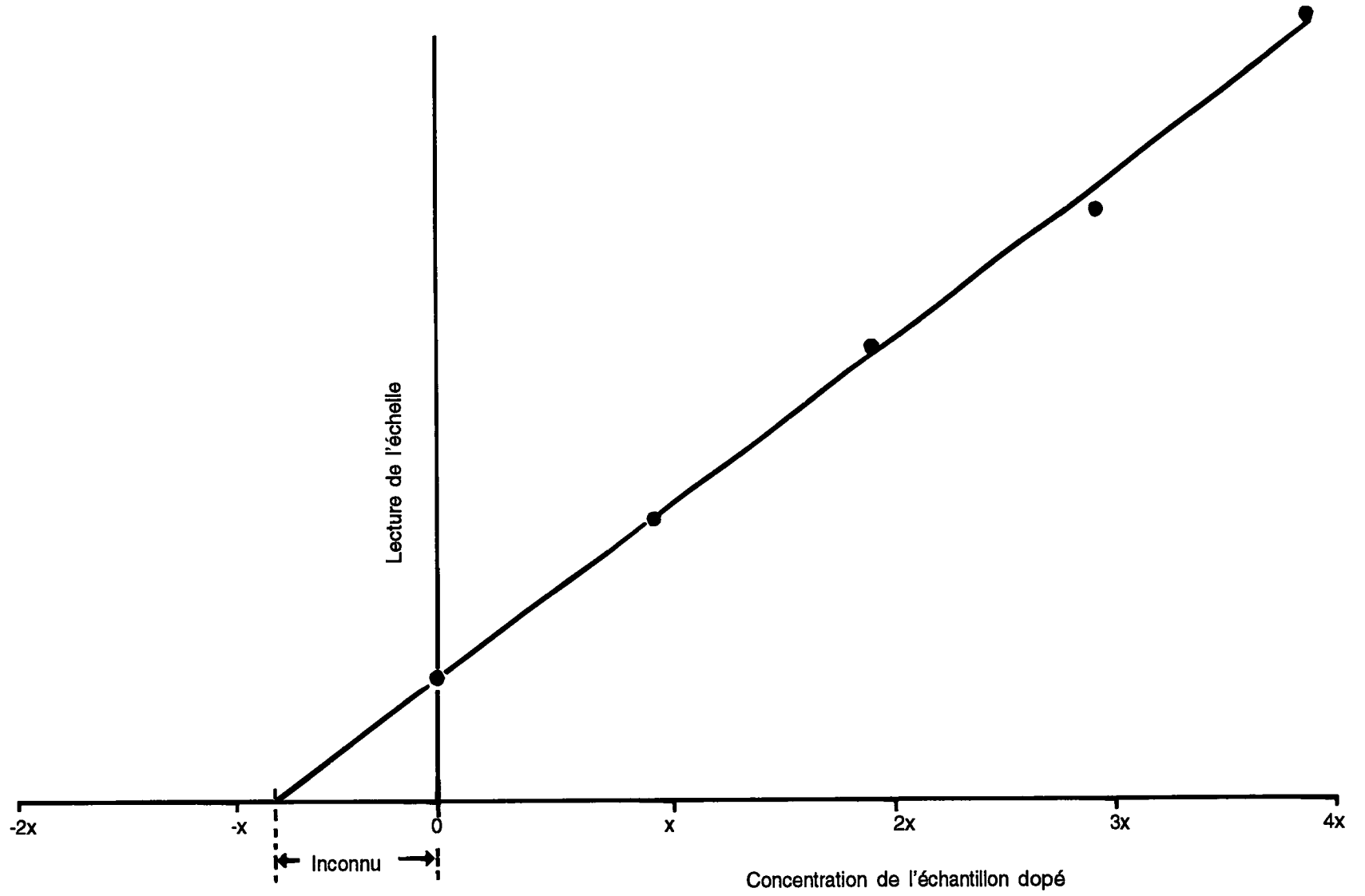


Figure 2. Courbe des ajouts dosés

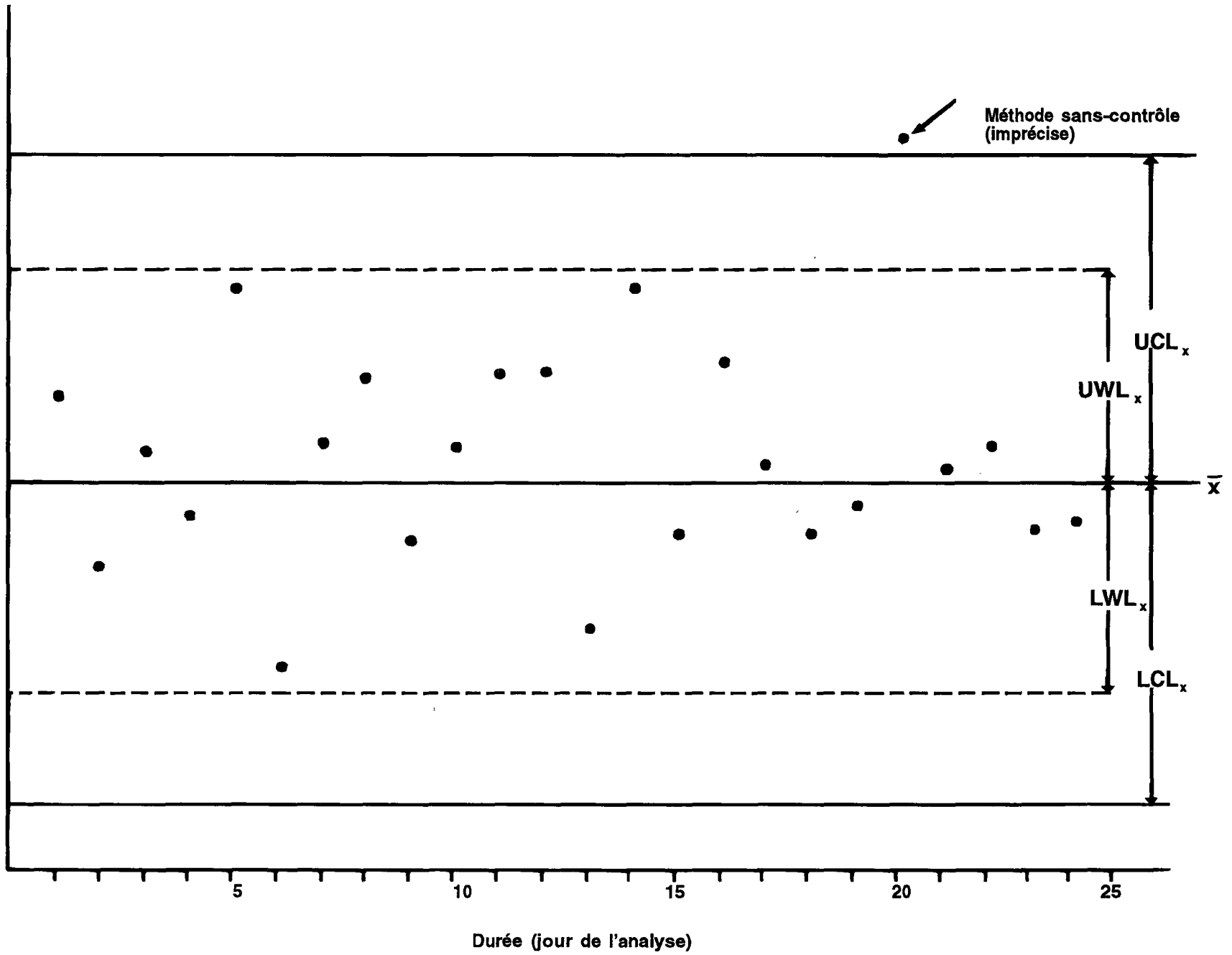


Figure 3. Tableau de contrôle de la justesse (tableau-x).

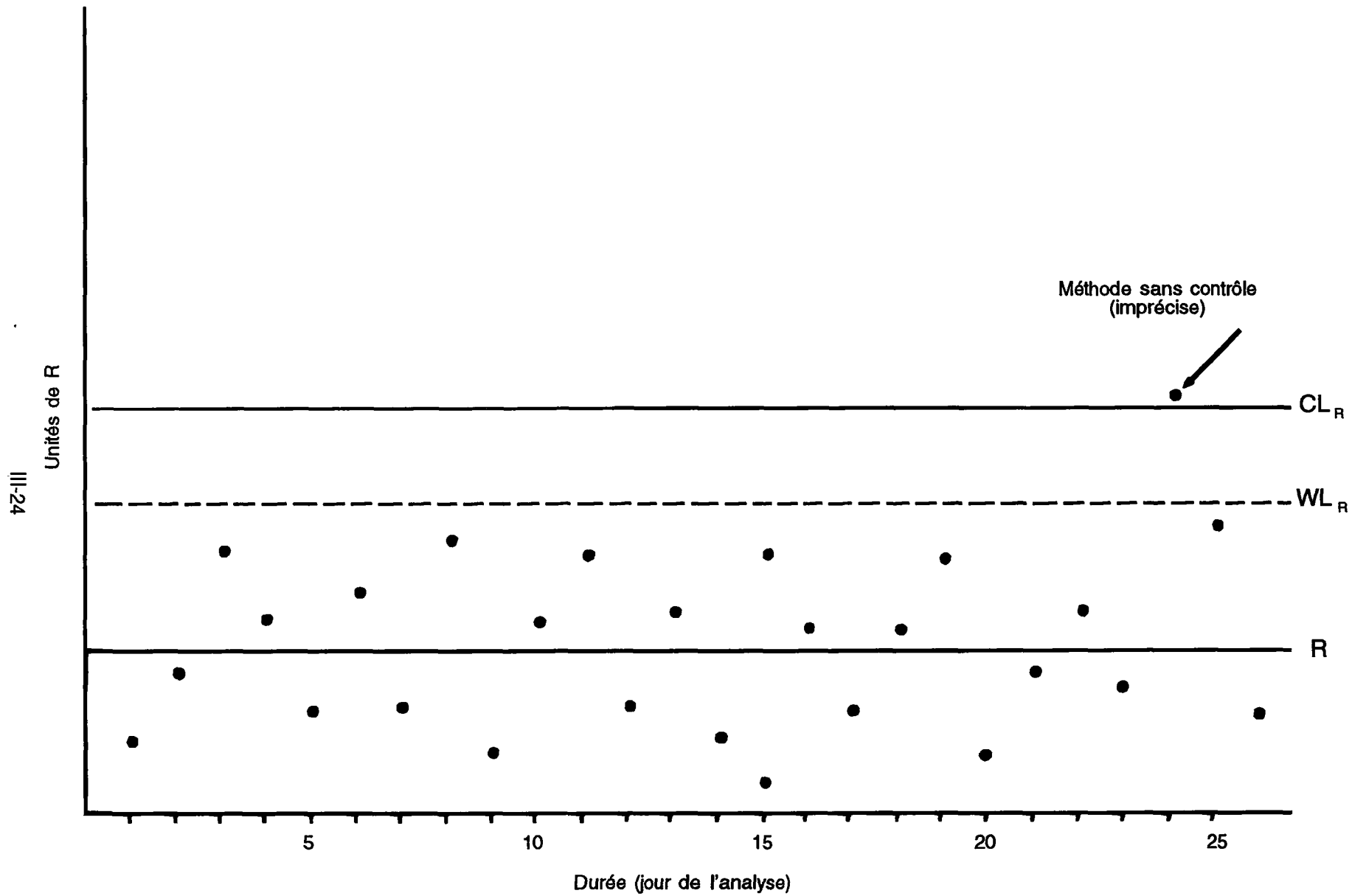


Figure 4. Tableau de contrôle de la précision (tableau-R).

La MRS doit être homogène et la concentration de la substance à analyser qu'elle contient doit être dans la même gamme que celle des échantillons réels. En outre, elle doit être en quantité suffisamment importante pour durer pendant une période assez longue au cours de laquelle la concentration de la substance à analyser doit être constante. La première étape de l'établissement du tableau consiste à obtenir environ 20 paires de données, chacune produite au cours d'une journée différente. Il est ainsi possible de calculer les limites de contrôle. Une fois le tableau préparé, l'analyste effectue deux analyses de la MRS avec chaque lot d'échantillons réels analysés. En portant simplement sur des graphiques la moyenne et la différence des résultats de la MRS, respectivement sur les tableaux de la justesse (figure 3) et de la précision (figure 4), on détermine si les données se trouvent ou non dans les limites de contrôle. Si elles se trouvent à l'extérieur des limites, il existe un problème et des mesures appropriées doivent donc être prises pour l'éliminer. Si les données se trouvent à l'intérieur des limites, le contrôle du système est assuré et la crédibilité est améliorée.

La marche à suivre est comme suit :

- 1) Préparer un échantillon de référence en vrac du même milieu que celui de la majorité des types d'échantillons analysés au laboratoire. S'assurer que l'échantillon est homogène et qu'il demeurera stable pendant la durée de vie de l'étalon, et que la concentration de la substance à analyser est du même ordre que celle des échantillons.
- 2) Une fois la méthode analytique maîtrisée, relever environ 20 paires de résultats à différents jours. Il n'est pas nécessaire que l'ensemble de données quotidiennes soit confiné à des paires d'analyses. Le traitement statistique des données peut être utilisé pour n'importe quel nombre de dosages des échantillons témoins par la modification des limites d'avertissement et de contrôle (American Society for Testing and Materials 1976). Toutefois, dans tous les cas pratiques, il faut uniquement des paires d'analyses. En outre, comme un laboratoire doit essayer des échantillons témoins à différents niveaux de la courbe d'étalonnage (idéalement au niveau inférieur, au niveau moyen et au niveau supérieur), il est important de réduire au minimum le nombre d'échantillons de CQ.
- 3) Pour chaque paire de résultats (a_i, b_i), calculer la moyenne (\bar{x}_i) et l'intervalle (R_i) comme suit :

$$\bar{x}_i = \frac{a_i + b_i}{2} \quad (12)$$

$$R_i = |a_i - b_i| \quad (13)$$

- 4) Pour un nombre n de moyennes et d'intervalles, calculer la moyenne générale \bar{X} et l'intervalle moyen (R) comme suit :

$$\bar{X} = \frac{(\bar{x}_1 + \bar{x}_2 + \dots + \bar{x}_n)}{n} \quad (14)$$

$$\bar{R} = \frac{(R_1 + R_2 + \dots + R_n)}{n} \quad (15)$$

où n = nombre de paires de données.

- 5) Calculer les limites de contrôle CL_x et CL_R ainsi que les limites d'avertissement WL_x et WL_R pour x et R respectivement comme suit :

$$CL_x = 1.880 \bar{R} \quad (16)$$

$$WL_x = 1.254 \bar{R} \quad (17)$$

$$CL_R = 3.267 \bar{R} \quad (18)$$

$$WL_R = 2.178 \bar{R} \quad (19)$$

- 6) Préparer un tableau de justesse d'exactitude (tableau \bar{x}) comme le montre la figure 2, en traçant les lignes des limites de contrôle supérieure et inférieure à CL_x unités, respectivement au-dessus et au-dessous de la valeur (\bar{x}) de la moyenne générale.

$$UCL_x = \bar{x} + 1.880 \bar{R} \quad (20)$$

$$LCL_x = \bar{x} - 1.880 \bar{R} \quad (21)$$

et les lignes des limites d'avertissement supérieure et inférieure à WL_x unités, respectivement au-dessus et au-dessous de la valeur (\bar{x}) de la moyenne générale.

$$UWL_x = \bar{x} + 1.254 \bar{R} \quad (22)$$

$$LWL_x = \bar{x} - 1.254 \bar{R} \quad (23)$$

Le tableau est maintenant prêt à être utilisé.

- 7) Préparer un tableau de contrôle de la précision (tableau R) comme le montre la figure 3 en traçant les lignes de limite de contrôle supérieure et de limite d'avertissement supérieure, comme dans les équations 18 et 19. Le tableau est maintenant prêt à être utilisé.
- 8) Pour un lot d'échantillons réels, effectuer deux analyses avec l'échantillon de référence interne désigné. Calculer \bar{x}_i et R_i et les porter respectivement sur les tableaux \bar{x} et R. Si ces points se trouvent à l'extérieur des limites de contrôle, il existe un problème. À ce point, résoudre le problème et, au besoin, réanalyser les échantillons.

- 9) À mesure que davantage de points x_i et R_i deviennent disponibles, recalculer les limites de contrôle en utilisant les vingt derniers ensembles de points.

5.5 Courbes d'étalonnage par la méthode des moindres carrés

La courbe d'étalonnage analytique permet de relier aux étalons les concentrations des substances dosées. Puisque ces courbes fournissent une représentation graphique des étalons analytiques, il est impératif qu'elles soient de bonne qualité. Toute erreur commise au moment d'établir la courbe d'étalonnage peut influer sur le résultat. Pour tracer une courbe, il faut porter un ensemble de points sur un graphique à coordonnées rectangulaire afin de donner un diagramme de dispersion de la relation entre le signal analytique et la concentration réelle de la substance à analyser contenue dans l'étalon. L'étape suivante consiste à ajuster ces points selon la meilleure ligne droite qui représente la relation mentionnée ci-dessus.

La méthode courante d'ajustement de la courbe consiste à le faire à main levée; l'analyste doit alors faire preuve de jugement pour obtenir la meilleure ligne. La technique peut toutefois faire l'objet d'erreurs humaines et peut, selon le cas, contribuer à de graves erreurs dans la normalisation du système analytique.

La méthode d'ajustement des courbes par les moindres carrés élimine la possibilité des erreurs humaines puisque l'analyste n'a pas à prendre de décision. La technique rend simplement possible le calcul de la coordonnée à l'origine et de la pente de la meilleure ligne, qui est tracée de manière à ce que la somme des carrés des distances à chaque point soit la plus petite possible. L'analyste utilise simplement la valeur calculée de la pente et de la coordonnée à l'origine de la ligne droite pour obtenir l'expression mathématique décrivant la ligne et utilise ensuite cette expression pour tracer la nouvelle ligne.

Étant donné un ensemble de points (x_i, y_i) dans un système de coordonnées rectangulaires, dont l'allure est linéaire, l'équation de la ligne droite qui décrit la relation est la suivante :

$$y = a + bx$$

où : a = l'ordonnée Y de la ligne droite à l'origine; et
 b = la pente de la ligne.

À l'aide de la méthode des moindres carrés, a et b sont calculés comme suit :

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (24)$$

$$b = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (25)$$

où : n = le nombre de points utilisés.

Ces calculs sont mieux effectués à l'aide d'un programme informatique simple. Le système de gestion des données AWQUALABS dispose de programmes d'ajustement automatisé des courbes. TYFIT est le programme général d'ajustement des courbes pour les équations du premier au cinquième degré. D'autres programmes d'ajustement des courbes comme THILO, TYSUL, TYCHL, etc., sont également disponibles pour des cas spéciaux. Les courbes peuvent également être tracées automatiquement à l'aide du programme TYPLT. Pour obtenir des renseignements complémentaires, il faut consulter la documentation AWQUALABS. L'utilisation de l'ajustement automatisé des courbes élimine les erreurs de traçage des courbes d'un analyste à l'autre ainsi que les incertitudes subséquentes des dosages.

5.6 Références

Klein, R. Jr., et C. Hack. 1977. Standard Additions, Uses and Limitations in Spectrophotometric Analysis, Am. Lab. juillet : (21).

U.S. Environmental Protection Agency. 1984. Handbook for Analytical Quality Control in Water and Wastewater Laboratories, EPA-600/4-79-019, mars.

American Society for Testing and Materials. 1976. ASTM Manual on Presentation of Data and Control Chart Analysis, STP-15D, octobre.

6.0 MÉTHODES DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ AU LABORATOIRE NATIONAL DE LA QUALITÉ DES EAUX

Au Laboratoire national de la qualité des eaux (LNQE), un programme interne de contrôle systématique de la qualité intralaboratoire est considéré comme un élément essentiel des activités d'un laboratoire d'analyse. Ce programme est appliqué à chaque étape du procédé analytique, depuis la réception des échantillons jusqu'à la présentation définitive des données et au recyclage des contenants d'échantillonnage sur le terrain.

Le programme de CQ au laboratoire est divisé selon les secteurs suivants et adapté aux diverses disciplines de l'analyse :

- Service de réception des échantillons;
- Laboratoire de préparation des bouteilles;
- Laboratoire des principaux ions, des éléments nutritifs et des paramètres physiques;
- Laboratoire de spectroscopie atomique;
- Laboratoire d'analyse des matières organiques;
- Laboratoire de chromatographie gazeuse et de spectrométrie de masse; et
- Système automatisé de gestion des données de laboratoire; (AWQUALABS).

Chaque section du LNQE remplit des tâches de CQ au laboratoire qui consistent à effectuer régulièrement des vérifications d'étalonnage, des analyses des blancs, des ajouts dosés d'échantillons, des analyses répétées ainsi que des analyses de référence ou de contrôle ou des deux, de même que la validation de la logistique et des données sans oublier des vérifications par recoupement. Les tâches suivantes de contrôle de la qualité sont remplies régulièrement par les diverses sections du laboratoire.

6.1 Service de réception des échantillons

- 1) Les clients du laboratoire doivent présenter avec chaque lot d'échantillons soumis pour analyse une formule de présentation d'échantillons environnementaux (formule d'Environnement Canada 067-2152 [02/84]).
- 2) La formule de présentation des échantillons renferme tous les renseignements pertinents nécessaires pour identifier les échantillons et décrire la nature des demandes. Les renseignements sont les suivants :
 - Numéro du projet
 - Chef du projet

- **Présentateur des échantillons**
 - **Date d'envoi**
 - **Méthode d'envoi**
 - **Identification du présentateur NAQUADAT**
 - **Identification de la station NAQUADAT**
 - **Identification des échantillons**
 - **Date et moment de l'échantillonnage**
 - **Type d'échantillon**
 - **Demande d'analyse**
- 3) **Les renseignements sur les échantillons reçus au LNQE sont immédiatement vérifiées pour déterminer la justesse des données figurant sur les formules de présentation par rapport aux inscriptions sur les étiquettes des bouteilles. Toutes les erreurs ou les irrégularités, comme les échantillons manquants, les bouteilles mal étiquetées ou les contenants endommagés, sont indiquées sur les formules de présentation, et les renseignements sont transmis au chef du projet.**
- 4) **À chaque échantillon sont attribués un numéro de laboratoire AWQUALABS et des schémas analytiques appropriés pour identifier les paramètres voulus. Ces renseignements sont inscrits sur les échantillons, et ceux-ci sont ensuite répertoriés dans le système informatique AWQUALABS.**
- 5) **Un ensemble parallèle de numéros de laboratoire AWQUALABS est conservé sur papier dans un journal pour vérification ultérieure.**
- 6) **L'exactitude des renseignements d'identification des échantillons est vérifiée, le lendemain, en fonction d'une liste produite par le système AWQUALABS.**
- 7) **Après vérification, des exemplaires des formules de présentation (avec les numéros de laboratoire AWQUALABS et les remarques) sont retournés aux chefs de projet à titre d'accusés de réception des échantillons et à titre documentaire.**
- 8) **Des exemplaires des formules de présentation sont également envoyés à divers chefs de section du LNQE.**
- 9) **Les échantillons sont entreposés selon les conditions précisées dans le Manuel des méthodes analytiques (Environnement Canada, 1986), jusqu'au moment de l'analyse.**

6.2 Laboratoire de préparation des bouteilles

- 1) **Le LNQE fournit un service permanent de préparation et de lavage des bouteilles aux bureaux régionaux de la DQE. Après la présentation des données sur les échantillons analysés, les bouteilles utilisées sont lavées selon des protocoles stricts d'analyse et de CQ et, une fois la vérification terminée, les bouteilles propres sont retournées au client original.**

- 2) Les bouteilles sont traitées selon les techniques précisées dans le Manuel des méthodes analytiques (Environnement Canada 1986).
- 3) Après le nettoyage, le laboratoire approprié choisit au hasard environ 2 % à 5 % de chaque lot de bouteilles propres pour l'analyse du CQ.
- 4) Le chimiste chargé du CQ inspecte les données, et tout lot de bouteilles qui ne répond pas aux exigences est retourné au laboratoire pour être lavé de nouveau.
- 5) Un exemplaire du rapport concernant le CQ des bouteilles est retourné au client avec chaque lot de bouteilles lavées à titre d'information.
- 6) Les bouteilles appartenant à chaque bureau régional de la DQE sont lavées séparément des autres contenants d'échantillon appartenant aux bureaux régionaux de la DQE; chaque lot est analysé en vue du CQ.
- 7) Les bouteilles étant codées par couleur pour chaque région de la DQE, les clients sont assurés d'obtenir des bouteilles dont l'historique des échantillons appartient uniquement à leur région.
- 8) Plusieurs fois par année, des préservatifs analytiques sont testés au LNQE, à la demande des régions de la DQE, et envoyés aux bureaux régionaux.

6.3 Laboratoire des principaux ions, des éléments nutritifs et des paramètres physiques

6.3.1 Description du processus

6.3.1.1 Blancs d'eau désionisée et distillée

Des blancs d'eau désionisée et distillée sont surveillés régulièrement au laboratoire. Deux blancs sont testés immédiatement après les solutions étalons et à la fin de l'essai, soit après un autre ensemble de solutions étalons, soit après un étalon donné. Les blancs sont vérifiés par rapport à l'eau de base qui demeure habituellement inchangée au cours des opérations quotidiennes. Tous les contenants utilisés pour entreposer l'eau distillée et désionisée pour les travaux sur le terrain, comme des expéditions sur les Grands Lacs, sont vérifiés en fonction des blancs. Les contenants qui donnent une réponse positive sont lavés à l'eau distillée et désionisée, puis vérifiés de nouveau. Cette méthode est également observée pour les vases d'échantillon. Les cartouches de désionisation (ultra-pur D0809) sont changées avant que le compteur de la colonne de désionisation ne montre une lecture de la conductivité de 0,2 M Ω .

6.3.1.2 Préparation des étalons analytiques

Un stock d'étalons est préparé tous les six ou huit mois ou lorsque les réserves sont presque épuisées. Le nouveau stock est vérifié en fonction de l'ancien.

Des étalons intermédiaires et des étalons de travail sont préparés de manière à couvrir différentes gammes analytiques qui conviennent aux divers groupes de paramètres, prévus par la méthode analytique.

Les étalons de travail pour les éléments nutritifs et l'alcalinité sont préparés chaque jour, et un stock de solutions est conservé à 4 °C. Les étalons des principaux ions se conservent bien et sont par conséquent utilisés jusqu'à épuisement du stock.

6.3.1.3 Méthodes d'étalonnage

Les instruments produisant un résultat linéaire (auto-analyseurs, etc.) sont étalonnés à l'aide de deux étalons au minimum (étalon mixte si plus d'un paramètre est analysé simultanément). Dans le cas d'un résultat non linéaire, l'instrument est étalonné à l'aide de quatre ou cinq étalons couvrant des gammes allant de concentrations faibles à élevées (Ca, Mg, Na, K). Des tests de linéarité et des vérifications de la reproductibilité des courbes d'étalonnage sont fréquemment réalisés. La réponse de l'instrument est normalement surveillée par référence à la courbe d'étalonnage standard du système. Pour la technique chromatographique des ions chlorure, nitrate et sulfate, l'instrument est étalonné avec trois étalons, couvrant les niveaux inférieur, moyen et supérieur de travail. Pour la technique d'autoanalyseur des chlorures, sulfates et silices, le système est étalonné à six niveaux.

La réponse de l'instrument est surveillée grâce au relevé des courbes d'étalonnage standard de chaque instrument.

6.3.1.4 Précautions pour la qualité de la verrerie

La verrerie utilisée dans la préparation des réactifs est lavée à l'eau du robinet et rincée à plusieurs reprises à l'eau désionisée avant et après l'utilisation. Les cylindres gradués, utilisés pour verser différents types d'acides et de réactifs, sont étiquetés de façon appropriée pour éviter la contamination croisée.

6.3.1.5 Utilisation des échantillons témoins

Trois échantillons témoins de concentration connue (supérieure, moyenne et inférieure) sont testés par lot de 40 à 60 échantillons. Si les résultats analytiques se trouvent à l'extérieur de la gamme normale de variation, les étalons, les réactifs et les blancs d'étalonnage sont vérifiés. L'analyse est reprise seulement lorsque le problème est réglé.

6.3.1.6 Reproductibilité et vérification du rendement

La reproductibilité au cours de l'essai et entre les essais, vérifiée au moyen d'échantillons de référence et d'échantillons subdivisés, est habituellement analysée au début et à la fin d'un lot. Selon la taille du lot, deux échantillons subdivisés ou plus peuvent être analysés. Souvent trois blancs et deux échantillons subdivisés suffisent pour un lot de 40 à 60 échantillons.

6.3.1.7 Calcul et gestion des données

Les données analytiques sont introduites dans l'ordinateur, à la main ou par saisie directe depuis l'instrument analytique, selon la configuration. Tous les calculs, ajustements de courbe, etc., sont effectués par l'ordinateur. Chaque technicien obtient un exemplaire sur papier des données et vérifie par recoupement avec l'imprimé de l'instrument ou les tableaux de l'enregistreur ou les deux avant le transfert définitif dans la base de données.

6.3.2 Précision, justesse et biais

6.3.2.1 Calcul de l'écart type

L'écart type est calculé régulièrement à l'aide d'échantillons témoins subdivisés et d'échantillons réels en double.

6.3.2.2 Analyse de vérification par recoupement

L'analyse des échantillons subdivisés est effectuée régulièrement au rythme d'un échantillon par lot de 15 à 20 échantillons.

6.3.2.3 Analyse de l'échantillon de référence et des ajouts

L'analyse d'un échantillon enrichi est effectuée, et les éléments ajoutés sont calculés une fois par jour et portés sur un graphique de contrôle de façon régulière.

6.3.3 Observations imprévues

6.3.3.1 Courbes d'étalonnage

Les résultats des essais répétés des solutions étalons devraient se situer dans les limites acceptées selon des seuils de confiance de 95 %. Les courbes d'étalonnage sont constamment surveillées pour déterminer la linéarité.

6.3.3.2 Reproductibilité pendant ou entre les essais

Les différences entre les étalons au cours d'un essai et d'un essai à l'autre doivent se situer dans la gamme normale de variation caractérisée par les seuils de confiance de 95 % du système.

6.3.3.3 Limites acceptées pour les répétitions

Des graphiques de contrôle montrant la différence moyenne des échantillons dédoublés sont utilisés pour toutes les méthodes. Les limites supérieures et inférieures de contrôle sont fixées, de façon indiquée à la section 5.4 pour les doubles d'un essai et pour ceux entre les essais. Les données utilisées

pour le calcul original sont accumulées au cours d'une période d'environ deux ou trois mois. Toutes les valeurs à l'extérieur de ces limites sont réexaminées et on procède, au besoin, à une nouvelle analyse.

6.3.3.4 Limites acceptées pour les ajouts

Des graphiques de contrôle sont également établis pour les éléments ajoutés. Les limites supérieures et inférieures de chaque paramètre sont basées sur les données accumulées au cours d'une certaine période (soit environ un mois). L'échantillon enrichi peut être un échantillon composé (par exemple, un mélange de nombreux échantillons) ou l'échantillon lui-même. Les échantillons composés sont habituellement constitués à partir d'un vaste lot d'échantillons ayant le même milieu (par exemple, des échantillons provenant de lacs). Encore une fois, les limites supérieures et inférieures sont fixées de la façon indiquée à la section 5.4.

6.3.3.5 Analyse des échantillons témoins

Les échantillons témoins sont analysés de façon régulière. Si le résultat de l'analyse se trouve à l'extérieur des limites normales de contrôle, l'étalonnage, les étalons, les réactifs et les blancs sont vérifiés. L'analyse est reprise seulement lorsque le problème est rectifié.

6.4 Laboratoire de spectroscope atomique

6.4.1 Description du processus

6.4.1.1 Blancs d'eau désionisée et distillée

Pour assurer une réserve d'eau désionisée et distillée (D/D) de bonne qualité, les cartouches de la colonne de désionisation sont surveillées régulièrement afin de vérifier qu'une lecture 0,2 M Ω est maintenue dans la colonne.

6.4.1.2 Blancs de réactifs

Deux blancs de réactifs sont essayés avec chaque lot de 50 échantillons ou moins. Si la technique d'extraction par solvant est utilisée, on obtiendra les valeurs pour la concentration du blanc composé de l'eau D/D, de l'agent complexant, du tampon, des acides et de la verrerie. Les blancs sont analysés régulièrement pour identifier les sources possibles de contamination.

6.4.1.3 Préparation des étalons analytiques

Des étalons (1000 ppm) certifiés de grande qualité pour chaque métal sont obtenus dans le commerce. Les nouvelles solutions sont vérifiées en fonction des anciens étalons. Plusieurs concentrations de solutions d'étalons intermédiaires mélangés contenant 12 métaux (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn) sont préparées : 50 ppm, 1 ppm et 0,1 ppm dans 0,2 % d'acide nitrique. Ces intermédiaires sont

utilisés pour des lots consécutifs jusqu'à épuisement (normalement deux mois). Lorsque les nouveaux intermédiaires sont préparés, ils sont vérifiés par rapport aux anciens pour assurer la continuité.

Des étalons de travail (mélange de 12 métaux) sont préparés à des concentrations de 1, 2, 5, 10, 20, 50 et 100 parties par milliard pour chaque série d'analyses.

6.4.1.4 Méthodes d'étalonnage

- 1) L'absorption atomique et les spectrophotomètres d'émission sont optimisés à l'aide des instructions des instruments.
- 2) Le rendement des instruments est testé à l'aide d'une solution de test standard (par exemple, Cu^{++}) pour les spectrophotomètres d'absorption atomique.
- 3) Des lots de cinquante échantillons en moyenne sont testés, précédés et suivis des sept solutions étalons.

6.4.1.5 Précautions pour la qualité de la verrerie

La verrerie utilisée est lavée à l'eau D/D et mise à tremper pendant toute une nuit dans 5 % de HNO_3 . Cette verrerie comprend des fioles jaugées, des cylindres gradués, des pipettes, etc.

Tous les contenants et les distributeurs de réactifs sont étiquetés convenablement et codés par la couleur pour éviter les erreurs et la contamination croisée.

6.4.1.6 Utilisation des échantillons de référence

Deux échantillons de référence de concentrations connues (élevée et faible) sont testés par lot de 50 échantillons ou moins.

6.4.1.7 Reproductibilité et vérifications du rendement

Deux blancs, deux échantillons subdivisés et un échantillon enrichi sont analysés par lot de 50 échantillons ou moins pour chaque métal.

6.4.1.8 Calcul et gestion des données

L'ajustement des courbes d'étalonnage et les corrections nécessaires sont effectués grâce aux programmes informatiques du système AWQUALABS. Les données sont saisies automatiquement par l'ordinateur VAX 11/750 à l'aide de l'AWQUALABS et sont ensuite présentées dans un rapport imprimé. Chaque technicien vérifie les résultats et les compare aux tracés de l'instrument analytique avant de les transférer dans la base de données.

6.4.2. Précision, justesse et biais

6.4.2.1 Calcul de l'écart type

L'écart type est calculé tous les trois mois, à l'aide des techniques des paires. (équation 2, section 3.2.)

6.4.2.2 Écart type pendant ou entre les essais

L'écart type, au cours de l'essai, est calculé à l'aide de doubles des échantillons inconnus pour chaque métal. L'écart type, entre les essais, est calculé par l'analyse des échantillons témoins internes A et B et l'étude de la reproductibilité au cours d'une période donnée. (section 6.4.3.5.)

6.4.2.3 Reprise de l'étalonnage

Les courbes d'étalonnage sont régulièrement tracées, et la pente est comparée à la gamme normale de variation (intervalle de confiance de 95 %). Si un mauvais fonctionnement est détecté, la sensibilité de l'instrument est vérifiée pour corriger les problèmes.

6.4.2.4 Analyse d'échantillons subdivisés

L'analyse d'échantillons subdivisés est effectuée régulièrement. Un échantillon sur 25 de chaque lot est réanalysé pour obtenir tous les paramètres.

6.4.2.5 Analyse de l'échantillon de référence et des éléments ajoutés

L'analyse d'un échantillon enrichi est effectuée, et les éléments ajoutés sont calculés de façon régulière pour chaque série d'analyses.

6.4.3 Observations imprévues

6.4.3.1 Courbes d'étalonnage

Les essais avec des solutions étalons devraient donner des résultats se situant à l'intérieur de la variation normale au seuil de confiance de 95 %.

6.4.3.2 Reproductibilité pendant et entre les essais

Les résultats obtenus avec les étalons au cours d'un essai et d'un essai à l'autre devraient se situer dans l'intervalle normal de variation.

6.4.3.3 Limites acceptées pour les échantillons dédoublés

L'analyse est refaite si la variation obtenue avec des échantillons dédoublés dépasse l'intervalle de confiance au seuil de 95 % au cours d'un essai et d'un essai à l'autre.

6.4.3.4 Limites acceptées pour les ajouts

Les limites de contrôle supérieure et inférieure pour chaque paramètre sont déterminées par l'enrichissement d'un échantillon représentatif. Les éléments ajoutés doivent se situer à l'intérieur de ces limites (section 5.4.)

6.4.3.5 Analyse des échantillons témoins

Des échantillons témoins qui sont composés et synthétiques A et B (concentration faible et élevée), sont analysés régulièrement. Ces échantillons témoins contiennent 12 métaux ayant les concentrations suivantes : 2 et 10 parties par milliard pour Cd, Co, Cr, Pb, Mo, Ni et V; 5 et 20 parties par milliard pour Cu, Fe et Zn; et 10 et 50 parties par milliard pour Mn et Al. Si les résultats analytiques ne se trouvent pas dans l'intervalle normal de variation, les solutions étalons, les réactifs et les blancs sont vérifiés. L'analyse est reprise seulement lorsque le problème est rectifié.

6.4.3.6 Matières de référence certifiées

Les matières de référence certifiées (MRC) sont analysées avec chaque lot de poissons, de sédiments et d'eau de façon régulière. Les résultats doivent se situer dans les limites acceptables avant la publication des données sur les valeurs recherchées.

6.5 Laboratoire d'analyse organique

6.5.1 Description du processus

6.5.1.1 Pureté des réactifs

La pureté des réactifs, du solvant, des adsorbants, de l'eau de réactif, etc., a une grande importance lorsqu'il faut doser les constituants à faibles concentrations (parties par milliard ou par billion). Les blancs d'eau sont surveillés de façon régulière et vérifiés pour repérer les contaminants possibles. Les analystes doivent s'assurer que le niveau de pureté correspond aux exigences de leur analyse. Les solvants de qualité pesticide et CLHP sont concentrés et analysés pour assurer leur pureté. Tous les réactifs utilisés au cours de l'extraction et du nettoyage sont des sources potentielles de contamination. Il est impératif que les blancs de réactifs soient testés constamment pour chaque méthode analytique et que les derniers extraits soient réduits à la même concentration que celle normalement utilisée pour la matière échantillon. Le test d'un blanc de réactif suppose la répétition de toute la méthode sans inclure l'échantillon lui-même.

6.5.1.2 Nettoyage de la verrerie

La verrerie doit être exempte de toute contamination. La méthode de nettoyage comprend le trempage dans une solution de nettoyage à l'acide chromique et une eau distillée de rinçage, un rinçage à l'acétone et à l'hexane suivi d'un séchage au four de 80°C à 100°C. La verrerie sèche et propre est placée dans une armoire à l'épreuve de la poussière.

6.5.1.3 Étalons de référence analytiques

Un étalon de référence doit être utilisé dans tous les dosages devant être comparés avec une substance chimique. Les méthodes de stockage, de manutention et d'étiquetage doivent être suivies pour assurer l'intégrité de tous les étalons de référence. Si une substance n'est pas certifiée, le laboratoire doit élaborer et effectuer des tests pour s'assurer qu'elle convient aux tests voulus. Un membre désigné du personnel a la responsabilité des étalons de référence et doit s'assurer que la préparation et le stockage des solutions étalons analytiques sont effectués de façon convenable.

6.5.1.4 Méthodes d'étalonnage

Les instruments et l'équipement sont étalonnés selon un programme prévu, avec quatre ou cinq étalons ayant des concentrations faibles, moyennes et élevées. La réponse est surveillée par référence à l'étalonnage standard de l'instrument. Des critères de rendement sont fournis pour chaque groupe d'instruments pour qu'on puisse s'assurer de leur bon fonctionnement. L'entretien courant est effectué selon les instructions des manuels des instruments et de l'équipement.

Des dossiers écrits sont conservés pour chaque instrument et comprennent la description, le numéro de modèle et de série, la date d'achat et le coût, la description des défauts et des réparations incluant les pièces remplacées, la date des réparations, les temps morts et la personne qui effectue le service, l'entretien courant et la date, et une description des vérifications du rendement, plus précisément l'identification de l'étalon, la méthode, les données brutes, les calculs, les résultats, le processus et la date. Une personne désignée est responsable des instruments.

6.5.2 Précision, justesse et biais

6.5.2.1 Analyse répétée

Une analyse répétée, au cours de laquelle toute la méthode analytique est répétée pour une partie du même échantillon, est effectuée à tous les dix échantillons. Un blanc est traité pour chaque lot d'échantillons analysés.

6.5.2.2 Études du pourcentage retrouvé (échantillons enrichis)

Pour vérifier si des pertes se sont produites pendant l'analyse ou s'il existe des perturbations, l'analyste effectue une vérification du pourcentage retrouvé, en procédant à l'ajout d'une quantité connue

de la substance d'intérêt à un échantillon qui ne contient aucune quantité détectable de cette substance. La concentration des échantillons enrichis est habituellement la même que la concentration prévue de la substance à analyser dans ce lot d'échantillons.

Si le pourcentage retrouvé d'un paramètre se situe en dehors de la gamme normale de variation (intervalle de confiance de 95 %), le rendement du laboratoire pour le paramètre est considéré comme insatisfaisant; les échantillons non enrichis ne sont donc pas jugés fiables, et les résultats les concernant ne sont pas présentés. Au moins 10 % de tous les échantillons sont enrichis avec les composés mesurés.

6.5.2.3 Calcul de l'écart type

Dans le cadre du programme de contrôle de la qualité du laboratoire, l'écart type (ET) du pourcentage retrouvé (ET_p) est calculé après l'analyse de dix échantillons de solvants, de poisson ou d'eau enrichis. La mesure de l'exactitude est ensuite exprimée comme un pourcentage retrouvé à l'aide de l'intervalle de confiance de 95 %. La mesure de l'exactitude est mise à jour pour chaque paramètre de façon régulière.

6.5.2.4 Précision pendant et entre les essais

La précision au cours d'un essai et entre les essais est calculée pour les nouvelles méthodes introduites au Laboratoire d'analyse organique, et l'écart type est calculé de façon régulière.

6.5.2.5 Étalons de vérification du contrôle de la qualité

Le laboratoire doit prouver, de façon régulière, par l'analyse des étalons de vérification du CQ, qu'il maîtrise le fonctionnement du système de mesure. Le laboratoire participe, chaque fois que c'est possible, aux études pertinentes d'évaluation du rendement.

6.5.2.6 Techniques de confirmation

Lorsqu'il existe des doutes sur l'identification d'un pic de chromatogramme, il faut utiliser des techniques de confirmation comme la chromatographie en phase gazeuse sur une colonne différente, un détecteur d'élément spécifique ou un spectromètre de masse.

6.5.3 Tenue d'archives au laboratoire d'analyse organique

Un laboratoire a pour tâche notamment de tenir des archives appropriées des activités analytiques.

En plus des résultats numériques des analyses, un laboratoire doit tenir des dossiers et conserver les chromatogrammes qui fournissent des données supplémentaires. Les données et les informations fournies par le Laboratoire d'analyse organique doivent comprendre la taille de l'échantillon, le degré de concentration de l'extrait d'échantillon, les volumes d'injection, les coupes d'élution si la colonne doit être nettoyée, tous les paramètres de fonctionnement des instruments et l'identification de la colonne du

chromatographe en phase gazeuse (CG). Les chromatogrammes doivent être clairement identifiés pour qu'ils puissent être reliés aux données présentées aux clients. Les données doivent comprendre la quantification à l'aide des hauteurs des pics ainsi que les calculs effectués à l'aide des aires des pics. Les archives doivent indiquer clairement le nom de l'analyste et de l'opérateur du système chromatographique.

Les paramètres de fonctionnement des instruments doivent comprendre le type, la température et la longueur de la colonne, les températures du détecteur et d'entrée, les débits du gaz porteur et de purge ainsi que la vitesse de traçage.

Il est très important de tenir des archives détaillées, surtout au moment de l'analyse des raisons expliquant des variations du rendement des analyses.

6.5.4 Présentation

Tous les renseignements relatifs à une analyse sont indiqués de façon permanente dans le cahier de travail du laboratoire. Tous les résultats analytiques valables sont inscrits à la main dans les fichiers ordinateurs, et un exemplaire sur papier est ensuite vérifié pour déterminer la qualité de présentation, l'exactitude des données d'identification ainsi que la qualité de l'analyse. Si le chef du laboratoire d'analyse organique accepte les données, un exemplaire du rapport est envoyé au client. En outre, les données qui doivent être stockées dans le système NAQUADAT sont mises en forme sur bande magnétique et envoyées à la personne responsable du stockage.

6.6 Laboratoire de chromatographie gazeuse et de spectrométrie de masse

Les travaux effectués dans ce laboratoire étant un prolongement des activités du Laboratoire d'analyse organique, le protocole d'AQ respecté dans ce dernier laboratoire constitue également la base des méthodes utilisées en chromatographie gazeuse et en spectrométrie de masse (CG/SM). D'autres tâches doivent être réalisées pour assurer que les données CG/SM sont correctement saisies et interprétées et que les instruments complexes utilisés fonctionnent parfaitement.

6.6.1 Applications du système

Les applications analytiques pour la CG/SM au LNQE sont les suivantes :

- confirmation qualitative des détections positives de résidus signalées par le Laboratoire d'analyse organique;
- confirmation quantitative des données analytiques présentées par le Laboratoire d'analyse organique;
- identification qualitative des matières inconnues éluant de l'analyse (CG) effectuée par le Laboratoire d'analyse organique;

- analyse quantitative pour détecter les contaminants organiques à l'état de traces lorsque le Laboratoire d'analyse organique ne dispose pas de méthodes applicables systématiquement dans ce domaine; et
- identification et quantification des composés contenus dans les échantillons prélevés spécialement pour dépister les contaminants inconnus et caractériser les profils des polluants à des emplacements choisis.

6.6.2 Caractéristiques du système

L'équipement dont se sert le LNQE comprend les spectromètres de masse à quadrupôle à balayage rapide et à faible résolution reliés directement à des chromatographes en phase gazeuse sur colonnes capillaires à haute résolution ayant divers modes d'injection. Les modes de fonctionnement des spectromètres de masse sont l'ionisation des électrons et l'ionisation chimique positive ou négative (simple ou simultanée) avec filament ou décharge Townsend. Les instruments sont commandés par ordinateur et offrent des modes d'acquisition pour le balayage total ou la surveillance d'ions choisis (multiples).

6.6.3 Rendement du système

Les principaux composants des systèmes CG/SM sont le chromatographe en phase gazeuse, le spectromètre de masse et le système de contrôle des données. Les méthodes de CQ du CG sont semblables à celles qui sont décrites pour le laboratoire d'analyse organique. Le protocole supplémentaire porte à la fois sur le spectromètre de masse et sur le système de données puisqu'ils fonctionnent toujours conjointement.

Les critères de rendement qui doivent être contrôlés sont la résolution ainsi que le bruit et la stabilité de la sensibilité, à la fois dans l'axe de la masse et dans celui de l'intensité. Un gaz d'étalonnage standard, FC-43 (perfluorotributylamine), est utilisé pour étalonner l'instrument. Le mode de fonctionnement est choisi et les paramètres appropriés sont fixés selon les instructions du fabricant (Finnigan Instruments Services Handbook 1978).

Le gaz d'étalonnage est introduit dans l'instrument, et l'on effectue la mise au point analogique des lentilles sources pour optimiser la forme du pic, la résolution, la sensibilité et pour assurer une transmission de masse uniforme. Cette méthode est définie par le fabricant et est partiellement décrite dans la section 6.6.6.

Au moment de l'initialisation, le système de données (INCOS) effectue automatiquement la vérification interne de toutes les fonctions et produit un rapport de diagnostic que l'opérateur examine et garde. L'étalonnage est effectué par le système de données à l'aide du gaz d'étalonnage FC-43, après la mise au point, et de paramètres d'acquisition destinés à l'analyse prévue. Encore une fois, des rapports de diagnostic d'étalonnage sont produits. Tous ces rapports sont classés ensemble avec les spectres représentatifs; ils servent d'archives sur le rendement du système et aident à isoler ainsi qu'à diagnostiquer les anomalies de fonctionnement lorsqu'elles se produisent.

6.6.4 Critères d'application

6.6.4.1 Confirmation qualitative

Des conditions de fonctionnement standard (consignées) du spectromètre de masse, applicables à un ou plusieurs modes choisis de fonctionnement, et des conditions de CG semblables à celles qui sont utilisées par le Laboratoire d'analyse organique sont établies. Des balayages du spectre complet ou dans le cas le plus courant de concentrations très faibles de la substance à analyser, des balayages d'ions choisis, sont obtenus à la fois pour l'étalon analytique et l'échantillon en question. Les deux sont comparés aux informations de la bibliothèque standard à l'aide d'algorithmes éprouvés pour établir la pureté et la validité de l'ajustement dans le cas des calculs de masse, des rapports ioniques et de l'indice de retenue, en vue de la confirmation qualitative.

6.6.4.2 Confirmation quantitative

La quantification est effectuée à l'aide d'un ion caractéristique simple et d'un étalon interne, comme un anthracène marqué au deutérium ou une substance à analyser marquée de façon isotopique.

6.6.4.3 Identification qualitative des matières inconnues

Elle peut être réalisée à divers seuils de confiance, selon la nature de la demande originale. L'identification en ordre croissant de fiabilité se fait de la façon suivante :

- 1) Les données sur le balayage entier, l'ionisation des électrons et les spectres de masse provenant des éluants inconnus de la CG sont soumises à la simplification informatisée et comparées à des informations semblables sur les spectres de masse se trouvant dans une base de données de bibliothèque. La pureté et la validité de l'ajustement sont évaluées à l'aide d'algorithmes incorporant les affectations de masse et les rapports ioniques, et des valeurs sont données. L'identification doit être considérée comme provisoire puisque de nombreux composés ont les mêmes spectres et que la matière identifiée peut très bien être un homologue du contaminant réel.
- 2) Les spectres de masse acquis peuvent être examinés manuellement par une personne qualifiée. Les schémas caractéristiques des spectres sont combinés, et des comparaisons avec des inventaires publiés de spectres, selon des critères d'acceptation précisés, servent à l'identification.

La comparaison des spectres est faite avec la bibliothèque des spectres de masse NIH/EPA contenant 38 760 entrées.

La VALIDITÉ DE L'AJUSTEMENT est une mesure du degré de concordance des spectres simplifiés de l'inconnu et des entrées de la bibliothèque; le maximum est 1000, et les valeurs supérieures à 800 sont considérées comme indicatrices d'une bonne concordance.

La PURETÉ est une mesure de la pureté de la substance identifiée en présence d'une matière co-éluante qui produit un spectre de masse différent au même moment.

- 3) Les informations découlant des méthodes ci-dessus peuvent être combinées avec des renseignements portant sur l'indice de retenue ou le point d'ébullition pour accroître davantage le niveau de confiance de l'identification. L'échantillon est analysé de nouveau, soit par balayage entier, soit par la surveillance d'ions choisis, à l'aide de cinq ions caractéristiques de la matière provisoirement identifiée.
- 4) La comparaison de l'inconnu avec la matière authentique à l'aide des critères énoncés ci-dessus est très concluante. La co-injection de l'inconnu avec la matière authentique, sans changement observé dans l'indice de retenue ou le spectre de masse, produit ce que l'on considère comme la confirmation ultime.

6.6.4.4 Analyse quantitative des contaminants organiques cibles

Cette section traite de l'analyse des composés cibles à l'aide des techniques de détection CG/SM pour les paramètres à l'égard desquels il n'y a pas de méthode convenable actuellement disponible au Laboratoire d'analyse organique.

Une bibliothèque standard contenant les composés d'intérêt est préparée en mode de surveillance d'ions multiples selon un ensemble défini de conditions de fonctionnement. L'identification est basée sur un seul ion de quantification et jusqu'à six autres ions de confirmation choisis. L'étalon est injecté et les conditions de la bibliothèque sont étalonnées. L'injection comprend un étalon interne, soit un anthracène marqué au deutérium, qui, à son tour, est également ajouté en même quantité absolue à l'échantillon. Les données des échantillons sont comparées à celles de la bibliothèque étalonnée, et l'identification est basée sur un algorithme incorporant les affectations de masse, les rapports ioniques et l'indice de retenue. La quantification est basée sur l'étalon interne et la réponse étalonnée aux substances cibles à analyser.

6.6.4.5 Triage et caractérisation des contaminants inconnus

Le processus est le même que celui de la section 6.6.4.3, sauf qu'une plus grande gamme de conditions de CG ou CG/SM ou des deux peuvent être utilisées, conjointement avec d'autres techniques chimiques. Ce travail étant, par sa nature, plus axé sur la recherche que celui des autres catégories, les protocoles d'AQ sont nécessairement définis moins clairement. Toutefois, des protocoles précis d'AQ sont élaborés, établis et appliqués à mesure que les projets de ce type évoluent.

6.6.5 Relevés du rendement des analyses des composés cibles

Les principales données sur le rendement de l'analyse des composés cibles sont mises en archives. Les facteurs de réponse, les données sur les éléments ajoutés et les critères de détection, calculés et statistiquement mis à jour à la suite des traitements successifs, sont enregistrés. L'établissement de tableaux de CQ est effectué à l'aide des données accumulées; on obtient ainsi des informations détaillées sur le rendement de la méthode et de l'opérateur dans le temps, et on peut être prévenu tôt de l'imminence de conditions incontrôlées. Ces tableaux et les résumés statistiques annexes

sont mis à la disposition des utilisateurs de données pour aider à l'évaluation et à l'interprétation des données.

6.6.6 Méthode de préparation du système

6.6.6.1 Système de données INCOS

- 1) Le gaz d'étalonnage FC-43 est introduit dans le système jusqu'à ce que le m/z 69 soit juste sous le point de saturation.
- 2) Les paramètres du système sont ajustés pour balayer de m/z 60 à m/z 510 toutes les 2 secondes.
- 3) Les rapports d'intensité des pics et les abondances d'ions sont comparés aux données d'archives sur le rendement pour évaluer le transfert de masse et la sensibilité du système; un spectre typique donnant une information sur le rendement courant est conservé.
- 4) Le programme d'étalonnage du système est exécuté à l'aide des données nouvellement acquises.
- 5) Le logiciel de diagnostic compare le nouvel étalonnage avec les caractéristiques du fabricant pour le transfert de masse élevée, et la qualité de l'affectation des masses avec le tableau des masses; un rapport d'évaluation est imprimé, et l'opérateur l'utilise pour établir si le rendement du système est approprié ou non.
- 6) Le logiciel du système est utilisé pour établir les positionnements exacts du zéro et du gain selon les caractéristiques du fabricant; un rapport graphique est fourni pour permettre à l'opérateur de mesurer le rendement.
- 7) Une fois terminée l'acquisition des données pour l'analyse des échantillons, un rapport de diagnostic sommaire est imprimé, indiquant à l'opérateur si des problèmes ont surgi concernant le choix des paramètres d'acquisition.

6.6.6.2 Système de données Shrader

- 1) Les spectres étant continuellement affichés sur l'écran cathodique, les paramètres de balayage du système sont réglés et l'acquisition est déclenchée sans stockage de masse.
- 2) La concentration du gaz d'étalonnage admis et les paramètres d'acquisition sont ajustés en fonction de l'affichage et des données de diagnostic connexes, selon les critères recommandés par le fabricant.
- 3) Plusieurs lectures sont enregistrées, leurs moyennes calculées, et le résultat moyen est affiché; l'analyste réalise les affectations de masse pour les valeurs m/z caractéristiques, et l'axe de masse pour la gamme d'intérêt est étalonné; les paramètres d'acquisition, les informations de diagnostic

provenant de l'ajustement de l'étalonnage et le spectre d'étalonnage qui en résulte sont enregistrés.

- 4) Tout l'étalonnage est comparé aux fichiers semblables précédents afin de détecter les erreurs comme les mauvaises affectations de masse; les données de diagnostic sont présentées sous forme de tableaux pour rendre possible une comparaison facile dans le temps, ce qui permet de détecter les tendances des changements du système et de cerner les problèmes sporadiques.

6.7 Système automatisé de gestion des données de laboratoire (AWQUALABS)

Le système automatisé de gestion et d'acquisition des données de laboratoire sur la qualité de l'eau (AWQUALABS), qui soutient les méthodes d'AQ du LNQE, comporte quatre secteurs généraux :

- initialisation des échantillons;
- leur analyse;
- introduction des données; et
- leur vérification.

En outre, l'accès au système général et aux programmes est restreint selon les responsabilités du personnel, et des analyses rétrospectives des dates ont été incorporées pour réduire au minimum les erreurs analytiques provenant des tests retardés de paramètres instables (temps).

Il faut souligner que ces méthodes ont été conçues pour aider à réaliser un contrôle efficace de la qualité et ne remplacent pas le rôle vital de l'analyste à cet égard. À des stades choisis pendant toute la période d'analyse, des rapports sommaires portant sur les tâches associées d'AQ sont présentés, pour que le technicien, le chimiste, le directeur ou le client les évaluent.

Les capacités actuelles de l'AWQUALABS sont énoncées aux sections 6.7.1.1 à 6.7.1.4.

Un logiciel est actuellement mis au point pour :

- effectuer une série plus vaste de vérifications des données; et
- utiliser les données de CQ produites aux diverses étapes de l'analyse décrites ci-dessus ainsi que pour fournir une mesure définitive et continue du rendement du laboratoire.

Ces activités sont énoncées aux sections 6.7.2.1 à 6.7.2.4.

6.7.1 Activités actuelles

6.7.1.1 Initialisation des échantillons

Certains éléments de la base de données AWQUALABS sont prédéterminés en fonction des caractéristiques des projets. Ces données sont rappelées au moment de l'initialisation des échantillons particuliers, soit comme entrées du fichier des échantillons, soit comme moyen de vérifier si les données inscrites par l'opérateur sont valables. Sont inclus les méthodes analytiques (le dictionnaire des paramètres), les paramètres et les substrats pour les tests (les schémas d'analyse), le numéro et la description des stations NAQUADAT et les restrictions d'analyse comme les critères de détection, les unités de déclaration et les chiffres importants.

Les échantillons sont initialisés dans un fichier temporaire et non directement dans la base de données active. D'autres personnes que les responsables de l'initialisation passent en revue les informations de ce fichier pour en établir l'exactitude.

6.7.1.2 Analyse des échantillons

Le contrôle des analyses en laboratoire est réalisé à l'aide d'une série de programmes commandés par menus, qui guident les analystes de façon systématique à travers les diverses étapes permettant de réaliser les activités suivantes :

- 1) *Identification des tâches à accomplir* — Des feuilles de travail sont produites afin d'identifier les échantillons et les paramètres pour les tests.
- 2) *Analyse* — L'analyse chimique et le CQ au laboratoire sont effectués soit à la main, soit par l'acquisition directe des données produites par les instruments.
- 3) *Synchronisation des échantillons et correction du niveau de base* — Les échantillons sont synchronisés dans un même lot pour permettre au système de données de savoir si une valeur entrante doit être associée à un échantillon, à un étalon ou à l'une des catégories acceptables de parties aliquotes. Les corrections du niveau de base sont effectuées automatiquement à l'aide de blancs intercalés tout au long de l'exécution. Toutes les activités pertinentes sont mentionnées dans le rapport d'exécution définitif.
- 4) *Étalonnage* — Les courbes d'étalonnage sont préparées à partir des solutions standard à l'aide d'ajustements linéaires, non linéaires, à points multiples ou à niveaux multiples, selon les exigences de l'analyse.
- 5) *Mesure* — Les valeurs des échantillons sont obtenues par interpolation à partir de la courbe d'étalonnage standard.

- 6) *Vérification* — Les valeurs qui ne coïncident pas avec les critères prédéterminés, comme celles qui se trouvent à l'extérieur des limites supérieure et inférieure de concentration standard, sont marquées.
- 7) *Rendement* — Le pourcentage retrouvé (justesse) et la précision sont calculés selon les réponses de dilutions de composition définie (échantillons enrichis, scindés, subdivisés).
- 8) *Examen* — Les résultats analytiques sont présentés sous forme tabulaire ou graphique ou les deux pour permettre à l'analyste de les examiner de façon subjective.

6.7.1.3 Introduction des données

Une fois que l'analyste est satisfait des résultats des tests, les données sont automatiquement ajoutées aux fichiers d'échantillons.

- 1) *Fichiers d'échantillons prédéterminés* — La prédétermination de ces fichiers, au moment de l'initialisation des échantillons, empêche l'insertion de données non requises, comme les valeurs de paramètres qui n'ont pas été demandés.
- 2) *Entrées multiples* — Les entrées des paramètres qui ont déjà un résultat sont marquées pour indiquer qu'elles ont été de nouveau vérifiées, et l'opérateur est informé en conséquence.
- 3) *Vérification des dates* — La date d'analyse est automatiquement entrée avec le résultat.
- 4) *Tenue d'archives* — Un relevé imprimé de la mise à jour du fichier d'échantillons est produit pour que l'analyste le classe dans ses dossiers. Ce procédé est rapide et élimine les erreurs de transcription, lesquelles ont été pendant longtemps une source de difficulté pour la qualité des données des laboratoires.

6.7.1.4 Vérification des données

Il existe un certain nombre de modules de logiciel, installés et en voie de l'être, capables d'effectuer une vérification supplémentaire des données des échantillons qui ont été analysés. Il existe également un certain nombre de points de contrôle dans l'historique d'un échantillon dans la base de données, où le personnel désigné doit fournir une certaine approbation pour que continuent le traitement des échantillons et la présentation des résultats.

Voici les points de contrôle actuellement disponibles :

- 1) *Bilan ionique* — La différence entre la somme des cations et des anions est calculée et comparée à des critères précis d'acceptabilité. Si le bilan ionique est insatisfaisant, des corrélations des paramètres sont effectuées automatiquement et les sources probables d'erreurs (c'est-à-dire les

ions pour lesquels les résultats sont le plus probablement erronés) sont identifiées en vue d'une nouvelle analyse.

- 2) **Contrôle d'uniformité** — Les paramètres qui montrent des tendances reliées les unes aux autres sont vérifiés, et les anomalies sont identifiées et imprimées. Il faut par exemple s'assurer que les valeurs présentées pour les formes dissoutes de paramètres choisis ne dépassent pas celles des formes totales.
- 3) **Contrôle de corrélation** — Les paramètres qui font l'objet de corrélations mathématiques connues sont vérifiés, et les anomalies sont identifiées et imprimées.
- 4) **Acceptation des échantillons** — Une fois que tous les tests et toutes les vérifications d'AQ ont été faits, des rapports provisoires sont imprimés en vue d'un dernier examen par les chimistes et les chefs de section du laboratoire. Si tout semble satisfaisant, le chimiste produit un rapport imprimé qu'il fait parvenir à l'organisme client. Le système interroge périodiquement la base de données des échantillons, et, lorsque toutes les valeurs d'un échantillon particulier ont été présentées, l'échantillon est marqué en vue de l'archivage. Les ensembles de données informatiques peuvent être transmis aux clients soit par bande magnétique, soit par transfert direct d'ordinateur à ordinateur.

6.7.2 Activités futures

6.7.2.1 Choix des limites générales

Toutes les données seront comparées à une gamme de valeurs réalistes et acceptables pour un paramètre particulier, et les points situés hors de la gamme seront marqués en vue d'un examen plus attentif.

6.7.2.2 Choix des limites propres à un emplacement

Lorsqu'il existe des informations chronologiques convenables pour des emplacements particuliers, un tableau des limites caractéristiques de cet emplacement sera préparé. Ces données seront comparées aux valeurs chronologiques afin qu'on soit prévenu tôt des changements qui surviennent. Les dépassements seront vérifiés et s'ils sont exacts du point de vue analytique, les informations seront rapidement communiquées aux chefs de projet appropriés pour permettre de régler rapidement les problèmes éventuels.

6.7.2.3 Matrice de décision chromatographique

Pour les méthodes analytiques chromatographiques, on mettra au point des algorithmes qui utiliseront des critères choisis pour la réponse du système lors de l'analyse des colonnes multiples et détermineront une quantification confirmée des résidus. Cela simplifiera le processus d'interprétation des données pour ce type de travail en réduisant l'importance de l'intervention directe de l'analyste sur les

résultats qui ne satisfont pas aux critères établis. Cette tâche sera effectuée par un système spécialisé d'acquisition des données actuellement en service au Laboratoire de chromatographie gazeuse par spectromètre de masse.

6.7.2.4 Rendement du laboratoire

Au moment de la mise à jour des fichiers des échantillons de la base de données AWQUALABS, toutes les informations sur le contrôle de la qualité obtenues jusqu'à ce point sont éliminées. Jusqu'à présent, l'analyste devait revoir ces données et prendre des décisions subjectives sur le rendement du système ainsi que prendre les mesures correctives jugées nécessaires, et continuer l'analyse. Le logiciel actuellement mis au point entreposera dans un fichier séparé les données non reliées aux échantillons (étalons, blancs, échantillons enrichis et échantillons subdivisés). Ces données seront traitées pour fournir une évaluation constante du rendement du laboratoire pour une méthode analytique en particulier. L'activité sera cumulative et fournira en dernier ressort :

- le rendement du laboratoire dans le temps pour une méthode particulière, incluant la définition à longue échéance des critères de détection;
- le rendement de chacun des analystes dans le temps; et
- le diagnostic rapide des problèmes liés à la méthode.

En outre, les fichiers d'échantillons seront associés aux informations sur le CQ au laboratoire concernant la même période d'analyse, ainsi qu'aux études entre laboratoires et aux échantillons témoins qui ont pu être traités pendant la même période. Cette dernière activité permettra de préciser les caractéristiques des données pour toutes les tâches analytiques du LNQE ainsi que d'évaluer le rendement de chaque membre du personnel pour des tests particuliers et des tests eux-mêmes pour l'ensemble du laboratoire.

6.8 Références

Environnement Canada. 1986. Manuel des méthodes analytiques. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures.

Finnigan Instruments Services Handbook. 1978. Nova 3 Data System.

7.0 LIGNES DIRECTRICES POUR DE BONNES MÉTHODES DE LABORATOIRE

Une des tâches les plus importantes des laboratoires d'analyses consiste à produire des données. Dans une grande mesure, le succès de ces laboratoires peut être mesuré par la qualité de leurs produits (c'est-à-dire, la qualité de leurs données). En vue d'assurer la production de données de qualité, chaque élément qui contribue au succès d'un laboratoire doit être optimisé et maintenu en bon état de fonctionnement. Les techniques qui permettent d'atteindre le succès sont appelées bonnes méthodes de laboratoire (BML). Ces méthodes englobent tous les aspects qui permettent à un laboratoire d'atteindre ses buts propres.

Les sections suivantes résument les critères acceptés pour les BML et servent de lignes directrices pour aider le personnel du LNQE à travailler de la manière la plus efficace possible et à assurer la meilleure qualité possible des données. Bien utilisées, ces lignes directrices amélioreront le rendement du laboratoire et, si le rendement est déjà satisfaisant, elles pourront aider à le maintenir. En outre, les BML prévoient l'adoption d'un mécanisme permettant d'identifier et de résoudre les problèmes lorsque les méthodes acceptées ne sont pas respectées.

7.1 Installations du laboratoire et sécurité

7.1.1 Installations et équipement de sécurité

- 1) Les installations du laboratoire doivent constituer un milieu bien éclairé, propre, non encombré et convenablement climatisé (c'est-à-dire, température et ventilation).
- 2) Les aires des bancs et des instruments doivent être équipées des prises de courant appropriées pour recevoir les instruments ayant des besoins électriques différents. Voir la norme 3-3 du Conseil du Trésor (Conseil du Trésor 1978).
- 3) Le laboratoire doit être équipé, en des endroits bien situés, d'appareils pour laver les yeux, de douches et de respirateurs.
- 4) Les laboratoires doivent être équipés d'extincteurs et d'avertisseurs d'incendie ainsi que de systèmes de gicleurs.
- 5) Les laboratoires doivent être équipés de hottes distinctes pour les acides organiques et minéraux ainsi que pour l'acide perchlorique.
- 6) Pour les détails du plan d'un laboratoire, l'analyste doit consulter les Critères généraux pour l'aménagement de laboratoire du guide 5-1 du Conseil du Trésor, (Conseil du Trésor 1978).
- 7) Si les tâches analytiques sont réparties sur divers étages, le bâtiment doit être équipé d'un monte-charge pour le transport des accessoires de laboratoire, conforme à la norme 3-4 du Conseil du Trésor (Conseil du Trésor 1978).

- 8) **Tout le personnel du laboratoire doit avoir facilement accès à une trousse de premier soins et à des services de santé, conformément aux normes 3-5 et 3-8 du Conseil du Trésor (Conseil du Trésor).**

7.1.2 Règles de sécurité

- 1) **Des tournées régulières de sécurité des locaux du laboratoire doivent être effectuées chaque mois, et chaque équipe de laboratoire doit déléguer un représentant à un comité de sécurité.**
- 2) **Un programme de sécurité doit être établi afin de permettre au personnel du laboratoire d'assister à des séminaires, à des cours et à des ateliers périodiques, pour qu'il se tienne à la fine pointe des récents progrès.**
- 3) **Des dossiers sur l'état des appareils de sécurité du laboratoire et sur tous les événements relatifs à la sécurité doivent être tenus pour assurer l'efficacité du programme de sécurité. Voir la procédure 4.1 du Conseil du Trésor (Conseil du Trésor 1978).**
- 4) **Tout l'équipement du laboratoire doit être régulièrement vérifié et son état consigné, en vue de prévenir les dangers possibles.**
- 5) **Tout le personnel qui vient en contact avec des produits toxiques et des substances contaminées par des microbes doit subir des examens médicaux périodiques. Voir la norme 3-13 du Conseil du Trésor (Conseil du Trésor 1978).**
- 6) **Tout le personnel doit utiliser des dispositifs de protection pour les yeux, le visage, la tête, la peau, les mains, les pieds, les jambes et le système respiratoire. Voir la norme 3-14 du Conseil du Trésor (Conseil du Trésor 1978).**
- 7) **Les sarraus et les autres accessoires de laboratoire ne doivent pas sortir de leur aire d'utilisation en vue de prévenir le transport de contaminants dans d'autres secteurs.**
- 8) **Il doit être interdit de fumer et de manger à l'intérieur du laboratoire.**
- 9) **Les bouteilles d'acide ou de solvants doivent être transportées dans un contenant de protection approprié, comme un seau de caoutchouc.**
- 10) **Des contenants de déchets distincts doivent être utilisés pour les déchets habituels de laboratoire et le verre brisé.**
- 11) **Tout le matériel contaminé à jeter (verre brisé, papier, serviettes, gants jetables, etc.) doit être rincé à l'eau avant d'être placé dans des contenants de déchets en vue de protéger les personnes qui transportent les déchets contre les produits toxiques et les acides.**

- 12) Des contenants spéciaux doivent être utilisés pour les solvants de déchets organiques et être placés dans un endroit bien ventilé comme une hotte de laboratoire. Les méthodes de transport et d'élimination des déchets de laboratoire doivent être conformes au chapitre 6 du guide 5-1 du Conseil du Trésor (Conseil du Trésor 1978).
- 13) Tout le personnel chargé de manipuler des substances dangereuses et des pesticides doit respecter les normes 3-2 et 3-15 du Conseil du Trésor (Conseil du Trésor 1978). Voir également la Santé et Bien-être social Canada 1973.
- 14) Les produits chimiques comme les solvants, les acides, les agents réducteurs et oxydants ainsi que toutes les autres substances qui peuvent ne pas être stables en présence d'autres groupes de substances doivent être stockés séparément dans des conditions spéciales qui prévoient la ventilation, le réglage approprié de la température et l'isolation des aires de circulation. Voir la section 3.5 du guide 5-1 du Conseil du Trésor (Conseil du Trésor 1978).
- 15) L'utilisation, la manutention et le stockage de bouteilles de gaz comprimé doivent être effectués conformément à la section 3.2 du guide 5-1 Conseil du Trésor (Conseil du Trésor 1978).
- 16) Les produits toxiques volatils doivent être pesés et manipulés dans une zone distincte bien ventilée. Il faut éviter le plus possible d'utiliser des produits chimiques cancérigènes.
- 17) Les laboratoires doivent avoir des méthodes de nettoyage pour les déversements de certains produits chimiques utilisés dans leurs locaux.
- 18) Le personnel du laboratoire doit assister à des séminaires sur la sécurité contre les incendies et être soumis à des exercices périodiques non prévus d'incendie.
- 19) Si un accident se produit, il faut consulter le guide 5.2 du Conseil du Trésor sur les enquêtes en cas d'accident (Conseil du Trésor 1978).
- 20) Le personnel du laboratoire doit consulter le *Guide de sécurité en laboratoire* du Centre canadien des eaux intérieures (Environnement Canada 1981) chaque fois que des renseignements appropriés sur la sécurité sont nécessaires.

7.2 Relations et milieu de travail

- 1) Les chefs de laboratoire doivent s'assurer que les analystes possèdent une formation convenable et sont qualifiés pour remplir leurs tâches. Les analystes doivent avoir accès au Manuel des méthodes analytiques ou disposer d'instructions écrites détaillées sur la technique analytique qu'ils doivent utiliser.
- 2) Le personnel de laboratoire doit être encouragé à participer à des réunions de formation, à des séminaires et à des cours pour se tenir à la fine pointe des progrès réalisés dans leur domaine.

- 3) Il doit y avoir un mécanisme permettant au personnel et aux surveillants de laboratoire de communiquer et de résoudre les problèmes. Il doit y avoir également un système permettant d'étudier les suggestions et les plaintes et d'apporter les changements nécessaires pour assurer le bon fonctionnement du groupe.
- 4) Les gestionnaires et les surveillants doivent fournir une rétroaction sur le rendement des analystes et les résultats des études de contrôle de la qualité en vue de maintenir la qualité du travail ou d'aider à apporter les améliorations nécessaires.
- 5) Afin de maintenir le moral du personnel au beau fixe, tous les efforts doivent être faits pour fournir des programmes permanents d'incitation.
- 6) Il doit y avoir un organigramme présentant la hiérarchie et les sphères de responsabilité.
- 7) La direction du laboratoire doit s'assurer que tous les membres du personnel possèdent un exemplaire du Manuel de l'hygiène et de la sécurité professionnelles. En outre, des exemplaires des normes, des guides et des procédures du Conseil du Trésor doivent être placés aux endroits pertinents et remis aux personnes appropriées pour permettre d'obtenir rapidement les renseignements nécessaires.

7.3 Produits chimiques, réactifs et étalons

- 1) Les produits chimiques, les solvants et les étalons doivent être datés dès la réception et jetés au moment de l'expiration de leur durée de vie sur les étagères.
- 2) Le degré de pureté des réactifs, des solvants et des produits chimiques doit être déterminé par l'analyse de blancs appropriés pour chaque ensemble d'analyses. Chaque nouveau lot de produits chimiques doit être vérifié selon cette méthode.
- 3) La qualité des produits chimiques ou des réactifs utilisés au cours d'une analyse doit être conforme aux exigences de la méthode analytique.
- 4) Il doit y avoir une bonne réserve d'eau désionisée et distillée pour les analyses. Pour les méthodes organiques, il peut être nécessaire d'utiliser de l'eau purifiée XAD-2 ou un équivalent.
- 5) Les étalons chimiques employés dans les analyses doivent toujours être de qualité analytique. Les étalons doivent provenir d'au moins deux fournisseurs pour permettre de les comparer les uns aux autres. Pour les paramètres organiques, il est nécessaire de vérifier la pureté des étalons puisqu'ils ne sont pas toujours facilement accessibles sous une forme pure, comme c'est le cas des étalons inorganiques.
- 6) Les étalons de qualité analytique doivent toujours être conservés dans un endroit froid et sec et doivent être secs avant la pesée.

- 7) Consulter la section 7.1.2 pour les règles de sécurité sur la manutention, le stockage et l'élimination des produits chimiques.

7.4 Instruments

- 1) La verrerie et les récipients en plastique doivent être nettoyés avec le nettoyant approprié selon les exigences de la méthode analytique.
- 2) Pour les paramètres qui peuvent être contaminés, il faut utiliser, un ensemble séparé de verrerie.
- 3) La verrerie volumétrique qui est jugée cruciale pour les dosages doit être étalonnée périodiquement.
- 4) Des mesures préventives doivent être observées pour l'entretien de tous les instruments.
- 5) L'optimisation et l'étalonnage appropriés des instruments doivent être réalisés de façon régulière. Les instruments doivent toujours être exempts de contamination et en bon état de fonctionnement. Le manuel de l'instrument doit toujours être gardé à portée de la main. (Voir chapitre 8.)
- 6) Les instruments d'analyse ne doivent pas être placés à proximité de produits chimiques et de vapeurs de produits corrosifs. Si une contamination se produit, l'instrument doit être nettoyé et vérifié immédiatement.
- 7) Seuls les instruments qui satisfont aux normes fixées dans la méthode analytique doivent être utilisés pour les analyses.
- 8) Les balances analytiques doivent être étalonnées périodiquement à l'aide de poids certifiés et toujours être propres. De même, les appareils de mesure comme les pH-mètres, les thermomètres, etc., doivent être étalonnés et propres.
- 9) Une liste de vérification systématique du fonctionnement et de l'entretien doit être fournie pour tous les principaux instruments et être utilisée régulièrement. (Voir chapitre 8.)
- 10) Les relevés de toutes les vérifications de l'entretien et du fonctionnement doivent être conservés et disponibles pour l'inspection.
- 11) Il doit y avoir une personne responsable du soin et de l'entretien de chacun des instruments de laboratoire.

7.5 Méthodologie

- 1) Les techniques utilisées pour l'échantillonnage, la préservation et l'analyse doivent être conformes aux méthodes recommandées dans le Manuel des méthodes analytiques (Environnement Canada 1986), le manuel intitulée : Échantillonnage pour la qualité de l'eau (Environnement Canada 1983) ou les méthodes courantes du LNQE. Puisque toutes les méthodes présentées dans les manuels sont codées selon NAQUADAT, des modifications aux méthodes analytiques nécessitent un changement de code (chapitre 4). En outre, le non-respect des méthodes recommandées peut provoquer, dans certains cas, l'incompatibilité des ensembles de données.
- 2) Lorsque les méthodes sont changées, il faut valider et autoriser les modifications selon le protocole (chapitre 4) et fournir les raisons des modifications et les preuves à l'appui. Les nouvelles méthodes doivent être rédigées sous la forme normalisée et soumises pour étude en vue d'être ajoutées au Manuel des méthodes analytiques.
- 3) Les bouteilles d'échantillons doivent être bien nettoyées avec le nettoyant recommandé pour prévenir la contamination. (section 6.2.)
- 4) Dans le cas de nombreux paramètres, le type de bouteilles, la préservation, ainsi que les conditions et la durée d'entreposage sont des aspects fondamentaux à surveiller étroitement. Voir le tableau I du Manuel des méthodes analytiques (Environnement Canada 1986) pour les conditions recommandées.
- 5) Dans le cas des paramètres qui peuvent être facilement contaminés, un ensemble distinct de contenants doit être mis de côté et réutilisé.
- 6) Les échantillons doivent être bien homogénéisés avant le sous-échantillonnage pour qu'un échantillon représentatif puisse être facilement obtenu. L'analyste doit s'assurer que la technique utilisée pour l'homogénéisation n'influe pas sur le résultat requis.
- 7) Les sections sur les méthodes et techniques de contrôle de la qualité (chapitres 5 et 6) doivent être utilisées comme guides pour les tâches d'AQ du laboratoire. Le laboratoire doit posséder un programme détaillé de CQ pour assurer que les données produites satisfont aux normes requises et qu'un rendement satisfaisant est maintenu.
- 8) Puisque les techniques chromatographiques ne sont pas toujours précises, l'analyse des paramètres organiques doit régulièrement être confirmée au moyen de techniques substituts. Les techniques de confirmation comprennent la spectrométrie de masse, la dérivation chimique, diverses formes de chromatographie, par exemple, gazeuse sur colonnes multiples, liquide, sur colonne et en couche mince, et d'autres méthodes.

7.6 Enregistrement, présentation et documentation des données

- 1) Les données suivantes doivent être enregistrées pour chaque échantillon analysé et être disponibles pour l'inspection.
 - la date, l'endroit, le moment et les conditions d'échantillonnage, ainsi que le numéro d'identification de l'échantillon et le nom de l'échantillonneur;
 - la période de préservation et la technique utilisée;
 - la date de l'analyse et le nom de l'analyste;
 - la méthode d'analyse utilisée; et
 - les résultats de l'analyse, incluant les tableaux, les graphiques d'étalonnage et les relevés des calculs.
- 2) Les échantillons doivent être bien identifiés pendant toute la période, depuis l'échantillonnage jusqu'aux calculs et l'analyse.
- 3) L'analyste doit utiliser toutes les valeurs analytiques obtenues dans une mesure. L'utilisation des deux meilleurs résultats sur trois essais est désapprouvée puisque cette façon d'agir peut modifier considérablement les conclusions. Toutefois, des ensembles de données peuvent être modifiés si des techniques de rejet statistiques sont utilisées.
- 4) Les règles acceptées pour les chiffres significatifs doivent être respectées pour que la méthode de calcul soit uniforme et normalisée dans toutes les données de laboratoire et dans les activités de dissémination. Le nombre de chiffres significatifs retenus dans le calcul et la présentation des données doit être conforme aux instructions des manuels ASTM (American Society for Testing and Material 1976, 1985).
- 5) Les formules d'évaluation de la qualité (chapitre 9) doivent être les principaux outils de documentation des données de CQ. L'évaluation de ces données et une rétroaction auprès des gestionnaires, des surveillants et des analystes du laboratoire permettront d'assurer un programme efficace de CQ.

7.7 Références

Conseil du Trésor. 1978. Manuel de l'hygiène et de la sécurité professionnelle, 2^e édition, n° de cat. BT45-3/1978, Impression et Publication, Approvisionnements et Services Canada, Hull (Québec).

Santé et Bien-être social Canada. 1973. L'épandage aérien de pesticides : manuel de sécurité, n° de cat. H31--1273, Information Canada, Ottawa, Ontario.

Environnement Canada. 1981. Guide de sécurité en laboratoire, Centre canadien des eaux intérieures, mars.

Environnement Canada. 1986. Manuel des méthodes analytiques. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures.

Environnement Canada. 1983. Échantillonnage pour la qualité de l'eau. Direction générale des eaux intérieures.

American Society for Testing and Materials. 1985. ASTM Manual on Quality Control of Materials. Préparé par ASTM Committee E-II on Quality Control of Materials. Special Technical Publication 15-C, janvier, Philadelphie.

American Society for Testing and Materials. 1976. ASTM Manual on Presentation of Data and Control Chart Analysis, Special Technical Publication 15-D.

8.0 LIGNES DIRECTRICES POUR LA VÉRIFICATION DU FONCTIONNEMENT DES INSTRUMENTS

Les tableaux suivants fournissent un résumé des vérifications du fonctionnement des instruments pour les systèmes qui sont couramment utilisés au LNQE. En suivant ces méthodes, on s'assure que les déviations et la variabilité des instruments sont réduites au minimum et maintenues sous des seuils acceptés. En outre, ces méthodes constituent une base de normalisation des activités d'entretien, d'optimisation et d'étalonnage réalisées par les analystes. Comme la plupart des systèmes analytiques du LNQE sont utilisés pour détecter des concentrations sous le seuil des ppb, il est essentiel de garder propres les instruments et de les normaliser convenablement pour que la reproductibilité et la justesse des données soient uniformes et se trouvent à l'intérieur des limites de contrôle acceptées.

Tableau 1. Vérification du fonctionnement de la spectroscopie atomique

Instrument	Fréquence de la vérification	Élément à vérifier	Méthode
Spectrophotomètre d'absorption atomique (flamme)	Quotidienne	Cathode creuse à lampes à décharge sans électrode	Réchauffer avant l'utilisation pour stabiliser le courant. Optimiser la position de la lampe en utilisant l'ampèremètre.
	Quotidienne	Longueur d'onde	Régler à la longueur d'onde recommandée pour le métal d'intérêt et régler en maximisant l'ampèremètre.
	Quotidienne	Encoche	Fixer l'encoche selon les instructions du manuel de l'opérateur.
	Quotidienne	Chambre à nuage	Laver à l'eau distillée et à l'acétone et sécher.
	Quotidienne	Brûleur	Aligner le brûleur à l'aide des réglages vertical et horizontal. Ajuster la position à l'absorbance de pointe.
		Joint torique du brûleur	Inspecter visuellement et remplacer si nécessaire.
		Capsule de l'extrémité du vaporisateur	Inspecter visuellement.
	Quotidienne	Brûleur de NO ₂	Utiliser des bâtons de décapage pour nettoyer les dépôts de carbone.
	Quotidienne	Condition du tube et du niveau de décharge	Inspecter visuellement et ajuster ou remplacer si nécessaire.
	Quotidienne	Compteur de gaz et réserve	Inspecter le manomètre pour assurer le réglage approprié et ajuster le compteur de gaz si nécessaire.
Quotidienne	Vaporisateur	Ajuster en tournant l'écrou moleté. Régler en maximisant la sensibilité.	

Tableau 1. Suite

Instrument	Fréquence de la vérification	Élément à vérifier	Méthode
Spectrophotomètre d'absorption atomique (flamme) (suite)	Quotidienne	Étalon externe	Aspirer un étalon de 5 ppm de Cu dans la flamme et ajuster le vaporisateur pour maximiser la lecture et l'absorption. Si la valeur est inférieure à 0,250, le vaporisateur doit être assemblé de nouveau.
	Quotidienne	Sensibilité	Aspirer les solutions dans la flamme et comparer la sensibilité par rapport aux résultats précédents.
	Hebdomadaire ou lorsque nécessaire	Vaporisateur	Démonter et laver à l'eau distillée.
	Mensuelle	Fenêtre de lampe	Nettoyer avec un chiffon très doux servant à essuyer les lentilles.
	Trimestrielle	Couvercle extérieur de l'instrument	Inspecter visuellement et nettoyer avec du savon et de l'eau si nécessaire.
	Trimestrielle	Tête du brûleur	Laver dans le HCl dilué.
	Annuelle ou si ces données ne sont pas réalisées	Puissance de la lampe	Vérifier avec le wattmètre.
Spectrophotomètre d'absorption atomique (four au graphite)		Paramètres de l'instrument	Voir la S.A.A. (flamme).
	Quotidienne	Tube de graphite	Voir le manuel de l'opérateur pour un modèle.
	Quotidienne	Réserve d'argon	Inspecter la lecture de la jauge.
	Quotidienne	Compensateur thermique	Tourner le potentiomètre.
	Quotidienne	Réserve d'eau de refroidissement	Inspecter visuellement pour ajuster le débit, vérifier les fuites et s'assurer du bon fonctionnement.
	Selon les besoins	Cônes de graphite	Voir le manuel de l'opérateur pour un modèle.

Tableau 1. Suite

Instrument	Fréquence de la vérification	Élément à vérifier	Méthode
Analyse automatisée du mercure à la vapeur froide	Quotidienne	Tout le système	Vérifier l'intensité de la lampe. Vérifier le fonctionnement anormal des pièces, p. ex. l'auto-échantillonneur, la pompe, etc. Après l'utilisation, aspirer les solutions suivantes dans l'ordre donné : <ol style="list-style-type: none"> 1) 3 % de SO₄ d'hydroxylamine 2) 10 % de NaOH pendant 5 min. 3) eau distillée pendant 2 min. 4) 5 % de H₂SO₄ pendant 5 min. 5) eau distillée pendant 5 min.
	Mensuelle	Tubes de pompe	Remplacer.
	Mensuelle	Séparateur gaz-liquide	Nettoyer à l'aide de NaOH 10 %.
	Mensuelle	Cellule à u.v.	Nettoyer à l'aide d'eau et d'acétone ou d'eau et d'éthanol.
	Mensuelle	Colonne	Nettoyer à l'aide de NaOH 10 %.
	Mensuelle	Serpentins en verre	Nettoyer à l'aide de NaOH 10 %.
	Trimestrielle	Tubes de transmission	Remplacer.
Photomètre à flamme (pour l'analyse des émissions atomiques de Na et K)	Quotidienne	Sensibilité	Aspirer des solutions étalons dans la flamme et comparer la sensibilité par rapport aux résultats précédents.
	Mensuelle	Tubes de la pompe	Remplacer les tubes de pompe mensuellement ou plus tôt si l'usure est excessive.

Tableau 1. Suite

Instrument	Fréquence de la vérification	Élément à vérifier	Méthode
Photomètre à flamme (pour l'analyse des émissions atomiques de Na et K) (suite)	Semestrielle	Conduites de transmission	Remplacer les réactifs, les déchets et les conduites jusqu'à la porte d'injection.
	Quotidienne	Tuyauterie	Rincer le système pendant 10 min. à l'eau distillée et désionisée et aspirer de l'air pendant 2 min. pour sécher le photomètre à flamme.
Spectrophotomètre au plasma d'argon relié par couplage inductif (ARL modèle ICPQ)	Quotidienne	Chambre de pulvérisation	Rincer à l'eau.
	Quotidienne	Vérifier la sensibilité	Avec 1 ppm étalon (As, Se, Sb, ou 16 métaux).
	De quotidienne à hebdomadaire	Pointe de profil pour spectromètre simultané	Passer l'étalon autour de la position à l'aide de «\$ STTS».
	Lorsque la torche est déplacée ou changée	Position de la torche	Optimiser la position horizontale à l'aide de «\$ STTS».
	Trimestrielle	Vérification de l'ordinateur et de l'instrument	Contrat de service.
Spectrophotomètre au plasma d'argon relié par couplage inductif (ARL modèle 3580)	Quotidienne	Paramètres de l'instrument soit, vide, température, etc.	Taper «LOG (R)».
	Quotidienne	Vérifier la sensibilité	Avec 1 ppm étalon (16 métaux).
	Quotidienne	Chambre de pulvérisation	Rincer à l'eau distillée.
	De quotidienne à hebdomadaire	Pointe de profil pour spectromètre simultané	Passer les étalons pour les voies spécifiées à l'aide du programme «IPOF».
		Positionnement du spectromètre séquentiel	Taper «pos» (NE PAS UTILISER L'ORDINATEUR AVANT LA FIN OU AVANT 10 min.).

Tableau 1. Suite

Instrument	Fréquence de la vérification	Élément à vérifier	Méthode
Spectrophotomètre au plasma d'argon relié par couplage inductif (ARL modèle 3580) (suite)	Hebdomadaire	Transfert des fichiers de l'utilisateur (sauf .RES et SCN) sur disque souple	Taper «BACKUP».
	Hebdomadaire	Transfert des fichiers .RES et SCN sur disque souple	Initialiser le disque et copier ensuite les fichiers précisés.
	Trimestrielle	Vérification de l'ordinateur et de l'instrument	Contrat de service.

Tableau 2. Vérification du fonctionnement de la spectroscopie moléculaire

Instrument	Fréquence de la vérification	Élément à vérifier	Méthode
Système d'auto-analyseur Technicon pour le phosphore total, NO ₃ -NO ₂ , NO ₂ , SRP, NH ₃ , TKN, DIC, DOC	A chaque série d'essai	Exactitude et reproductibilité	La justesse et la reproductibilité sont vérifiées par rapport à des échantillons de référence en double au début et à la fin de chaque plateau.
	A chaque série d'essai	Courbe d'étalonnage	Passer un ensemble de solutions étalons (de deux ou plus) et tracer la courbe d'étalonnage. La reproductibilité de la courbe d'étalonnage doit être dans les limites d'acceptation selon l'écart type.
	Deux fois par semaine	Tubes de la pompe	Habituellement, les tubes de la pompe sont remplacés toutes les deux semaines, mais plus fréquemment dans certains cas. (Voir le schéma de fonctionnement de chaque méthode pour remplacer les tubes de la pompe).
	Mensuelle	Colorimètres (point optique)	Suivre les instructions du manuel de l'opérateur pour établir la pointe optique du colorimètre.
	Mensuelle	Filtres interférentiels et système optique	Les filtres et les lentilles sont enlevés du colorimètre et nettoyés au méthanol et à l'aide de papier pour lentilles.
Spectrophotomètre pour l'analyse de la chlorophylle	Quotidienne	Interférences	Un blanc et un échantillon de lavage sont passés tous les 8 à 10 échantillons.
	Hebdomadaire	Étalonnage	L'instrument est étalonné à l'aide d'un étalon frais tous les 300 échantillons ou environ une par semaine lorsqu'il est utilisé. L'étalon est passé en triple.

Tableau 3. Vérification du fonctionnement de la chromatographie

Instrument	Fréquence de la vérification	Élément à vérifier	Méthode
Chromatographie par échange d'ions	Quotidienne	Étalonnage de l'instrument	Étalonner selon le manuel de la méthode.
	Quotidienne	Exactitude	Passer des échantillons de référence ou de contrôle.
	Deux fois par semaine	Pompe	Huiler et inspecter les ressorts.
	Deux fois par semaine	Colonne	Vérifier le temps de rétention analytique.
	Deux fois par semaine	Contrôleur	Passer les diagnostics sur le logiciel.
	Deux fois par semaine	Détecteur	Vérifier la sensibilité à l'aide de solutions étalons.
	Annuelle	Tout le système	Terminer la vérification de l'entretien.
Chromatographe à gaz, détecteur à capture d'électrons	Quotidienne	Aire et hauteurs des pics reproductibles selon la résolution	L'instrument est conditionné à l'aide d'un étalon, puis étalonné. Les étalons sont répétés tous les cinq échantillons pour la mise à jour de l'étalonnage.
	Mensuelle	Contamination du détecteur	Le résultat et le bruit de fond du détecteur sont surveillés pour déceler la contamination. Les détecteurs à capture électronique sont thermiquement nettoyés au cours d'une fin de semaine une fois par mois.
	Mensuelle	Résolution	L'étalon BPC connu est injecté et comparé à celui du mois précédent.
Chromatographe à gaz, détecteur à flamme ionisante	Annuelle ou selon les besoins	Contamination du détecteur	Le détecteur est nettoyé à la main à l'aide de la trousse HP.

Tableau 3. Suite

Instrument	Fréquence de la vérification	Elément à vérifier	Méthode
Chromatographe à gaz, détecteur à flamme ionisante (suite)	Quotidienne	Aire et hauteurs des pics reproductibles selon la résolution	L'instrument est conditionnée à l'aide d'un étalon et ensuite étalonné. Les étalons sont répétés tous les cinq échantillons pour la mise à jour de l'étalonnage.
Chromatographe liquide à haute pression	Quotidienne	Aire et hauteurs des pics reproductibles selon la résolution	L'instrument est étalonné à l'aide d'étalons en triple. D'autres étalons sont analysés tous les trois à cinq échantillons pour un nouvel étalonnage.
	Quotidienne	Contamination	Un blanc d'instrument est essayé avant l'étalonnage.
	Annuelle ou selon les besoins	Contamination et interférences	La colonne de protection est installée dans le système et est changée, au besoin, ou une fois par année.
Détecteur de fluorescence	Mensuelle	Contamination	Des blancs sont passés dans le détecteur pour vérifier le bruit de fond.
	Annuelle	Contamination	Le nettoyage et l'entretien généraux du détecteur sont effectués selon les instructions du manuel.
Doseur de CHN	Quotidienne	Interférences	Des blancs sont passés en double chaque jour avant l'analyse des échantillons.
	Quotidienne	Aire et hauteurs des pics reproductibles selon la résolution	L'instrument est étalonné en double à l'aide d'un étalon connu chaque matin, avant l'essai d'échantillons. Un étalon naturel (feuilles de plant de tomates) est passé avant les échantillons.
	Mensuelle	Combustion	Le tube de combustion est changé une fois par mois ou tous les deux mois, selon l'utilisation.

Tableau 3. Suite

Instrument	Fréquence de la vérification	Élément à vérifier	Méthode
Doseur de CHN (suite)	Trimestrielle	Réduction	Le tube de réduction est changé tous les 2 ou 3 mois, selon l'utilisation.
	Annuelle	Colonne	La colonne chromatographique est changée au besoin.
	Annuelle	Précision	Les échantillons subdivisés sont analysés (en grand nombre) au moins une fois par année pour déterminer la précision de l'instrument et de l'opérateur.

Tableau 4. Vérification du fonctionnement de la spectrométrie de masse

Instrument	Fréquence de la vérification	Élément à vérifier	Méthode
Spectrométrie de masse	Quotidienne	Vide	Surveiller les lectures du tableau de commande; le vide dans la tuyauterie devrait être de 10^{-8} TORR ou moins avec une colonne capillaire de 0,32 mm x 0,25 m à une pression de refoulement de 10 lb/po ² .
	Quotidienne	Température	Surveiller les lectures du tableau de commande. La tuyauterie doit être à 100 °C, la source à 15 x 10 °C pour la fragmentation par impact d'électrons.
	Quotidienne	Étalonnage	Acquérir cinq lectures du gaz d'étalonnage FC 43 sur une gamme de masse de 60 à 510 amu/1,5 s. Exécuter le programme CALI puis le programme FIT. Si l'erreur d'ajustement (FIT ERROR) est inférieure à 75 mu, l'étalonnage est acceptable.
	Quotidienne	Bruit	Sans entrée dans le préamplificateur, et ce dernier mis à zéro, il y aura moins de cinq pointes de bruit dans une mesure de 3 s, chacune ayant moins de deux valeurs CAN.
	Hebdomadaire	Mise à zéro	Source de filament et EM mis hors tension. Régler le voyant lumineux de l'acquisition jusqu'à ce qu'il commence à briller. Régler le système de données à la sensibilité maximale, aire minimale = 0. Acquérir le fichier ZÉRO, surveiller l'acquisition à l'aide de la commande GAIN.

Tableau 4. Suite

Instrument	Fréquence de la vérification	Élément à vérifier	Méthode
Spectrométrie de masse (suite)	Quotidienne	Système de données	Fixer la saisie des données à 100 pointes par balayage à la seconde.
	Selon les besoins	Système de données - normes	Les conditions optimales sont établies pour les composés d'intérêt lorsque des confirmations sont nécessaires.
	Selon les besoins	Système de données - NBS	Pour la sélection générale de toute l'acquisition par balayage entier, la bibliothèque NBS de 38 000 composés est utilisée pour les comparaisons.
Filament de source d'ions	Selon les besoins	Filament	Enlever, nettoyer l'assemblage et souder le nouveau filament en place.
Gaz	Selon les besoins	Bouteille de gaz	Remplacer lorsque la pression du réservoir tombe sous 500 lb/po².
Conduites de gaz	Annuelle	Conduites de gaz	Vérifier les fuites à l'aide d'un indicateur, resserrer les raccords ou remplacer les raccords pour obtenir une bonne étanchéité.
Fixation du chromatographe à gaz sur le spectromètre de masse	Quotidienne	Gaz	Vérifier la pression et les débits, ajuster si nécessaire.
	Selon les besoins	Injecteur	Changer le diaphragme, nettoyer la garniture de verre, vérifier le raccordement de la colonne.
	Selon les besoins	Colonne	Remplacer lorsque les paramètres exigent une phase différente ou lorsqu'il y a perte de sensibilité, de résolution ou lorsqu'une fuite excessive de colonne présente un problème.

Tableau 4. Suite

Instrument	Fréquence de la vérification	Élément à vérifier	Méthode
Spectromètre de masse (pompes à vide)	Quotidienne	Huile	Vérifier le niveau et la température.
	Mensuelle	Fluide de refroidissement de recirculation	Vérifier le niveau de l'eau et le fonctionnement.
	Semestrielle	Huile	Changer l'huile dans les pompes mécaniques et vérifier les fuites. Changer l'huile des paliers des turbopompes.

Tableau 5. Vérification du fonctionnement des divers Instruments

Instrument	Fréquence de la vérification	Élément à vérifier	Méthode
Balances	Quotidienne	Plateau	Nettoyer avec une brosse. Au besoin, laver à l'eau et sécher à l'aide d'une serviette en papier.
	Quotidienne	Niveau de la balance	Établir le niveau de la balance en surveillant la bulle dans l'ajustement du niveau.
	Annuelle	Exactitude	Étalonner à l'aide de poids étalon certifiés.
	Annuelle	Système	Contrat de service.
pH-mètres	Au moment de l'utilisation	Exactitude	Étalonner les pH-mètres à l'aide d'au moins deux solutions tampons. Les valeurs prévues du pH doivent être le plus possible proches de celles du tampon.
		Sonde	Maintenir la sonde submergée dans l'eau distillée en tout temps.

9.0 FORMULES D'ÉVALUATION DE LA QUALITÉ

À la section 3.1, on définit l'évaluation de la qualité comme le système global des activités qui assure que le CQ est effectué efficacement. Les données du CQ doivent être évaluées et vérifiées sous une forme documentée qui permet aux gestionnaires, aux surveillants et aux analystes de porter les jugements appropriés sur le succès des activités du CQ. Les formules suivantes d'évaluation de la qualité sont les instruments qui permettent d'établir cette documentation au LNQE. Les renseignements fournis sur ces formules sont compilés de façon régulière et servent à assurer le maintien d'un programme efficace d'AQ.

LABORATOIRE NATIONAL DE LA QUALITÉ DES EAUX

**CHEF DE SECTION
FORMULE D'ÉVALUATION DE LA QUALITÉ
(Semestrielle)**

Nom _____

Section _____

Programmes mis en oeuvre _____

Nombre de projets mis en oeuvre _____

A.F. _____	A.P. Postes permanents à plein temps _____	Budgets(k) O&M _____
	Postes pour une période déterminée _____	Capital _____
	Postes à contrat _____	Autres _____

1. Indiquer l'utilisation des ressources humaines et la répartition du temps selon le type d'activité.

Laboratoire Sphère d'analyse	Nombre d'A.-P. utilisées					Total
	Analyse	CQ	Adaptation des méthodes	Soutien sur le terrain	Autres	
Physique, éléments nutritifs ou divers						
Métaux						
Organométaux						
Produits biochimiques						
Produits biocides						
Produits chimiques industriels						
Spécial						
Total						
% de l'affectation d'A.-P.						

2. Indiquer la fréquence des données analytiques vérifiées par rapport aux valeurs chronologiques ou la vérification analytique détaillée des échantillons ou les deux.

<u>Date</u>	<u>N° de projet</u>	<u>N° d'échantillons</u>	<u>Paramètre problème</u>	<u>Mesure prise</u>
-------------	---------------------	--------------------------	---------------------------	---------------------

3. Identifier la fréquence des plaintes des clients au sujet des services d'analyse ou autres services fournis par la LNQE.

<u>Date</u>	<u>Paramètre ou service</u>	<u>Problème</u>	<u>Mesure prise</u>
-------------	-----------------------------	-----------------	---------------------

4. Indiquer le nombre de nouvelles méthodes analytiques adaptées, documentées, mises en oeuvre ou approuvées dans votre domaine d'analyse.

<u>Date</u>	<u>Nom de la méthode</u>	<u>Adaptée</u>	<u>Documentée</u>	<u>Mise en oeuvre</u>	<u>Approuvée</u>
-------------	--------------------------	----------------	-------------------	-----------------------	------------------

5. Énumérer les séances de formation suivies par votre personnel, comme les séminaires, les ateliers, les cours ou les conférences.

<u>Date</u>	<u>Type d'activité</u>	<u>Avantage</u>	<u>Recommandation</u>
-------------	------------------------	-----------------	-----------------------

6. Indiquer les installations du laboratoire ou les méthodes de travail peu sécuritaires identifiées par le comité de sécurité et les mesures prises pour régler les problèmes.

<u>Date</u>	<u>Installation ou méthode peu sécuritaire</u>	<u>Mesure prise</u>
-------------	--	---------------------

Signature du chef de section

Signature du superviseur

LABORATOIRE NATIONAL DE LA QUALITÉ DES EAUX

**CHEF D'ÉQUIPE
FORMULE D'ÉVALUATION DE LA QUALITÉ
(Trimestrielle)**

Nom _____
Sous-section _____
Section _____

A.F. _____ Trimestre : 1 _____ 2 _____ 3 _____ 4 _____ Nombre d'employés _____

1. Nommer les études de CQ au laboratoire auxquelles votre laboratoire a participé.

<u>Nom de l'étude</u>	<u>Date</u>	<u>Nombre d'échantillons</u>	<u>Nombre d'essais</u>	<u>Rendement</u>
-----------------------	-------------	------------------------------	------------------------	------------------

2. Énumérer toutes les nouvelles méthodes analytiques qui ont été caractérisées et documentées dans votre laboratoire au cours de cette période d'évaluation.

Date

Méthode

3. Énumérer les méthodes analytiques qui ont été adaptées et codées au cours de cette période d'évaluation.

Date

Méthode

4. Indiquer les bris ou les mauvais fonctionnements des instruments et les mesures prises pour corriger les problèmes.

Instrument

Date

Temps mort

Problème

Mesure prise

5. Préciser la fréquence de la vérification des résultats analytiques (des données brutes aux résultats définitifs) ainsi que de la comparaison des données analytiques par rapport aux valeurs chronologiques.

Date

Projet

Paramètre ou n° de laboratoire
(Intervalle)

Problème
(s'il y en a)

Mesure prise

6. Dans quelles mesures les opérateurs de votre équipe ont été précis et exacts lorsqu'ils ont effectué les tests au cours de cette période d'évaluation?

Test

Précision

Exactitude (% de récupération de la MRS)

7. Identifier la fréquence des vérifications de sécurité effectuées dans votre installation et les mesures prises à cet égard.

Date

Observation

Mesure prise

Signature du chef de sous-section

Signature du superviseur

LABORATOIRE NATIONAL DE LA QUALITÉ DES EAUX

**ANALYSTE
FORMULE D'ÉVALUATION DE LA QUALITÉ
(Mensuelle)**

Nom _____
Sous-section _____
Section _____

A.F. _____ Mois _____ Jours de travail _____ Heures de travail _____

1.a) Indiquer la variabilité des blancs et des étalons traités au cours de cette période d'évaluation.
(Remarque : le domaine d'analyse déterminera dans quelles unités seront faits les calculs suivants.
Par exemple les unités d'absorbance, les unités de concentration ou la réponse spécifique des détecteurs.)

Précision (écart type)

<u>Test</u>	<u>Concentration</u>	<u>Blancs</u>	<u>Étalons</u>	<u>Échantillons enrichis internes</u>	<u>Substituts</u>
-------------	----------------------	---------------	----------------	---------------------------------------	-------------------

1.b) Indiquer la précision et l'exactitude du groupe de tests que vous avez réalisés sur les échantillons.

<u>Test</u>	<u>Précision</u>		<u>Justesse (% retrouvé ou de la MRS ou les deux)</u>			
	<u>Échantillons</u>		<u>Moyenne</u>	<u>Élevée</u>	<u>Faible</u>	<u>Observée</u>
<u>Moyenne subdivisée</u>	<u>MRS</u>					

2.a) LABORATOIRES DES MATIÈRES INORGANIQUES

Énumérer les violations des limites d'avertissement pour les échantillons suivants du CQ dans votre domaine d'analyse (c'est-à-dire ± 2 écarts types).

<u>Paramètre</u>	<u>Échantillons enrichis</u>	<u>Échantillons dédoublés</u>	<u>Nouvelle vérification</u>	<u>Blancs</u>	<u>MRS ou échantillons témoins</u>
------------------	------------------------------	-------------------------------	------------------------------	---------------	------------------------------------

2.b) LABORATOIRES DES MATIÈRES ORGANIQUES

Indiquer le nombre et le type d'essais d'échantillons de CQ que vous avez effectués et préciser le nombre de valeurs aberrantes obtenues (± 2 écarts types).

<u>Paramètre</u>	<u>Nombre de tests</u>	<u>Blancs</u>	<u>Échantillons enrichis internes</u>	<u>Substituts</u>
------------------	------------------------	---------------	---------------------------------------	-------------------

3. LABORATOIRES DES MATIÈRES INORGANIQUES

a) Pour quels paramètres utilisez-vous des tableaux de contrôle?

b) Combien de fois les tableaux de contrôle ont-ils indiqué que votre système analytique était hors de contrôle?

<u>Date</u>	<u>Paramètre</u>	<u>Source de problème</u>	<u>Mesure prise</u>
-------------	------------------	---------------------------	---------------------

4.a) À quelle fréquence et de quelle manière avez-vous effectué une vérification de sensibilité de votre instrument analytique?

4.b) Indiquer les renseignements suivants sur le stock ou les solutions étalons intermédiaires (ou les deux) que vous avez préparés.

<u>Substance à analyser</u>	<u>Date de préparation</u>	<u>% de déviation par rapport à l'ancien étalon ou % de pureté</u>
-----------------------------	----------------------------	--

5. Indiquer la fréquence des observations d'impureté relativement aux produits chimiques ou aux réactifs du laboratoire et les mesures prises pour résoudre les problèmes.

Date

Produits chimiques ou réactifs

Mesure prise

6. Décrire la méthode et la fréquence des nettoyages que vous avez effectués au cours de votre travail analytique (c'est-à-dire, verrerie, instruments, hotte, bancs, etc.).

Signature de l'analyste

Signature du superviseur

LABORATOIRE NATIONAL DE LA QUALITÉ DES EAUX

**INITIALISATION DES ÉCHANTILLONS ET PRÉPARATION DES CONTENANTS
FORMULE D'ÉVALUATION DE LA QUALITÉ
(Mensuelle)**

Nom _____
Sous-section _____
Section _____
A.F. _____ Mois _____ Jours de travail _____ Heures de travail _____

PRÉPARATION DES CONTENANTS

1. Indiquer le nombre de contenants d'échantillons préparés au cours du mois et envoyés pour le test de CQ.

<u>Type de contenant</u>	<u>Contenants préparés</u>	<u>Présentation pour le CQ</u>
--------------------------	----------------------------	--------------------------------

2. Énumérer le nombre de lots (contenants propres) rejetés de la charge de travail du mois dernier, à cause d'une mauvaise qualité.

<u>Type de contenant</u>	<u>Nombre de lots</u>	<u>Nombre de contenants</u>
--------------------------	-----------------------	-----------------------------

INITIALISATION DES ÉCHANTILLONS

1. Nombre de lots présentés pour analyse _____
2. Nombre total de formules de présentation traitées _____
3. Nombre de formules de présentation contenant des renseignements erronés _____
4. Nombre de projets dont les formules de présentation comprenaient des données inexactes ou dont les échantillons étaient impropres _____

Projet

Description du problème

Mesure corrective

5. Vérification de l'exactitude des informations de la base de données sur l'identification des échantillons.

REMARQUE : Cette section doit être remplie par l'agent responsable de la vérification de l'intégrité des informations sur l'enregistrement des échantillons.

Détails de l'événement

Nombre d'événements

Mesure prise

Signature de l'employé

Signature du superviseur

Partie IV

MANUEL POUR UNE ASSURANCE DE LA QUALITÉ INTERLABORATOIRE EFFICACE

K.I. Aspila

Table des matières

Page

LISTE DES PARTICIPANTS	viii
PRÉFACE	x
REMERCIEMENTS	xi
1.0 ADMINISTRATION DE LA QUALITÉ	IV-1
1.1 Processus de gestion	IV-1
1.2 Études interlaboratoires (assurance de la qualité externe)	IV-2
1.3 Limitations du contrôle de la qualité intralaboratoire	IV-7
1.4 Références	IV-8
2.0 CONDITIONS PRÉALABLES À UNE ÉTUDE INTERLABORATOIRE SUR L'AQ	IV-10
2.1 En matière de gestion	IV-10
2.2 En matière de techniques	IV-10
2.3 Références	IV-11
3.0 CONCEPTION D'UNE ÉTUDE INTERLABORATOIRE SUR L'AQ	IV-12
3.1 Études de conception simple	IV-12
3.2 Études à échantillons multiples	IV-12
3.3 Fréquence des études	IV-13
3.4 Références	IV-13
4.0 PRÉPARATION DES RÉCIPIENTS	IV-14
4.1 Échantillons aqueux pour paramètres inorganiques	IV-14
4.2 Échantillons aqueux pour paramètres organiques	IV-14
4.3 Bouteilles à sédiments	IV-15
4.4 Bouteilles pour homogénats de poissons	IV-15
4.5 Ampoules	IV-15
4.6 Références	IV-16
5.0 RÔLE DES ÉTALONS ET DES MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE CERTIFIÉS DANS LES PROGRAMMES D'AQ EXTERNE	IV-17
5.1 Programme d'assurance de la qualité externe	IV-17
5.2 Matériaux de référence certifiés	IV-17
5.3 Importance des MRC	IV-18
5.4 Programme des MRC à l'INRE	IV-19
5.4.1 MRC à matrice de sédiments pour substances inorganiques	IV-22
5.4.2 MRC à matrice de sédiments pour substances organiques toxiques ..	IV-22

Table des matières (suite)

	Page
5.4.3	MRC à matrice aqueuse pour paramètres inorganiques IV-23
5.5	Références IV-23
6.0	PRÉPARATION D'ÉCHANTILLONS EN ÉPROUVETTES IV-25
6.1	Précipitations et eaux de surface (lacs et cours d'eau) IV-25
6.2	Préparation de sédiments secs IV-28
6.3	Préparation de sédiments humides comme matrice pour substances organiques toxiques IV-29
7.0	DÉROULEMENT D'UNE ÉTUDE INTERLABORATOIRE SUR L'AQ IV-31
7.1	Généralités IV-31
7.2	Documentation IV-31
7.3	Emballage IV-31
7.3.1	Échantillons aqueux IV-32
7.3.2	Échantillons de référence pour poissons et autres espèces fauniques IV-32
7.4	Marches à suivre pour le transport IV-33
7.5	Stockage et inventaires IV-34
7.6	Références IV-34
8.0	SYSTÈME DE GESTION DU CQA DE LA BASE DE DONNÉES DE L'INRE IV-35
8.1	AQCPROC - marche à suivre en matière d'AQ IV-35
8.2	RAWDAT1 - sommaire des données brutes IV-36
8.3	MEANPRT - sommaire des données IV-38
8.4	YOU DN21 - sommaire des biais et des marqueurs IV-38
8.4.1	Attribution d'un rang pour discerner les biais IV-38
8.4.2	Attribution des marqueurs IV-42
8.5	System 2000 - Système de gestion des bases de données IV-45
8.6	MEDIAN1 (S2K) - Valeurs médianes interlaboratoires IV-47
8.7	MEDIAN 2 (S2K) - Dossier d'un MR/MRC IV-51
8.8	LABCOMP (S2K) - Comparaison de la qualité des résultats d'une étude IV-52
8.9	FLGTBL (S2K) - Qualité du travail d'un groupe de laboratoires d'après la fréquence des biais et des marqueurs IV-54
8.10	APPRAIS (S2K) - Appréciations automatisées IV-54
8.11	Programmes de CQA en voie d'élaboration IV-58
8.11.1	Fonctions de précision IV-58
8.11.2	Bilan des charges et rapport des conductivités IV-60
8.12	Références IV-62

Table des matières (suite)

	Page
9.0 PROGRAMME FÉDÉRAL-PROVINCIAL D'AQ ET PROGRAMME D'AQ DE LA COMMISSION DES EAUX DES PROVINCES DES PRAIRIES	IV-63
9.1 Généralités	IV-63
9.2 Conception d'une étude	IV-63
9.3 Évaluation des données	IV-65
9.3.1 Règle du 10 % ou de l'écart type	IV-65
9.3.2 Valeurs aberrantes de Grubbs (programme d'AQ-PFP et CEPP)	IV-66
9.4 Qualité des résultats d'un laboratoire	IV-68
9.5 Répercussions des études d'AQ-PFP et CEPP	IV-71
9.6 Références	IV-71
10.0 AUTRES MODES D'ÉVALUATION	IV-73
10.1 Valeurs aberrantes	IV-73
10.2 Méthode de Youden d'appariement des échantillons	IV-74
10.3 Références	IV-74
11.0 PROCESSUS D'ÉLABORATION DES RAPPORTS	IV-77
12.0 PRISE DE MESURES CORRECTIVES À LA SUITE D'UN RAPPORT D'AQ	IV-79
12.1 Mesures intralaboratoires	IV-79
12.2 Mesures de gestion	IV-79
12.3 Usagers des données	IV-80
Glossaire - Programmes d'AQ externe auxquels participe l'INRE	IV-81

Tableaux

	Page
1. Programmes d'assurance de la qualité externe à l'INRE	IV-4
2. Mise au point et préparation d'un MRC	IV-20
3. MRC à matrice de sédiments pour substances organiques toxiques	IV-21
4. MRC à matrice de sédiments pour substances inorganiques	IV-21
5. MRC à matrice aqueuse pour substances inorganiques	IV-21
6. Préservation des échantillons à matrice aqueuse	IV-28
7. Extrait du dictionnaire AQCPROC	IV-36
8. RAWDAT1 - Sommaire des données brutes (pour fichier de laboratoire)	IV-37
9. MEANPRT - Sommaire des données pour un paramètre	IV-39
10. YOUND21 - Listage	IV-40
11. Conception d'une étude interlaboratoire typique	IV-43
12. Exemple de l'utilisation des rangs pour discerner les biais	IV-43
13. Définition de la base de données (System 2000)	IV-49
14. MEDIAN1 - Sommaire des valeurs médianes interlaboratoires	IV-50
15. MEDIAN2 - Comparaison des médianes interlaboratoires	IV-51
16. LABCOMP - Comparaison de la qualité des résultats des laboratoires (au cours d'une étude)	IV-53
17. FLGTBL - Comparaison de la qualité des résultats des laboratoires au cours de plusieurs études (TADPA)	IV-55
18. Critères utilisés pour préparer le texte des appréciations automatisées	IV-59
19. Exemple d'appréciation d'un laboratoire	IV-60
20. Formulaire de présentation des données (programmes d'AQ - PFP et CEPP)	IV-66
21. Sommaire des données (programmes d'AQ - PFP et CEPP)	IV-67
22. Sommaire des marqueurs (pour le programme fédéral-provincial d'AQ)	IV-68

Figures

	Page
1. Schéma d'une opération de contrôle de la qualité	IV-3
2. Certaines qualités types des laboratoires	IV-5
3. Schéma de la préparation d'un échantillon	IV-26
4. Exemples de données biaisées	IV-44
5. Fonction de précision typique	IV-46
6. Exemple des critères d'attribution des marqueurs	IV-46
7. Base de données pour le CQA (System 2000)	IV-48
8. Répercussion des études d'AQ externe sur la qualité du travail des laboratoires	IV-57
9. Fonction de précision pour le calcium (programme d'AQ TADPA)	IV-61
10. Schéma de mise en oeuvre des programmes d'AQ (PFP et CEPP)	IV-64
11. Évaluation des données au moyen de la règle du 10 % ou de l'écart type pour les programmes d'AQ (PFP et CEPP)	IV-69
12. Exemple d'une valeur statistiquement aberrante (Grubbs)	IV-70
13. Méthode graphique des échantillons appariés de Youden (échantillons 5 et 6)	IV-75
14. Comparaison de la valeur cible et de la valeur médiane pour des échantillons appariés (4 et 5) analysés selon diverses méthodes	IV-76

Liste de participants

Haig Agemian
Laboratoire national de la qualité des eaux
Centre canadien des eaux intérieures
867 Lakeshore Road
P.O. Box 5050
Burlington, Ontario
L7R 4A6

H. Alkema
Direction de la recherche et des applications
Institut national de recherche sur les eaux
Centre canadien des eaux intérieures
867 Lakeshore Road
P.O. Box 5050
Burlington, Ontario
L7R 4A6

N. Arafat
Direction de la recherche et des applications
Institut national de recherche sur les eaux
Centre canadien des eaux intérieures
867 Lakeshore Road
P.O. Box 5050
Burlington, Ontario
L7R 4A6

K.I. Aspila
Direction de la recherche et des applications
Institut national de recherche sur les eaux
Centre canadien des eaux intérieures
867 Lakeshore Road
P.O. Box 5050
Burlington, Ontario
L7R 4A6

V. Cheam
Direction de la recherche et des applications
Institut national de recherche sur les eaux
Centre canadien des eaux intérieures
867 Lakeshore Road
P.O. Box 5050
Burlington, Ontario
L7R 4A6

James E. Gaskin
Direction de la qualité des eaux
Direction générales des eaux intérieures
Conservation et Protection
Environnement Canada
Ottawa, Ontario
K1A 0H3

H.B. Lee
Direction de la recherche et des applications
Institut national de recherche sur les eaux
Centre canadien des eaux intérieures
867 Lakeshore Road
P.O. Box 5050
Burlington, Ontario
L7R 4A6

J. Lee
Direction de la recherche et des applications
Institut national de recherche sur les eaux
Centre canadien des eaux intérieures
867 Lakeshore Road
P.O. Box 5050
Burlington, Ontario
L7R 4A6

K. Miles
Section des services de calcul et de
programmation
Research Support Division
Institut national de recherche sur les eaux
Centre canadien des eaux intérieures
867 Lakeshore Road
P.O. Box 5050
Burlington, Ontario
L7R 4A6

Y.D. Stokker
Direction de la recherche et des applications
Institut national de recherche sur les eaux
Centre canadien des eaux intérieures
867 Lakeshore Road
P.O. Box 5050
Burlington, Ontario
L7R 4A6

R. White
Commission mixte internationale
Bureau régional des Grands Lacs
100, rue Ouellette
8^e étage
Windsor, Ontario
N9A 6T3

J. Clark
Commission mixte internationale
Bureau régional des Grands Lacs
100, rue Ouellette
8^e étage
Windsor, Ontario
N9A 6T3

A. Zingaro
Section des services de calcul et de
programmation
Division d'appui à la recherche
Institut national de recherche sur les eaux
Centre canadien des eaux intérieures
867 Lakeshore Road
P.O. Box 5050
Burlington, Ontario
L7R 4A6

Préface

Un élément clé des méthodes de gestion de la qualité des programmes environnementaux est l'assurance de qualité externe (AQ). L'élément principal de l'AQ externe est l'étude comparative interlaboratoire. Ce manuel consacré à l'étude interlaboratoire donne une idée :

- de l'apport de ces études à la gestion de la qualité à l'AQ et au contrôle de la qualité (CQ);
- de l'élaboration et de l'utilisation des matériaux de référence et des matériaux de référence certifiés dans le cadre de ces études; et
- de la conception, de la préparation, de la distribution et de l'interprétation d'une étude comparative efficace.

Pour ce qui est de l'interprétation, ce manuel présente une vue d'ensemble d'un système de gestion d'une base de données analytiques pour le CQ, qui est essentiel à l'administration de grands réseaux de données d'AQ.

Remerciements

Nous remercions M. Pat Lively qui, au début de l'existence d'Environnement Canada, a non seulement eu la perspicacité de songer à un programme d'étude interlaboratoire, mais a encore participé à la mise sur pied du premier programme de ce genre.

Nous remercions aussi sincèrement M. R.E. White et M. John Clark du Bureau régional des Grands Lacs de la Commission mixte internationale, qui ont mis au point les techniques informatiques permettant de s'occuper des biais dans les grandes études comparatives. Nous remercions de même M. Don King, agent responsable de l'AQ au ministère de l'Environnement de l'Ontario, de ses contributions indirectes, qui ont été appréciées, et de son appui aux programmes d'AQ externe.

Les auteurs apprécient la patience démontrée et le soutien fourni par M. A.S.Y. Chau, chef de projet d'AQ, ainsi que M. John Lawrence, directeur de la Direction de la recherche et des applications de l'Institut national de recherche sur les eaux.

Nous remercions spécialement M. J. Gaskin (Ph.D.), qui a fait la première révision, ainsi que Mme Norma Snelling, qui a eu la patience de taper ce manuscrit.

Les auteurs remercient M. A.S.Y. Chau, qui a délimité le contenu du présent manuel et dont la contribution s'est poursuivie par des discussions, des suggestions et des apports scientifiques tout au long de la rédaction et de la coordination de ce manuel.

Manuel pour une assurance de la qualité interlaboratoire efficace

K.I. Aspila

1.0 ADMINISTRATION DE LA QUALITÉ

1.1 Processus de gestion

L'élément de base contribuant au succès et à l'efficacité d'un programme environnemental est une structure ouverte en matière de qualité qui prend une part active à la gestion de la qualité (Lawrence et coll. 1982). Une organisation n'aura du succès que si la gestion est capable, pour tout ce qui a trait à la qualité, d'attribuer les responsabilités, de prendre les décisions et de retracer les origines d'un problème (Hunter 1980). Ce processus est appelé gestion de la qualité; pour qu'il soit fructueux, les gestionnaires principaux doivent définir et mettre en vigueur un plan de gestion de la qualité (King 1985, 1986). Ce plan comprend la désignation de tâches, de documents et de marches à suivre permettant de vérifier s'il est possible d'atteindre dans les installations le niveau de qualité requis pour les produits et si des vérifications s'effectuent en tout temps pour montrer que la qualité définie est bel et bien atteinte.

Un programme efficace de gestion de la qualité inclut des agents désignés responsables de l'assurance de la qualité (AQ), dont le rôle principal est d'assurer les gestionnaires qu'il existe un programme d'AQ (Brossman et coll. 1982; Hart 1988). Ce programme, mis en vigueur par les gestionnaires dans le cadre d'un plan d'application d'AQ, consiste en un calendrier d'activités assurant les gérants de l'existence d'un programme de contrôle de la qualité (CQ) et de son application efficace. Dans un organisme, ce programme d'AQ ne fait pas partie des travaux de laboratoire ni des programmes de contrôle et de surveillance de l'environnement. Il s'agit en bref d'un programme permettant aux gestionnaires de vérifier par un processus neutre si les travaux réalisés sur le terrain et en laboratoire ainsi que les systèmes de traitement des données permettent, en principe et en pratique, d'atteindre en tout temps les objectifs de qualité. Les études interlaboratoires constituent une forme spéciale de vérification inhérente à un plan de mise en vigueur d'un programme d'AQ. Ces études sont des évaluations neutres, par un tiers parti, des réalisations du laboratoire. Elles font l'objet du présent manuel.

Un autre élément du rôle et des responsabilités des gestionnaires en matière de qualité est le programme de CQ (Agemian 1988). Ce programme comprend tous les travaux techniques faits sur le terrain, en laboratoire ainsi que par les systèmes de traitement des données qui permettent de vérifier et de s'assurer que les objectifs de qualité des données sont maintenus de façon constante. Ces programmes de contrôle font l'objet d'une surveillance par le bureau d'AQ dans le cadre du plan d'application de l'AQ. En bref, le contrôle de la qualité est simplement l'ensemble planifié des activités techniques qui assurent la qualité du produit dans un laboratoire.

Un schéma décrit les mécanismes de gestion visant à appliquer, contrôler, vérifier et assurer la qualité (figure 1).

1.2 Études Interlaboratoires (assurance de la qualité externe)

Dans une étude interlaboratoire, une série de plusieurs échantillons identiques est normalement distribuée à divers laboratoires qui doivent y doser certains constituants (Aspila et coll. 1985). Les résultats signalés sont analysés (Youden 1969; Clark 1981), puis un rapport est préparé. Si les objectifs de l'étude, sa conception et les techniques d'évaluation qu'elle fait intervenir sont clairs, concis et bien élaborés, ces rapports peuvent fournir beaucoup de renseignements tant aux participants qu'aux gestionnaires qu'ils représentent (Youden et Steiner 1975; American Society for Testing and Materials 1983).

La conception d'une étude doit être soignée, de façon à satisfaire aux exigences ou aux objectifs décrits dans le plan de gestion de la qualité. Lorsqu'une méthode de laboratoire ou une méthode utilisée sur le terrain n'est pas bien établie, l'étude doit être conçue de façon à donner des renseignements sur la qualité des résultats obtenus selon cette méthode par au moins un analyste. Il se peut aussi que l'étude vise à vérifier si une méthode donnée ou des méthodes différentes peuvent produire les mêmes résultats (c.-à-d., si elles sont comparables). Lorsque les méthodes sont comparables, l'étude peut être conçue de façon à permettre de vérifier si leur application est contrôlée. Dans le cas de méthodes complexes, comme celles nécessaires au dosage de traces de composés organiques toxiques, la conception de l'étude peut être spécialisée et porter sur un certain domaine comme les matières étalons ou l'efficacité d'extraction. Ces études sont faites en collaboration (Youden et Steiner 1975); elles servent à évaluer des méthodes et leur forme doit souvent être très détaillée (Taylor 1987).

Une étude interlaboratoire bien conçue et réussie peut fournir des renseignements rétroactifs de grande valeur aux analystes, aux gérants des laboratoires ainsi qu'aux usagers des données. Par exemple, les études peuvent révéler :

- la précision et le biais globaux, que ce soit pour un laboratoire donné ou entre les divers laboratoires;
- le pourcentage de produits récupérés;
- la présence de résultats disparates;
- un dérèglement des systèmes de mesure;
- une erreur importante sur la ligne de base des systèmes de mesure (mauvaises corrections pour le blanc);
- l'inaptitude complète d'une méthode (pour le dosage d'un substrat);
- des bévues techniques;

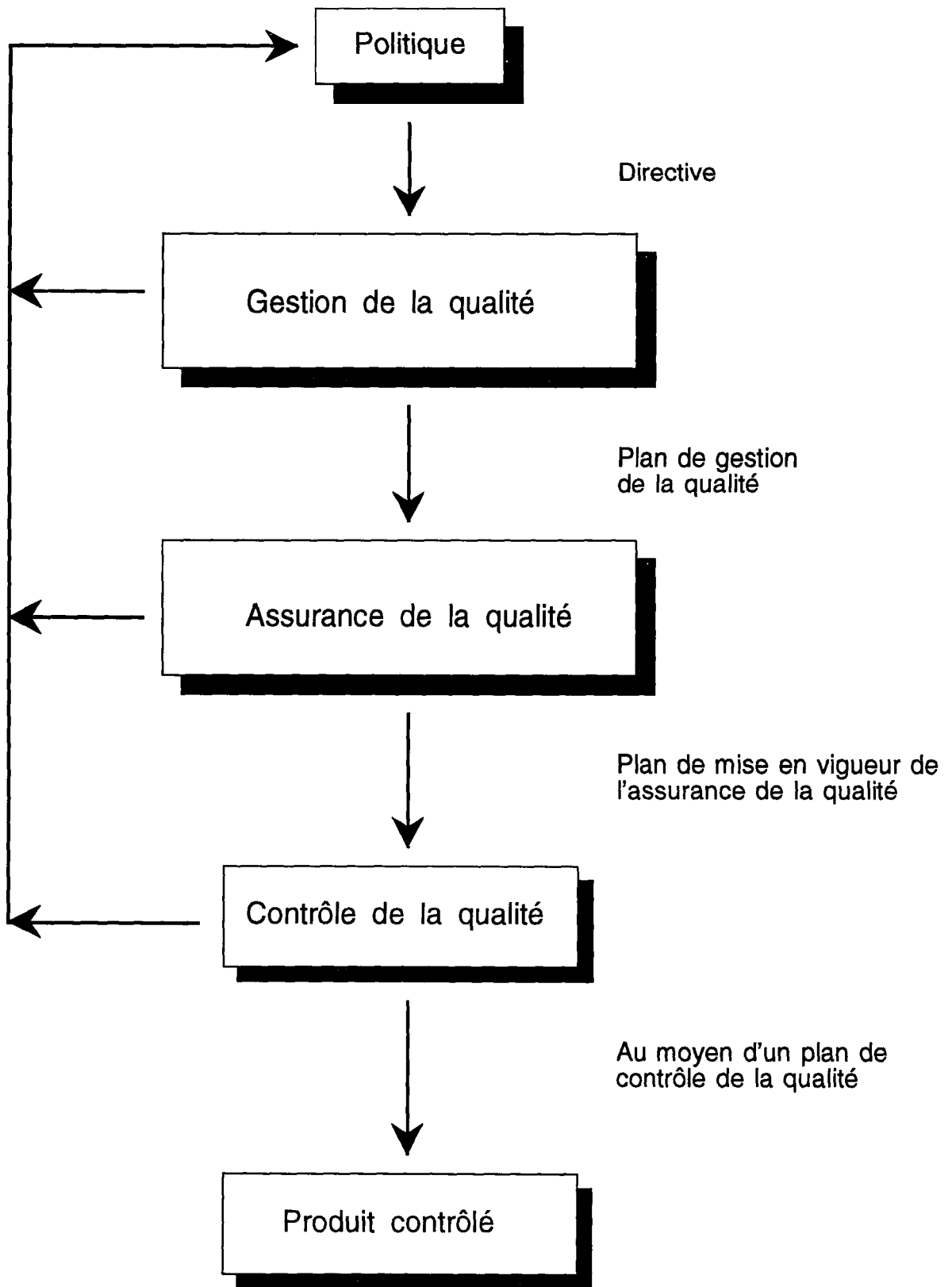


Figure 1. Schéma d'une opération de contrôle de la qualité.

- l'inadéquation complète du CQ intralaboratoire;
- l'inadéquation des normes internes de laboratoire;
- la pertinence (ou l'impropriété) complète d'au moins deux systèmes de mesure en laboratoire, de façon à pouvoir conclure si ces deux systèmes fourniront des bases de données compatibles qui soient utilisables pour des études interorganismes;
- le besoin d'une évaluation neutre par un tiers parti de l'ensemble des résultats fournis par un laboratoire (une statistique vitale lorsque les gestionnaires revoient les contrats des laboratoires).

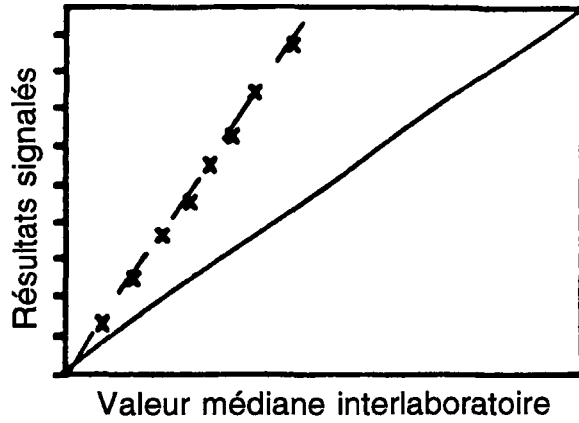
L'étude interlaboratoire est un élément ayant une grande importance dans l'AQ. Dans le cadre d'un plan de gestion de la qualité, les rapports d'études interlaboratoires doivent fournir aux niveaux appropriés de gestion des renseignements sur la qualité des données et son contrôle, en sachant bien qu'ils ont l'autorité et le pouvoir d'appliquer des mesures correctives en cas de résultats inférieurs aux normes. Ce processus de gestion doit inclure les chefs de projet et les gérants de projet, étant donné que l'utilisation qu'ils font des données de même que l'ensemble de leurs bases de données peuvent être affectés. On suppose qu'il y a constamment une liaison étroite entre les chefs de projet et ceux qui produisent les données de laboratoire. Toutefois, l'étape la plus importante du transfert d'information est le rapport d'évaluation fait aux gérants de laboratoire sur les études interlaboratoires. Les rapports d'appréciation des résultats doivent être transmis rapidement car la plupart des problèmes sont des problèmes de mesure en laboratoire qui, lorsqu'ils sont sérieux, doivent être solutionnés rapidement afin d'empêcher que la base de données ne soit contaminée. La figure 2 illustre divers types de résultats obtenus au cours d'une étude interlaboratoire, dont la qualité varie de mauvaise à excellente. Ces exemples représentent des situations devant faire l'objet d'une revue, d'une évaluation et de rapports dans le cadre des programmes d'AQ externe. Les programmes de ce genre qui existent à l'INRE sont indiqués au tableau 1.

Tableau 1. Programmes d'assurance de la qualité externe à l'INRE

Programme*	Nombre de laboratoires	Clients
TADPA	102	Labos vérifiant l'acidité des pluies (É.-U.-Canada)
CMI	140	Surveillance des Grands Lacs
UGLCCS	16	Programme binational (voies interlacustres)
National	137	Canada (programme national)
PFP et CEPP	18	Programme fédéral-provincial
CIFP	40	Laboratoires d'analyse des pesticides
Eulérien	8	É.-U.-Canada (pluies acides)
AQ nationale relative aux dioxines	20	Sociétés commerciales et Fédéral

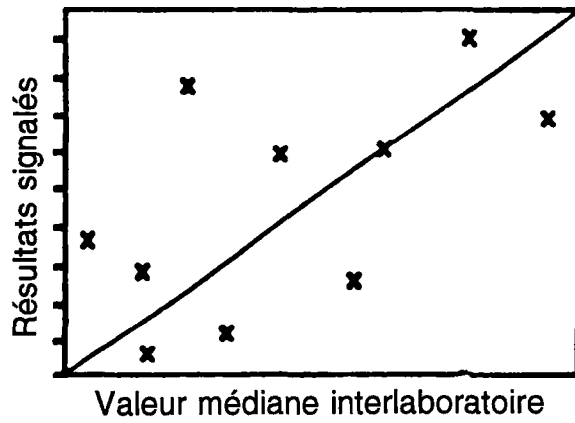
*Voir le glossaire à la fin de la IV^e Partie pour des explications sur les programmes d'AC externe de l'INRE.

CAS A



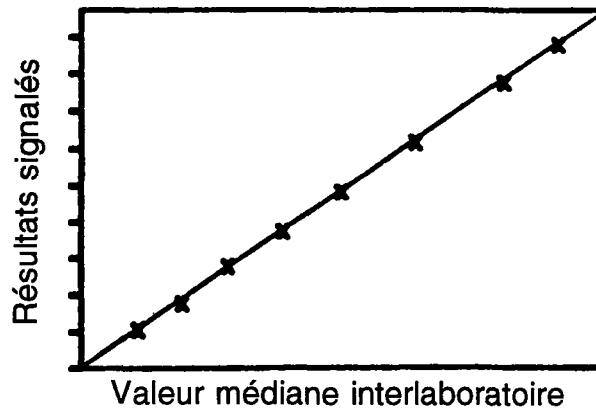
Gravement biaisés
(manque de justesse)

CAS B



Très épars
(grande imprécision)

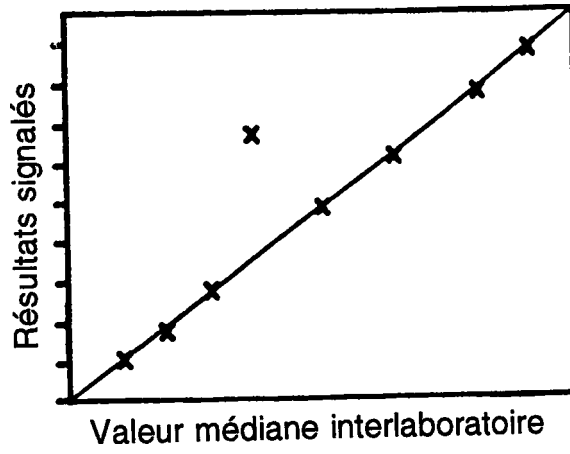
CAS C



Satisfaisants
(très bien)

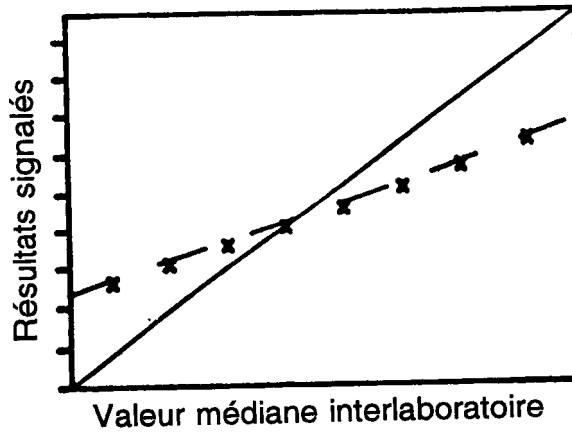
Figure 2. Certaines qualités types des laboratoires.

CAS D



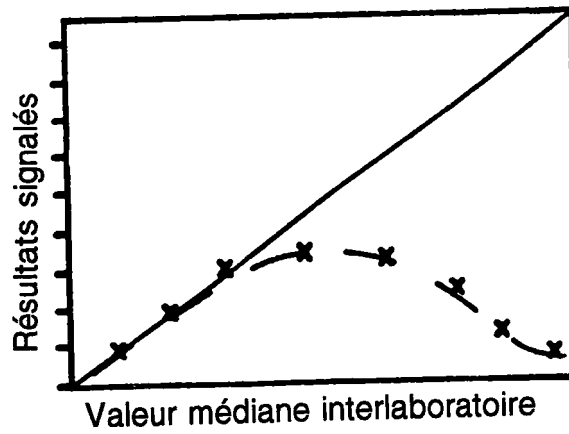
Dérèglement

CAS E



Biais dû au blanc

CAS F



Échec des méthodes

Figure 2. Suite.

1.3 Limitations du contrôle de la qualité intralaboratoire

Un laboratoire complètement isolé n'a tout simplement pas la possibilité de vérifier si l'application de ses méthodes, ses normes ainsi que les produits livrés sont adéquats pour ceux qui utilisent ses données. En outre, il est incapable de montrer à quel point la qualité de ses résultats est comparable à celle des autres laboratoires dans l'éventualité où au moins deux laboratoires voudraient unir leurs bases de données. Les gestionnaires de tous les niveaux doivent accepter cette réalité et réagir en soutenant les programmes d'AQ externe afin de valider l'efficacité des mesures de contrôle intralaboratoires de façon à fournir à divers laboratoires l'occasion de réunir leurs bases de données et d'en faire un usage commun.

Lors d'un programme de CQ intralaboratoire, l'échec le plus grave est l'incapacité de valider des références étalons. Cela est spécialement vrai dans le cas des composés organiques toxiques, qui sont sujets à perdre leur solvant par évaporation et à se dégrader, et dont la pureté des étalons concentrés est incertaine. L'homogénéité de l'approvisionnement et la stabilité des étalons dilués sont aussi remises en question. L'une des craintes principales est la possibilité qu'un mauvais étalonnage en laboratoire entraîne des résultats erronés. Que le biais d'étalonnage soit très faible ou extrêmement grand, une étude interlaboratoire appropriée permet de le déceler rapidement.

Une deuxième carence sérieuse pour un programme de CQ intralaboratoire : l'incapacité de vérifier les contrôles réalisés sur les blancs. Par exemple, lorsqu'un laboratoire procédant au dosage colorimétrique du phosphore se sert d'une eau sale pour la préparation des étalons, la position de la ligne de base de l'instrument semble correcte, mais elle introduit bel et bien une erreur technique. Une simple étude interlaboratoire, avec des blancs contenant de l'eau pure et des étalons ayant une très faible teneur, révèle rapidement toute anomalie existante. Lorsqu'un échantillon éprouvette pur est dissous dans une matrice impure, la réponse de l'instrument est négative, ce qui indique une concentration négative pour l'échantillon. Cet exemple, d'un cas qui survient parfois, sert à révéler l'erreur qu'il y a à se fier uniquement à un CQ intralaboratoire, les mérites d'une étude interlaboratoire et la valeur de la contribution apportée par l'incitation de tous les laboratoires à présenter toutes les valeurs calculées, qu'elles soient positives, nulles ou négatives.

Troisième faiblesse majeure due au fait de se fier uniquement à un CQ intralaboratoire : incapacité de fournir aux gestionnaires et aux usagers des données du programme quelque renseignement que ce soit sur la comparabilité des données présentées par différents laboratoires. Des statistiques intralaboratoires confirmées peuvent permettre de déduire des niveaux potentiels de comparabilité, bien que ce soit la qualité démontrée des résultats obtenus par les laboratoires qui fournit l'assurance nécessaire.

L'attribution de contrats d'analyse ne devrait pas dépendre uniquement de renseignements dus à un CQ intralaboratoire. Les gestionnaires qui approuvent des contrats portant sur des mesures réalisées dans l'environnement devraient être d'une vigilance constante et être conscients que la qualité des résultats fournis par un laboratoire devrait être évaluée à la fois par une documentation écrite et par la preuve de la capacité d'analyser des échantillons dans le cadre d'un des programmes existants d'AQ externe. Cela est critique dans notre processus d'attribution des contrats. Une étude comparative réalisée dans plusieurs

laboratoires et portant sur plusieurs échantillons peut rapidement révéler la qualité du travail d'un laboratoire par rapport aux autres et vérifier les capacités d'un laboratoire sous contrat. Il est tout à fait inacceptable de se fier uniquement à des renseignements d'origine intralaboratoire.

1.4 Références

- Agemian, H. 1988. *Quality Assurance in the National Water Quality Laboratory*. Laboratoire national de la qualité des eaux, Direction de la qualité des eaux, Burlington (Ontario).
- American Society for Testing and Materials. 1983. *Intralaboratory Quality Control Procedures and a Discussion Reporting Low-Level Data. A Standard Practice. (ASTM-D19), D4210-83*, Philadelphia, Pa.
- Aspila, K.I., R.E. White et J.L. Clark. 1985. *Quality Assurance Aspects of the International Joint Commission Great Lakes Monitoring Program*. Am. Soc. Test. Mater. Spec. Tech. Publ. 867: 407-421.
- Brossman, M.W., T.J. Hoogleem, et R.C. Splinter. 1982. *Quality assurance project plans : a key to effective cooperative monitoring programs*. Am. Soc. Test. Mater. Spec. Tech. Publ. 867: 53-61.
- Clark, J.L. 1981. *Evaluation of performance of laboratories determining water quality constituents through natural water samples whose true values are unknown*. Dans *Summary of Conference Presentations, Environmetrics 81*, 8-10 avril, Alexandria, Virginie, pp. 54-55.
- Hart, D. 1988. *Quality Assurance Coordination of Great Lakes Surveillance*. Dans un rapport préparé par Bean Consultants Ltd., Brampton (Ontario), pour Environnement Canada, Direction générale des eaux intérieures, région de l'Ontario, Burlington (Ontario).
- King, D. 1985. *Quality Management Plan*. Direction des services de laboratoire, ministère de l'Environnement de l'Ontario.
- King, D. 1986. *Quality Assurance Policy and Guidelines*. Direction des services de laboratoire, ministère de l'Environnement de l'Ontario.
- Lawrence, J., A.S.Y. Chau, et K.I. Aspila. 1982. *Analytical quality assurance : key to reliable environmental data*. Can. Res., 15(7): 35-47.
- Taylor, J.K. 1987. *Quality Assurance of Chemical Measurements*. Lewis Publishers, Chelsea, Mich.
- Youden, W.J. 1969. *Ranking laboratories by round-robin tests*. Natl. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ. 300(1): 165-9-169-13.

Youden, W.J., et E.H. Steiner. 1975. Statistical Manual of the Association of Official Analytical Chemists. AOAC, Washington, DC.

2.0 CONDITIONS PRÉALABLES À UNE ÉTUDE INTERLABORATOIRE SUR L'AQ

Avant d'entreprendre, d'élaborer et de mettre en oeuvre une étude interlaboratoire, un certain nombre de facteurs doivent être considérés. Les questions de gestion et de techniques, entre autres, sont importantes.

2.1 En matière de gestion

Lors de la conception et de la mise en oeuvre d'un programme à une petite ou grande échelle en matière d'environnement, les gestionnaires ont la responsabilité de s'assurer que le programme en question fournit des données qui soient crédibles et retraçables (King 1982). Un des éléments du plan de gestion est le programme d'AQ externe et les études interlaboratoires associées (Hunter 1980; Lawrence et coll. 1982; Aspila et coll. 1985). Pour que sa mise en oeuvre soit réussie, le programme d'AQ externe doit avoir le soutien complet des gestionnaires. Voici certaines étapes essentielles de ces plans :

- affecter des personnes responsables et qualifiées en matière d'AQ à l'élaboration du programme interlaboratoire;
- assurer les ressources et le temps nécessaires à la préparation des matériaux de référence essentiels pouvant servir adéquatement aux analyses en laboratoire;
- fournir les documents d'orientation décrivant les objectifs du programme environnemental concernant la qualité des données;
- permettre au personnel du projet d'AQ qui travaille à l'élaboration de l'étude de faire partie des sous-groupes ou des comités lorsque le programme environnemental ressort à plusieurs juridictions; et
- déterminer tous les laboratoires participant tant au programme environnemental qu'au procédé d'évaluation de l'AQ ainsi que leurs gestionnaires.

2.2 En matière de techniques

Une fois établi le processus de gestion de la qualité (au moyen du document d'orientation), il devient nécessaire d'établir l'infrastructure de l'AQ interlaboratoire et de mettre à exécution le plan d'AQ. Ce plan doit comprendre la production continue de matériaux de référence essentiels pouvant servir à la préparation de matériaux de référence certifiés; une méthode propice pour l'analyse rapide de tous les matériaux de référence afin de vérifier leur stabilité; ainsi que la logistique nécessaire à l'exécution des études interlaboratoires. Lorsque les données sont reçues, les résultats doivent être interprétés rapidement et correctement afin de pouvoir fournir en temps utile des conseils essentiels aux laboratoires, aux gestionnaires ainsi qu'aux usagers des données.

Du point de vue technique, la mise en oeuvre d'un programme efficace d'AQ nécessite :

- un budget adéquat pour l'élaboration et l'exécution des études d'AQ;
- des moyens matériels appropriés, par exemple pour le stockage de grands volumes d'eau, de sol, de sédiments, de biote et de végétation dans un endroit réfrigéré;
- des installations bien équipées comportant le soutien technique approprié pour l'acquisition, la synthèse et le stockage de grandes quantités de matériaux de référence environnementaux;
- des chimistes qualifiés connaissant les divers aspects de l'AQ ainsi que les concepts de base en statistique et en informatique;
- un réseau de laboratoires bien équipés dont la compétence est reconnue et qui est capable de produire et de traiter des données rapidement;
- une installation et un réseau informatiques dont la capacité de programmation et les modalités d'opération permettent l'introduction et le rappel rapide de données ainsi que la production de rapports dans les délais prévus; et
- le personnel de bureau qu'il faut pour participer à la production des rapports de routine.

2.3 Références

Aspila, K.I., R.E. White, et J.L. Clark. 1985. Quality assurance aspects of the International Joint Commission Great Lakes Monitoring Program. Am. Soc. Test. Mater. Spec. Tech. Publ. 867: 407-421.

Hunter, J.S. 1980. National System of Scientific Measurement. Science, 210: 869-874.

King, D. 1982. Credibility, the Consequence of Quality Assurance. Direction des services de laboratoire, ministère de l'Environnement de l'Ontario, Rexdale (Ontario).

Lawrence, J., A.S.Y. Chau, et K.I. Aspila. Analytical quality assurance : key to reliable environmental data. Can. Res. 15(7): 35-37.

3.0 CONCEPTION D'UNE ÉTUDE INTERLABORATOIRE SUR L'AQ

Lorsque l'élaboration d'un programme d'études interlaboratoires a été autorisée par les gestionnaires dans le cadre du plan de gestion de la qualité, un soin considérable doit être apporté à la conception du programme d'étude (Ku 1969; Taylor 1987). Il est souvent nécessaire d'optimiser les avantages pour les clients, tout en minimisant les frais de développement. L'objet des études peut être simplement de vérifier des références étalons, d'évaluer des systèmes analytiques complets, de comparer de façon approfondie des méthodes d'analyse ou de déterminer le niveau de comparabilité d'un certain nombre de laboratoires qui se servent de méthodes différentes pour fournir des données à la base de données d'un programme important. Certaines études peuvent être très simples de conception et d'autres, très complexes. Le choix d'une conception en particulier est influencé partiellement par l'objet de l'étude et les frais liés à sa conception ainsi qu'aux étapes opérationnelles qui en découlent.

3.1 Études de conception simple

Une étude de conception simple porte sur un très petit nombre d'échantillons et demande un traitement minimum des échantillons. Il peut y avoir :

- une seule ampoule d'une solution étalon destinée à un dosage direct;
- plusieurs ampoules de solutions étalons destinées à un dosage direct ou nécessitant une dilution appropriée;
- un ou deux échantillons naturels; et
- un ou deux échantillons naturels caractérisés suffisamment pour être classifiés comme matériaux de référence certifiés (MRC).

Les études simples ont l'avantage d'être relativement peu coûteuses à préparer et d'occasionner peu de frais aux laboratoires participants. Malheureusement, elles ne sont pas toujours une très grande source de renseignements et peuvent même fournir peu d'informations sur l'ensemble des caractéristiques d'un programme d'étalonnage en laboratoire (p. ex., sur la correction de la ligne de base ou la courbure de la droite d'étalonnage). Des études dont la réalisation technique est simple (par exemple, le test d'appariement de Youden) peuvent donner des renseignements visuels permettant de déterminer la source possible de l'erreur (qu'elle soit aléatoire ou systématique). À cet effet, ils fournissent à peu de frais des renseignements peu coûteux pour le client. Ces renseignements prennent de la valeur lorsque les échantillons sont des MRC ou des étalons à valeur vraie.

3.2 Études à échantillons multiples

Les études dont la conception est la plus populaire et qui sont efficaces sont habituellement celles qui portent sur maints échantillons. Pour ces études, les échantillons choisis couvrent toute la plage des concentrations mesurées de façon routinière par l'équipement des clients et chaque échantillon renferme

plusieurs constituants. Ce genre d'étude a été populaire dans les programmes suivants : TADPA, Eulérien et AQ de la CMI sur les Grands Lacs. Le nombre d'échantillons est normalement de 10 et la plupart d'entre eux ont déjà été beaucoup utilisés au cours d'études antérieures. Toutefois, plusieurs nouveaux échantillons sont introduits à chaque étude. Si faire se peut, des échantillons synthétiques (d'eau) ou des échantillons enrichis (p. ex., des homogénats de poissons ou des sédiments humides) sont inclus.

L'interprétation des données est plus complexe lorsque l'étude porte sur plusieurs échantillons; cette question est traitée à la section 8.

3.3 Fréquence des études

Lors de la conception d'un programme d'AQ visant à satisfaire aux besoins d'un plan environnemental, il est nécessaire de songer à la fréquence des études d'AQ externe. Lorsque le programme environnemental comporte une structure bien organisée en matière de gestion, d'assurance et de contrôle de la qualité (GQ-AQ-CQ), c'est là une étape triviale car le processus de GQ-AQ-CQ fournit l'assurance nécessaire. Par exemple, la gestion, les gestionnaires et les usagers des données se sont déjà fixé des objectifs de qualité; le degré de protection et la nécessité de la capacité d'exécution du travail ont déjà fait l'objet de discussions et de vérifications. Malheureusement, cette situation idéale se rencontre rarement.

Dans le cas de nouveaux programmes auxquels participent de nouveaux laboratoires (installations contractantes), il faut toujours mettre en oeuvre un plan d'action avant de passer aux études externes; ces préalables ont pour objet de vérifier si les laboratoires participants peuvent bel et bien satisfaire aux normes minimales. Cette étape est trop souvent négligée; il s'ensuit alors que le personnel participant au programme et les usagers des données doivent se servir de références peu adéquates.

Lorsqu'un ou plusieurs laboratoires participent à un programme de contrôle à long terme, il est important de vérifier leurs résultats de façon continue; dans le cas d'un programme annuel d'études sur le terrain, la vérification externe des résultats fournis par les laboratoires devrait être faite au début, au milieu et vers la fin de la période des dosages. Cela peut signifier trois études par année. Toutefois, dans le cas de programmes critiques, les vérifications pourraient même être mensuelles. On trouve à la section 8 un exemple évident de la possibilité de démontrer par un programme de vérification externe (AQ externe) la qualité d'exécution d'un travail.

3.4 Références

Ku, H.H. 1969. (éd.). Precision measurement and calibration. Natl. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ. 300(1).

4.0 PRÉPARATION DES RÉCIPIENTS

Pour que la préparation des échantillons soumis à une étude interlaboratoire soit réussie, un préalable essentiel est l'utilisation de récipients à échantillon, de bouchons et de matériel qui ne favorisent aucune modification ni contamination du substrat. Dans le cas de bien des constituants ultra-traces, le récipient peut être une source de contamination; il faut donc s'efforcer d'empêcher ou de limiter cette possibilité. Suit une description de la préparation des récipients à échantillons (Environnement Canada 1983; Hunt et Wilson 1986).

4.1 Échantillons aqueux pour paramètres inorganiques

Les récipients utilisés pour les échantillons aqueux sont normalement faits de plastique (polyéthylène classique ou haute densité, polycarbonate, polystyrène ou téflon). Pour le dosage des principaux ions et des nutriments et la mesure de paramètres physiques dans des eaux de dureté moyenne ou élevée, il n'est pas toujours absolument nécessaire de procéder à un nettoyage rigoureux. Les nouvelles bouteilles doivent faire l'objet d'un CQ en utilisant comme blanc de l'eau distillée (ou de l'eau distillée désionisée) de façon à s'assurer qu'elles ne sont pas contaminées. De même, pour des concentrations élevées (>250 µg/L) de métaux traces (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Co, Pb, Cd, As, etc.), il peut être justifié d'utiliser de nouvelles bouteilles sans les laver, mais il faut quand même prendre des précautions.

Dans le cas des récipients destinés à des échantillons d'eau douce de surface et d'eau de pluie, dans lesquels les concentrations des constituants sont habituellement très faibles, le contrôle des blancs nécessite une attention toute spéciale. D'après l'expérience, il s'est avéré qu'il peut être adéquat de laver les bouteilles à l'acide chromique. Le cas échéant, le bouchon doit être lavé avec très grand soin, car des résidus de cet acide puissant peuvent adhérer à ses bords biseautés. Une façon beaucoup plus sûre de préparer les bouteilles à échantillons d'eau douce est de les emplir d'eau distillée désionisée et d'attendre plusieurs mois avant de s'en servir. Ce moment venu, il faut d'abord soumettre un nombre représentatif de ces bouteilles à un CQ pour s'assurer de l'absence de toute substance perturbante. Comme les bouteilles sont achetées en grande quantité, il est d'usage de les commander d'un même lot. Ainsi, si jamais elles sont contaminées, elles devraient selon toute probabilité l'être par le même contaminant.

4.2 Échantillons aqueux pour paramètres organiques

Pour les études portant sur le dosage de substances organiques toxiques dans l'eau, des bouteilles de verre sont généralement utilisées; la bouteille de choix est normalement une bouteille de whisky d'une capacité de 40 onces. Ces bouteilles nécessitent un nettoyage rigoureux. Voici une marche à suivre appropriée :

- 1) Emplir les bouteilles d'une solution détergente chaude et laisser reposer pendant 2 h (une solution de Liqui-Nox dans de l'eau chaude du robinet est appropriée).
- 2) Brosser l'intérieur des bouteilles de façon à déloger les matières particulières.

- 3) Rincer trois fois à l'eau chaude du robinet afin d'enlever toute trace de détergent.
- 4) Rincer trois fois à l'eau désionisée distillée.
- 5) Rincer l'intérieur et l'extérieur des bouteilles avec de l'acétone de qualité réactif.
- 6) Sécher les bouteilles à l'étuve pendant 2 h à 200 °C.
- 7) Les bouchons de plastique peuvent être nettoyés de façon moins rigoureuse, car les échantillons ne viennent pas en contact avec le plastique étant donné qu'on utilise un revêtement de téflon propre pour étanchéifier les bouteilles.

4.3 Bouteilles à sédiments

Il se peut qu'il ne soit pas nécessaire de nettoyer les bouteilles destinées à des échantillons de sédiments renfermant des constituants inorganiques aussi à fond que celles servant à la mesure des paramètres organiques. Une vérification rapide d'un lot de bouteilles représentatif par lavage avec une solution acide propre peut révéler l'absence de résidus métalliques appréciables (eu égard à la teneur potentielle des sédiments en métaux). En cas d'incertitude concernant la contamination des bouteilles (pour ce qui est des paramètres d'intérêt), celles-ci doivent toutes être remplies d'acide nitrique et laissées à tremper pendant au moins 24 h. Les bouchons doivent être traités de la même façon. La durée du lavage dépend en partie des teneurs prévues pour les paramètres d'intérêt et des exigences du programme d'AQ.

Les bouteilles à échantillons de sédiments destinées à l'étude de substances organiques toxiques ont besoin d'être traitées de la même façon que les bouteilles de whisky utilisées pour les échantillons d'eau (section 4.2). Pour empêcher la contamination par le revêtement de plastique des bouchons, ceux-ci sont revêtus d'une feuille d'aluminium qui peut être lavée avec deux solvants : d'abord l'acétone, puis l'hexane. La feuille peut aussi être nettoyée par séchage à l'étuve à 150 °C pendant 12 h de façon à éliminer les contaminants organiques.

4.4 Bouteilles pour homogénats de poissons

Les bouteilles destinées aux échantillons de poissons (pots d'onguent d'une capacité de 15 à 50 mL) sont traitées de la même façon que les bouteilles à sédiments.

4.5 Ampoules

Il est généralement nécessaire d'avoir de 10 à 100 grosses ampoules de verre (autosécables en verre borosilicaté) pour les étalons organiques toxiques. Comme elles servent aux étalons dilués prêts à être injectés, il faut s'assurer avec soin qu'elles sont propres. Voici une marche à suivre appropriée pour leur nettoyage :

- 1) Placer de 50 à 100 ampoules en position debout dans un grand bûcher de verre propre.

- 2) Remplir soigneusement chaque ampoule d'acétone.
- 3) Remplir le bécher d'acétone en s'assurant que toutes les ampoules sont remplies et complètement submergées.
- 4) Mettre les béchers dans un appareil nettoyeur ultrasonique pendant 5 min.
- 5) Vider les ampoules et les assécher en les chauffant à l'étuve à 200 °C pendant 2 h.

4.6 Références

Environnement Canada. Échantillonnage pour la qualité de l'eau. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Ottawa (Ontario).

Hunt, D.T.E., et A.L. Wilson. The Chemical Analysis of Water. Deuxième édition, The Royal Society of Chemistry, Londres.

5.0 RÔLE DES ÉTALONS ET DES MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE CERTIFIÉS DANS LES PROGRAMMES D'AQ EXTERNE

Presque toutes les étapes de la protection et de la lutte contre la pollution de l'environnement dépendent de l'identification et du dosage des polluants présents dans l'environnement. La production des données analytiques fait intervenir des millions de dollars (voyages coûteux pour l'échantillonnage, main-d'œuvre et matériel pour les dosages ainsi que pour l'interprétation des données). Toutefois, des décisions qui ont des répercussions financières encore plus grandes sont basées sur les données analytiques produites (entre autres, la modification d'un processus de traitement des eaux d'égout, la transformation d'une usine d'épuration, ou la construction de nouvelles installations, ou encore l'importation d'aliments. En fait, comme Uriano et Gravatt (1977) l'ont signalé, jamais auparavant autant de décisions critiques en matière de santé, de sécurité et d'économie n'ont dépendu de la qualité de données d'analyse chimique. L'assurance de la qualité en matière de données environnementales est donc un aspect extrêmement important des efforts faits pour assurer la qualité de l'environnement et la santé du public (ACS Committee on Environmental Involvement 1980). L'AQ doit faire partie intégrante des travaux d'analyse et de l'interprétation des données; en effet, à données incertaines, interprétations douteuses, donc décisions ou conclusions plus ou moins fondées.

5.1 Programme d'assurance de la qualité externe

Un programme efficace d'AQ interlaboratoire devrait faire intervenir diverses activités destinées à aider les laboratoires d'analyse à produire des données fiables. La distribution des échantillons à analyser aux participants ainsi que la production des rapports d'analyse sont deux étapes importantes du programme. Les programmes d'AQ interlaboratoire consistent en beaucoup de recherches et d'investigations telles que l'étude des méthodes de préservation, de manipulation et d'analyse des échantillons. Dans les laboratoires d'analyse participant à des études interlaboratoires de CQ, les marches à suivre et les méthodes utilisées sont validées. En outre, pour le bon fonctionnement du programme, il est nécessaire qu'il existe un magasin où sont stockés les étalons analytiques de référence à distribuer dans les régions aux laboratoires d'analyse. De plus, de la recherche est effectuée pour mettre au point des matériaux de référence certifiés (MRC) et des matériaux de référence (MR) pour les divers paramètres, tant organiques qu'inorganiques, dans des matrices de substrats environnementaux différents. Ces travaux augmentent donc l'efficacité des programmes intra- ou interlaboratoires de CQ.

La mise au point et l'utilisation des MRC sont parmi les activités les plus importantes d'un programme d'AQ efficace. En l'absence d'étalons ou de matériaux de référence certifiés, il est impossible de déterminer la justesse d'une méthode d'analyse (Sherma 1976).

5.2 Matériaux de référence certifiés

Les MRC sont des matériaux de référence stables, homogènes et bien caractérisés qui sont préparés en grande quantité et dont la matrice est essentiellement identique ou très semblable à celle des matériaux faisant l'objet du programme réalisé sur le terrain de façon à éliminer ou minimaliser les effets

de matrice entre la référence et les échantillons éprouvettes. Les valeurs qui leur sont attribuées sont obtenues à la suite d'analyses répétées par plusieurs opérateurs, selon des méthodes différentes, dans au moins un laboratoire qualifié dont la précision et la justesse des dosages sont connues. En se servant de MRC, il devrait être possible d'évaluer et d'étalonner tout le processus de mesure, plutôt qu'une partie seulement de celui-ci (May et coll. 1979).

Les MR sont semblables aux MRC si ce n'est qu'ils sont caractérisés de façon moins rigoureuse. Ce sont les précurseurs des MRC.

Tous les MRC devraient être idéalement faits d'échantillons contaminés de façon naturelle afin de refléter la situation environnementale réelle. Dans la pratique, il n'est toutefois pas toujours possible de procéder ainsi parce que des contraintes monétaires et temporelles limitent souvent le nombre de MRC qu'il est possible de mettre au point et de produire à un moment donné et parce qu'il se peut que les endroits où se trouvent les échantillons naturels appropriés ne soient pas accessibles.

Il est donc permis de se servir plutôt d'échantillons naturels non contaminés et d'y ajouter une quantité connue de la substance d'intérêt. Toutefois, l'enrichissement d'une matrice a plusieurs faiblesses inhérentes, notamment :

- 1) Il se peut que le composé ajouté ne se mélange pas bien et ne s'intègre pas à la matrice de l'échantillon.
- 2) Les proportions de l'ajout dosé récupérées ne constituent pas toujours une mesure du rendement vrai de récupération des composés endogènes dans des échantillons vrais. Il est très fréquent que les rendements de récupération soient plus élevés dans des échantillons enrichis que dans des échantillons vrais.

Les MRC constitués d'ajouts dosés en solution dans un solvant ou dans des échantillons de qualité réactif (par exemple, dans de l'eau distillée), font intervenir non seulement toutes les difficultés de cette technique, mais aussi des effets de matrice : sous bien des aspects, la qualité de l'eau distillée est bien différente de celle de l'eau naturelle. Les limitations de la technique des ajouts dosés ont fait l'objet de discussions par bien des auteurs. Trautmann (1971) et Brownman (1971), par exemple, ont respectivement revu les difficultés qu'elle pose ainsi que ses limitations; de plus, récemment, Albro (1981) a de nouveau insisté sur la faiblesse de la technique des ajouts dosés pour trouver le rendement de récupération d'une méthode.

5.3 Importance des MRC

Il est impossible de trop insister sur l'importance d'utiliser des MRC appropriés si on veut obtenir des données d'assurance de la qualité qui soient fiables. Le succès des programmes interlaboratoires d'AQ dépend de la disponibilité de MRC de grande qualité et d'échantillons de référence normalisés ainsi que de l'utilisation qu'on en fait (Bretthauer et coll. 1975). Les programmes interlaboratoires qui ne portent pas sur des MRC ne peuvent donner qu'une mesure de la précision des résultats fournis par les divers

laboratoires, non pas de leur justesse (Yolken 1975). Il est notoire que le contrôle d'un système de mesure doit faire intervenir aussi bien la précision que la justesse des résultats. D'après Hunter (1980), aucun système de mesure n'a vraiment fait l'objet d'un contrôle statistique tant et aussi longtemps que n'ont pas été établis la précision des données qu'il fournit et les biais intralaboratoires (un reflet de sa justesse) qui le caractérisent.

L'utilisation de MRC appropriés comme échantillons témoins peut accroître l'efficacité d'un programme de contrôle de la qualité intralaboratoire. En l'absence de MRC, la justesse d'un dosage est déterminée par addition de l'analyte (des analytes) dans des échantillons en blanc et détermination du rendement de récupération. Comme nous l'avons déjà noté, cette technique très répandue est un compromis de faible valeur, car le rendement de récupération n'est pas nécessairement le même pour les ajouts dosés et les composés endogènes. Cette méthode fournit des renseignements trompeurs qui favorisent une fausse confiance aussi bien dans la justesse de la méthode utilisée que dans les données obtenues.

Les études interlaboratoires de CQ au moyen de MRC appropriés ont une grande importance pour l'interprétation de données telles que l'analyse de l'évolution de la pollution ainsi que dans les programmes de contrôle et de surveillance faisant intervenir des données recueillies auprès de divers organismes. En l'absence d'un programme d'AQ et d'un étalonnage interlaboratoire, les usagers des données ne peuvent pas faire de corrélation entre des données obtenues selon différentes méthodes ou par des laboratoires différents. Voilà pourquoi il s'est avéré difficile pour eux de déceler des tendances évolutives même lorsqu'il en existait (Kirch 1974).

5.4 Programme des MRC à l'INRE

Les marches à suivre pour la préparation des MRC varient selon la matrice de l'échantillon et le(s) paramètre(s) mesuré(s). Un schéma simplifié est décrit au tableau 2. Dans le cas d'échantillons d'eau et de sédiments, les lieux d'échantillonnage sont choisis et les échantillons sont analysés de façon à déterminer les teneurs de fond. Un échantillon d'un volume important est ensuite prélevé. Selon les exigences et les propriétés physiques de l'échantillon, celui-ci est lyophilisé, homogénéisé ou mélangé. L'homogénéité des échantillons en vrac est vérifiée. Par la suite, on prélève des échantillons secondaires dont l'homogénéité est vérifiée, en soi ou relativement aux autres, par des analyses répétées. Les valeurs de référence des paramètres à certifier sont obtenues par une série d'analyses effectuées par plusieurs opérateurs dans plusieurs laboratoires et selon au moins deux méthodes indépendantes. La précision et la justesse, tant du travail des analystes que des méthodes d'analyse choisies, sont déterminées au préalable et contrôlées durant l'analyse. Le nombre total de données analytiques utilisées pour calculer la valeur du paramètre varie, mais il en faut en moyenne environ 200.

La recherche menant à la mise au point des MRC (tableaux 3 à 5) est l'une des activités les plus importantes du programme d'AQ de l'INRE. Les techniques et les activités sont différentes lorsqu'il s'agit de paramètres organiques ou inorganiques; le programme comporte donc deux composantes clés : les MRC inorganiques et les MRC organiques. Les substrats environnementaux comme l'eau, les sédiments

et les biotes sont les matrices d'intérêt. Les MRC utilisés dans le cadre du programme d'AQ de l'INRE sont listés aux tableaux 3, 4 et 5.

Tableau 2. Mise au point et préparation d'un MRC

Étape	Méthode
1	<p><i>Recherches préliminaires</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • préparation et homogénéisation des ajouts dosés • études de stabilité en installation de stockage à long terme • exigences concernant la conservation • choix des récipients • lyophilisation, broyage, tamisage et échantillonnage secondaire
2	<p><i>Choix du lieu d'échantillonnage</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • type d'échantillon, endroit • contraintes monétaires et spatiales • considérations techniques • données antérieures • dosage interne à petite échelle au cours d'une étude sur le terrain de façon à confirmer l'existence de quantités appropriées de l'élément mesuré
3	<p><i>Échantillonnage</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • préparation • prélèvement de 1000 L d'eau et 2 t de sédiments humides
4	<p><i>Traitement et préparation des échantillons</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • lyophilisation, concassage, homogénéisation, embouteillage
5	<p><i>Certification</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • dosage interne selon au moins deux méthodes normalisées • dosage externe selon différentes méthodes • étude d'AQ • dépouillement des données
6	<p><i>Tenue du registre</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • vérification de l'inventaire • contrôle de l'intégrité des échantillons • études d'AQ externe • applications d'un CQ interne

Tableau 3. MRC à matrice de sédiments pour substances organiques toxiques

N° du MRC/MR	Source des sédiments	Début (année)	Substances**†
EC-1	Port de Hamilton	1978	PCB, HAP
EC-2	Lac Ontario	1980	PCB [†] , HAP [*] , chlorobenzènes [†]
EC-3	Panache dans la rivière Niagara	1982	PCB [†] , HAP ^{*†} , chlorobenzènes [†]
EC-4	Port de Toronto	1983	PCB [†] , HAP ^{*†}
EC-5	Rivière Humber	1983	PCB [†] , HAP ^{*†}
EC-6	Lac Érié	1986	PCB [†] , HAP ^{*†}
EC-7	Lac Ste-Claire	1987	PCB [†] , HAP ^{*†}

*Certaines substances sont en voie d'être certifiées.

†Les teneurs en substances organiques varient d'un MRC et d'un MR à l'autre de 0,01 à 25,0 µg/g.

Tableau 4. MRC à matrice de sédiments pour substances inorganiques

N° du MRC/MR	Source des sédiments	Début (année)	Substances
WQB-1	Lac Ontario	1974	As, Se, Hg
WQB-2	Lac Ontario	1974	As, Se, Hg, métaux traces*
WQB-3	Port de Hamilton	1980	As, Se, Hg, métaux traces
SUD-1	Sudbury	1982	Métaux traces*
TH-1	Port de Hamilton	1983	Métaux traces*
HR-1	Rivière Humber	1983	Métaux traces*

*Certaines substances sont en voie d'être certifiées.

Tableau 5. MRC à matrice aqueuse pour substances inorganiques

N° du MRC/MR	Début (année)	Volume initial (L)	Substances	Concentrations (mg/L)
CM-ION-91	1981	1000	Principaux ions	0,05–13,5
CM-ION-92	1980	1000	Principaux ions	0,03–106
CM-ION-93	1981	1000	Métaux traces	0,01–1,0
CM-ION-94*	1984	1000	SO ₄	2,8
CM-ION-95	1987	1000	Principaux ions	

*Eaux colorées.

5.4.1 MRC à matrice de sédiments pour substances inorganiques

La mise au point et la préparation de MRC à matrice de sédiments sont moins complexes pour les substances inorganiques que pour les substances organiques. La raison principale en est que moins de variables influent sur leur préparation; en outre, on trouve des analogies dans la littérature sur la préparation de MRC à matrice de roc et de sol, ainsi que celle du MRC mis au point récemment par le National Bureau of Standard (NBS) pour plusieurs métaux traces dans des sédiments fluviaux. Étant donné les différences de matrice, un MRC de roc ou de sol n'est pas complètement approprié pour des travaux sur les sédiments, même lorsque les paramètres certifiés sont du même type et d'un niveau analogue. Pour un même substrat (p. ex., des sédiment), la matrice varie considérablement d'une région à l'autre par suite d'activités géologiques, biologiques et humaines différentes. Certains systèmes de mesure sont sensibles aux variations de la matrice et, possiblement, aux teneurs mesurées. Pour l'AQ, il est donc souhaitable d'avoir au moins un MRC dont les caractéristiques sont semblables à celles des échantillons servant aux essais de routine.

5.4.2 MRC à matrice de sédiments pour substances organiques toxiques

Contrairement à celles des paramètres inorganiques, la mise au point et la préparation de MRC pour paramètres organiques sont très complexes et l'obtention des renseignements de base nécessite beaucoup de recherches internes (Chau et Thomson 1979; Chau et coll. 1979; Chau et Lee 1980; Chau 1983; Cheam et Chau 1984; Lee et coll. 1986, 1987; Lee et Chau 1987; Cheam et coll. 1988). En effet il existe très peu de publications traitant de ce sujet. En outre, comme la matrice des échantillons peut être différente d'un endroit à l'autre, chaque échantillon doit être traité séparément.

Voici les secteurs clés qui doivent faire l'objet d'investigation avant le début de la mise au point d'un MRC pour substances organiques :

- homogénéité des techniques;
- méthode des ajouts dosés (en cas de besoin);
- conditions de stockage à long terme;
- techniques de préservation; et
- choix des méthodes et des marches à suivre pour la certification des valeurs mesurées.

Les matériaux de référence à matrice de sédiments qui sont actuellement certifiés ou en voie de certification sont indiqués aux tableaux 3 et 4.

5.4.3 MRC à matrice aqueuse pour paramètres inorganiques

Une liste de plusieurs MRC à matrice aqueuse est donnée au tableau 5. La majorité de ces échantillons vient de sources naturelles et chacun d'entre eux a servi à plusieurs études interlaboratoires importantes.

5.5 Références

ACS Committee on Environmental Involvement. 1980. Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry. *Anal. Chem.* 53: 2242.

Albro, P.W. 1980. The Referee: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*

Browman, M.G. 1971. Extraction and Analysis of Organochlorine Insecticides from Lake Sediments. Thèse de Ph.D., Université du Wisconsin, Madison, Wis.

Bretthauer, E.W. G.B. Morgan et R.E. Jaquish. 1975. Standard Reference Materials and Environmental Monitoring. Dans *Standard Reference Materials and Meaningful Measurements*, R.W. Seward (éd.) U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.

Chau, A.S.Y. 1983. Standard reference materials in Environmental quality assurance. *Water Qual. Bull.* 8: 26.

Chau, A.S.Y., et H.B. Lee. 1980. Analytical reference materials. III. Preparation and homogeneity test of large quantities of wet and dry sediment reference materials for long term polychlorinated biphenyl quality control studies. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 63: 947.

Chau, A.S.Y., et R. Thompson. 1979. Analytical reference materials. I. Preparation and purification of photomirex. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 62: 1302.

Chau, A.S.Y., J. Charron et H.B. Lee. 1979. Analytical reference materials. II. Preparation and sample integrity of homogeneous fortified wet sediment for polychlorinated biphenyl quality control studies. *J. Assoc. Off. Anal. Off. Chem.* 62: 1312.

Cheam, V., et A.S.Y. Chau. 1984. Analytical reference materials. IV. Development and certification of the first Great Lakes sediment reference material for arsenic, selenium and mercury. *Analyst*, 109: 775.

Cheam, V., K.I. Aspila, et A.S.Y. Chau. 1988. Analytical reference materials. VIII. Development and certification of a new Great Lakes sediment reference material eight trace metals. Contribution de l'INRE n° 88-71, avril.

Hunter, J.S. 1980. The National system of scientific measurement. *Science* 210: 869.

- Kirch, J.B. 1974. Study of Users' Requirements for Water Quality Branch Data and Recommendation on Improvement of the Data Dissemination Service. Document de travail, Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada.
- Lee, H.B., et A.S.Y. Chau. 1987. Analytical reference materials. VII. Development and certification of a new Great Lakes sediment reference material for total polychlorinated biphenyls. *Analyst* 112: 37.
- Lee, H.B., R.L. Hong-You et, A.S.Y. Chau. 1986. Analytical reference materials. V. Development of a sediment reference material for chlorobenzenes and hexachlorobutadiene. *Analyst* 111: 81.
- Lee, H.B., G. Dookhran, et A.S.Y. Chau. 1987. Analytical reference materials. VI. Development and certification of a sediment reference material for selected polynuclear aromatic hydrocarbons. *Analyst* 112: 31.
- May, W.E., J.M. Brown, S.N. Chesler, F. Guenther, L.R. Hilpert, H.S. Hertz, et S.A. Wise. 1979. Publication spéciale n° 519 du Nat. Bur. Stand., (U.S.) Spec. Publ. 519.
- Sherma, J. 1976. Manual of analytical quality control for pesticides and related compounds, EPA-600/1-76-017, U.S. Environmental Protection Agency.
- Trautman, W.L. 1971. The Persistence and Analysis of Organochlorine Pesticides in Soils and Sediments. Thèse de Ph.D., Université du Wisconsin, Madison, Wis.
- Uranio, G.A., et C.C. Gravatt. 1977. The role of reference materials and reference methods in chemical analysis. *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 361: 361-411.

6.0 PRÉPARATION D'ÉCHANTILLONS EN ÉPROUVETTES

La réalisation d'une étude portant sur l'analyse de 10 échantillons en éprouvettes dans 70 laboratoires entraîne la préparation de près de 1000 bouteilles (ou ampoules). La tâche principale est alors de mettre au point une marche à suivre rapide permettant de préparer des portions identiques afin que tous les laboratoires reçoivent une part très semblable de l'échantillon (figure 3). Dans le cas d'étalons à matrice d'eau distillée, d'étalons organiques, d'eaux de surface ou de précipitations (après filtration adéquate sur un filtre à pores de 0,45 µm), l'échantillonnage secondaire d'éprouvettes identiques qui soient homogènes n'est pas critique, car tous les constituants sont dissous et, normalement, dispersés de façon tout à fait uniforme. Dans le cas de sédiments secs ou humides, de poissons et d'eaux naturelles non traitées, des problèmes spéciaux surviennent. Il faut alors tout faire pour s'assurer que tous les échantillons secondaires préparés à partir d'un lot important soient identiques.

Pour entreprendre le développement d'un matériau de référence, il faut d'abord normalement de grandes quantités d'échantillons (de 1 à 10 kg de poissons ou de sédiments) et de 25 à 200 L d'eau. Ce matériau devrait donner de 100 à 500 échantillons secondaires. Il est sage de prévoir une quantité modérément excédentaire, car ces échantillons en éprouvettes devront subir des contrôles de stabilité et d'homogénéité et pourront aussi être utilisés au cours d'études ultérieures. Lorsque le substrat doit faire l'objet d'une certification, les quantités échantillonnées devraient être légèrement plus importantes soit 200 kg de sédiments ou 3000 L d'eau.

Suit une discussion sur les marches à suivre appropriées.

6.1 Précipitations et eaux de surface (lacs et cours d'eau)

Il est possible de prélever de gros échantillons d'eau de pluie en se servant de dispositifs ayant une grande superficie (de 1 à 50 m²), qui peuvent être de grands toits de serres en plastique ou des bacs de 1 à 2 m². Dans la préparation d'échantillons d'eaux de pluie, il est plus important de recueillir un grand volume d'échantillons (de 50 à 500 L) que de prélever celui-ci au même endroit ou selon la même marche à suivre.

Les échantillons d'eaux de lacs ou de cours d'eau, tout comme les échantillons d'eaux de pluie, peuvent être prélevés en vrac selon de nombreuses méthodes, entre autres au moyen de pompes submersibles ou de seaux de plastique. Il faut s'efforcer de recueillir une eau qui soit du même type que celle faisant l'objet du programme environnemental étudié.

Le stockage des eaux de référence en vrac peut se faire dans des récipients (p. ex., des réservoirs ou des bouteilles de plastique) ayant une grande capacité (de 100 à 200 L) ou dans un grand nombre de récipients. Un volume de 200 L constitue une provision appropriée pour usage durant quelques années. Lorsque les moyens matériels le permettent et qu'il y a suffisamment d'espace de rangement disponible, il peut s'avérer très utile de prélever des échantillons ayant un volume de 1000 ou de 2000 L.

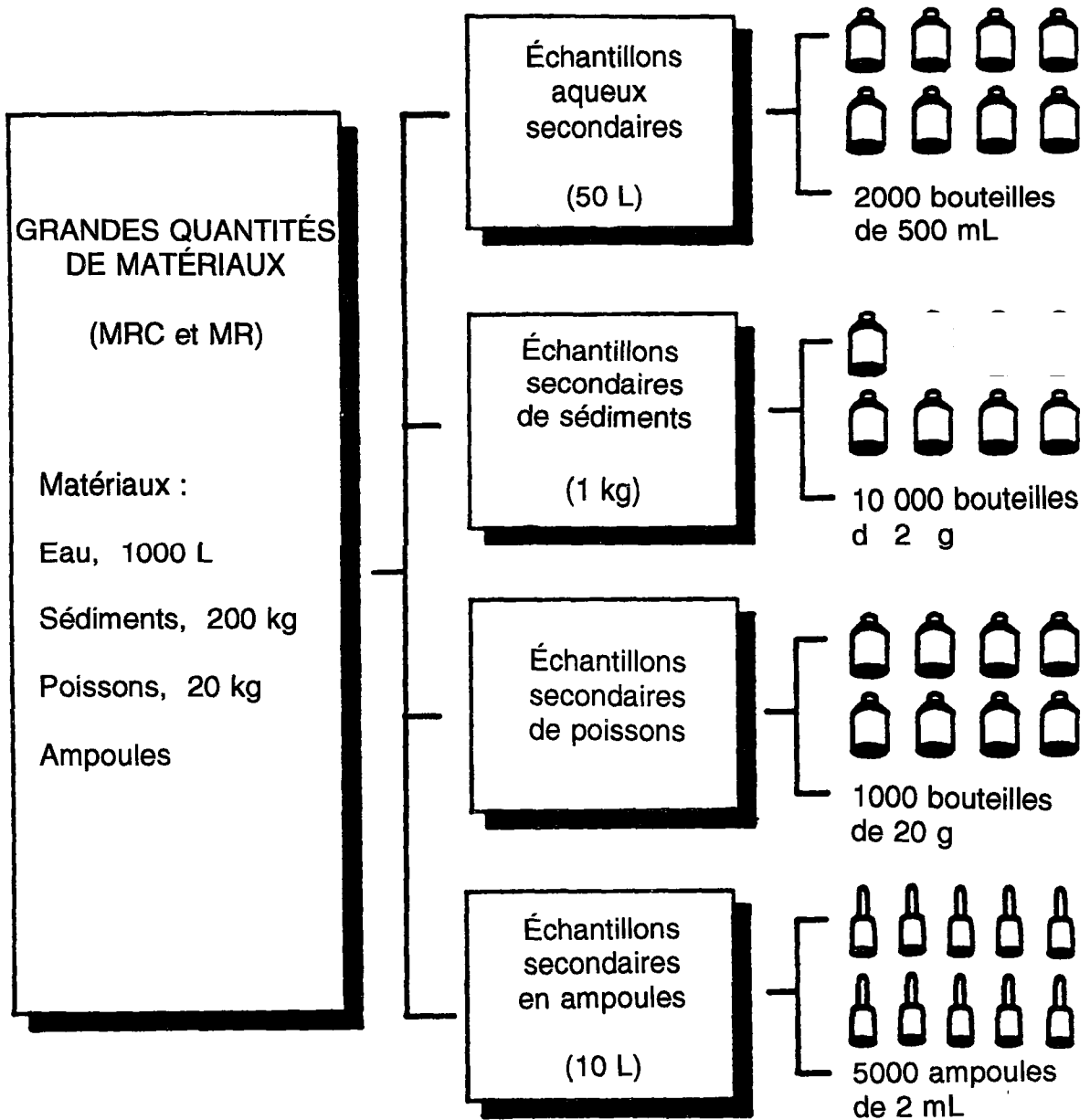


Figure 3. Schéma de la préparation d'un échantillon.

À la suite de l'échantillonnage en vrac, un certain nombre de manipulations sont effectuées, entre autres :

- centrifugation du lot de façon à éliminer les matières particulaires;
- pasteurisation de l'eau à l'autoclave à 80-90 °C (il faut s'assurer au moyen d'un thermomètre que la température s'est maintenue à 80 °C pendant environ 10 min);
- transvasement des divers échantillons d'eau dans le grand baril ou le réservoir où ils seront conservés à long terme; et
- élaboration d'un programme de contrôle analytique afin de vérifier à long terme la stabilité des constituants chimiques.

L'étape de pasteurisation ci-dessus n'est pas toujours critique, mais elle devrait être envisagée si les expériences antérieures ont montré la présence de diverses bactéries qui pourraient influencer sur l'équilibre des nutriments (transformation d'ammoniaque en nitrates ou vice versa). D'après l'expérience accumulée à l'INRE au cours des divers programmes d'AQ réalisés sur une période de 15 ans, il n'est pas toujours nécessaire (lorsqu'elles sont propres) de pasteuriser bien des eaux lacustres même si aucun agent de conservation n'y est ajouté. Par contre, cela peut être nécessaire dans le cas de certaines eaux de pluie qui renferment des teneurs très élevées en ammoniaque ou qui sont infestées d'insectes. Il est aussi possible de prélever l'échantillon d'eau, de le centrifuger et de le laisser reposer pendant une période d'environ six mois à un an. Cette période de stockage permet à l'action bactérienne soit de se compléter, soit d'atteindre un état d'équilibre stationnaire. La finesse du traitement préalable administré à l'eau dépend de l'usage prévu. L'expérience, les connaissances et les objectifs du projet peuvent souvent dicter un certain choix.

Lorsque les échantillons d'eau en vrac ont été répertoriés, stockés et caractérisés par analyse interne, ils sont prêts à faire l'objet d'un échantillonnage secondaire. Dans la plupart des études sur les eaux, le lot secondaire doit avoir un volume de 40 à 50 L (un contenant propre ayant une capacité de 14 gallons suffit). Il est possible de procéder de deux façons pour prélever l'échantillon :

- siphonner au moyen d'un tube de verre et d'un boyau de plastique; ou
- mélanger complètement la masse d'eau en se servant d'un agitateur à action rapide ou en la pompant et en la remettant dans le baril ou le réservoir au moyen d'une pompe ayant une grande capacité.

Lorsque la deuxième méthode est utilisée, il est possible de siphonner lentement le lot secondaire de 40-50 L pendant que se fait le mélange intime. Le choix de procéder selon l'une ou l'autre méthode dépend de l'absence ou de la présence de matières particulaires dans l'eau. Lorsque l'eau a été centrifugée, la plupart des constituants intéressants se retrouvent en solution et l'échantillonnage secondaire peut se faire avec un simple siphon.

Lorsque le lot secondaire a été transvasé dans un récipient propre, de petites portions sont simplement transvasées par gravité dans des bouteilles vides propres. Le transvasement s'effectue normalement pendant que le lot de 40-50 L est mélangé intimement au moyen d'un agitateur. C'est au responsable de l'AQ que revient le choix de laver ou non toutes les bouteilles à échantillons ou éprouvettes avant de les remplir.

L'objectif premier de l'échantillonnage secondaire est l'obtention d'échantillons en éprouvettes tous identiques. À cette fin, l'analyste doit toujours éviter une contamination d'origine atmosphérique par des substances aussi communes que les pellicules (Se, Zn) la poussière des vêtements (Zn), les désodorisants (Al) ainsi que les poussières de planchers et de béton, les morceaux de peaux sèches, le papier de soie (Zn), etc.

Lorsque les bouteilles sont prêtes, elles doivent être étiquetées, puis stockées, de la façon appropriée si l'échantillon est instable. Si le lot produit est considérable, il faut avoir bien soin de s'assurer que les bouteilles renfermant des échantillons différents ne se mêlent pas avant d'avoir été étiquetées.

La production d'échantillons de référence à matrice aqueuse demande une connaissance essentielle de leur stabilité. Pour que les échantillons soient stables, il arrive qu'il faille y ajouter des préservateurs. Le tableau 6 est une liste de certains agents stabilisants utilisés.

Tableau 6. Préservation des échantillons à matrice aqueuse

Constituant	Bouteille	Préservateur
Métaux traces	0,50 L en polyéthylène	HNO ₃ à 0,2 %
As et Se	0,50 L en polyéthylène	H ₂ SO ₄ à 0,2 %
Mercure	100 mL en verre au plomb ou en pyrex	H ₂ SO ₄ à 1 % + K ₂ Cr ₂ O ₇ à 0,05 %
Argent	0,5 L en polyéthylène ambré	EDTA à 0,4 %
Li, Be, Sb	0,5 L en polyéthylène	HNO ₃ à 0,2 %
Phosphore total	0,1 L en verre	H ₂ SO ₄ à 0,2 ou 0,3 %
Orthophosphates	0,1 L en verre	Stériliser à l'autoclave et stocker à 4 °C
Acide nitrilo-triacétique (NTA)	100 mL en polyéthylène	Formaldéhyde à 1,85 % (4 °C)
Turbidité	100 mL en verre	Stocker à 4 °C
Principaux ions, nutriments et propriétés physiques	0,5 L en polyéthylène	Stocker à 4 °C

6.2 Préparation de sédiments secs

La préparation de sédiments de référence secs en grandes quantités peut être une entreprise majeure. Voici certaines recommandations à suivre :

- 1) Déterminer le lieu d'échantillonnage en consultant tous les renseignements disponibles sur le milieu.

- 2) Identifier et assembler le matériel (par exemple, les dispositifs d'échantillonnage, les récipients et l'équipe).
- 3) Prélever environ 1000 kg de sédiments secs (ou la quantité maximum qu'il est possible de manier de façon pratique).
- 4) Mettre les chaudières ayant servi à l'échantillonnage à surgeler (le congélateur doit être grand) pendant au moins une semaine.
- 5) Percer un grand nombre de petits trous dans chaque seau.
- 6) Laisser le contenu de tous les seaux dégeler lentement (de 40 à 80 % de l'eau environ se dégage de l'échantillon en 3-5 jours habituellement).
- 7) Sécher les sédiments à l'air au moyen de grands ventilateurs.
- 8) Lyophiliser les sédiments (il est nécessaire de posséder un gros lyophilisateur).
- 9) Concasser les sédiments secs dans un appareil approprié (broyeur à boulets ou à rouleaux).
- 10) Tamiser à la maille 200 (il est préférable de se servir d'un tamis ayant un nombre plus élevé de mailles pour augmenter l'homogénéité du produit final).
- 11) Homogénéiser le lot de sédiments (il est possible qu'il soit nécessaire de se servir d'un grand mélangeur scellé).
- 12) Vérifier l'homogénéité du matériau en vrac en prélevant des portions et en y dosant la substance d'intérêt.
- 13) Embouteiller le sédiment (il est essentiel de se servir d'un distributeur automatique lorsqu'il faut emplir des milliers de bouteilles).

Les recommandations précédentes s'appliquent au traitement de grandes quantités de sédiments de référence dont la masse initiale est au moins 100 kg. Les échantillons plus petits (masse humide de 10 à 100 kg) se manient plus facilement et peuvent être préparés sur la table de laboratoire. Il est utile de se servir d'un lyophilisateur programmable pour compléter le séchage, car dans le cas de sédiments limoneux ou argileux, une poudre fine nécessitant peu de concassage est ainsi obtenue.

6.3 Préparation de sédiments humides comme matrice pour substances organiques toxiques

Un grand nombre d'échantillons de référence à matrice de sédiments humides sont beaucoup plus difficiles à préparer que des échantillons à matrice de sédiments secs. En effet, les sédiments en suspension se séparent du milieu à prédominance aqueuse.

Pour préparer des échantillons humides, il faut une certaine expérience afin de régler les proportions d'eau de façon à permettre aux sédiments humides de se mélanger et de rester mélangés en formant un coulis uniforme et homogène. Dans ce cas, on conseille d'utiliser un gros mélangeur à pales à vitesse variable. Lorsque les matériaux échantillonnés ne veulent pas demeurer sous forme de coulis, il faut soit enlever, soit ajouter de l'eau. Lorsque la consistance obtenue est bonne, il faut prélever rapidement des échantillons secondaires et les transvaser dans des récipients de verre jusqu'à ce que le lot original soit épuisé. Il est possible de se servir de gros systèmes commerciaux comme ceux utilisés dans l'industrie pharmaceutique pour ajouter l'eau ou prélever des volumes mesurés de coulis pendant le mélange.

Pendant la préparation d'échantillons de référence à matrice de sédiments secs ou humides, il est très important de s'assurer que les échantillons secondaires embouteillés proviennent tous d'un mélange bien homogène du lot original.

7.0 DÉROULEMENT D'UNE ÉTUDE INTERLABORATOIRE SUR L'AQ

L'efficacité et la rentabilité du déroulement d'une étude interlaboratoire importante (une série de 100 échantillons) nécessite une installation bien organisée et les matériaux appropriés.

7.1 Généralités

Avant de commencer à distribuer les échantillons interlaboratoires, il faut envoyer une lettre de présentation ainsi que des questionnaires à tous les gestionnaires et laboratoires pressentis afin d'avertir les participants éventuels de l'imminence d'une étude. Les travaux préliminaires comprennent une brève description de l'étude et de tous les traitements spéciaux à faire subir aux échantillons. Il faut s'efforcer de préciser la date appropriée de distribution des échantillons et fixer un terme à l'étude. Dans certains cas, la date de livraison doit être rigoureusement fixée, par exemple dans le cas des échantillons en éprouvettes périssables. La date limite de présentation des données peut, elle aussi, être fixée de façon rigoureuse.

7.2 Documentation

La documentation est une partie essentielle des études interlaboratoires; elle doit très souvent être préparée plusieurs jours avant la date de distribution des échantillons. Les travaux d'écriture comprennent des lettres d'accompagnement, des instructions, des formulaires de présentation des résultats et des commentaires relatifs aux méthodes. Lorsque l'étude porte sur une méthode en particulier, des instructions et des marches à suivre spécifiques peuvent s'ajouter. Pour certains programmes, des directives peuvent être données concernant la façon de présenter les faibles concentrations et la nécessité de signaler toutes les valeurs calculées.

Dans le cas d'études importantes, on peut reproduire la documentation fournie à certains laboratoires avec les échantillons en éprouvettes. Dans ce cas, une série de documents est expédiée au gérant du laboratoire, une à l'analyste et d'autres exemplaires peuvent aussi être envoyés aux gestionnaires qui sont concernés par le programme et qui en ont la responsabilité.

Lorsque la distribution des échantillons en éprouvettes se fait entre pays, il est essentiel de préparer la documentation et les paquets de façon à respecter les règlements sur l'importation et l'exportation.

Pour vérifier si les échantillons en éprouvettes expédiés étaient en bon état au moment de la réception, il sera nécessaire d'inclure une lettre d'attestation et un formulaire de déclaration ainsi qu'une enveloppe pré-adressée.

7.3 Emballage

L'emballage des échantillons en éprouvettes doit être sûr et pouvoir résister à bien des mauvais traitements. Un critère simple pour déterminer s'il est suffisamment résistant est de le concevoir de façon qu'on puisse le lancer sur une distance de plusieurs mètres ou le faire rebondir sur un mur ou débouler

plusieurs volées d'escaliers. Le colis qui résiste à ces chocs peut être véhiculé sans danger par la plupart des transporteurs. Dans le cas d'échantillons toxiques, tous les colis doivent être conformes aux normes du Système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail (SIMDUT) et du Règlement sur le transport des marchandises dangereuses.

7.3.1 Échantillons aqueux

En règle générale, les bouteilles de verre devraient être emballées dans des blocs de mousse de polystyrène creusés de façon qu'elles soient isolées les unes des autres. Les blocs de mousse devraient être scellés dans du plastique. Le sac de plastique (scellé à chaud) servira à retenir le liquide en cas de bris d'une bouteille. Les blocs ainsi revêtus devraient être placés dans une boîte plus grande et entourés de tous côtés de copeaux de mousse de polystyrène en vrac sur une épaisseur de 2 à 5 cm. Les copeaux servent de tampon en cas de perforation de la boîte de carton.

Les bouteilles de plastique contenant de l'eau doivent être emballées de la même façon. Tous les récipients doivent être fermés hermétiquement et leur étanchéité, vérifiée. Il est essentiel de les mettre dans des sacs de plastique sûrs et étanches à l'air (scellés à la chaleur) afin de confiner tout liquide qui se dégagerait par la suite d'un bris accidentel.

Comme mesure de précaution, tout colis emballé d'un sac de plastique rendu étanche à l'air par scellage à la chaleur devrait être percé d'un petit trou permettant un dégagement d'air et empêchant le colis d'exploser et de désintégrer la boîte en cas de transport dans un avion non pressurisé. Dans certains avions-cargos, la pressurisation ne vaut que jusqu'à 8000 pieds d'altitude environ.

En hiver, lorsqu'il est impossible de les expédier par transport chauffé, les échantillons d'eau peuvent avoir besoin d'un traitement spécial; en effet, par exemple, il se peut que des bouteilles demi-pleines n'aient pas tendance à se briser, mais que les composantes chimiques soient modifiées par le gel. Il pourrait alors être nécessaire de revoir la conception et le développement de l'étude. À l'opposé, il faut être conscient que la température dans les camions de livraison peut dépasser 45 °C en été et s'assurer qu'une telle température n'influe pas sur les échantillons en éprouvettes. Il est absolument nécessaire que le chimiste responsable de l'AQ s'enquière auprès du transporteur de toutes les conditions prévues pendant le transport afin de s'assurer que les échantillons en éprouvettes demeureront intacts.

7.3.2 Échantillons de référence pour poissons et autres espèces fauniques

Les homogénats de poissons entiers doivent être congelés avant l'expédition et le demeurer pendant tout le transport afin de réduire la dégradation des échantillons. Il est possible de fabriquer de grandes glacières en se servant de plaques de mousse isolante (d'une épaisseur de 5 à 8 cm) découpées à la grandeur voulue et insérées dans de grandes boîtes de carton de façon à en revêtir toutes les parois intérieures. Les bouteilles d'échantillons de poissons (d'une capacité de 25 à 100 mL) doivent être immobilisées dans des boîtes qui sont ensuite mises dans la grande glacière ainsi fabriquée. Il est normalement nécessaire d'ajouter une masse considérable de sacs frigorifiques pour absorber la chaleur de sorte que la petite masse de poissons demeure congelée. Il est conseillé de faire un essai de la glacière

en contrôlant pendant 72 h la température du produit congelé afin de vérifier si l'isolation suffit à empêcher le produit de dégeler. Pour ce faire, il faut se servir d'un thermocouple mince et d'un thermomètre enregistreur (de -40 à +10 °C).

Il est aussi possible de se servir de glacières commerciales à la place des boîtes en question. Toutefois, elles coûtent davantage et doivent faire l'objet d'essais pour s'assurer que les échantillons demeureront congelés pendant tout le temps de transport prévu.

Il est essentiel que l'expédition de tissus biologiques congelés soit coordonnée. Elle doit se faire à un moment permettant que le temps total de transit ne dépasse pas 3 jours. En outre, il est essentiel que le destinataire soit averti à l'avance, car le contenu de la glacière doit être réfrigéré immédiatement à la réception. Ces boîtes doivent aussi porter l'étiquette spéciale : "marchandises périssables"; de plus, le numéro de téléphone de certains employés devrait y être inscrit de façon visible, afin qu'il soit possible, tant à l'expédition qu'à la réception, d'aviser le laboratoire de prendre des mesures spéciales.

7.4 Marches à suivre pour le transport

L'expédition d'échantillons en éprouvettes (petits colis) peut se faire par la poste, des courriers commerciaux ou, parfois, par livraison spéciale. Le choix de la méthode se fait normalement en fonction du prix et du temps. Le service postal est le moins coûteux, mais ce n'est pas toujours le service le plus approprié vu les restrictions imposées sur l'expédition de certaines substances chimiques par la poste.

Lorsque les fonds sont suffisants, les courriers privés constituent de loin les services préférables. L'expédition, à l'intérieur d'une même localité, d'une seule boîte pesant 1 kg peut coûter 5 \$. Le coût des services transcontinentaux peut dépasser 200 \$ par boîte dans le cas des grosses boîtes d'homogénats de poissons. Les frais d'expédition se rapportant à une seule étude où les échantillons sont distribués à 50-100 laboratoires peuvent varier de 2000 \$ à 6000 \$. Les tarifs sont déterminés par la masse et la destination ainsi que le mode de transport, c'est-à-dire par air ou par terre. L'expédition des marchandises périssables devrait toujours se faire par air, avec départ le lundi ou le mardi afin de garantir la livraison dans la même semaine.

La logistique du transport des échantillons en éprouvettes devrait faire l'objet de discussions avec des représentants du service de transport, qu'il s'agisse de la poste ou de courriers privés. Il existe des restrictions concernant ce genre d'expédition et certains transporteurs exigent des travaux d'écriture très importants (voir section 7.6). Une consultation étroite est donc nécessaire, car l'expéditeur ou l'agent est finalement responsable de tous les dommages subis. Par exemple, une étiquette inadéquate telle que "eau naturelle du robinet - pour dosage du cyanure" provoque des craintes inutiles, en plus d'être très trompeuse. L'étiquette apposée sur un colis contenant un cylindre d'acier entourant une cartouche de téflon ne devrait pas porter l'inscription "bombe en téflon". Une telle étiquette forcerait inutilement l'escouade antibombe à intervenir.

Le transport de substances chimiques toxiques, même en traces, nécessite une revue avec toutes les autorités compétentes (Organisation de l'aviation civile internationale 1983).

7.5 Stockage et Inventaires

La distribution des échantillons nécessaires à une étude (p. ex., l'envoi de 10 échantillons différents à plus de 70 laboratoires) consomme une partie des matériaux de référence en réserve ainsi que des échantillons préparés pour l'étude. La consommation des réserves de matériaux doit faire l'objet d'un contrôle par catalogage et inventariage des stocks.

Au cours d'une étude, il est très souvent nécessaire d'avoir des échantillons supplémentaires pour remplacer les marchandises endommagées ou pour faire un suivi spécial, ou lorsqu'un laboratoire a besoin d'aide pour vérifier des secteurs à problèmes où des corrections peuvent être apportées. La préparation, l'entretien et l'inventariage de séries supplémentaires d'échantillons sont des mesures sages et prudentes.

Le chapitre 11 porte sur un système de gestion de la base de données permettant d'administrer de façon routinière l'inventaire des matériaux en stock ainsi que les données d'analyse.

7.6 Références

Loi sur les produits dangereux. 1987. Statuts du Canada, chapitre 30, partie I.

Modification au Code canadien du travail. 1987. Statuts du Canada, chapitre 30, partie II, Centre d'édition du gouvernement du Canada, Approvisionnements et Services Canada, Ottawa.

Organisation de l'aviation civile internationale. 1983. Instructions techniques pour la sécurité du transport aérien des marchandises dangereuses, Place de l'aviation internationale, Montréal (Québec).

Règlement sur les produits contrôlés. DORS/88-64, Gazette du Canada, partie II.

8.0 SYSTÈME DE GESTION DU CQA DE LA BASE DE DONNÉES DE L'INRE

Au cours des 15 ans qu'a pris le développement de l'AQ externe (CMI, niveau national et TADPA), K.I. Aspila du groupe d'AQ de l'INRE a mis au point, avec l'aide de Karon Miles pour la partie informatique (section des services d'informatique et de programmation de l'INRE) une série de programmes faisant partie du logiciel servant à traiter les questions et les données d'AQ dans l'ordinateur central. Ce logiciel s'est avéré pertinent pour des études importantes (40 laboratoires, 10 échantillons et 20 constituants). La mise au point du programme vedette (YOUDN21) a été rendu possible par les travaux de R. White du Bureau de la région des Grands Lacs de la Commission mixte internationale (Clark 1981; American Society for Testing and Materials; Aspila et coll. 1985). Leur perspicacité leur a permis de mettre au point et d'informatiser la méthode non paramétrique de Youden pour évaluer les biais de façon à pouvoir l'utiliser sur un grand nombre de données (100 laboratoires, 100 échantillons).

À mesure que les programmes d'AQ de l'INRE prenaient de l'importance, il devint évident qu'il serait nécessaire, voire essentiel, de comparer les renseignements fournis par des programmes différents et des études diverses. Le logiciel original ne fournissait que des données simples (fichiers plats) pour des études isolées. Afin de faciliter le rappel des données recueillies lors des diverses études et d'améliorer l'efficacité des projections à long terme, Karon Miles a programmé la structure essentielle des bases de données sur System 2000 (S2K) (un progiciel commercial pour base de données). Bien des méthodes d'évaluation qui sont maintenant reconnues essentielles aux grandes études d'AQ externe sont décrites dans les paragraphes suivants.

8.1 AQCPROC - marche à suivre en matière d'AQ

Le terme AQCPROC est l'acronyme anglais pour "marches à suivre pour le contrôle de la qualité analytique". En gros, ce programme renferme les commandes du système d'exploitation en réseau (SER) nécessaire à l'exécution de bien des progiciels différents conservés dans l'ordinateur central de l'INRE (Cyber 180/310A). Aux sections suivantes, sont décrits plusieurs programmes informatiques essentiels au traitement des données des études importantes entreprises dans le cadre des programmes d'AQ tels que le programme de la CMI, le programme sur l'immersion en mer, le programme eulérien ainsi que les programmes sur le TADPA tant en milieu terrestre qu'en milieu aquatique. Des exemples de résultats sont fournis.

Aux premières phases de développement du logiciel, les résultats fournis par AQCPROC l'étaient dans un fichier plat. Les résultats de programmes informatiques tels que RAWDAT1, MEANPRT ainsi que YOUDN21 étaient produits de façon isolée. Un système d'extraction des données, System 2000, s'y est depuis lors ajouté de façon à produire des renseignements à partir de différentes études au moyen de programmes comme MEDIAN2 et FLGTBL. Ces programmes, qui se sont avérés très utiles, sont décrits séparément aux sections suivantes.

Aucun de ces programmes ne peut exister sans un dictionnaire permettant de traduire les codes des paramètres dans les mémoires. Une faible proportion du dictionnaire est donnée au tableau 7. Sa structure est telle que les éléments de la liste sont en ordre ascendant de numéro atomique.

Tableau 7. Extrait du dictionnaire AQCPROC

Code	Substance	Abréviation	Unités
07092	Nitrates + nitrites	NO ₃ + NO ₂	mg N/L
07102	Azote organique	N Org.	% N
07192	Ammoniaque	NH ₃	mg N/L
07202	Nitrates	NO ₃	µg N/G
07292	Azote total (UV)	N Tot. (UV)	mg N/L
07392	Azote total (Kjeldahl)	NTK	mg N/L
07492	Nitrate (Cl)	NO ₃	mg N/L
07592	Nitrates (Non Cl)	NO ₃	mg N/L
08002	Oxygène	O	% O
09002	Fluor	F	µg F/G
09092	Fluorures	F	mg/L
1100P	Sodium dans les plantes	Na (MSE)*	µg/g (MSE)*
11001	Sodium	Na	% Na
11091	Sodium	Na	mg/L
11092	Sodium dans les sédiments	Na	µg/g
1200P	Magnésium dans les plantes	Mg (MSE)*	mg Mg/G (MSE)*
12001	Magnésium	Mg	% Mg
12091	Magnésium	Mg	mg/L
12092	Magnésium dans les sédiments	Mg	µg/G
1300P	Aluminium dans les plantes	Al (MSE)*	µg/G (MSE)*
13001	Aluminium	Al	% Al

*MSE : masse séchée à l'étuve

8.2 RAWDAT1 - Sommaire des données brutes

Il s'agit du premier programme lancé lorsque les résultats sont introduits. Le tableau 8 est un exemple des listages obtenus. Le premier rôle de RAWDAT1 est la recherche d'erreurs dans les fichiers de données. Aucune information ne sort du système avant que tous les codes des laboratoires et des paramètres, les résumés des méthodes ainsi que les valeurs des données n'aient été introduites correctement. Après vérification, le listage (tableau 8) est imprimé. Il peut ensuite faire l'objet d'une lecture d'épreuve afin d'en éliminer les erreurs de transcription. Une étude nominale de 60 laboratoires fournit 60 pages de données (une page par laboratoire).

Il existe des plans prévoyant l'introduction des données au moyen de lecteurs électroniques ou par courrier électronique, ce qui pourrait réduire le nombre d'erreurs dans les données introduites. Des lecteurs, qui existent déjà, seront capables de lire des pages de données et de les introduire directement dans des fichiers électroniques d'ordinateurs personnels; ces données pourront ensuite être transférées à la base de données de l'ordinateur central. Le transfert des données d'entrée pourrait aussi se faire grâce à des disquettes molles produites par les divers laboratoires de façon à lire les données et à les introduire directement dans un ordinateur personnel, puis dans l'ordinateur central. Ces méthodes font actuellement l'objet d'une revue.

Tableau 8. RAWDAT1 - Sommaire des données brutes (pour fichier de laboratoire)

ÉTUDE INTERLABORATOIRE N° 20, PRINCIPAUX IONS DANS L'EAU

IMPRESSION : 89/04/12

LAB : L004

Paramètre	Code	Méthode	Numéro de l'échantillon									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Couleur	Unité Hazen	02022	3	31	3	31	0	0	0	60	3	6
Cond. spec.	µmho/cm	02041	10,4	17,9	60,0	67,2	12,9	10,4	8,9	22,4	34,2	52,8
Unités de pH	Unités de pH	10301	5,2	6,7	4,3	6,4	5,0	5,5	5,1	5,8	6,4	7,2
COD	mg C/L	06104	0,4	3,0	1,1	3,6	0,2	0,3	0,2	4,7	1,8	2,4
Alcal.-Fe (pH 4,5)	mg/L CaCO ₃	10101	T	3,0	T	2,2	T	T	T	0,7	2,6	12,4
Alcal.-Gran.	mg/L CaCO ₃	10110	0,08	3,35	-2,59	2,48	-0,48	0,08	-0,28	0,82	2,88	12,89
CID	mg C/L	06180	T	0,4	T	0,2	T	T	T	0,3	0,4	2,2
NO ₃ + NO ₂	mg N/L	07112	0,12	0,13	1,75	0,27	0,08	0,26	0,18	0,04	0,15	0,11
NH ₃	mg N/L	07555	0,073	0,007	0,250	0,004	0,050	0,208	0,029	0,057	0,018	0,029
Na	mg/L	11105	0,67	1,08	0,16	5,7	0,79	0,13	T	0,49	0,94	0,91
Mg	mg/L	12102	0,07	0,31	0,92	0,71	0,05	0,07	0,15	0,45	0,69	1,56
Si réact.	mg Si/L	14105	0,05	1,94	0,22	2,54	0,02	0,03	0,02	0,51	0,77	1,04
SO ₄ (Non Cl)	mg/L	16306	0,9	3,8	7,0	9,2	1,4	2,2	1,9	7,8	8,2	91
Cl (Non Cl)	mg/L	17203	1,22	1,34	4,30	11,1	1,39	0,27	0,09	0,64	1,34	1,03
K	mg/L	19102	0,08	0,14	0,14	0,73	T	T	T	0,28	0,48	0,67
Ca	mg/L	20103	0,18	1,64	3,99	4,48	0,43	0,72	0,52	2,12	3,17	5,8

8.3 MEANPRT - Sommaire des données

Le programme MEANPRT donne le type d'imprimé illustré au tableau 9. Il sert principalement au cours d'une étude à présenter des données brutes pour une consultation rapide dans un format résumé qui est pratique; en outre, ce qui est peut-être plus important, il permet de consulter les données brutes de façon à dépister les bévues (utilisation de mauvaises unités, des ppb à la place de ppm) dues soit à des erreurs au moment de l'introduction soit à des erreurs de transcription faites par l'analyste. La combinaison des données fournies par RAWDAT1 et MEANPRT facilite la recherche des erreurs avant la mise au point d'un rapport destiné aux analystes ainsi que la mise à jour des résultats d'une base de données.

8.4 YOUDN21 - Sommaire des biais et des marqueurs

Bien qu'il soit simple d'amorcer ce traitement en lot, son élaboration est de loin des plus compliquées. Le tableau 10 est un exemple de l'imprimé obtenu. Pour une étude portant sur 20 paramètres et 50 laboratoires, l'impression des résultats peut demander près de 80 à 100 pages. L'exemple du tableau 10 porte sur un seul paramètre et un petit groupe de laboratoires.

Les éléments clés du programme YOUDN21 offrent la possibilité de déterminer si l'ensemble de données d'un laboratoire est biaisé ou non et si un certain résultat fourni par un laboratoire s'écarte suffisamment de la médiane pour devoir être signalé par un marqueur. Le paragraphe qui suit est une brève discussion des biais et des marqueurs.

8.4.1 Attribution d'un rang pour discerner les biais

La technique de Youden d'évaluation des biais est une méthode non paramétrique où une matrice de résultats (par exemple, 10 échantillons et 50 laboratoires) est transformée en une matrice de rangs. Pour chaque échantillon, les résultats (qui peuvent être au nombre de 50 dans ce cas) sont classés en attribuant le rang 1 au résultat le plus bas, le rang 2 au suivant et ainsi de suite. Lorsqu'il y a 50 laboratoires, le résultat le plus élevé porte le rang 50. Lorsque des laboratoires rapportent des valeurs égales, le rang attribué est une moyenne. Des exemples sont donnés par Youden (1969) (tableaux 8, 9 et 10).

L'étape suivante du processus d'attribution des rangs est de consulter le rang total du laboratoire (somme des rangs) ou son rang moyen. Il est alors possible de s'apercevoir immédiatement que certains laboratoires ont particulièrement tendance à obtenir un rang très élevé ou très bas. Il s'agit ensuite de vérifier s'il est rare que les résultats de ces laboratoires aient un rang anormalement élevé ou bas (probabilité inférieure à 5 %). Pour déceler l'existence d'un biais, il faut d'abord poser l'hypothèse classique : il n'existe aucun biais. L'étape suivante est le calcul de la probabilité de l'ensemble des rangs dans la matrice de rangs (p. ex., 10 par 50). Ce calcul (qu'on trouve dans un livre sur les jeux de hasard) revient à trouver la probabilité d'obtenir la somme calculée en lançant 10 dés (échantillons) ayant tous 50 côtés (50 laboratoires). Les probabilités qui nous intéressent sont les sommes ayant une valeur très élevée ou très faible. Lorsque des sommes extrêmes (rangs très élevés ou très bas) apparaissent dans

Tableau 9. MEANPRT - Sommaire des données pour un paramètre

ÉTUDE TADPA N° 20, PRINCIPAUX IONS DANS L'EAU
 IMPRESSION : 89/03/14
 PARAMÈTRE : CHLORURES, MÉTHODES NON Cl (mg/L)

IV-39

Labo	Résultats										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
L002	1,2	1,4	4,4	10,9	1,4	0,3				1,3	1,0
L004	1,22	1,34	4,30	11,1	1,39	0,27		0,09	0,64	1,34	1,03
L006	1,26	1,34	4,34	11,30	1,41	0,316		0,088	0,762	1,35	1,06
L010	1,1	1,2	3,8	10,7	1,2	T 0,5	T	0,5	0,7	1,3	1,0
L023	1,20	1,40	4,30	10	1,40	0,35	W	0,10	0,80	1,30	1,10
L024	1,17	1,06	4,22	11,00	1,35	0,26		0,08	0,33	1,21	0,89
L025	1,0	1,0	3,80	11,0	1,3	T 0,2	W	0,1	T 0,6	1,2	T 0,9
L045	1,19	1,22	4,18	10,9	1,48	0,30		0,10	0,64	1,32	0,95
L049	1,2	1,2	4,0	11,1	1,7	0,5		0,2	0,5	1,2	0,9
L063	1,10	1,20	4,20	11,3	1,27	0,28		0,13	0,67	1,20	0,90
L067	1,0	1,1	3,9	11,0	1,2	0,3	T	0,1	0,6	1,1	0,8
L085	1,09	1,02	4,01	11,5	1,27	0,27		0,07	0,37	1,18	0,89
L086	1,0	1,2	3,8	10,5	1,6	0,4	W	0,2	0,6	1,2	0,9
L089	1,11	1,16	4,30	10,7	1,30	0,30		0,06	0,33	1,17	0,91
Labos ayant fourni des données	14	14	14	14	14	14		14	14	14	14
Labos participants	14	14	14	14	14	14		14	14	14	14
Moyenne	1,13143	1,20286	4,11071	10,92587	1,37643	0,32471		0,14180	0,58015	1,24071	0,94500
E.-T.	0,08743	0,13100	0,21925	0,37505	0,14281	0,08683		0,13190	0,15490	0,07580	0,08178
Médiane	1,14000	1,20000	4,19000	11,00000	1,37000	0,30000		0,09500	0,60000	1,20500	0,90500

T = la valeur indiquée est inférieure au critère de détection. Le code T met en garde l'utilisateur des données et l'informe que chaque donnée indiquée par cette lettre ne diffère presque pas de 0, selon le laboratoire qui a fait l'analyse.

W = la valeur observée est inférieure à la plus faible valeur indiquée par le code T. Le code W est utilisé lorsqu'une valeur positive n'est pas observée ou calculée pour un résultat. Dans ces cas, la plus faible valeur que l'on peut indiquer si elle est observable, est indiquée avec le code W (American Society for Testing and Materials 1983).

Tableau 10. YOUDN21 - Listage

PARAMÈTRE : 16001, SULFATES (MÉTHODES NON Cl) (mg/L)
ÉTUDE TADPA N° 20, PRINCIPAUX IONS DANS L'EAU

LIMITE INFÉRIEURE UTILISABLE COMME ERREUR DE BASE ADMISSIBLE = 2,00 ERREUR DE BASE ADMISSIBLE = 0,50 AUGMENTATION DE L'ERREUR SUR LA CONCENTRATION = 0,2000
LABORATOIRES N'AYANT PAS ENCORE FOURNI DE RÉSULTATS : L014C, L009, L022, L052, L098
AUCUN RÉSULTAT DE LABORATOIRE REMIS

Labo	Échantillon																			
	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10	
	Valeur signalée	Rang	Valeur signalée	Rang	Valeur signalée	Rang	Valeur signalée	Rang	Valeur signalée	Rang	Valeur signalée	Rang	Valeur signalée	Rang	Valeur signalée	Rang	Valeur signalée	Rang	Valeur signalée	Rang
L002	0,9	3,5		0,00		0,00		0,00	1,8	9,50	1,8	2,50	1,7	3,50	6,6	7,00	7,9	5,00	8,5	3,50
L003	1,0	9,00	2,1	4,00	6,5	3,50	7,7	3,00	1,6	7,00	1,95	6,00	1,7	3,50	6,1	4,00	8,05	6,00	8,6	5,50
L004	0,9	3,50	3,8 EH	9,00	7,0	7,00	9,2	8,00	1,4	4,00	2,2	10,00	1,9	8,50	7,8	10,00	8,2	8,50	91 EH	10,00
L006	0,984	7,00	2,22	6,00	6,84	6,00	7,72	4,00	1,62	8,00	1,93	5,00	1,73	5,00	6,76	8,00	8,30	10,00	8,94	9,00
L023	0,95	5,00	2,85 H	8,00	6,45	2,00	7,55	2,00	1,50	5,00	2,00	8,00	1,80	7,00	6,45	6,00	7,80	4,00	8,50	3,50
L049	1,0	9,00	1,5 L	1,00	4,8 L	1,00	13,5 EH	9,00	1,3	2,00	1,5	1,00	1,5	1,00	4,0 VL	1,00	5,2 VL	1,00	7,0	1,00
L063	0,983	6,00	1,920	3,00	6,647	5,00	8,380	6,00	1,323	3,00	1,830	4,00	1,733	6,00	6,050	3,00	7,600	2,00	8,320	2,00
L067	1,0	9,00	2,3	7,00	7,2	8,50	7,3	1,00	1,8	9,50	2,0	8,00	2,00	10,00	6,4	5,00	8,2	8,50	8,8	8,00
L085	0,852	2,00	1,68	2,00	7,2	8,50	7,74	5,00	1,59	6,00	1,80	2,50	1,62	2,00	5,94	2,00	8,13	7,00	8,64	7,00
L086	0,8	1,00	2,2	5,00	6,5	3,50	8,5	7,00	1,2	1,00	2,0	8,00	1,9	8,50	6,8	9,00	7,7	3,00	8,6	5,50
Médiane Conc.	0,967		2,200		6,647		7,740		1,545		1,940		1,732		6,425		7,975		8,600	

Tableau 10. Suite

(En ordre de code de labo)

Labo	Rang total	Rang moyen	Nombre d'échantillons dét. le rang	Marqueurs attribués		Code de la méthode
L002	34,50	4,929	7			
L003	51,50	5,150	10			16304
L004	78,50	7,850	10	EH EH	Biais supérieur	16306
L006	68,00	6,800	10			Technicon
L023	50,50	5,050	10	H		Méthylthymol
L049	27,00	2,700	10	L L EH VL VL	Biais inférieur	Colorimétrie
L063	40,00	4,000	10			Turbidimétrie
L067	74,50	7,450	10			Auto MIB
L085	44,00	4,400	10			ICPS
L086	51,50	5,150	10			AA-MIB
Rang moyen global :		5,361				

(En ordre de rang total)

Labo	Rang total	Rang moyen	Nombre d'échantillons dét. le rang	Marqueurs attribués		Code de la méthode
L049	27,00	2,700	10	L L EH VL VL	Biais supérieur	Colorimétrie
L063	40,00	4,000	10			Turbidimétrie
L085	44,00	4,400	10			ICPS
L002	34,50	4,929	7			
L023	50,50	5,050	10	H		Méthylthymol
L003	51,50	5,150	10			16304
L086	51,50	5,150	10			AA-MIB
L006	68,00	6,800	10			Technicon
L067	74,50	7,450	10			Auto MIB
L004	78,50	7,850	10	EH EH	Biais inférieur	16306
Rang moyen global :		5,361				

*EH = très élevé; H = élevé; L = bas; VL = très bas.

IV-41

la matrice de rangs avec une probabilité inférieure à 5 % l'hypothèse posée est écartée et l'ensemble de données du laboratoire est considéré biaisé. Il existe une probabilité de 5 % (1 sur 20) que les résultats ne soient pas biaisés alors qu'on les déclare tels.

Une description de ce processus est donnée aux tableaux 10 à 12. Cet exemple est tiré d'une étude TADPA. Youden (1969) a décrit dans ses travaux originaux des exemples, tirés de la littérature, de sommes de rangs calculées manuellement pour une matrice de rangs critiques. Les calculs de probabilité décrits ci-dessus et mis au point par Clark sont parallèles à ceux de Youden. Ces deux méthodes donnent des renseignements très informatifs pour l'évaluation des résultats des études interlaboratoires.

Les techniques non paramétriques sont des outils puissants pour discerner de petites erreurs systématiques d'étalonnage. Dans certains cas, la décision est valable, mais l'erreur est si petite que certains laboratoires ne peuvent pas réétalonner leurs mesures de façon à éliminer le léger écart d'étalonnage dénoncé par l'erreur observé au cours de l'évaluation interlaboratoire. Certains laboratoires capables d'une précision considérable et d'un contrôle statistique par dosage au moyen de blancs primaires et secondaires ont la capacité de réétalonner leur mesure à 2 ou 3 % près par vérification avec des matériaux de référence étalons (p. ex., dans le cas de NO_3 et de SO_4). Dans certains cas, le biais est si grave (erreur de 10 à 30 %) qu'il n'est pas besoin de la méthode de Youden pour l'évaluer, car il est possible de le faire visuellement en consultant un graphique ou en revoyant simplement la matrice des résultats (figure 4).

L'évaluation du biais selon la méthode de Youden n'apporte pas toujours de l'information. L'ensemble de résultats typiques illustré à la figure 4 sert d'exemple à la discussion. Certaines données de cet ensemble comportent des erreurs dues aux blancs; en outre, l'étalonnage est biaisé. Pour corriger ces faiblesses, il est nécessaire que les résultats d'un laboratoire soient signalés par des marqueurs ou rendus visibles par des graphiques.

8.4.2 Attribution des marqueurs

Dans beaucoup d'études importantes, il est possible de déceler un manque de justesse dans les mesures réalisées par un laboratoire et de s'attaquer avec succès à ce problème en évaluant les biais par la méthode de Youden. Il va sans dire que cette méthode ne permet pas de mettre en évidence les erreurs de justesse avec autant de certitude quand surviennent des difficultés graves dues aux blancs ou lorsque tous les laboratoires d'un groupe rapportent des résultats erronés. Ce dernier cas est rare (dans les études importantes), mais il faut toujours faire preuve de vigilance lorsque les substrats et les constituants faisant l'objet de l'étude sont difficiles à analyser (p. ex., des substances organiques toxiques dans une matrice de sédiments ou de poissons).

Pour compléter l'évaluation des biais, il est possible - tant dans les petites études que dans les grandes - d'utiliser un système de marqueurs permettant d'identifier les résultats d'un laboratoire qui sont très élevés ou très faibles. Le système des marqueurs et l'évaluation des biais sont deux techniques d'évaluation distinctes et différentes. L'attribution de marqueurs est critique car les résultats de certains laboratoires sont imprécis et, par conséquent, il n'est pas facile de déterminer à quel point ils sont biaisés,

Tableau 11. Conception d'une étude Interlaboratoire typique

Labo	Numéro de l'échantillon													
	1	2	3	9	10	n
A														
B														
C														
D														
.														
.														
K														
.														
M														

Tableau 12. Exemple de l'utilisation des rangs pour discerner les biais

Labo	Rang obtenu pour l'échantillon indiqué										Rang total	Rang moyen
	1	2	3	.	.	.	8	9	10			
A	12	16	41				20	26	28		250	25
B	43	58	49				45	57	59		550	55
C	3	2	1				5	4	2		20	2
.
.
M	23	22	20				21	24	25		240	24

Note : Résultat le plus bas (pour un échantillon) = rang 1
 deuxième résultat le plus bas = rang 2
 le résultat le plus élevé entraîne le rang le plus élevé = nombre de labos.

car il s'agit en moyenne de résultats très élevés ou très faibles. Les graphiques de la figure 4 sont des exemples des biais possibles.

Pour beaucoup de constituants ordinaires, on a mis au point une formule permettant d'attribuer des marqueurs aux résultats obtenus pour un échantillon donné dans une étude donnée. D'après l'expérience, pour toute étude portant sur une plage de concentrations de 1 ou 2 ordres de grandeur, l'écart type interlaboratoire varie et augmente presque linéairement à mesure que la concentration augmente (figure 5).

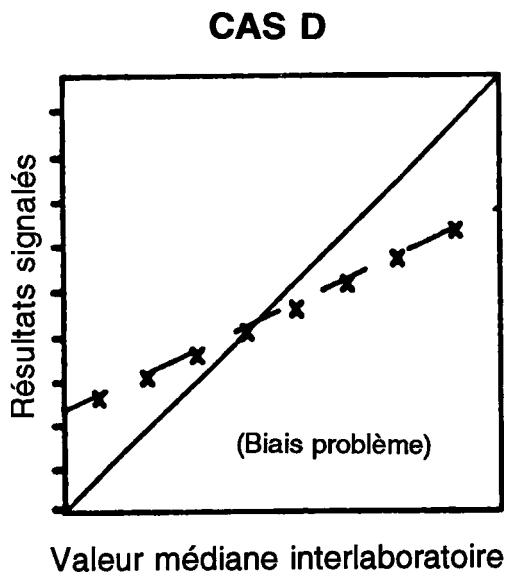
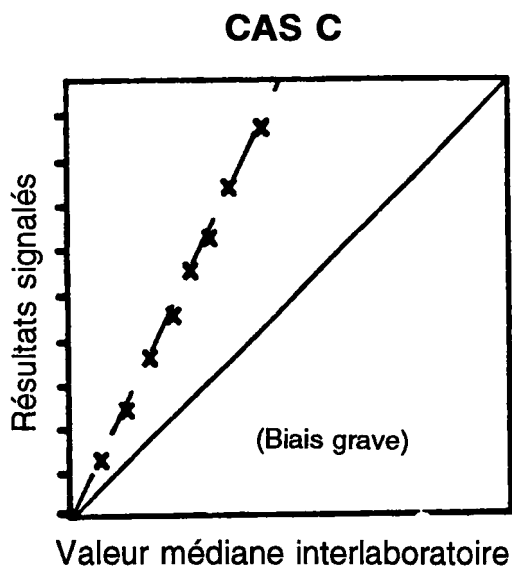
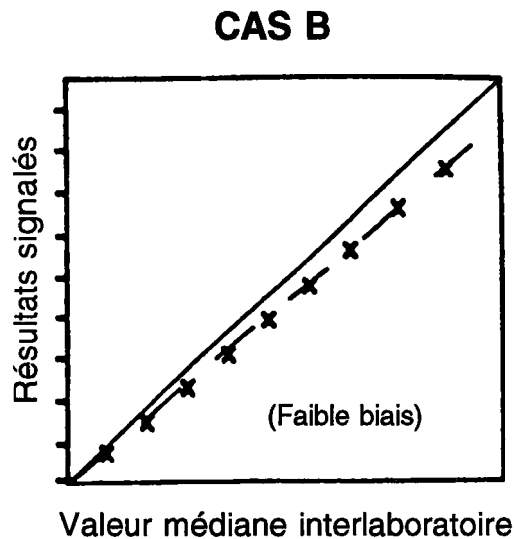
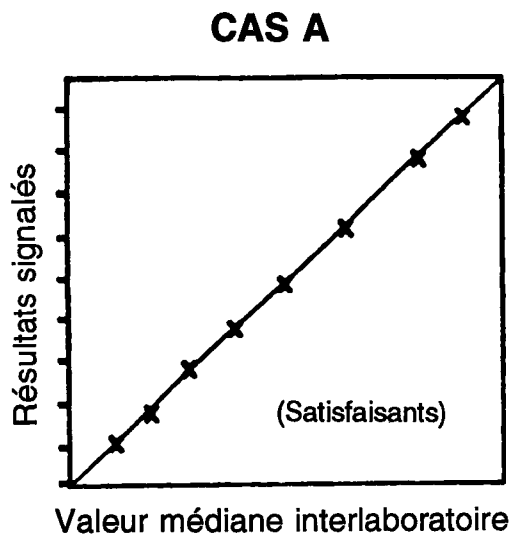


Figure 4. Exemples de données biaisées.

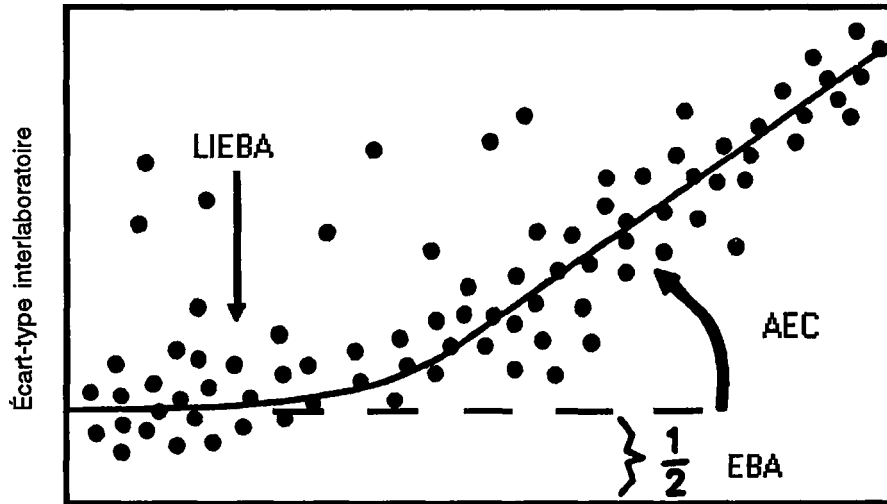
La figure 5 permet d'élaborer une formule simple pour l'attribution des marqueurs. Il faut trois variables pour déterminer si un résultat s'écarte suffisamment de la médiane interlaboratoire pour se mériter un marqueur (élevé ou faible). Le premier de ces critères est l'erreur de base admissible (EBA), qui est l'écart admissible sur toute la plage de concentration. Le deuxième critère est la limite inférieure utilisable comme erreur de base admissible (LIEBA). Il s'agit de la concentration à laquelle l'écart admissible (résultat signalé moins la médiane) commence à augmenter. Le taux d'augmentation, c'est-à-dire la pente de la courbe de la fonction de précision (figure 5), s'appelle l'augmentation de l'erreur sur la concentration (AEC). Ces trois variables sont indiquées à la figure 6.

La relation entre la fonction de précision observée et la formule d'attribution des marqueurs est très étroite. La principale question à résoudre est la valeur attribuée à l'EBA, à la LIEBA ainsi qu'à l'AEC. Il peut être nécessaire de procéder par approximations successives lorsqu'on ne possède pas de renseignements sur la fonction de précision correcte. C'est la médiane qui est choisie comme cible, car elle a une valeur plus solide que la moyenne qui varie souvent à cause des résultats extrêmes. Les critères choisis peuvent être réglés de sorte que certains des résultats obtenus (de 10 à 30 %) reçoivent un marqueur indiquant une valeur élevée (H) ou faible (L). Lorsque l'écart avec la médiane est très grand le marqueur peut être VH (très élevé) ou VL (très faible). Il est possible de déterminer de façon arbitraire que ces extrêmes correspondent à un écart supérieur à une fois et demie l'écart admissible. Lorsque l'écart est supérieur à deux fois l'écart admissible, le marqueur est soit EL (extrêmement faible), soit EH (extrêmement élevé).

8.5 System 2000 - système de gestion des bases de données

Les programmes de traitement RAWDAT1, MEANPRT et YOUDN21 sont utiles pour évaluer rapidement les données, qu'il s'agisse d'une petite étude ou d'une étude importante. On s'en est servi et l'on continuera de s'en servir pour les études importantes de l'INRE (recherche des erreurs). Ce traitement en fichier plat ne permet cependant pas une comparaison électronique rapide des renseignements des diverses études. Au fur et à mesure que les études se sont développées et que les programmes d'AQ de l'INRE ont pris de l'importance, Karon Miles (Section des services d'informatique et de programmation de l'INRE) a conservé l'initiative en mettant au point le système S2K servant à la gestion d'une base de données. Ce système fut conçu de façon à permettre la recherche de presque tous les types concevables de renseignements introduits comme données ainsi que des renseignements calculés grâce au programme très efficace qu'est le programme YOUDN21. Au tout début de l'élaboration du système on s'est aperçu qu'il est possible de créer des fichiers pour :

- confirmer rapidement la stabilité des échantillons de référence (MR et MRC);
- chercher des renseignements spécifiques afin de déterminer la qualité des résultats de laboratoire (biais et marqueurs) sur l'ensemble des études;
- obtenir très rapidement des données rigoureuses sur l'amélioration ou l'altération de la qualité des résultats d'un laboratoire; et



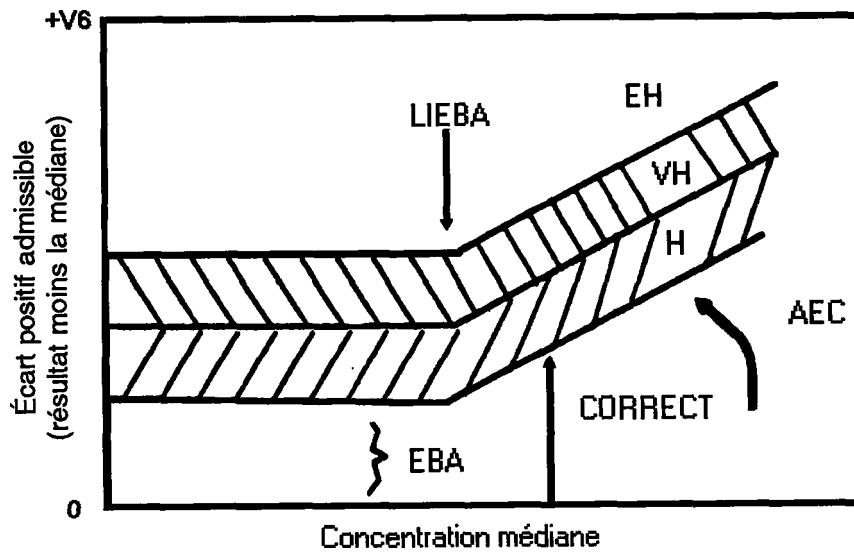
Valeurs moyennes interlaboratoires pour plusieurs échantillons différents

EBA = Erreur de base admissible

LIEBA = Limite inférieure utilisable comme EBA

AEC = Augmentation de l'erreur sur la concentration

Figure 5. Fonction de précision typique.



NOTE : Les marqueurs attribués sont EH, VH, H

Figure 6. Exemple des critères d'attribution des marqueurs.

- rendre accessible toutes les données brutes ou calculées introduites pour un laboratoire pendant toutes les études des programmes.

La structure de la base de données est présentée sous forme de graphiques à la figure 7 et sous forme de texte au tableau 13. Les composantes des renseignements propres aux laboratoires (nom, adresse et téléphone, etc.) permettent d'informatiser complètement la rédaction lorsqu'il est nécessaire de produire rapidement des lettres d'introduction et d'information (leur nombre s'élève parfois à 200) et lorsque les rapports font intervenir des appréciations ainsi que le traitement d'une vaste gamme de données de soutien (des centaines de pages par laboratoire). Cette partie du système relative à l'interclassement, aux lettres, aux noms ainsi qu'aux appréciations et aux données de soutien est encore en voie de développement.

La gestion des données de CQA est actuellement un outil très utile qui sert beaucoup dans les programmes d'AQ de l'INRE [TADPA, TADPA(P), Eulérien, Immersion des déchets en mer, ainsi que pour certains éléments des programmes d'AQ tant nationaux que ceux de la Commission mixte internationale]. La base de données est chargée lorsque RAWDAT1 crée la structure des données, un logiciel PLSUPDA rend disponible les renseignements concernant le programme, l'étude et les laboratoires, et le programme DATAUP met à jour la base de données S2K. Toutes les données pertinentes deviennent alors accessibles et peuvent être extraites. Divers programmes sont décrits dans les sections qui suivent afin d'illustrer certains listages clés.

La valeur inhérente de la base de données de CQA est due au contrôle administratif des vastes quantités de données produites, tant pour les grands volumes de MR qui sont de courte durée (de deux à cinq études) que pour les grands ensembles de MR à certifier (de 10 à 100 études). La base de données renferme actuellement un quart de million de données venant d'études d'AQ et, dans quelques années, elle devrait renfermer plusieurs millions de données de laboratoire différentes.

8.6 MEDIAN1 (S2K) - Valeurs médianes Interlaboratoires

Ce programme simple est exécuté lorsqu'une étude est terminée ou, à tout moment, lorsqu'une copie sommaire des résultats d'une étude antérieure est nécessaire. Le programme sert simplement à extraire la médiane interlaboratoire pour chacun des paramètres de tous les échantillons analysés au cours d'une étude donnée. Le tableau 14 est un exemple typique du listage ainsi obtenu. Bien qu'à vocation partiellement administrative, le programme a son utilité car il fournit un sommaire des données recueillies au cours d'une étude importante et, à l'interne, parce qu'il permet un choix rapide d'échantillons déjà utilisés au moment de la préparation d'une nouvelle étude. Ce type de listage fait partie des rapports d'étude.

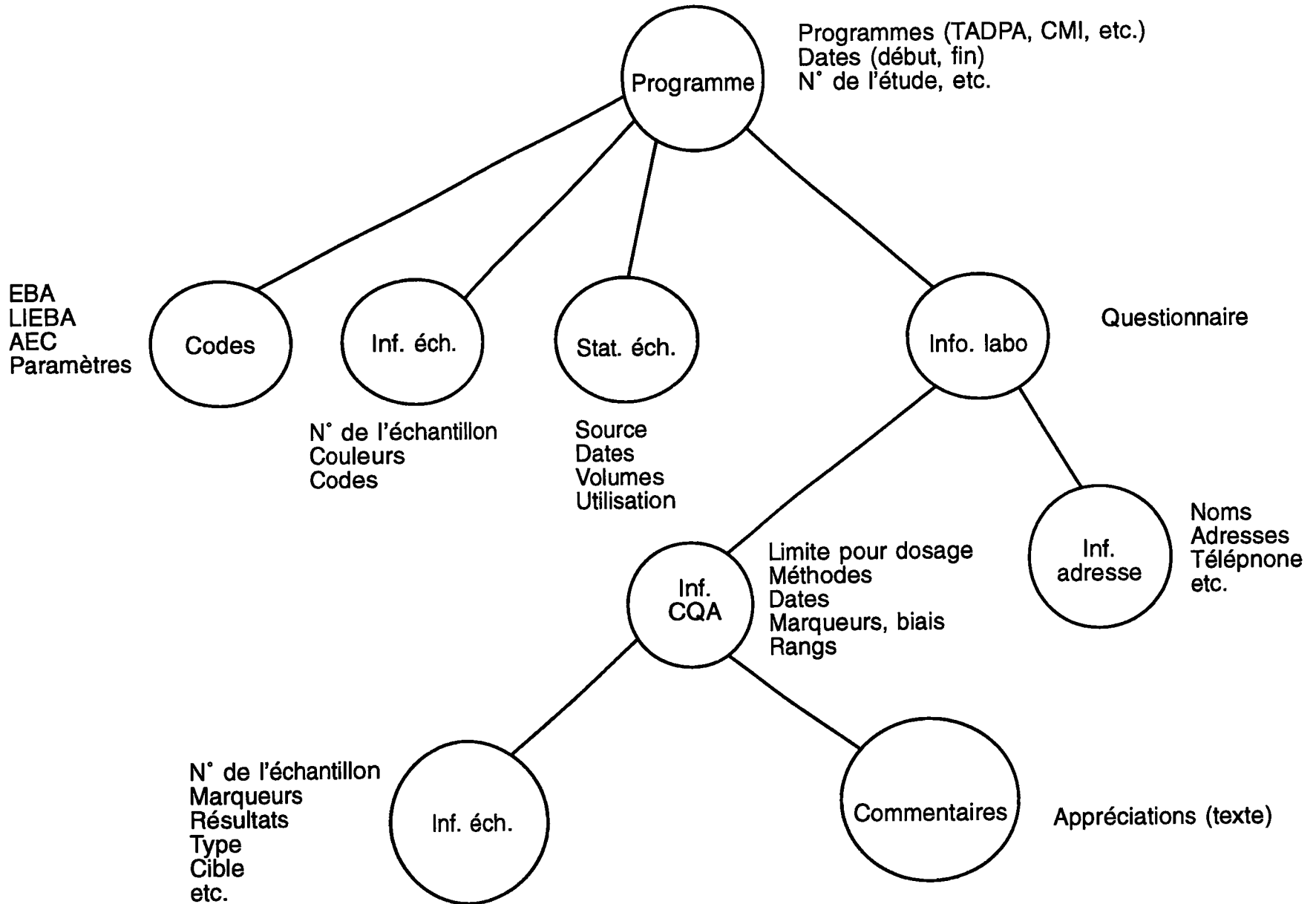


Figure 7. Base de données pour le CQA (System 2000)

Tableau 13. Définition de la base de données (System 2000)

1*	PROGRAMME (CAR. X(10));
2*	ÉTUDE (CAR. SANS CLÉ X(40));
3*	CODE DE L'ÉTUDE (CAR. XXXX);
4*	DATE DE LANCEMENT (DATE SANS CLÉ);
5*	DATE D'INTERRUPTION (DATE SANS CLÉ);
100*	INF. RELATIVE AU CODE (ENREGISTRER);
101*	CODE A (CAR. SANS CLÉ X(5) À 100);
102*	EBA (NOMBRE DÉCIMAL SANS CLÉ 999.999 À 100);
103*	AEC (NOMBRE DÉCIMAL SANS CLÉ 999.999 À 100);
104*	LIEBA (NOMBRE DÉCIMAL SANS CLÉ 999.999 À 100);
105*	RANG 1 MOYEN (NOMBRE DÉCIMAL SANS CLÉ 9999.999 À 100);
200*	INVENT. ÉCH. (ENREGISTRER);
201*	N° D'ÉCH. (NOMBRE ENTIER SANS CLÉ 99 À 200);
202*	CODE AQ (CAR. SANS CLÉ X(12) À 200);
203*	COULEUR DE L'ÉCHANTILLON (CAR. SANS CLÉ X(10) À 200);
250*	STAT. ÉCH. (ENREGISTRER);
251*	CODE Q (CAR. SANS CLÉ X(12) À 250);
252*	SOURCE (CAR. SANS CLÉ X(50) À 250);
253*	DATE DE PRÉPARATION (DATE SANS CLÉ À 250);
254*	VOLUME INITIAL (NOMBRE DÉCIMAL SANS CLÉ 9999.99 À 250);
255*	VOLUME EN RÉSERVE (NOMBRE DÉCIMAL SANS CLÉ 9999.99 À 250);
256*	UNITÉ (CAR. SANS CLÉ XXX À 250);
300*	INF. LABO (ENREGISTRER);
301*	CODE LABO (CAR. X(5) À 300);
302*	DATE, QUESTIONNAIRE (DATE SANS CLÉ À 300);
303*	PARTICIPANTS (CAR. SANS CLÉ X À 300);
400*	INF. CQA (CAR. À 300);
401*	CODE PARAM (CAR. X(5) À 400);
402*	PARAM. DÉCELÉ (CAR. SANS CLÉ X(10) À 400);
403*	MÉTHODE (CAR. SANS CLÉ X(18) À 400);
404*	DATE DE SAISIE (DATE SANS CLÉ À 400);
405*	AUTRES INF. (CAR. SANS CLÉ X(18) À 400);
406*	MARQUAGE DES BIAIS (TEXTE SANS CLÉ X(42) À 400);
407*	ÉNONCÉ DES BIAIS (CAR. XXXX À 400);
408*	RANG TOTAL (NOMBRE DÉCIMAL SANS CLÉ 999.99 À 400);
409*	NOMBRE D'ÉCHANTILLONS CLASSÉS (NOMBRE ENTIER SANS CLÉ 99 À 400);
500*	INF. ÉCH. (ENREGISTRER À 400);
501*	N° D'ÉCHANTILLON (NOMBRE ENTIER SANS CLÉ 99 À 500);
502*	MARQUEUR (CAR. SANS CLÉ X À 500);
503*	VALEUR (CAR. SANS CLÉ X(8) À 500);
504*	NOMBRE DE DÉCIMALES (NOMBRE ENTIER SANS CLÉ 9 À 500);
505*	MARQUAGE SÉRIE D'ÉCHANTILLONS (NOMBRE ENTIER SANS CLÉ 99 À 500);
506*	VALEUR CHOISIE (CAR. SANS CLÉ X(7) À 500);
507*	MÉDIANE (CAR. SANS CLÉ X(9) À 500);
600*	COMMENTAIRES (ENREGISTRER À 400);
601*	NOMBRE DE LIGNES (CAR. SANS CLÉ XX À 600);
602*	TEXTE (CAR. SANS CLÉ X(58) À 600);
700*	INF. ADRESSE (ENREGISTRER À 300);
701*	ADRESSE NUMÉRIQUE (CAR. XX À 700);
702*	ADRESSE, TYPE (CAR. XXXX À 700);
703*	NOM (CAR. SANS CLÉ X(36) À 700);
704*	TITRE (CAR. SANS CLÉ X(36) À 700);
705*	AFFILIATION 1 (CAR. SANS CLÉ X(36) À 700);
706*	AFFILIATION 2 (CAR. SANS CLÉ X(36) À 700);
707*	ADRESSE (CAR. SANS CLÉ X(36) À 700);
708*	CODE POSTAL, VILLE, PROVINCE (CAR. SANS CLÉ X(36) À 700);
709*	PAYS (CAR. SANS CLÉ X(20) À 700);
710*	N° DE TÉLÉPHONE (CAR. SANS CLÉ X(14) À 700);
711*	CLÉ AFFIL. (CAR. X(10) À 700);
800*	SUBCON (ENREGISTRER À 700);
801*	CONSTITUANTS DU SUBSTRAT (CAR. SANS CLÉ X(10) À 800);

Tableau 14. MEDIAN1 - Sommaire des valeurs médianes Interlaboratoires

Paramètre		N° de l'échantillon									
		LR-PRV-13 Échantillon 1	LR-SSW-20 Échantillon 2	LR-PRC-04 Échantillon 3	LR-SSW-16 Échantillon 4	EU-07 Échantillon 5	EU-08 Échantillon 6	EU-09 Échantillon 7	AUD-04 Échantillon 8	AUD-05 Échantillon 9	AUD-06 Échantillon 10
Couleur	Unités Hazen	3,000	34,000	3,000	32,000	1,750	1,000	1,000	56,500	5,000	8,000
Conductivité	µmho/cm	10,500	17,550	62,320	68,000	13,330	10,600	9,010	22,250	34,250	53,100
Acidité de gran.	mg/L CaCO ₃	1,370	1,860	4,220	1,590	1,760	1,060	1,700	1,870	1,190	1,040
Acidité à pH 8,3	mg/L CaCO ₃	2,325	2,678	5,800	2,765	2,367	2,118	2,310	3,310	2,018	2,230
pH	Unités pH	5,173	6,600	4,293	6,400	4,985	5,505	5,165	5,830	6,580	7,189
Carbone organique dissous	mg C/L	0,500	3,920	1,400	4,720	0,200	0,224	0,271	6,180	1,370	3,400
Alcalinité - à PT final fixe, pH 4,5	mg/L CaCO ₃	1,400	4,500	0,000	4,000	1,100	1,700	1,400	2,350	4,200	13,800
Alcalinité de gran., infl., extrap.	mg/L CaCO ₃	0,000	3,200	0,000	2,460	0,000	0,030	0,000	0,870	2,790	12,880
Titrage alcalin de gran.	mg/L CaCO ₃	-0,240	3,245	-2,575	2,570	-0,490	0,060	-0,265	0,940	2,880	12,880
Carbone inorganique dissous	mg C/L	0,220	0,983	0,285	0,740	0,296	0,328	0,241	0,446	0,956	3,295
Nitrates+ nitrites	mg N/L	0,110	0,124	1,539	0,249	0,070	0,250	0,180	0,027	0,120	0,083
Ammoniaque	mg N/L	0,079	0,008	0,290	0,010	0,051	0,232	0,022	0,040	0,019	0,022
Azote total de Kjeldahl	mg N/L	0,154	0,121	0,470	0,236	0,100	0,300	0,135	0,390	0,192	0,232
Sodium	mg/L	0,710	1,183	0,185	6,026	0,860	0,150	0,020	0,543	1,031	0,990
Magnésium	mg/L	0,82	0,310	0,954	0,730	0,055	0,086	0,162	0,476	0,750	1,613
Silice réactive	mg Si/L	0,053	1,940	0,230	2,550	0,022	0,039	0,027	0,520	0,770	1,050
Sulfates, Cl	mg/L	0,954	1,510	6,920	7,421	1,630	1,920	1,743	5,600	7,975	8,420
Sulfates, autres méthodes	mg/L	0,967	2,200	6,647	7,740	1,545	1,940	1,732	6,425	7,975	8,600
Chlorures, Cl	mg/L	1,220	1,140	4,100	11,000	1,390	0,280	0,062	0,356	1,260	0,940
Chlorures, autres méthodes	mg/L	1,140	1,200	4,190	11,000	1,370	0,300	0,095	0,600	1,205	0,905
Potassium	mg/L	0,110	0,173	0,178	0,791	0,012	0,030	0,022	0,320	0,550	0,730
Calcium	mg/L	0,196	1,600	4,000	4,447	0,430	0,717	0,540	2,085	3,155	5,770

8.7 MEDIAN 2 (S2K) - Dossier d'un MR/MRC

Ce programme a une valeur exceptionnelle, car il permet de maintenir continuellement à jour le dossier des caractéristiques d'un MRC ou d'un MR. L'INRE est responsable de beaucoup de programmes d'AQ portant ou ayant porté sur plusieurs centaines de matériaux de référence (eau, pluie, sédiments, végétation et poissons). Il est essentiel de conserver un résumé électronique, rapidement accessible, concernant les données sur l'évolution, avec le temps, des résultats obtenus pour les divers échantillons. Le tableau 15 est un listage typique actuellement fourni sur commande par ce programme en quelques minutes.

Tableau 15. MEDIAN2 - Comparaison des médianes interlaboratoires

Paramètre	Données antérieures (n° de l'étude/n° de l'échantillon)						É.-T.
	N° de l'étude N° de l'échantillon	LR-PRD-10				Médiane moyenne	
		0012 8	0010 9	0016 5	0019 2		
Couleur	Unités Hazen	30,000	35,000	30,000	30,000	31,250	2,500
Conductivité	µmho/cm	35,300	35,600	36,000	35,800	35,675	0,299
Acidité à pH 8,3	mg/L CaCO ₃	7,000	6,875	6,740	5,620	6,556	0,640
Acidité (toutes les méthodes)	mg/L CaCO ₃	6,530	6,770	-	-	6,650	0,170
pH	Unités pH	4,420	4,400	4,420	4,410	4,413	0,010
Nitrates + Nitrites	mg N/L	0,010	0,007	0,009	0,006	0,008	0,002
Ammoniaque	mg N/L	0,010	0,010	0,007	0,006	0,008	0,002
Azote total de Kjeldahl	mg N/L	0,151	0,178	0,160	0,140	0,157	0,016
Sodium	mg/L	0,531	0,500	0,535	0,537	0,526	0,017
Magnésium	mg/L	0,410	0,400	0,403	0,400	0,403	0,005
Silice réactive	mg Si/L	2,389	2,326	2,390	2,397	2,376	0,033
Sulfates, méthode non Cl	mg/L	8,800	8,600	8,700	8,350	8,613	0,193
Sulfates (toutes les méthodes)	mg/L	8,120	8,155	-	-	8,138	0,025
Chlorure, méthodes non Cl	mg/L	0,400	0,400	0,355	0,415	0,393	0,026
Chlorure (toutes les méthodes)	mg/L	0,200	0,210	-	-	0,205	0,007
Potassium	mg/L	0,141	0,140	0,140	0,150	0,143	0,005
Calcium	mg/L	1,800	1,780	1,780	1,753	1,778	0,019
Sulfates, Cl	mg/L	8,080	8,040	8,220	8,096	8,109	0,078
Chlorures, Cl	mg/L	0,200	0,200	0,200	0,210	0,203	0,005
Alcalinité de gran., inf., extrap.	mg/L CaCO ₃	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Titrage alcalin de gran.	mg/L CaCO ₃	-2,130	-	-2,000	-2,150	-2,093	0,081
Alcalinité à pt. final fixe (pH 4,5)	mg/L CaCO ₃	0,100	0,000	0,000	0,000	0,025	0,050
Acidité de gran.	mg/L CaCO ₃	5,340	6,590	5,545	4,409	5,471	0,895
Carbone organique dissous	mg C/L	-	-	5,699	5,550	5,625	0,105
Carbone inorganique dissous	mg C/L	-	-	0,275	0,325	0,300	0,035

DATES : 0012 (86/04/07), 0010 (85/10/29), 0016 (87/08/24), 0019 (88/08/24)

On réalise l'utilité de ce programme quand vient le temps de consulter un dossier dans une base de données renfermant plus d'un million de résultats de plusieurs programmes d'AQ externe portant chacun sur plusieurs échantillons. En plus de son utilité d'ordre administratif, le programme fournit un listage sommaire qui confirme rapidement la stabilité des données en fonction du temps. Pour qu'un programme d'AQ externe soit réussi, il est essentiel de connaître avec certitude la stabilité de la concentration des constituants visés.

8.8 LABCOMP (S2K) - Comparaison de la qualité des résultats d'une étude

Le listage fourni par ce programme vient d'une recherche dans la base de données S2K. Le tableau 16 est un exemple de listage. L'objet premier de ce programme est de fournir aux divers laboratoires une indication précise de la qualité relative de leurs résultats par rapport à ceux des autres laboratoires participant à l'étude. Il est particulièrement utile dans le cas d'études importantes au cours desquelles maints laboratoires déterminent bien des paramètres différents.

Le programme permet d'isoler les paramètres ou de les lister tous individuellement ou en groupe. Il existe un très vaste choix de listage. Celui donné en exemple au tableau 16 vient d'une étude TADPA; les notes inscrites en bas de page indiquent les paramètres utilisés et les paramètres omis dans le listage. Ce programme est particulièrement utile quand vient le temps de comparer les capacités d'un certain laboratoire contractant par rapport à celles des laboratoires participant déjà à un programme d'analyse d'une série de constituants.

Le programme LABCOMP attribue un rang à la qualité du travail d'un laboratoire; ce dernier reçoit une note qui est la somme des pourcentages de paramètres biaisés et des pourcentages de résultats signalés par un marqueur. Une note très basse correspond à une qualité supérieure, alors qu'une note très haute est synonyme de mauvaise qualité.

La qualité des résultats attribués par LABCOMP est passablement relative : elle tient compte de la justesse (indiquée par l'absence de biais) et de la précision (petit nombre de marqueurs) des données. Si le processus de marquage est bien établi, les résultats des laboratoires faisant preuve d'une grave imprécision peuvent être signalés par un marqueur dans la moitié des cas [tous les marqueurs (H, L, VL, VH) sont comptés]. Lorsque la moitié des données est signalée par un marqueur, la note attribuée est 50 %. D'autre part, lorsque les résultats d'un laboratoire manquent de justesse tout en étant précis (aucun marqueur), la technique de Youden permet fréquemment de déceler un biais. Lorsque six paramètres sur dix sont biaisés, la note attribuée est 60 %. Les résultats de certains laboratoires sont à la fois biaisés et signalés par des marqueurs; leur note peut donc être très élevée et leur travail jugé médiocre. Des mesures correctives sont proposées.

L'expérience acquise par l'analyse de beaucoup d'études a permis de poser des recommandations relativement à la qualité des résultats (qui est jugée par l'établissement des biais selon le procédé de Youden et par les marqueurs attribués). Une note supérieure à 60 % dénote un travail médiocre (la pire note est 200 %, toutes les données étant signalées par un marqueur et tous les paramètres biaisés). Les notes inférieures à 25 % indiquent un travail satisfaisant; les notes inférieures à 10 % indiquent un travail satisfaisant et bien effectué; finalement, une note comprise entre 25 % et 60 % montre un travail dont la qualité est moyenne.

La qualité visuelle de la note attribuée au laboratoire par le programme LABCOMP a une valeur informative. Lorsqu'elle est très basse (travail satisfaisant), elle provoque de la satisfaction. Lorsqu'elle est très élevée (supérieure à 60 %), c'est-à-dire lorsque le travail est jugé mauvais, le résultat peut être très surprenant, mais c'est certainement un incitatif qui entraîne une enquête interne immédiate. À cet effet, ce

Tableau 16. LABCOMP - Comparaison de la qualité des résultats des laboratoires (au cours d'une étude)

Code du labo	Biais			Marqueurs			Somme des % de biais et des % des marqueurs
	Nombre de paramètres analysés	Nombre de paramètres biaisés	Proportion de paramètres biaisés (%)	Nombre de résultats classés (rang)	Nombre de marqueurs attribués	Proportion des résultats marqués (%)	
L002	14	1	7,14	125	1	0,80	7,94
L002C	9	0	0,00	90	0	0,00	0,00
L003	12	0	0,00	100	6	6,00	6,00
L004	15	8	53,33	136	11	8,09	61,42
L005	7	0	0,00	66	0	0,00	0,00
L006	16	6	37,50	160	2	1,25	38,75
L007	10	5	50,00	100	15	15,00	65,00
L008	6	3	50,00	60	19	31,67	81,67
L010	10	4	40,00	100	21	21,00	61,00
L011	11	2	18,18	105	1	0,95	19,13
L013	6	0	0,00	54	0	0,00	0,00
L014	16	6	37,50	156	22	14,10	51,60
L019	10	4	40,00	96	9	9,38	49,38
L021	11	2	18,18	104	13	12,50	30,68
L023	13	3	23,08	117	13	11,11	34,19
L024	15	3	20,00	142	6	4,23	24,23
L025	20	5	25,00	188	1	0,53	25,53
L029	16	1	6,25	157	8	5,10	11,35
L030	9	0	0,00	86	0	0,00	0,00
L032	8	3	37,50	79	11	13,92	51,42
L033	8	3	37,50	71	3	4,23	41,73
L034	10	1	10,00	96	5	5,21	15,21
L035	6	1	16,67	60	9	15,00	31,67
L041	5	1	20,00	50	8	16,00	36,00
L043	4	1	25,00	40	0	0,00	25,00
L045	13	4	30,77	126	4	3,17	33,94
L047	11	6	54,55	92	53	57,61	112,15
L048	12	0	0,00	114	5	4,39	4,39
L049	16	10	62,50	155	31	20,00	82,50
L049B	2	0	0,00	20	0	0,00	0,00
L053	11	3	27,27	99	0	0,00	27,27
L058	13	4	30,77	130	3	2,31	33,08
L061	10	0	0,00	99	0	0,00	0,00
L063	17	2	11,76	161	1	0,62	12,39
L064	9	5	55,56	87	19	21,84	77,39
L066	10	3	30,00	100	10	10,00	40,00
L067	12	2	16,67	119	23	19,33	35,99
L069	16	2	12,50	156	4	2,56	15,06
L073	10	1	10,00	97	1	1,03	11,03
L078	2	0	0,00	20	0	0,00	0,00
L081	11	1	9,09	101	5	4,95	14,04
L082	12	5	41,67	120	8	6,67	48,33
L085	14	2	14,29	124	7	5,65	19,93
L086	13	5	38,46	128	16	12,50	50,96
L087	10	0	0,00	100	5	5,00	5,00
L088	6	1	16,67	60	0	0,00	16,67
L089	12	1	8,33	120	5	4,17	12,50
L089B	1	0	0,00	10	0	0,00	0,00
L089C	10	0	0,00	97	0	0,00	0,00
L090	11	1	9,09	106	2	1,89	10,98
L090B	1	0	0,00	10	0	0,00	0,00
L091	14	2	14,29	140	20	14,29	28,57
L092	3	0	0,00	27	4	14,81	14,81
L093	13	1	7,69	129	15	11,63	19,32
L094	14	1	7,14	135	9	6,67	13,81
L095	10	1	10,00	100	6	6,00	16,00
L096	7	4	57,14	70	27	38,57	95,71
L097	11	0	0,00	98	3	3,06	3,06

Les codes suivants ont été utilisés dans l'analyse : 00392 01090 01092 06002 06194 07092 07192 11091 12091 14092 16001 17001

19091 20091 16000 17000 06193 06282 06592 07392 01089

Les codes suivants ont été omis : 00292

programme d'extraction (LABCOMP) a de la valeur; des faits rapportés sembleraient indiquer des répercussions constructives pour certains laboratoires.

8.9 FLGTBL (S2K) - Qualité du travail d'un groupe de laboratoires d'après la fréquence des biais et des marqueurs

Certaines études, comme le programme interlaboratoire fédéral/provincial (TADPA), sont fréquentes (trois par année). Elles sont réalisées par des laboratoires ayant des capacités équivalentes; elles portent sur le même type d'eaux (eaux douces) et comportent des critères d'attribution des marqueurs qui sont demeurés constants pendant plusieurs années. En outre, quelque 50 laboratoires participent à ces études au cours desquelles les mêmes constituants sont généralement dosés. Cette base de données (les études portent sur presque 20 ions principaux) permet de comparer la fréquence des biais ou des marqueurs attribués aux divers laboratoires. En fait, il est possible de monter un dossier de l'évolution temporelle de la qualité du travail de chaque laboratoire.

Quelle que soit l'étude, lorsque les résultats fournis par un laboratoire sont jugés biaisés et reçoivent un marqueur pour la plupart des paramètres, le travail de ce laboratoire est considéré très médiocre. D'autre part, il se peut que les résultats d'un laboratoire ne soient jamais biaisés ni marqués. Ils sont alors jugés satisfaisants et le travail du laboratoire, excellent. Entre ces deux extrêmes, se situe le travail de qualité moyenne. Lorsque les études sont fréquentes, il est possible d'étudier la périodicité des biais et des marqueurs (p. ex., on peut observer une amélioration avec le temps). Le programme FLGTBL est utile à cet effet. Un exemple de listage est donné au tableau 17. Il s'agit des résultats intégrés fournis par LABCOMP dont le transfert de l'ordinateur principal à un ordinateur personnel permet d'afficher la qualité du travail sous forme de graphiques. Comme le listage est préparé à l'aide du programme S2K, il est possible d'en obtenir un pour tout groupe de laboratoires, d'études ou de paramètres.

La figure 8 est un affichage graphique typique de la qualité du travail d'un laboratoire obtenu grâce au programme FLGTBL. L'indice de qualité du travail qui apparaît dans cette figure (ainsi qu'au tableau 17) est le même que celui utilisé dans le programme LABCOMP. Il est arbitraire et peut être modifié une fois que toutes les données ont été revues.

8.10 APPRAIS (S2K) - Appréciations automatisées

Lorsque le programme original YOUDN21 à fichier plat était appliqué à des études importantes touchant 50 laboratoires, 10 échantillons et 20 paramètres, la rédaction de commentaires sur les résultats obtenus par les divers laboratoires pour chaque échantillon et paramètre demandait une forte somme de travaux manuels. Ce travail était non seulement ennuyeux mais encore susceptible de faire intervenir des erreurs humaines et des erreurs de transcription.

Avec le développement de la base de données S2K, la préparation d'une appréciation devint extrêmement rapide, car la base de données comportait suffisamment d'espace pour stocker des renseignements calculés. Les critères qui ont été élaborés pour que le programme APPRAIS puisse, une

Tableau 17. FLGTBL - Comparaison de la qualité des résultats des laboratoires au cours de plusieurs études (TADPA)

A.

Code du labo	% de biais et % de marqueurs pour les études						Note médiane	Commentaires
	0015	0016	0017	0018	0019	0020		
L002	27,0	0,8	7,4	12,6	10,7	7,9	9,3	Satisfaisant, bonne exécution
L002C	24,6	11,1	13,5	0,0	2,2	0,0	6,7	Satisfaisant, bonne exécution
L003	10,5	0,0	2,5	18,8	28,8	6,0	8,3	Satisfaisant, bonne exécution
L004	23,3	67,2	14,5	4,4	37,6	61,4	30,4	Moyen
L005	0,0	17,5	14,3	41,5	33,3	0,0	15,9	Satisfaisant
L006	0,6	13,1	23,2	18,4	30,7	38,8	20,8	Satisfaisant
L007	27,5	59,1	13,0	17,1	38,8	65,0	33,2	Moyen
L008	41,7	-	126,7	80,0	96,0	81,7	81,7	Médiocre
L010	51,5	32,8	43,1	58,1	46,3	61,0	48,9	Moyen
L011	23,9	0,9	46,7	14,5	-	19,1	19,1	Satisfaisant
L013	6,5	16,7	31,2	0,0	1,8	0,0	4,1	Satisfaisant, bonne exécution
L014	12,5	54,0	20,6	24,0	28,8	51,6	26,4	Moyen
L014C	47,0	60,8	8,1	24,0	32,5	-	32,5	Moyen
L017	-	-	-	45,3	-	-	-	-
L019	-	2,0	24,2	28,3	0,0	49,4	24,2	Satisfaisant
L020	5,3	-	25,9	-	-	-	15,6	Satisfaisant
L020C	5,2	-	1,3	-	-	-	3,2	Satisfaisant, bonne exécution
L021	1,3	10,1	4,9	32,0	39,2	30,7	20,4	Satisfaisant
L022	39,0	-	14,4	-	37,2	-	37,2	Moyen
L023	29,1	6,1	43,5	35,3	37,1	34,2	31,7	Moyen
L024	10,0	15,1	26,3	16,2	37,2	24,2	20,2	Satisfaisant
L025	31,8	39,4	26,5	15,1	21,2	25,5	26,0	Moyen
L027	56,0	51,8	1,5	-	-	-	51,8	Moyen
L029	35,5	25,1	12,1	-	13,7	11,3	13,7	Satisfaisant
L030	4,1	1,4	1,3	24,0	0,0	0,0	1,3	Satisfaisant, bonne exécution
L031	7,9	14,4	16,0	37,5	10,1	-	14,4	Satisfaisant
L032	63,3	37,0	53,1	61,5	60,0	51,4	56,5	Moyen
L033	2,9	38,8	0,0	55,0	20,1	41,7	29,4	Moyen
L034	33,9	0,0	18,7	2,8	15,1	15,2	15,2	Satisfaisant
L035	30,0	0,0	0,0	14,3	30,9	31,7	22,1	Satisfaisant
L041	-	-	15,0	10,0	-	-	36,0	Satisfaisant
L043	0,0	-	25,0	0,0	-	25,0	12,5	Satisfaisant
L045	23,6	-	8,5	11,8	25,7	33,9	23,6	Satisfaisant
L047	-	-	74,8	75,6	98,5	112,2	87,0	Médiocre
L048	14,5	-	34,1	7,7	32,2	4,4	14,5	Satisfaisant
L049	62,7	-	26,9	79,7	60,1	82,5	62,7	Médiocre
L052	9,5	38,4	40,5	33,9	29,2	-	33,9	Moyen
L053	18,2	-	9,1	-	-	27,3	18,2	Satisfaisant
L054	50,0	-	-	106,0	-	-	78,0	Médiocre
L056	101,5	-	-	-	-	-	-	-
L057	51,4	54,2	50,0	16,3	-	-	50,7	Moyen
L058	12,1	0,9	43,6	93,3	-	33,1	33,1	Moyen
L059	-	-	-	96,7	48,2	-	72,4	Médiocre
L060	45,7	-	-	-	-	-	-	-
L061	2,9	-	11,0	-	10,0	0,0	6,4	Satisfaisant, bonne exécution
L063	13,6	30,8	27,1	25,0	23,2	12,4	24,1	Satisfaisant, bonne exécution
L064	73,3	16,0	35,0	34,0	20,0	77,4	34,5	Moyen
L066	-	13,7	13,4	42,5	23,0	40,0	23,0	Satisfaisant
L067	21,7	53,3	67,7	51,2	-	36,0	51,2	Moyen
L069	-	-	32,9	18,3	40,8	15,1	25,6	Moyen
L073	21,3	6,8	71,4	0,0	10,0	11,0	10,5	Satisfaisant
L074	51,3	44,7	61,4	63,1	27,8	-	51,3	Moyen
L078	50,0	0,0	0,0	0,0	5,0	0,0	0,0	Satisfaisant, bonne exécution
L081	77,4	3,6	15,2	22,6	30,4	14,0	18,9	Satisfaisant
L082	-	44,4	-	48,4	-	48,3	48,3	Moyen
L083	37,6	34,9	-	-	-	-	36,2	Moyen
L084	-	31,0	-	-	-	-	-	-
L085	-	-	35,7	34,6	-	19,9	34,6	Moyen
L086	-	65,7	54,2	53,7	60,2	51,0	54,2	Moyen
L087	-	-	-	35,3	19,8	5,0	19,8	Satisfaisant
L088	-	-	-	10,0	20,0	16,7	16,7	Satisfaisant
L089	-	-	-	78,8	46,7	12,5	46,7	Moyen
L089C	-	-	-	0,0	23,3	0,0	0,0	Satisfaisant, bonne exécution
L090	-	-	-	18,0	10,4	11,0	11,0	Satisfaisant
L091	-	-	-	31,4	25,7	28,6	28,6	Moyen
L092	-	-	-	62,4	31,3	14,8	31,3	Moyen
L093	-	-	-	65,0	42,0	19,3	42,0	Moyen
L094	-	-	-	57,3	27,4	13,8	27,4	Moyen
L095	-	-	-	75,0	-	16,0	45,5	Moyen
L096	-	-	-	-	-	95,7	-	-
L097	-	-	-	-	-	3,1	-	-

Dates des études : 0015 (87/04/06), 0016 (87/08/24), 0017 (87/12/01), 0018 (88/05/02), 0019 (88/08/24), 0020 (89/01/10)

Tableau 17. Suite

B.

Code du labo	Note médiane (%)	Nombre d'études	Code du labo	Note médiane (%)	Nombre d'études
L001	-	0	L005	15,9	6
L009	-	0	L088	16,7	3
L012	-	0	L053	18,2	3
L013A	-	0	L081	18,9	6
L016	-	0	L011	19,1	5
L017	-	1	L087	19,8	3
L026	-	0	L024	20,2	6
L028	-	0	L021	20,4	6
L031C	-	1	L006	20,8	6
L037	-	0	L035	22,1	6
L038	-	0	L066	23,0	5
L039	-	0	L045	23,6	5
L040	-	0	L063	24,1	6
L042	-	0	L019	24,2	5
L044	-	0	L069	25,6	4
L046	-	0	L025	26,0	6
L050	-	0	L014	26,4	6
L051	-	0	L094	27,4	3
L056	-	1	L091	28,6	3
L060	-	1	L033	29,4	6
L068	-	0	L004	30,4	6
L070	-	0	L092	31,3	3
L071	-	0	L023	31,7	6
L077	-	0	L014C	32,5	5
L080	-	0	L058	33,1	5
L084	-	1	L007	33,2	6
L096	-	1	L052	33,9	5
L097	-	1	L064	34,5	6
L098	-	0	L085	34,6	3
L089C	0,0	3	L083	36,2	2
L078	0,0	6	L022	37,2	3
L030	1,3	6	L093	42,0	3
L020C	3,2	2	L095	45,5	2
L013	4,1	6	L089	46,7	3
L061	6,4	4	L082	48,3	3
L002C	6,7	6	L010	48,9	6
L003	8,3	6	L057	50,7	4
L002	9,3	6	L067	51,2	5
L073	10,5	6	L074	51,3	5
L090	11,0	3	L027	51,8	3
L043	12,5	4	L086	54,2	5
L029	13,7	5	L032	56,5	6
L031	14,4	5	L049	62,7	5
L048	14,5	5	L059	72,4	2
L041	15,0	3	L054	78,0	2
L034	15,2	6	L008	81,7	5
L020	15,6	2	L047	87,0	4

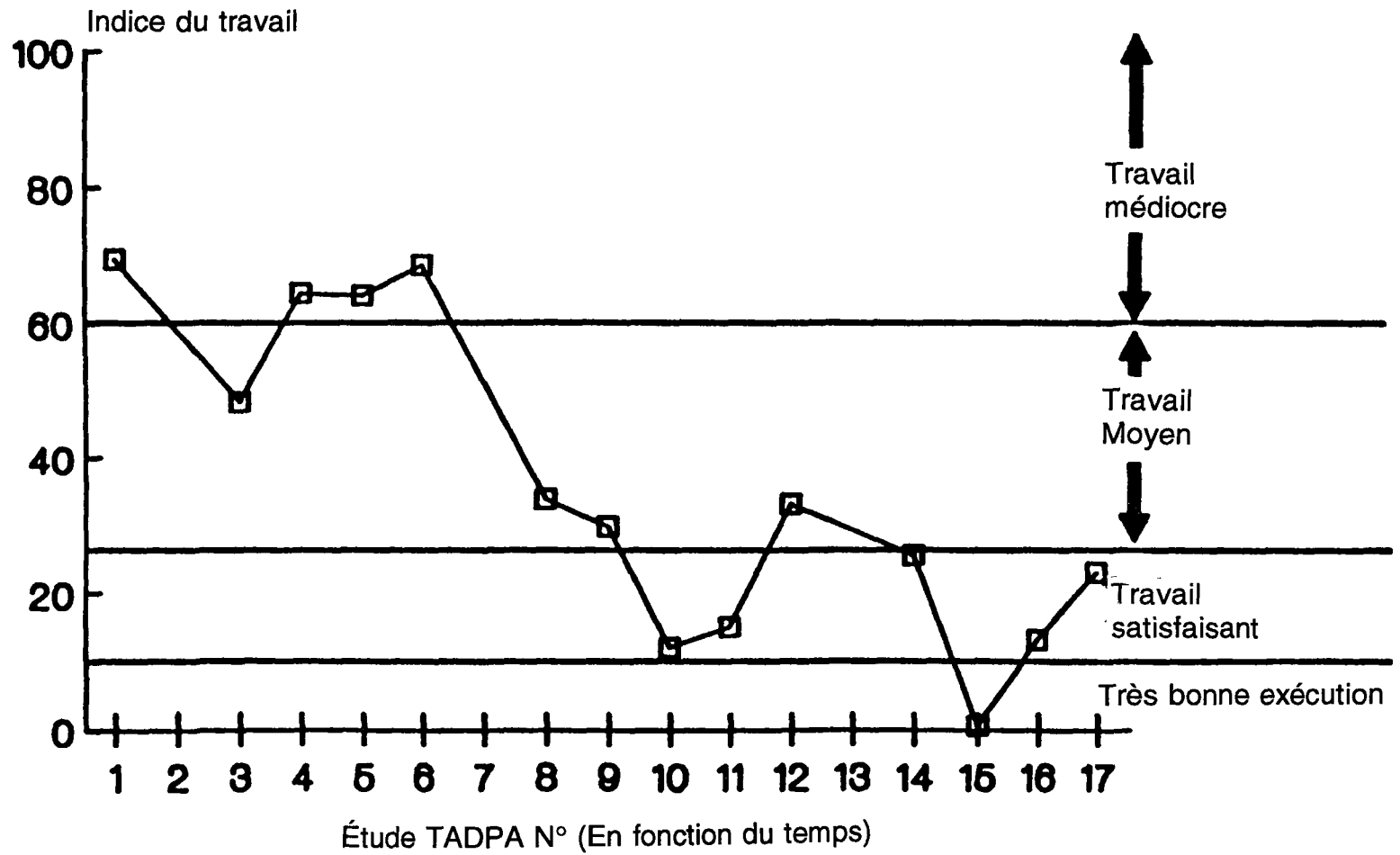


Figure 8. Répercussion des études d'AQ externe sur la qualité du travail des laboratoires.

fois lancé, extraire de la base de données les renseignements nécessaires à la rédaction d'une appréciation sont donnés au tableau 18. On trouve au tableau 19 un texte écrit typique dit "appréciation spécifique du laboratoire". Cette appréciation est annexée à une lettre d'introduction accompagnée de toutes les données de soutien (MEDIAN1 et MEDIAN2, LABCOMP, FLGTBL et YOUDN21). Ces renseignements de soutien sont critiques et essentiels; ils sont fournis à tous les participants à la fin officielle de l'étude.

8.11 Programmes de CQA en vole d'élaboration

Le système de gestion des bases de données de CQA décrit ci-dessus s'est avéré très efficace dans le cas d'importantes études d'AQ externe. Les études d'AQ externe qui ont eu lieu dans le cadre des programmes TADPA, Eulérien, CMI, TADPA terrestre ainsi que les programmes nationaux d'AQ ont produit une base de données ayant une certaine importance. Celle-ci fait maintenant l'objet d'une analyse visant à améliorer la qualité du programme d'évaluation de l'AQ dans son ensemble et à rendre l'information plus facilement accessible aux analystes, aux gestionnaires de programme ainsi qu'aux usagers des données.

8.11.1 Fonctions de précision

La force principale du programme YOUDN21 (ou YOUDS2K) est la possibilité de déceler les biais (erreurs systématiques) et de donner aux analystes des renseignements sur la précision de leurs résultats (marqueurs). Ce programme est le résultat d'une série d'opinions éclairées qui font que les critères utilisés (EBA, LIEBA et AEC) entraînent une distribution raisonnable des marqueurs.

Maintenant que le système de la base de données est fortement chargé, il est possible de s'en servir pour analyser des moyennes et des écarts types interlaboratoires de façon à obtenir des distributions de précision plus significative (les fonctions de précision). Cela est rendu possible par l'existence d'une plus grande masse de renseignements sur beaucoup d'échantillons différents (de 20 à 200) utilisés dans les programmes de type Eulérien et TADPA. La figure 9 est un exemple typique des résultats prévus.

La nature sélective de la base de données S2K peut permettre la création de graphiques de façon à isoler certaines fonctions concernant les réalisations de groupes de laboratoires pour certains échantillons ou pour tous les échantillons (eaux de surface, eaux de pluie, gouvernement, contrat, etc.). Les avantages les plus sérieux seront l'élaboration de fonctions indiquant clairement le degré de qualité atteint par les laboratoires ayant fait un travail jugé satisfaisant. Tous les autres laboratoires (p. ex., les laboratoires engagés à contrat) devront soit atteindre ce niveau de qualité, soit le dépasser car il constitue une norme minimale. Le système de données a un potentiel considérable d'applications ultérieures dans les programmes environnementaux et les questions de gestion de la qualité qui s'y rapportent.

Tableau 18. Critères utilisés pour préparer le texte des appréciations automatisées

État des données	Texte servant d'appréciation
1(A). Aucun marqueur ni biais dans les données.	Satisfaisant.
(B). Aucun biais, un seul marqueur mineur (H ou L).	Satisfaisant, sauf un marqueur (faible ou élevé) pour l'échantillon __.
2. Le laboratoire n'a fourni aucune donnée ni aucun résultat.	Aucun résultat signalé.
3. Données fournies pour moins de la moitié des échantillons; aucun marqueur attribué.	Données insuffisantes pour évaluer les biais.
4. Comme à l'article 3, mais certains résultats sont marqués.	Marqueur(s) __ pour le ou les échantillon(s) __, __ et marqueur __ pour l'échantillon __. Données insuffisantes pour évaluer les biais.
5. Aucun résultat marqué, mais l'ensemble de données comporte un biais vers le haut ou le bas	Bien qu'aucun résultat ne soit marqué, le rang indique un biais des résultats vers le haut ou le bas.
6. Certains résultats sont marqués, l'ensemble de données est biaisé.	Marqueur(s) __ pour le ou les échantillon(s) __, __; marqueurs __ pour le ou les échantillon(s) __, __. Le rang montre que les résultats sont biaisés.
7. Certains résultats sont marqués.	Marqueurs __ pour les échantillons __, __; et marqueurs __ pour l'échantillon __.
8. Aucun biais, mais deux ou trois résultats sont marqués; une des valeurs est très élevée, une autre très faible.	Marqueurs très élevé pour l'échantillon __ et très faible pour l'échantillon __. Ces résultats sont légèrement disparates.
9. Aucun biais, mais deux ou trois résultats sont marqués parce que leur valeur est très élevée et au moins deux parce qu'elle est très faible.	Marqueurs indiquant une valeur très élevée pour les échantillons __, __ et une valeur très faible pour les échantillons __, __, __. Ces résultats sont disparates.
10. Un rang est attribué aux résultats, l'ensemble de données ne comporte pas de biais, mais un des résultats est signalé par un marqueur indiquant une valeur très élevée ou très faible.	Marqueur __ pour l'échantillon __. D'après ce résultat extrême, il semblerait que le procédé de mesure soit dérégulé.

Tableau 19. Exemple d'appréciation d'un laboratoire

Paramètre	Appréciation
Conductivité	Satisfaisant
Acidité de gran.	Aucun résultat signalé
Acidité à pH 8,3	Satisfaisant
pH	Satisfaisant sauf une valeur faible pour l'échantillon 4
Carbone organique dissous	Satisfaisant
Alcalinité à pt final fixe (pH 4,5)	Aucun résultat signalé
Alcalinité de gran. Infl. Extrap.	Données insuffisantes pour évaluer le biais
Titration alcalin de gran.	Aucun résultat signalé
Carbone inorganique dissous	Marqueur indiquant une valeur faible pour l'échantillon 10 - le rang montre que les résultats sont biaisés vers le bas
Nitrates + nitrites	Satisfaisant
Ammoniacque	Satisfaisant
Azote total de Kjeldahl	Aucun résultat signalé
Sodium	Marqueur indiquant une valeur extrêmement élevée pour l'échantillon 9 - d'après ce résultat extrêmement élevé, il semblerait que le procédé de mesure soit défectueux
Magnésium	Marqueur(s) indiquant une valeur élevée pour le ou les échantillon(s) 4, 10
Silice réactive	Marqueur(s) indiquant une valeur élevée pour le ou les échantillon(s) 6, 7 Marqueur indiquant une valeur très élevée pour l'échantillon 5
Sulfates, Cl	Bien qu'aucun résultat ne soit marqué, le rang indique un léger biais vers le haut
Sulfates, autres méthodes	Marqueur indiquant une valeur extrêmement faible pour l'échantillon 1 - d'après ce résultat extrêmement faible, il semblerait que le procédé de mesure soit déréglé
Chlorures, Cl	Satisfaisant
Chlorures, autres méthodes	Satisfaisant
Potassium	Bien qu'aucun résultat ne soit marqué, le rang indique un léger biais vers le bas
Calcium	Satisfaisant

8.11.2 Bilan des charges et rapport des conductivités

Parmi les méthodes spécifiques de CQ intralaboratoire que tous les grands laboratoires analysant la qualité de l'eau utilisent, mentionnons la vérification fréquente de leurs résultats en calculant le bilan des charges (anions par rapport aux cations) et, dans le cas des eaux douces, le rapport de la conductivité mesurée et de la conductivité calculée.

Comme dans le cas des fonctions de précision, la base de données des études de CQA est suffisamment importante en matière d'hydrologie pour qu'il soit possible d'analyser l'ensemble des résultats afin de confirmer que les médianes interlaboratoires demeurent bel et bien inchangées et de produire des fonctions de précision, c'est-à-dire de calculer le pourcentage d'erreur sur le bilan des charges et la conductivité. La capacité d'établir une distribution du pourcentage d'erreur ou de l'incertitude en fonction des forces ioniques sera avantageuse pour les usagers des données et fournira des renseignements sur les critères nécessaires à la sélection des laboratoires contractants. Ces travaux sont en cours.

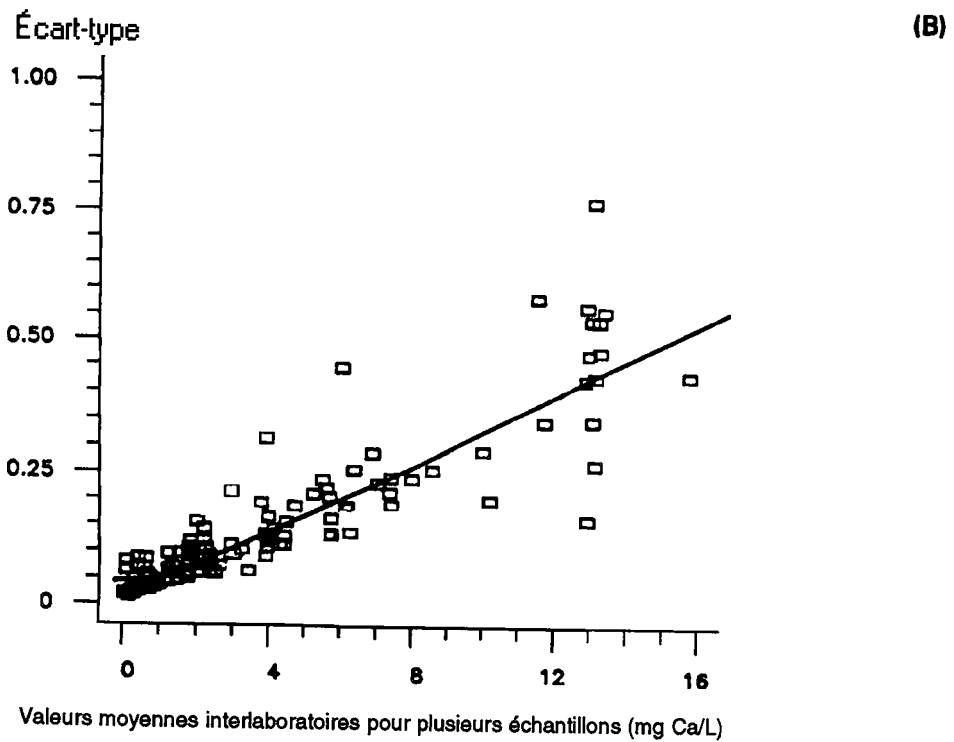
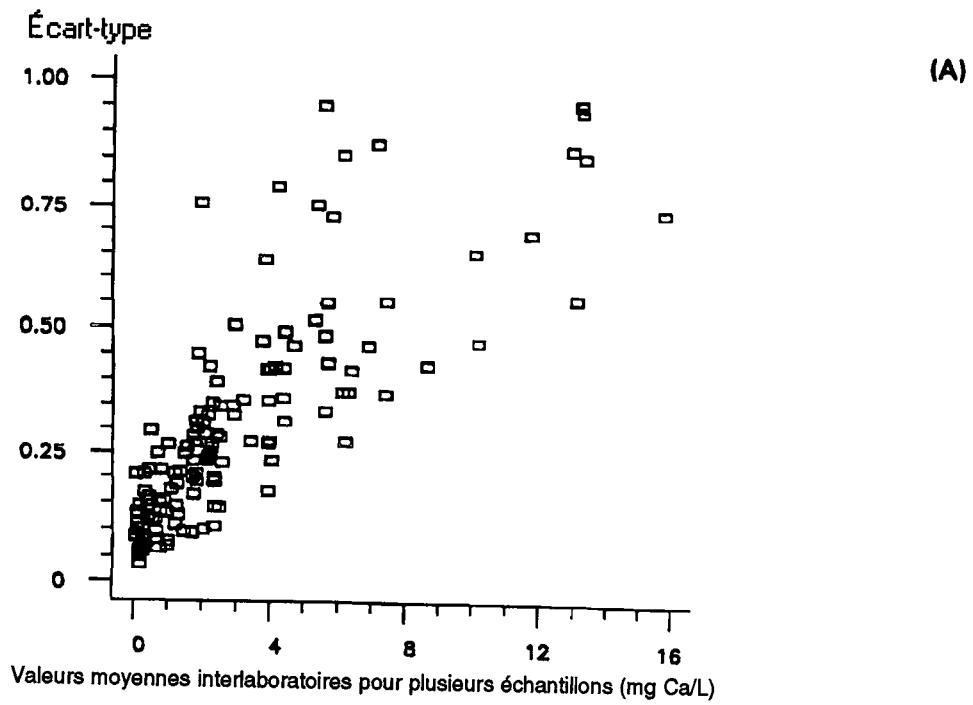


Figure 9. Fonction de précision pour le calcium (programme d'AQ TADPA).

8.12 Références

- American Society for Testing and Materials. 1983. "Intralaboratory Quality Control Procedures and a Discussion Reporting Low-Level Data, A Standard Practice". (ASTM-D19), D4210-83, Philadelphie, Pa.
- Aspila, K.I., R.E. White, et J.L. Clark. 1983. Quality assurance aspects of the International Joint Commission Great Lakes Monitoring Program. Am. Soc. Test. Mater. Spec. Publ. 867: 407-421.
- Clark, J.L. 1981. Evaluation of performance of laboratories determining water quality constituents through natural water samples whose true values are unknown. Dans le sommaire des conférences présentées, 8 au 10 avril, Environmetrics 81, Alexandria, V. p. 54-55.
- W.J. Youden. 1969. Ranking laboratories by round-robin tests. Dans Natl. Bur. Stand. Spec. Publ. (U.S.). 300(1): 165-9-169-13.
- W.J. Youden et E.H. Steiner. "Statistical Manual of the Association of Official Analytical Chemists". AOAC, C.P. 540, Succ. Benjamin Franklin, Washington, DC 20044 (1975).

9.0 PROGRAMME FÉDÉRAL-PROVINCIAL D'AQ ET PROGRAMME D'AQ DE LA COMMISSION DES EAUX DES PROVINCES DES PRAIRIES

À la section précédente, nous avons décrit la présentation et le traitement des études interlaboratoires importantes au moyen de diverses techniques d'évaluation informatisées. Ces techniques ont été bien utiles pour les études d'AQ de type TADPA (aquatique et terrestre), ainsi que les études d'AQ dites nationale et eulérienne. Les programmes d'AQ dans lesquels d'autres méthodes sont utilisées pour évaluer les résultats des laboratoires sont le programme fédéral-provincial et le programme de la Commission des eaux des provinces des Prairies. Suit un aperçu de ces deux programmes.

9.1 Généralités

En vertu des accords fédéraux-provinciaux et des accords relevant de la Commission des eaux des provinces des Prairies (CEPP) (Prairie Provinces Water Board 1981), des programmes d'AQ ont été mis sur pied afin d'évaluer et d'améliorer la comparabilité des données de qualité relatives à l'eau (Dux 1986). Dans le cadre de ces programmes, des études bimestrielles sont effectuées continuellement sur quelque 40 constituants inorganiques des eaux de surface. Y participent, entre autres, huit laboratoires provinciaux. Un laboratoire du ministère des Affaires indiennes et du Nord participe aussi à ces programmes. Les travaux essentiels à l'application du programme d'AQ fédéral-provincial (PFP) et du programme d'AQ de la CEPP sont décrits à la figure 10.

Voici en bref les objectifs de ces deux programmes :

- déceler les anomalies dans les mesures effectuées par les laboratoires et les signaler rapidement aux directeurs des laboratoires afin de permettre que des mesures correctives soient prises rapidement;
- à l'avantage des usagers, assurer et définir la comparabilité et la fiabilité des données stockées dans la base de données nationale (NAQUADAT);
- fournir des données sur l'efficacité des méthodes intralaboratoires et interlaboratoires de CQ;
- fournir régulièrement aux directeurs de laboratoires et de projets des rapports dans lesquels les résultats des études sont résumés.

9.2 Conception d'une étude

Une étude bimestrielle simple (Cheam et Chau 1982) porte sur quatre ou cinq échantillons de référence normalisés dont les paramètres ont des valeurs connues. La moitié de ces échantillons servent au dosage de deux concentrations de métaux traces. Dans le reste des échantillons, les laboratoires dosent 25 ions importants ainsi que des nutriments et des paramètres physiques. Enfin, les tableaux des résumés comportent 100 méthodes d'analyse et autant de résultats. En 1988, la portée du programme PFP d'AQ a été augmentée de façon à inclure les substances organiques toxiques sous forme d'étalons contenus dans les ampoules prêtes pour injection.

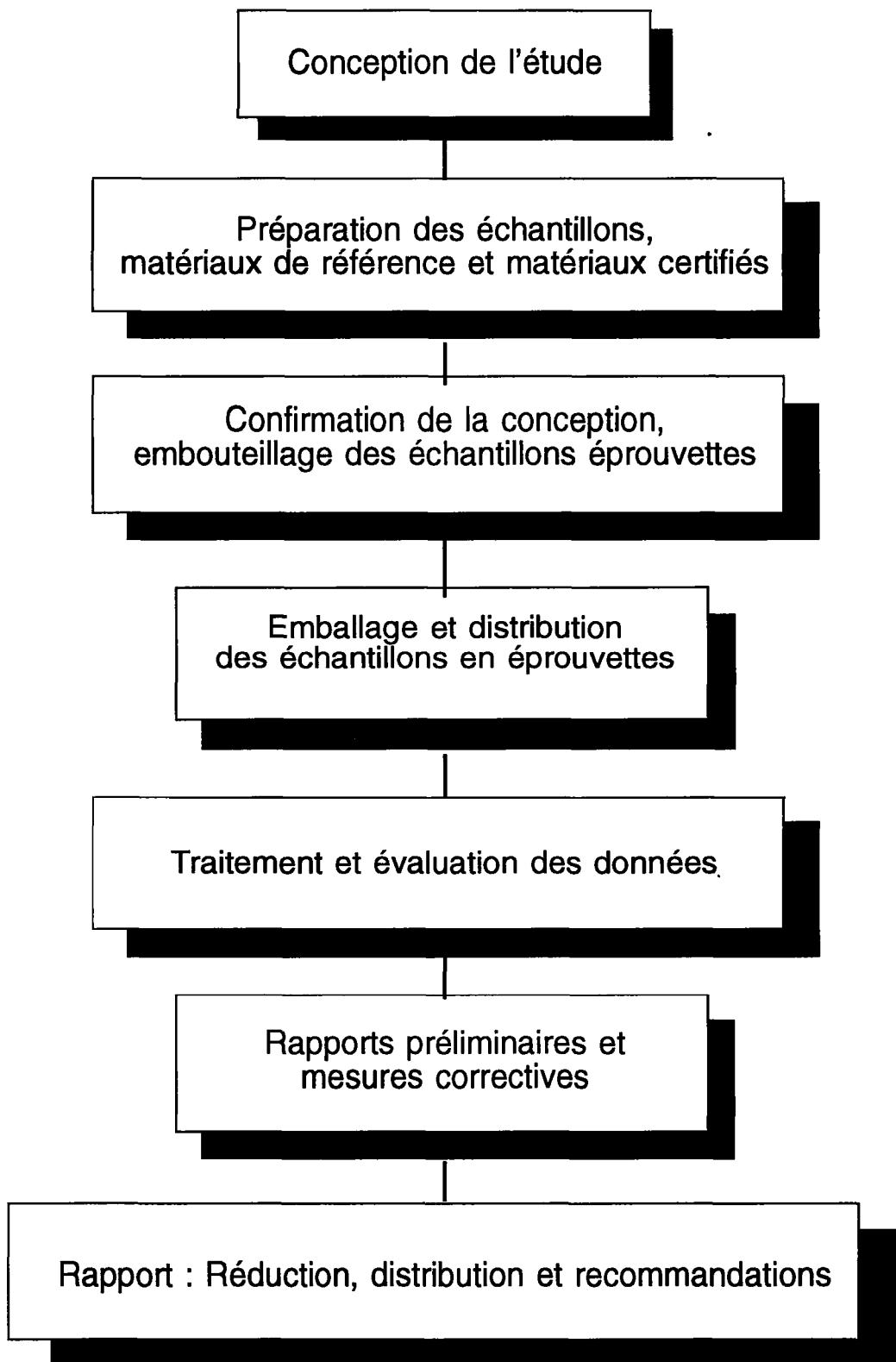


Figure 10. Schéma de mise en oeuvre des programmes d'AG (PFP et CEPP).

Le tableau 20 est un formulaire standard utilisé pour les rapports, où apparaissent les divers paramètres inorganiques.

9.3 Évaluation des données

Chaque laboratoire effectue le dosage de quatre à cinq échantillons en éprouvettes durant une période de deux mois et remet les résultats au chimiste responsable de l'AQ à l'INRE. Les données sont introduites dans l'ordinateur central Cyber 180/830A et les programmes sont exécutés de façon à éditer les données et à préparer les listages. Au tableau 21, la présentation des données relatives à un échantillon laisse voir diverses méthodes de laboratoire ainsi que des statistiques portant sur divers paramètres. Le tableau 22 donne une vue d'ensemble des résultats obtenus au cours d'une étude.

Comme il est difficile de faire l'analyse de tous les échantillons simultanément par tous les participants, plusieurs rapports préliminaires sont souvent fournis au cours de chaque étude bimestrielle. Ce service donne aux laboratoires l'occasion de faire une révision rapide et d'apporter des mesures correctives lorsque leurs données sont jugées inadéquates. Un rapport officiel est distribué à la fin de chaque étude. On y indique de quelle façon les marqueurs ont été attribués aux résultats qui s'écartent de la normale.

Dans le cadre du programme PFP, d'AQ et du programme d'AQ de la CEPP, un résultat est signalé par un marqueur lorsqu'il semble s'écarter de façon significative de la valeur cible. L'intervalle des concentrations mesurées au cours de ces deux programmes s'étend souvent sur deux ou trois ordres de grandeur (p. ex., de 0,010 ppm à 10 ppm). Voilà pourquoi il est nécessaire au moment de l'évaluation des données d'avoir deux techniques générales pour déterminer si un résultat reçoit ou non un marqueur (Caulcutt et Boddy 1983; Hunt et Wilson 1988). La première méthode est l'épreuve statistique des valeurs aberrantes de Grubbs (Grubbs 1969; Mazu 1981) et la seconde, la règle du 10 % ou de l'écart type. Suit une description de ces deux méthodes.

9.3.1 Règle du 10 % ou de l'écart type

La méthode générale d'attribution de marqueurs selon le procédé du 10 % est illustrée à la figure 11. Le concept de la règle du 10 % a été introduit et accepté dans le cadre des programmes PFP et CEPP, car dans les eaux de surface dures où les concentrations sont élevées, il est très possible d'atteindre une précision adéquate (10 %) pour la plupart des constituants (métaux, nutriments et paramètres physiques). Malheureusement, lorsque les concentrations sont faibles, 10 % de la valeur cible (p. ex., 10 % de 0,010 µg Al/L) ne constituent qu'une faible proportion de l'écart type interlaboratoire qui est donc choisi comme critère d'attribution des marqueurs. Dans ces conditions, un marqueur "" signale un résultat s'écartant de la cible davantage que l'écart type calculé pour l'échantillon et l'étude en question. Les résultats présentés pour le manganèse au tableau 21 illustrent ce processus d'attribution des marqueurs.

Tableau 20. Formulaire de présentation des données
Programmes d'assurance de la qualité - fédéral-provincial et provinces des Prairies

Labo N° _____ Étude N° _____ Date _____

Principaux ions, nutriments	Code NAQUADAT	Résultats (ppm)	Métaux	Code NAQUADAT	Résultats (ppm)
Couleur (unités)	020		Aluminium	13	
Conductivité ($\mu\Omega$)	020		Vanadium	23	
Turbidité (UJT/UNT)	020		Chrome	24	
Bore	051		Manganèse	25	
COD	06		Fer	26	
CID	06		Cobalt	27	
NTK	07		Nickel	28	
NO ₃ + NO ₂	071		Cuivre	29	
Ammoniaque	075		Zinc	30	
Azote total	076		Strontium	38	
Fluorures	091		Molybdène	42	
Alcalinité totale	101		Cadmium	48	
Acidité	102		Barium	56	
pH (unités)	103		Plomb	82	
Dureté totale	106				
Sodium	11				
Magnésium	12				
Silice (en SiO ₂)	14		Principaux ions : Paramètres calculés		
P total (en P)	15				
Sulfates (en SO ₄)	16		Somme des cations (meq/L)	00120	
Chlorures	17		Somme des anions (meq/L)	00125	
Potassium	19		% différence	00110	
Calcium	20				

À moins que d'autres unités soient indiquées, veuillez présenter toutes les données en ppm

9.3.2 Valeurs aberrantes de Grubbs (programme d'AQ - PFP et CEPP)

La seconde méthode permettant d'attribuer un marqueur dans le programme d'AQ, PFP et CEPP est la méthode de Grubbs (Grubbs 1969; Mazu 1981; Taylor 1987). Cette épreuve statistique reconnaît une valeur aberrante lorsqu'un résultat s'écarte de plus de deux fois l'écart type de la moyenne de la population. Du point de vue mathématique, il faut calculer les probabilités de Grubbs pour les valeurs peu probables (les plus élevées ou les plus faibles); lorsque ces probabilités sont supérieures à une valeur critique, on dit que le résultat fourni est une valeur aberrante. Les détails sur la façon de procéder sont donnés dans la littérature.

Au tableau 22, on aperçoit un exemple d'une valeur aberrante de Grubbs dans le cas du manganèse. Cette valeur est suivie de la lettre "R". Pour un exemple graphique d'une valeur aberrante, se reporter à la figure 12.

Tableau 21. Sommaire des données
Programmes d'assurance de la qualité - fédéral-provincial et provinces des Prairies

Étude N°	FP 35	PP 75	DATE : 01/11/88				PAGE 1
Échantillon 1	Métaux traces Dissous/Absorbés (dans HNO ₃ à 3,0 %)						
LABO	13009 Al total 5X ICP	13111 Al dissous ICP D.A.	13302 Al extr. SAA D.A.	13306 Al non filtré SAA OX	13321 Al extr. ICP D.A.	13322 Al extr. DCP D.A.	13999 Aluminium Toutes méthodes
1	-	-	-	1,014	-	-	1,014
2	-	-	1,1	-	-	-	1,1
3	-	-	0,980	-	1,11	-	0,980
6	1,0	-	-	-	-	-	1,0
8	-	-	1,2	-	-	-	1,2*
9	-	1,05	-	-	-	-	1,05
10	-	0,97	-	-	-	-	0,97
15	-	-	-	-	1,02	-	1,02
16	-	-	-	-	-	1,03	1,03
MOYENNE	1,0000	1,0100	1,0933	1,0140	1,1100	1,0300	1,0404
ÉCART TYPE	-	0,0566	0,1102	-	-	-	0,0712
É.T. REL.	-	5,6	10,1	-	-	-	6,8
CIBLE	-	-	-	-	-	-	1,048
LABO	25004 Mn total SAA FG	25011 Mn total 5X ICP	25012 Mn total 5X DCP	25302 Mn extr. SAA D.A.	25311 Mn extr. ICP D.A.	25321 Mn extr. ICP D.A.	25999 Manganèse Toutes méthodes
1	-	-	-	-	0,101	-	0,101
3	-	-	-	-	-	0,099	0,099
6	-	0,095	-	-	-	-	0,095
8	0,097	-	-	-	-	-	0,097
9	-	-	-	-	-	-	0,099
10	-	-	-	-	-	-	0,094
11	-	-	-	0,093	-	-	0,093
13	-	-	-	-	0,09	-	0,09
14	-	-	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	0,098	-	0,098
16	-	-	0,112	-	-	-	0,112 R
MOYENNE	0,0970	0,0950	0,1120	0,0930	0,0940	0,0990	0,0978
ÉCART TYPE	-	-	-	-	0,0057	-	0,0060
É.T. REL.	-	-	-	-	6,0	-	6,1
CIBLES	-	-	-	-	-	-	0,0972

REMARQUES : Toutes les concentrations sont exprimées en mg/L des divers éléments; la couleur en unités relatives; la conductivité en $\mu\text{S}/\text{cm}$; la turbidité, en UJT ou en UTN; l'azote, en N; l'alcalinité et la dureté, en CaCO_3 ; la silice, en SiO_2 ; et les sulfates en SO_4 .

Les résultats marqués par la lettre R ont été rejetés (voir section 9.3.2). Les résultats marqués par * s'éloignent de la cible et dépassent un écart type (voir section 9.3.1).

**Tableau 22. Sommaire des marqueurs pour le programme fédéral-provincial d'AQ
(pour les études FP 31-32)**

LABO 2	Marqueurs	:	Nitrates	-16%	Potassium	-91% R	Zinc	25%
	LDE	:	Nitrates N T diss.	-62% L				
LABO 3	Marqueurs	:	Nitrates	-81% L	N T diss.	-89% L		
LABO 4	Marqueurs	:	Aucun					
LABO 5	Marqueurs	:	COD	73%	CID	16%	Ammoniaque	-75% L
	LDE	:	pH Silice	-14%	COD	337% R		
LABO 7	Marqueurs	:	Nitrates	-26%	P tot.	106%		
LABO 9	Marqueurs	:	Cuivre	-23%	Molybdène	-23%	Potassium	-21%
	LDE	:	Alcalinité					
LABO 10	Marqueurs	:	Cuivre	39%	Silice	-12%	Aluminium	50%
	LDE	:	Cobalt Ammoniaque	-36%	Plomb P tot.	40%	N T diss. Ammoniaque	55%
LABO 11	Marqueurs	:	Nickel	16%	COD	368% R	CID	-22%
	LDE	:	P tot. Dureté COD	106% -19% R	Fer Potassium Nitrates	38% 13%	Ammoniaque Calcium	126% -25% R
LABO 12	Marqueurs	:	NTK	22%	Aluminium	25%		
	LDE	:	COD		CID		Silice	
LABO 13	Marqueurs	:	Fer	-20%	Conductiv.	-14%	Alcalinité	19% R
	LDE	:	Conductiv. Chrome	-12%	Sulfates Ammoniaque	13%	Potassium	31%
LABO 14	Marqueurs	:	Manganèse	54% R	Cuivre	108% R	Cadmium	144% R
			Plomb	48% R	Sodium	-35% R	Magnésium	-15% R
LABO 15	Marqueurs	:	Aluminium	23%	Fer	-31%	Zinc	-38%
	LDE	:	Sodium	-38% R				
LABO 15	Marqueurs	:	Manganèse	-15%	Zinc	-16%	Nitrates	41%
	LDE	:	Fluorures	25% R	Aluminium	358% R	Vanadium	82% R
LABO 16	Marqueurs	:	Manganèse	30%	Fer	19%	Strontium	35% R
	LDE	:	Plomb	17%	Turbidité	203% R	CID	25%
			NTK	143% R	Sodium	-23%	P tot.	3075% R
			Sulfates	55% R	Chlorures	18% R	Calcium	-12% R
			Aluminium	85% R	Vanadium	118% R	Manganèse	67%
			Fer	24%	Cuivre	38%	Strontium	74% R
			Molybdène	-62% L	Plomb	50%	Alcalinité	552% R
			Sodium	-21% R	P tot.	2281% R	Sulfates	67% R
			Calcium	-11%				
			Cadmium		Ammoniaque		Fluorures	
			Molybdène		Nitrates		Ammoniaque	

REMARQUES Une très haute fréquence (ou un % élevé) de résultats marqués indique un travail médiocre. Par contre, lorsqu'il y a peu ou pas de marqueurs, le travail des laboratoires est jugé très bon.

En outre, un marqueur "R" indique un résultat non comparable, c'est-à-dire dû à des facteurs non aléatoires. Un marqueur "L" indique un résultat inférieur à la valeur du comparateur.

Finalement, LDE signifie que la limite de détection de la méthode utilisée est élevée; par conséquent, les données ainsi obtenues peuvent ne pas être comparables à celles des laboratoires qui se servent de méthodes plus sensibles.

9.4 Qualité des résultats d'un laboratoire

À chaque étude bimestrielle, les chefs et les directeurs de laboratoires reçoivent des données indiquant la comparabilité et la qualité du travail de leurs laboratoires en fonction du nombre de résultats marqués. On trouve au tableau 23 un listage des données marquées, par échantillon pour une étude type.

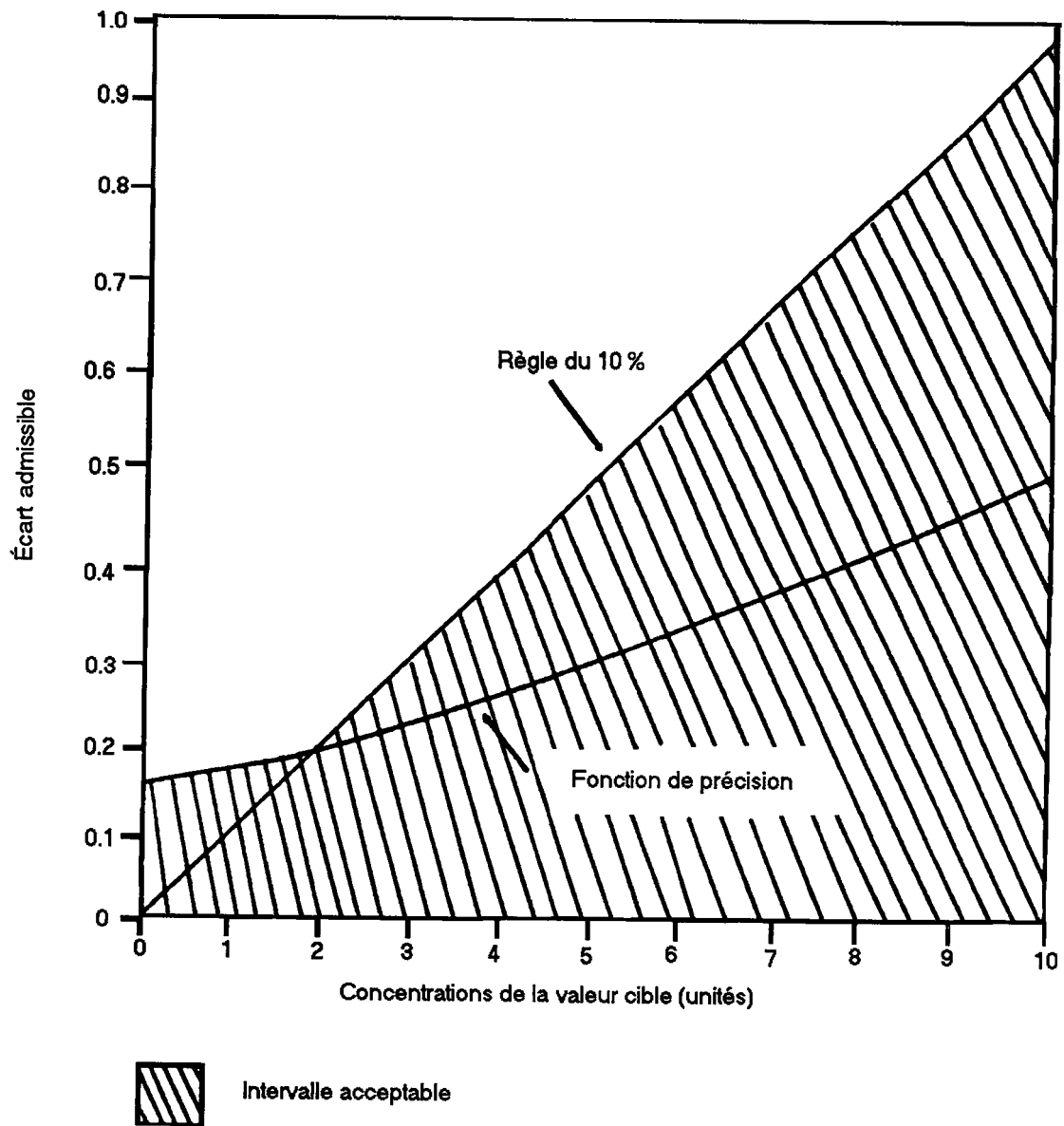


Figure 11. Évaluation des données au moyen de la règle du 10 % ou de l'écart-type pour les programmes d'AQ (PFP et CEPP).

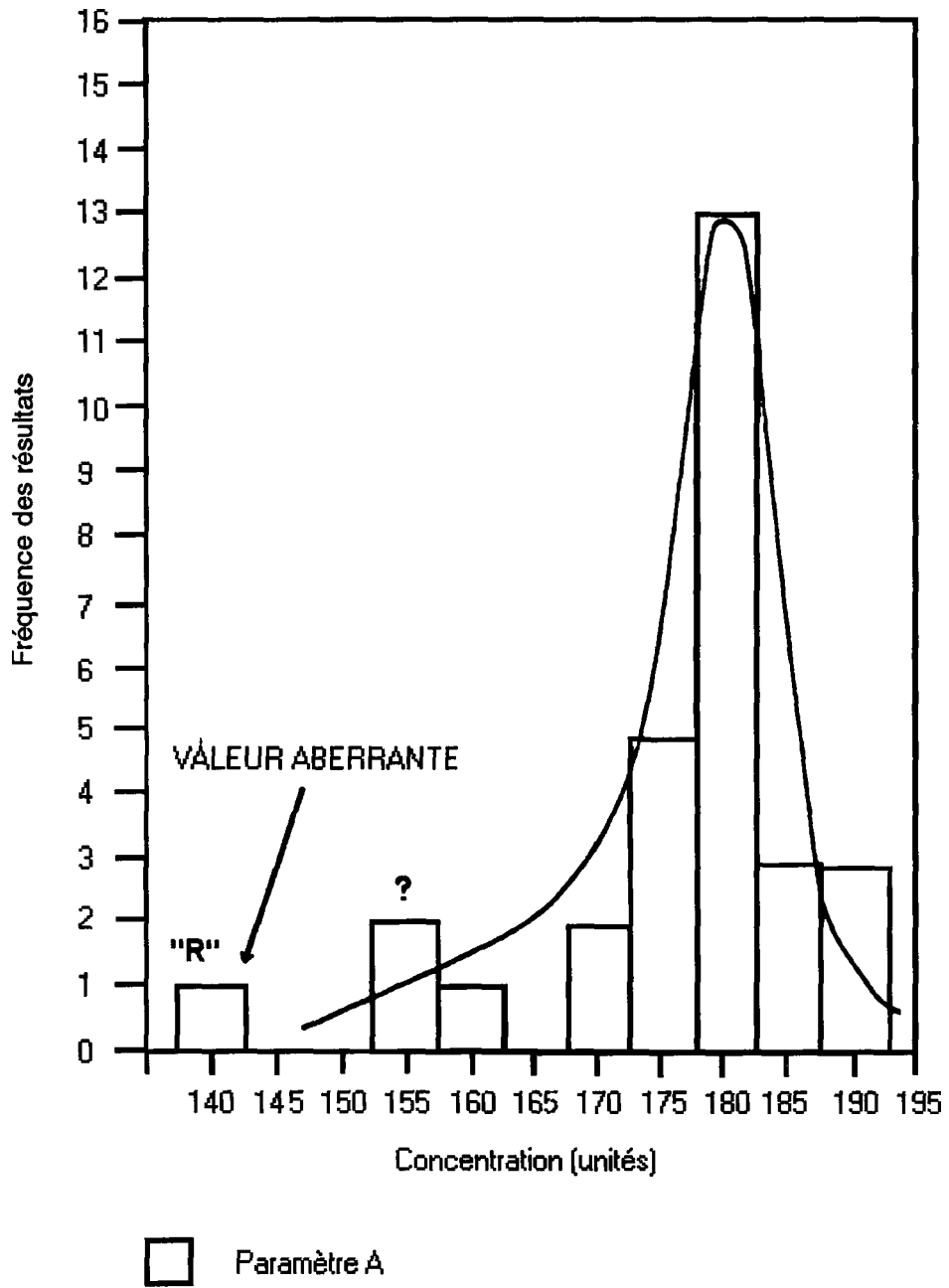


Figure 12. Exemple d'une valeur statistiquement aberrante (Grubbs).

Pour augmenter la valeur de ce tableau, des programmes machines sont rédigés actuellement afin de signaler le pourcentage de marqueurs attribués, de faire des appréciations par ordinateur, et de montrer par des graphiques la variation de la qualité du travail avec le temps.

9.5 Répercussions des études d'AQ-PFP et CEPP

Une des principales caractéristiques des études d'AQ fédérales-provinciales originales (dites études CQIR - Contrôle de la qualité inter-régionale) était la possibilité de comparer rapidement les renseignements, les données et les méthodes pour une longue liste de paramètres. Le programme de données et de renseignements mis sur pied au début des années 1970 est encore très utilisé et continue de donner un service rapide. Le tableau 23 est une façon typique de présenter des données. Lorsque les divers laboratoires présentent leurs données, ils incluent un code NAQUADAT pour chacune des marches à suivre. Des nouvelles méthodes font l'objet de la demande d'un code particulier qui leur est attribué après approbation par un fonctionnaire de NAQUADAT (Environnement Canada, Ottawa). Il est essentiel que des codes soient attribués pour la mise en tableau des données selon les méthodes utilisées. Cette façon de présenter des tableaux est utile aux chefs de laboratoire quand vient le temps d'évaluer la qualité du travail de leurs subordonnés. Le tableau 22 est un résumé typique qui est fourni à tous les laboratoires. Ce résumé est distribué à tous les participants, directeurs de laboratoire et directeurs de programme. En cas de marche à suivre inadéquate, le chimiste responsable de l'AQ invite souvent un directeur de laboratoire à se référer au directeur d'un autre laboratoire dont les méthodes sont plus appropriées ou dont la qualité du travail est satisfaisante. Nous considérons que c'est là une façon constructive d'échanger des renseignements.

La caractéristique la plus importante des programmes d'AQ, tant PFP que CEPP, est la rapidité d'évaluation des réponses. Des rapports indiquant des résultats peu probables sont souvent fournis dans les quatre semaines; en notant les marqueurs attribués, le directeur de laboratoire peut prendre des mesures correctives visant à découvrir les sources possibles d'erreur dans les systèmes de mesure. L'anomalie des résultats peut être liée à une erreur aléatoire, une bévue, un mauvais étalonnage, un manque de précision ou une méthode impropre, ou simplement l'utilisation dans le laboratoire de marches à suivre inadéquates pour le CQ. Les directeurs de laboratoire sont d'accord pour dire que l'ensemble des travaux réalisés pour l'évaluation rapide des réponses ont une valeur constructive.

9.6 Références

Caulcutt, R. et R. Boddy. 1983. *Statistics for Analytical Chemistry*. Chapman and Hall, Londres.

Cheam, V., et A.S.Y. Chau. 1982. *Manual for the Bi-Monthly Inter-Regional Quality Control Studies*. Manuscrit n° 48-AMD-82-VC. Institut national de recherche sur les eaux, Burlington (Ontario).

Dux, J.P. *Handbook of Quality Assurance for the Analytical Chemistry Laboratory*. Van Nostrand Reinhold Col., New York, NY.

- Grubbs, F.E. 1969. Procedures for detecting outlying observations in samples. *Technometrics*. II: 1-21.
- Hunt, D.T.E., et A.L. Wilson. 1988. *Chemical Analysis of Water*. 2^e édition, The Royal Society of Chemistry, Londres.
- Prairie Provinces Water Board. 1981. Task Two Report, avril. Groupe de travail sur les méthodes d'analyse de la qualité de l'eau, Regina, Saskatchewan.
- Mazu, M.J. 1981. Detecting outlying observations. Dans *Transaction of the 35th Annual Quality Congress and Exposition*, 26-29 mai, San Francisco, Calif.
- Taylor, J.K. *Quality Assurance of Chemical Measurements*. Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michi.

10.0 AUTRES MODES D'ÉVALUATION

Nous avons décrit aux sections 8 et 9 l'évaluation des données interlaboratoires recueillis au cours des principales études externes d'AQ réalisées périodiquement par le Groupe d'assurance de la qualité de l'INRE. Ces méthodes sont les techniques d'évaluation les plus utilisées, mais il est fréquent que d'autres techniques, décrites ci-dessous, y suppléent.

10.1 Valeurs aberrantes

Aucun système de mesure n'est absolument exempt d'erreur ou d'incertitude. Par conséquent, les données des études interlaboratoires présentent toujours une certaine forme de distribution (p. ex., normale, biaisée, etc.). Certains résultats peuvent avoir une valeur extrême, donc se retrouver à l'extérieur de l'intervalle normal des valeurs prévues. Ces résultats sont dits valeurs aberrantes (Grubbs 1969; Mazu 1981). Un exemple de valeur aberrante est donné à la figure 12.

L'inclusion des valeurs aberrantes dans des statistiques simples comme le calcul des moyennes ou des variances biaise les estimations. Il a aussi pour effet d'élargir les intervalles de confiance, ce qui peut entraîner de la part des analystes des décisions erronées sur la qualité du travail réalisé dans un laboratoire selon une méthode donnée.

Il existe différentes façons de traiter les valeurs aberrantes : il est possible de rejeter de façon arbitraire tout résultat (élevé ou faible) qui semble peu probable ou, à l'autre extrême, de conserver tous les résultats sans en exclure aucun. Toutefois, il est aussi possible d'user de prudence et d'analyser toutes les méthodes et les résultats en cherchant toutes les raisons qui pourraient faire qu'un résultat soit aberrant avant de conserver ou de rejeter le (ou les) résultat(s) étudié(s). Une quatrième possibilité, qui est une approche plus prudente, est l'emploi de méthodes statistiques classiques permettant d'identifier les valeurs aberrantes comme celles décrites par Grubbs, Dixon et Ferguson. Il existe un grand nombre de méthodes décrites par les auteurs et dont les références de la section 10.3 referment une liste des publications qui en traitent. Pour les programmes PFP et CEPP décrits à la section 9, c'est la méthode de Grubbs qui est utilisée de façon systématique.

Quelle que soit la méthode de détection des valeurs aberrantes adoptée, il est essentiel d'être prudent dans le rejet des données. C'est particulièrement vrai dans le cas des grands fichiers de données interlaboratoires, car la distribution des résultats peut être bimodale ou multimodale à cause des différences dans les méthodes utilisées. Il arrive qu'il soit nécessaire de séparer les données et d'analyser séparément les groupes de données ainsi obtenus.

Les deux principaux programmes externes déjà décrits (sections 8 et 9) font intervenir deux traitements différents des valeurs aberrantes. Dans la section 8, l'idée d'une valeur aberrante n'est même pas envisagée, car aucune donnée n'est rejetée. Toutes les valeurs extrêmes (élevées ou basses) reçoivent un rang et sont utilisées pour évaluer le biais de toute une série de données. Les résultats extrêmes accentuent simplement les biais. Lorsque beaucoup de résultats ont une valeur extrême, la décision prise est soit gravement biaisée, soit simplement erronée. Bien qu'elle ne soit pas mentionnée à

la section 8, la question des valeurs aberrantes et de leur détection est certainement sous-entendue dans le marquage des données. Les marqueurs ne signifient pas que des données signalées soient des valeurs aberrantes; ce sont simplement de légers avertissements indiquant aux divers laboratoires que leurs résultats s'écartent de la médiane. Ces avertissements signifient de façon implicite qu'il faudrait envisager la tenue d'une certaine forme d'enquête interne. Une valeur aberrante intéressante, et peut-être justifiée, est mise en évidence à la section 8 dans le listage du programme APPRAIS par l'avertissement "procédé dérégulé". Cette décision survient lorsque le laboratoire s'est montré très compétent sauf dans le cas d'un dosage sur 10 (figure 2). Dans ce cas (celui d'un dérèglement), le résultat isolé est très différent des autres.

10.2 Méthode de Youden d'appariement des échantillons

La technique graphique des échantillons appariés mise au point par Youden (Youden et Steiner 1975) est une autre méthode permettant d'évaluer des données. Pour utiliser cette technique, il faut que les deux échantillons aient la même composition et que la concentration des analytes soit semblable. On s'en est servi avec succès lors de plusieurs études interlaboratoires menées à l'échelle nationale. Les méthodes graphiques ont les deux avantages habituels de permettre la visualisation de la qualité des données (Cheam et Aspila 1980) des divers laboratoires et de la qualité du travail en fonction de la méthode utilisée (Cheam et Chau 1987). Par exemple, la figure 13, où les cercles déterminent les limites d'acceptabilité, révèle la qualité des données obtenues lors du dosage de l'arsenic par divers laboratoires. La figure 14 permet une comparaison efficace des diverses méthodes utilisées pour le dosage des ions sulfate dans des eaux colorées.

10.3 Références

- Cheam, V., et K.I. Aspila. 1980. Étude interlaboratoire de contrôle de la qualité n° 26 : Dosage de l'arsenic et du sélénium dans l'eau. Série de rapports de la DGEI, n° 68, Burlington, Ontario.
- Cheam, V., et A.S.Y. Chau. 1987. Étude interlaboratoire de contrôle de la qualité n° 33 : Les sulfates dans les eaux colorées. Série de rapports de la DGEI, n° 75, Burlington (Ontario).
- Grubbs, F.E. 1969. Procedures for detecting outlying observations in samples. *Technometrics* 11 : 1-21 (1969).
- Mazu, M.J. Detecting outlying observations. Dans *Transactions of the 35th Annual ASQC Quality Congress and Exposition*, 26-29 mai, San Francisco, Calif.
- Youden, W.J., et E.H. Steiner. 1975. *Statistical Manual of the AOAC Association of Official Analytical Chemists*, Washington, D.C.

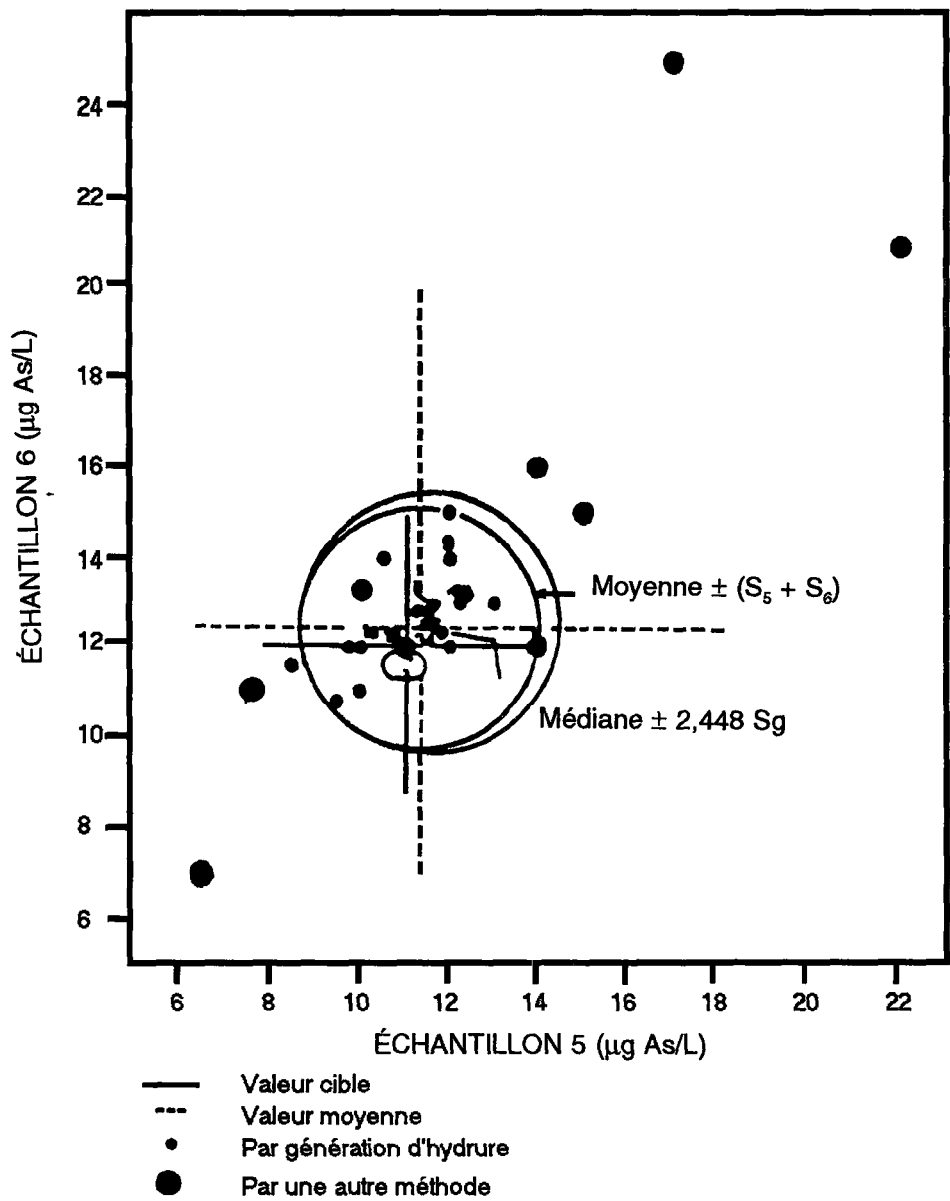


Figure 13. Méthode graphique des échantillons appariés de Youden (échantillons 5 et 6).

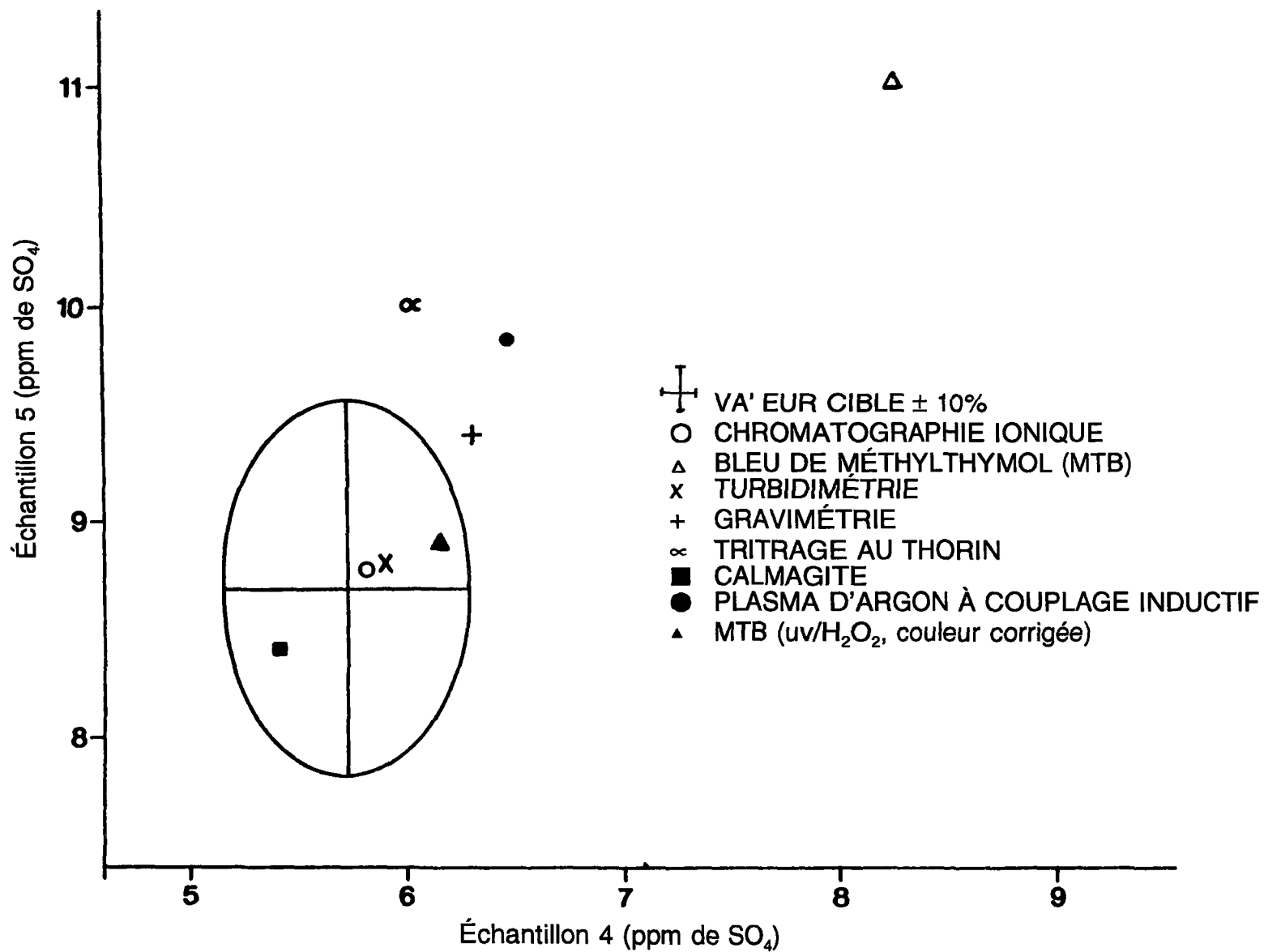


Figure 14. Comparaison de la valeur cible et de la valeur médiane pour des échantillons appariés (4 et 5) analysés selon diverses méthodes.

11.0 PROCESSUS D'ÉLABORATION DES RAPPORTS (rétroaction)

Lorsqu'une étude interlaboratoire importante donne des résultats et qu'elle tire à sa fin, il est nécessaire de préparer deux rapports dans un bref intervalle.

Le premier rapport, destiné à l'analyste, est souvent un rapport mécanographique préliminaire faisant ressortir uniquement les données spécifiques de son laboratoire. Ce rapport simple permet à l'analyste de vérifier si la transcription de ses résultats bruts dans la base de données de l'ordinateur s'est fait correctement, sans erreur.

Le deuxième rapport est le plus important, qu'il s'agisse d'une étude importante ou d'une petite étude. Il s'adresse à l'analyste, au directeur de laboratoire et à toute autre personne participant au programme qui est rattachée au laboratoire (p. ex., directeur de programme ou responsable du CQ). Ce rapport est une lettre d'une ou deux pages qui renferme une appréciation judicieuse de la qualité du travail du laboratoire. Toutes les données de soutien qui sont pertinentes sont jointes à la lettre, soit :

- une description des échantillons en éprouvettes;
- l'historique de l'échantillon en éprouvette;
- un sommaire des données recueillies auparavant sur les échantillons en éprouvettes;
- une liste de tous les participants;
- une comparaison de la qualité de travail de tous les laboratoires; et
- une copie de la liste complète des résultats fournis.

Ce deuxième rapport, qui est normalement posté de 6 à 8 semaines après la réception des échantillons en éprouvettes par le participant, a pour objet premier de renseigner celui-ci sur tous les problèmes survenant dans son système de mesure.

Le troisième rapport est un document définitif publié et distribué comme référence générale. Il faut s'efforcer de compléter ce rapport, qui est une formalité, en une année.

Le processus décrit ci-dessus montre comment le responsable d'une étude interlaboratoire devrait transmettre les renseignements aux laboratoires clients. La marche à suivre spécifique peut être passablement souple selon le programme en cours. Il est important que toute difficulté de mesure fasse l'objet d'une rétroaction rapide; en effet, dans le cas de certains laboratoires importants ayant une grande production, une importante base de données sur l'environnement peut être faussée rapidement si des mesures correctives ne sont pas prises.

Le processus de présentation des données à l'intérieur même du laboratoire est lui aussi critique. Dans la plupart des cas, le spécialiste responsable du CQ dans le laboratoire de même que l'analyste

devraient être promptement avertis. Le processus menant à la modification du système de mesure consiste en des mesures correctives et fait intervenir la direction. Cette question est traitée dans la section 12.

12.0 PRISE DE MESURES CORRECTIVES À LA SUITE D'UN RAPPORT D'AQ

Normalement, les études comparatives interlaboratoires ne sont pas réalisées à l'avantage purement théorique de leur producteur ou de leur parrain, mais plutôt à l'avantage mutuel des laboratoires clients et du programme environnemental. Voilà pourquoi le résultat final de ces études devrait toujours entraîner une certaine forme de réaction, qui est d'ailleurs différente aux divers niveaux de la structure de la direction.

12.1 Mesures Intralaboratoires

L'analyste et le directeur de laboratoire sont sur la ligne de feu; ils doivent donc être les premiers à recevoir les rapports préliminaires de chaque étude. Lorsque l'étude est bien conçue et que les données de soutien sont claires et concises et qu'elles contiennent de l'information, l'analyste et le directeur de laboratoire concernés doivent pouvoir réagir favorablement à l'appréciation en utilisant les renseignements reçus. Les problèmes les plus fréquents sont habituellement dûs à l'étalonnage (p. ex., biais); toutefois, dans certains cas, ils peuvent être causés par un manque de précision (p. ex., résultats disparates).

Dans les grands laboratoires où l'échange de renseignements entre analystes, directeurs et responsables du CQ est efficace, la première réaction devrait être une revue favorable des données intralaboratoires de CQ obtenues au moment où a eu lieu le dosage des échantillons en éprouvettes fournis pour l'étude interlaboratoire. Les analystes devraient comparer leurs résultats à ceux de leurs pairs en étudiant la pertinence de la méthode (au besoin) et en envisageant la possibilité d'une erreur d'étalonnage (p. ex., étalons) ainsi que, peut-être simplement, une mauvaise application de la méthode (rendement de récupération inconstant ou manque de précision). Lorsque l'étude est conçue de façon minutieuse, certaines des réponses à ces questions concernant le CQ peuvent être incluses dans le rapport dont elle fait l'objet et les jugements que celui-ci renferme sur chacun des laboratoires. Toutefois, une bonne partie de l'interprétation des données demeure la responsabilité de l'analyste et du directeur concernés. Bien qu'il ne soit pas essentiel de communiquer à ce sujet avec le concepteur de l'étude, il vaut parfois la peine de le faire.

12.2 Mesures de gestion

Dans les grandes installations, il est très fréquent que la responsabilité de diriger plusieurs projets environnementaux nécessitant le dosage d'échantillons dans au moins un laboratoire repose sur des directeurs de projet ou de programme. Ces personnes devraient connaître la qualité du travail des laboratoires dont ils sont responsables. Malgré son importance, en particulier lorsque la qualité du travail au laboratoire a été jugée médiocre et nécessite une révision interne, c'est là un pouvoir hiérarchique qui est souvent négligé. La réaction des administrateurs est une affaire interne. Ils doivent cependant réagir s'ils souhaitent que leur base de données, qu'elle existe déjà ou soit en voie de création, soit protégée et conservée - vu sa crédibilité - pour les besoins du programme.

La réaction aux résultats d'une étude peuvent varier dans sa nature et sa forme. Une appréciation jugeant le travail satisfaisant, bien effectué ou de qualité moyenne peut apporter une satisfaction. Lorsque

le travail est jugé de qualité moyenne, le personnel de laboratoire peut procéder à une vérification ou révision interne. En cas d'une appréciation comportant les jugements suivants : "travail de qualité médiocre", "fortement biaisé", "processus dérégulé" ou "résultats disparates", les directeurs de programme et les administrateurs peuvent se voir forcer de demander au laboratoire de ne plus produire de données jusqu'à ce qu'une preuve soit fournie que la qualité de leur travail est suffisante. Cette réaction extrême serait une décision interne prise par les administrateurs après une révision soigneuse du rapport d'étude et des objectifs internes de qualité des données du programme.

En ce qui concerne la qualité du travail, le programme interlaboratoire doit prévoir un suivi répondant aux besoins du laboratoire client qui demanderait de l'aide pour étudier les problèmes identifiés; le concepteur des études a donc la responsabilité de conserver des échantillons en éprouvettes supplémentaires destinés à cet effet. En résumé, les mesures correctives prises après une étude devraient toujours être considérées comme un processus constructif faisant intervenir toutes les parties concernées.

12.3 Usagers des données

En matière de qualité des données environnementales, ce sont très souvent les usagers qui sont le moins bien informés. Beaucoup d'organismes supposent de façon tacite que les données sont acceptables lorsqu'on leur a répété continuellement que le laboratoire qui les produit procède à un contrôle interne de leur qualité. Le danger de cette position augmente lorsque le fichier de données de l'organisme provient d'un plus grand nombre de laboratoires. L'expérience a montré qu'il est possible que des bases de données différentes soient incompatibles. Les usagers des données doivent maintenir des fichiers où la qualité du travail des laboratoires est établie, tant du point de vue externe qu'interne. Cette qualité doit être au moins égale aux objectifs fixés par l'usage fait des données. Dans le cas contraire, des limites d'acceptabilité doivent être définies.

Glossaire - Programmes d'AQ externe auxquels participe l'INRE

- CAPCO :** Association canadienne des responsables du contrôle des pesticides.
- CEPP :** Commission des eaux des provinces des Prairies. Des laboratoires de l'Alberta, de la Saskatchewan et du Manitoba participent à ce programme d'AQ. Ce programme s'effectue en concordance avec le programme fédéral-provincial dont la conception est analogue (section 8). Trente-six études ont été complétées.
- CIFP :** Comité interministériel fédéral sur les pesticides. Ce programme d'AQ est interministériel et porte sur les substances organiques toxiques dans une vaste gamme de substrats. La participation de l'INRE (une étude par année) consiste au dosage de diverses substances organiques toxiques dans des échantillons d'eau et de sédiments.
- CMI :** Commission mixte internationale. Le programme d'AQ de cette commission, qui porte le nom de Plan international de surveillance des Grands Lacs (GLISP), s'effectue dans le cadre de l'Accord Canada-États-Unis sur la qualité de l'eau des Grands Lacs. Les études d'AQ externe sont réalisées de deux à quatre fois par année dans environ 30 à 100 laboratoires. Elles portent, entre autres, sur :
- le dosage du phosphore dans l'eau ou dans les effluents des usines d'épuration;
 - les substances organiques et inorganiques toxiques dans des homogénats de poissons et des sédiments; et
 - les principaux ions, les nutriments, certaines propriétés physiques ainsi que les métaux traces dans l'eau.
- Trente études ont été réalisées (de 1976 à 1988).
- Eulérien :** Ce programme d'AQ externe s'effectue dans le cadre de l'Étude sur le terrain selon le modèle eulérien; il comprend un contrôle externe des quatre principaux laboratoires qui fournissent des données sur les précipitations à Environnement Canada, au ministère de l'Environnement de l'Ontario, à l'Agence de protection de l'environnement (EPA) des États-Unis ainsi qu'à l'Electric Power Research Institute situé aux États-Unis. Vingt-quatre études (une par mois), auxquelles participent huit laboratoires, sont en cours. Ce programme est parallèle au programme TADPA, mais il porte spécifiquement sur l'eau de pluie.
- National :** Programme d'AQ de l'INRE présenté à tous les laboratoires fédéraux, provinciaux, universitaires et privés. Ce programme important, entrepris en 1970,

porte sur une série de substrats et de constituants divers. Trente-sept études ont été complétées.

PFP : Programme fédéral-provincial d'AQ. Au moment de la création de ce programme, en 1974, il s'appelait le Programme inter-régional de contrôle de la qualité (PIRCQ). Ces études sont mensuelles et portent sur les métaux traces ainsi que les principaux ions. Plus de 158 études sont complétées.

TADPA : Transport à distance des polluants atmosphériques. Près de 100 laboratoires participent à ce programme d'AQ. Chaque laboratoire reçoit trois fois par année 10 échantillons différents d'eaux douces ne contenant pas de conservateur, dans lesquels il doit analyser jusqu'à 23 constituants (principaux ions, nutriments et paramètres physiques). Vingt études de ce genre sont maintenant terminées.

TADPA(P) : Il s'agit d'un programme de type TADPA portant sur le dosage des nutriments et des métaux dans les plantes. Ces études sont réalisées par le Centre de foresterie des Grands Lacs de Sault Ste-Marie en Ontario (Ian Morrison, Ph.D.).

UGLCCS : Études sur les voies interlacustres des Grands Lacs d'amont. Ce programme d'AQ, qui a été complété récemment, était binational (Canada-É.-U.).

Partie V

PRINCIPES ET DIRECTIVES D'ASSURANCE DE LA QUALITÉ DANS LE TRAITEMENT ET LA GESTION DES DONNÉES SUR LA QUALITÉ DES EAUX

James E. Gaskin

Tables des matières

	Page
PRÉFACE	viii
REMERCIEMENTS	x
1.0 INTRODUCTION	V-1
1.1 Nécessité d'un programme d'AQ dans le traitement et la gestion des données sur la qualité des eaux	V-1
1.2 Objectif du programme d'AQ dans le traitement de la gestion des données	V-2
1.3 Manuel d'AQ dans la gestion des données sur la qualité des eaux	V-3
1.4 Relations entre les activités d'AQ dans l'échantillonnage, l'analyse en laboratoire et la gestion des données	V-5
1.5 Références	V-5
2.0 DONNÉES SUR LA QUALITÉ DES EAUX : COLLECTE, CONSIGNATION, DOCUMENTS ET TRAITEMENT	V-7
2.1 Collecte des données	V-7
2.2 Consignation des données et documents	V-7
2.3 Données auxiliaires	V-9
2.4 Traitement des données	V-10
2.5 Références	V-11
3.0 SÉLECTION ET VALIDATION DES DONNÉES	V-12
3.1 Méthodes de sélection et de validation des données	V-12
3.1.1 Vérification de l'identification des données	V-12
3.1.2 Consignation des événements inhabituels	V-13
3.1.3 Vérification des erreurs de transmission	V-13
3.1.4 Vérification de la continuité chronologique	V-13
3.1.5 Données marquées ou rejetées	V-13
3.1.6 Contrôle des erreurs informatiques	V-14
3.2 Vérification de l'homogénéité	V-15
3.2.1 Représentation graphique des données	V-16
3.2.2 Épreuves de rapport de Dixon	V-16
3.2.2.1 Vérification d'une valeur élevée unique	V-16
3.2.2.2 Vérification d'une paire de valeurs élevées	V-18
3.2.3 Test de Grubbs	V-19
3.2.4 Test d'intervalle	V-20
3.2.5 Analyse de régression	V-22
3.2.5.1 Analyse de régression linéaire simple	V-22
3.2.5.2 Régression multiple	V-26

Tables des matières (suite)

	Page
3.2.5.3	Régression curviligne V-29
3.2.6	Diagrammes de contrôle V-29
3.2.6.1	Application des diagrammes de contrôle à la validation des données V-30
3.2.7	Vérification de la cohérence des échantillons V-31
3.2.7.1	Bilan ionique V-31
3.2.7.2	Rapport anions/cations V-32
3.2.7.3	Conductivité théorique et conductivité mesurée V-33
3.2.7.4	Méthode de l'échange d'ions V-33
3.2.7.5	Vérification du pH V-33
3.2.7.6	Rapports de paramètres spécifiques V-33
3.2.7.7	Bilan massique V-33
3.3	Vérification de la cohérence des données parallèles V-34
3.3.1	Test des signes V-35
3.3.2	Test de Wilcoxon pour observations appariées V-36
3.3.3	Test de somme ordinale V-39
3.4	Limites de détection V-41
3.5	Références V-41
4.0	CONTRÔLE DES DONNÉES V-44
5.0	ÉVALUATION DE LA QUALITÉ DES DONNÉES V-47
5.1	Précision V-47
5.1.1	Précision intralaboratoire et interlaboratoire V-50
5.1.2	Précision totale V-52
5.1.3	Précision et concentration V-52
5.1.4	Interprétation des données sur la précision V-52
5.2	Exactitude et biais V-52
5.2.1	Caractère significatif de l'erreur analytique V-55
5.2.2	Exactitude et concentration V-55
5.3	Quantité minimale détectable V-55
5.3.1	Limites de détection pratique, de validation et de quantification V-60
5.4	Autres critères d'évaluation de la qualité des données V-60
5.4.1	Exhaustivité et représentativité V-60
5.4.2	Comparabilité et compatibilité des données V-61
5.5	Examen et évaluation des données V-62
5.6	Références V-62

Tables des matières (suite)

	Page	
6.0	MÉTHODES STATISTIQUES D'ANALYSE DES DONNÉES SUR LA QUALITÉ DES EAUX	V-63
6.1	Statistique descriptive	V-64
6.2	Fonctions de densité de probabilité théorique pour les données discontinues (discrètes)	V-64
6.3	Fonctions de densité de probabilité théorique pour les données continues ou mesurées	V-64
6.4	Limites de confiance	V-65
6.5	Statistique déductive	V-66
6.6	Vérification de la normalité de la répartition des données mesurées	V-66
6.7	Vérification de l'homogénéité des variances	V-66
6.8	Comparaison des moyennes de deux populations	V-66
6.9	Régression linéaire simple	V-67
6.10	Analyse de covariance	V-67
6.11	Régression multiple	V-67
6.12	Régression curviligne	V-67
6.13	Statistique non paramétrique	V-68
6.14	Modification des données	V-69
6.15	Méthodes avancées de traitement des données	V-70
6.16	Références	V-71
7.0	PRÉSENTATION ET COMMUNICATION DES DONNÉES	V-72
7.1	Présentation des données	V-72
7.1.1	Présentation des paramètres statistiques	V-72
7.1.2	Données à l'appui	V-72
7.1.3	Présentation tabulaire et graphique	V-73
7.1.4	Limites de confiance	V-73
7.1.5	Arrondissement des valeurs numériques	V-73
7.1.6	Méthode de contrôle par diagrammes pour la présentation des données	V-74
7.2	Communication des données	V-75
7.2.1	Communication interne des données	V-75
7.2.2	Communication des données aux clients et aux utilisateurs	V-76
7.2.3	Communication des valeurs analytiques	V-76

Tables des matières (suite)

	Page
7.2.4 Communications relatives à l'assurance de la qualité	V-77
7.2.4.1 Rapports à l'intention des gestionnaires concernant la qualité des données	V-77
7.2.4.2 Rapports à l'intention des utilisateurs concernant la qualité des données	V-78
7.3 Références	V-79
8.0 GARDE ET TRANSFERT DES DONNÉES	V-81
8.1 Garde des données	V-81
8.2 Transfert des données	V-81
9.0 GESTION DES BASES DE DONNÉES SUR LA QUALITÉ DES EAUX	V-83
9.1 Traitement informatique des données	V-83
9.2 Gestion des bases de données de laboratoire	V-83
9.3 Système d'information sur la gestion des données	V-84
9.4 Structure de la base de données	V-85
9.5 Stockage et récupération des données	V-86
9.6 Références	V-88
10.0 FORMATION EN MATIÈRE DE TRAITEMENT DES DONNÉES	V-89
11.0 VÉRIFICATION DES DONNÉES	V-90
11.1 Objectifs du programme de vérification des données	V-90
11.2 Équipe de vérification	V-90
11.3 Visite de vérification	V-91
11.4 Évaluation et rédaction d'un rapport de vérification	V-91
11.5 Références	V-92
ANNEXE A : TABLEAUX STATISTIQUES	V-93
ANNEXE B : FACTEURS D'ÉVALUATION DES LIMITES DE CONTRÔLE DES DIAGRAMMES DE STEWART	V-98

Tableaux

Page

1.	Distribution de fréquence d'un échantillon de données sur la conductivité spécifique	V-21
2.	Données sur les concentrations de sédiments en suspension (mg/L) dans les échantillons prélevés par deux échantillonneurs en milieu aquatique en Alberta	V-26
3.	Paramètres statistiques liés à la ligne de régression pour les concentrations de sédiments en suspension des échantillons recueillis par deux échantillonneurs de la qualité des eaux (A et B)	V-27
4.	Application du test de Wilcoxon pour observations appariées aux données sur la qualité des eaux provenant des échantillons prélevés par deux échantillonneurs dans la rivière Red Deer à Bindloss (Alberta, Canada, 1980)	V-38
5.	Application du test de somme ordinale à deux séries de données sur l'azote total recueillies à deux dates différentes par le même échantillonneur à la rivière Saskatchewan-Sud, route 41 en Alberta, Canada (1980)	V-40
6.	Exemples de codes de commentaire sur le contrôle et la validité des données	V-46
7.	Observations doubles et triples relatives au chlorure dissous dans des échantillons d'eau	V-49
8.	Mesures de diverses concentrations de substances pour comparer l'évaluation de la quantité minimale détectable par deux méthodes mathématiques différentes	V-59

Figures

Page

1.	Cheminement des données dans un programme de contrôle de la qualité des eaux ...	V-6
2.	Relation linéaire entre les valeurs D-77 et WQS pour les concentrations totales de sédiments	V-28

Préface

La Direction de la qualité des eaux reconnaît depuis longtemps l'importance d'avoir un programme d'assurance de la qualité (AQ) qui régit la collecte des données durant l'échantillonnage et les mesures analytiques en laboratoire dans le cadre du programme de contrôle. C'est ainsi que l'AQ des données est devenue l'un des principaux éléments du programme de contrôle, pour renforcer l'AQ et le contrôle de la qualité (CQ) lors de l'échantillonnage et des mesures analytiques.

Le présent document servira essentiellement de manuel d'AQ pour le traitement et la gestion des données sur la qualité des eaux; on pourra l'utiliser conjointement avec les manuels similaires traitant de l'échantillonnage sur le terrain (II^e Partie) et des recherches analytiques effectuées par les laboratoires seuls ou en collaboration (III^e et IV^e Parties respectivement). La matière est divisée en plusieurs parties :

- collecte des données
- consignation des données;
- sélection des données;
- validation des données;
- vérification des données;
- évaluation de la qualité des données;
- méthodes statistiques d'analyse des données sur la qualité des eaux;
- présentation des données;
- communication des données;
- garde des données;
- transfert des données;
- gestion des bases de données sur la qualité des eaux;
- formation en matière de traitement des données; et
- vérification des données.

Les questions fondamentales associées à chacun de ces sujets sont abordées dans des sections séparées mais se recoupant parfois.

Nous accordons une place particulière à la validation des données comme procédé systématique de vérification et d'assurance de l'intégrité des données sur la qualité des eaux. Les méthodes statistiques présentées sont illustrées par des exemples fournis. Certaines méthodes sont clairement présentées et l'illustration des tables statistiques annexées est également expliquée en temps utile.

Remerciements

Les membres suivants de l'Institut national de recherche sur les eaux et de la Direction de la qualité des eaux méritent tous nos remerciements pour avoir révisé le présent ouvrage : P. Brooksbank, A.S. Chau, T. Dafoe, A.R. Davis, A. Demayo, A. Germain, J. Lawrence, J. Merriman, F. Philbert, T. Pollock, C. Thorpe, E. Watt et J.-G. Zakrevsky.

Nous remercions aussi tout spécialement Mme Francine Goulet qui a consacré de longues heures à la transcription du manuscrit.

Principes et directives d'assurance de la qualité dans le traitement et la gestion des données sur la qualité des eaux

James E. Gaskin

1.0 INTRODUCTION

1.1 Nécessité d'un programme d'AQ dans le traitement et la gestion des données sur la qualité des eaux

Les programmes de contrôle de la qualité des eaux qui comportent l'obligation de communiquer des données aux clients et aux utilisateurs trahissent depuis longtemps la nécessité d'un programme efficace d'assurance de la qualité (AQ) en matière de collecte des données. De fait, les données produites conformément à des principes d'AQ éprouvés et reconnus reçoivent bon accueil de la part des gestionnaires et des autres destinataires.

Les méthodes d'AQ en matière de gestion et de traitement des données sur la qualité des eaux comportent un certain nombre de règles systématiques conçues pour fournir un cadre permettant de conférer aux mesures de la qualité des eaux un haut degré de crédibilité.

Ainsi, l'AQ des données repose en grande partie sur la collecte d'échantillons représentatifs et sur le maintien de l'intégrité de ces échantillons. Lorsque cette condition est respectée, on peut soumettre les systèmes de collecte et de mesure analytique des données à un certain nombre de lignes directrices essentielles portant sur le CQ et l'AQ afin de maintenir la production des données dans des conditions statistiques optimales. En effet, il est essentiel que les méthodes de mesure respectent les conditions statistiques optimales si l'on veut produire des données précises et exactes, à défaut de quoi les données risquent de comporter des erreurs et des gauchissements à des degrés divers, selon l'amplitude de la déviation du système par rapport à ces conditions optimales.

L'utilité de tout ensemble de données est directement proportionnelle à la qualité des données; celles-ci doivent donc présenter un degré acceptable de précision, d'exactitude, d'exhaustivité et de fiabilité. Ces qualités peuvent varier selon le paramètre étudié ou avec les différents projets d'un même programme de contrôle, tout dépendant des objectifs du projet et de certains autres facteurs connexes. Néanmoins, on ne peut faire abstraction de la nécessité d'obtenir les valeurs les plus précises et les plus exactes que pourra fournir le système de mesure, compte tenu de ses limites.

Depuis le début de l'échantillonnage jusqu'à l'analyse, à l'interprétation et à l'évaluation des données recueillies, il est impérieux qu'une documentation claire et précise comprenant des lignes directrices en matière d'assurance de la qualité guide chaque aspect de la collecte des données.

Par ailleurs, un programme adapté et complet d'AQ des données peut faciliter la tâche de la direction, non seulement dans l'évaluation des données rattachées à un projet particulier, mais également dans l'évaluation des projets eux-mêmes et de l'ensemble du programme de contrôle.

1.2 Objectif du programme d'AQ dans le traitement de la gestion des données

Le programme d'AQ pour le traitement et la gestion des données vise essentiellement l'exactitude, la précision, l'exhaustivité et la représentativité des données produites.

On évalue en grande partie la qualité des données selon leur caractère incertain en regard des besoins pratiques. Ainsi, si les données sont cohérentes et relativement sûres en regard des besoins, elles seront considérées comme étant de qualité satisfaisante. En revanche, si elles sont trop variables ou incertaines par rapport aux besoins, on pourra dire qu'elles sont de qualité faible ou insatisfaisante. *L'évaluation de la qualité des données est donc souvent relative. En effet, une même donnée peut être de grande qualité pour une situation données mais inacceptable dans une autre (Taylor, 1985).*

On peut évaluer les données sur la qualité des eaux selon deux aspects : l'exactitude de l'identification de la variable ou du paramètre observé et l'exactitude numérique. L'identification qualitative doit être établie hors de tout doute raisonnable et les mesures quantitatives doivent être précises et exactes de telle sorte qu'il soit possible d'établir clairement la probabilité d'erreur ou d'imprécision. Ainsi, les mesures doivent être faites de façon à procurer un degré de prévisibilité statistique.

On peut atteindre l'objectif du programme d'AQ de la gestion des données en réalisant un certain nombre de buts précis dont les principaux sont les suivants :

- disposer d'un bon programme de CQ et d'AQ régissant l'échantillonnage et le travail sur le terrain;
- disposer d'un programme efficace et efficient d'analyse en laboratoire qui comprend de bonnes méthodes;
- intéresser la direction à un programme d'AQ efficace et viable qui touche tous les niveaux d'activité, depuis la planification du contrôle jusqu'à la remise des rapports vérifiés.

En bref, le programme d'AQ pour le traitement et la gestion des données est un processus continu visant à garantir que les meilleures données possibles sont produites dans les conditions de mesure les plus prudentes et les meilleures au point de vue statistique, et suivant des méthodes de traitement éprouvées, efficaces et appropriées.

1.3 Manuel d'AQ dans la gestion des données sur la qualité des eaux

Le manuel d'AQ pour le traitement et la gestion des données présente essentiellement les principes et les protocoles systématiques qui ont été établis pour conférer aux données sur la qualité des eaux une bonne qualité et une bonne fiabilité.

Pour que le programme d'AQ des données soit efficace, les programmes d'AQ portant sur l'échantillonnage et sur les laboratoires doivent également être efficaces et efficients. Même une batterie imposante de lignes directrices normatives établies pour régir le traitement et l'utilisation des données n'aura aucune véritable utilité si les données ne sont pas recueillies dans des conditions appropriées et valables à des fins expérimentales.

Le manuel d'AQ des données doit traiter des aspects suivants de la gestion et du traitement des données :

- 1) **Consignation des données et écrits afférents**
 - acquisition des données
 - erreurs de transcription
 - traitement des données
 - données informatisées
 - données manuscrites
 - stockage des données
 - récupération des données

- 2) **Transmission des données**
 - format
 - clarté et exhaustivité
 - respect des délais d'exécution
 - confidentialité
 - correspondance entre laboratoires et entre organismes

- 3) **Validation des données**
 - inspection des données
 - épreuves statistiques
 - vérifications de l'homogénéité
 - limites du contrôle, graphique de CQ
 - limites de détection
 - réduction des données
 - correction des données
 - erreurs de transmission
 - critères d'acceptation et de rejet des données
 - représentation graphique des données
 - vérification de la pertinence des données
 - analyses de régression
 - vérification de l'ajustement des données et des valeurs aberrantes
 - comparaison des méthodes
 - comparaison des instruments

- registres des données à l'appui
 - cohérence des échantillons
 - comparabilité et compatibilité des données
- 4) **Vérification des données**
- vérification des données
 - vérification des seuils de détection
 - erreurs de calcul
 - erreurs de décimalisation
 - choix des unités de mesure
 - erreurs de transmission
 - relations entre les résultats des données et les objectifs du programme ou du projet
 - objectifs (appropriés) de la qualité des eaux
 - registres d'échantillonnage
 - registres de transport et de conservation
 - registres analytiques
 - registres des données à l'appui
- 5) **Analyse des données**
- utilisation de méthodes statistiques appropriées
 - interprétation des données
 - Intégrité des données
 - exactitude
 - précision
 - exhaustivité
 - quantité minimale détectable
 - représentativité des données
 - comparaison et compatibilité des données par rapport à des données particulières de l'extérieur
 - graphiques de CQ
 - examen et évaluation de la qualité des données
 - problèmes importants d'AQ
 - mesures correctives
 - vérification des données
- 6) **Communication des données**
- rapports d'évaluation du rendement
 - rapports sur les données
 - rapports d'interprétation
 - présentation des données
 - délais d'exécution
 - méthodes de contrôle des rapports
 - centres de responsabilité
 - confidentialité
 - rapports provisoires
 - rapports finaux
 - réactions des clients et des utilisateurs aux rapports sur les données.

L'utilisation des étapes de l'AQ, de concert avec de bonnes méthodes d'échantillonnage et d'analyse en laboratoire donneront des données exactes et fiables.

1.4 Relations entre les activités d'AQ dans l'échantillonnage, l'analyse en laboratoire et la gestion des données

Chaque programme d'AQ, même s'il est restreint à son domaine particulier, doit compléter les deux autres programmes d'AQ si l'on veut atteindre l'objectif de la qualité des données.

Les trois programmes d'AQ sont ainsi liés par un certain nombre de constantes :

- le modèle du système de contrôle, que l'on peut considérer comme un processus par étapes commençant par l'évaluation des besoins en information et prenant fin par les évaluations du programme de contrôle (Sanders et coll., 1983);
- la documentation relative aux programmes, soit
 - le plan global du programme d'AQ
 - le plan du projet d'assurance de la qualité
 - le plan d'exécution du programme;
- l'agent contrôleur de la qualité;
- les comités consultatifs et techniques de l'AQ et du CQ;
- la qualité et la représentativité des échantillons, les analyses en laboratoire et la collecte et le traitement des données expérimentales;
- la gestion des trois programmes interreliés d'AQ; et
- l'utilisation terminale des données.

Toute lacune dans l'un des trois programmes réduira nécessairement, et probablement de façon proportionnelle, la qualité des résultats finaux.

La figure 1 illustre le cheminement des données et de l'information entre les diverses activités composant le programme de surveillance.

1.5 Références

Sanders, T.G., R.C. Ward, J.C. Loftis, T.D. Steele, D.D. Adrian, et V. Yevjevich. 1983. Design of Networks for Monitoring Water Quality. Water Resources Publications, Littleton, Colo.

Taylor, J.K. 1985. Principles of Quality Assurance of Chemical Measurements. Center for Analytical Chemistry, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, Gaithersburg, Md.

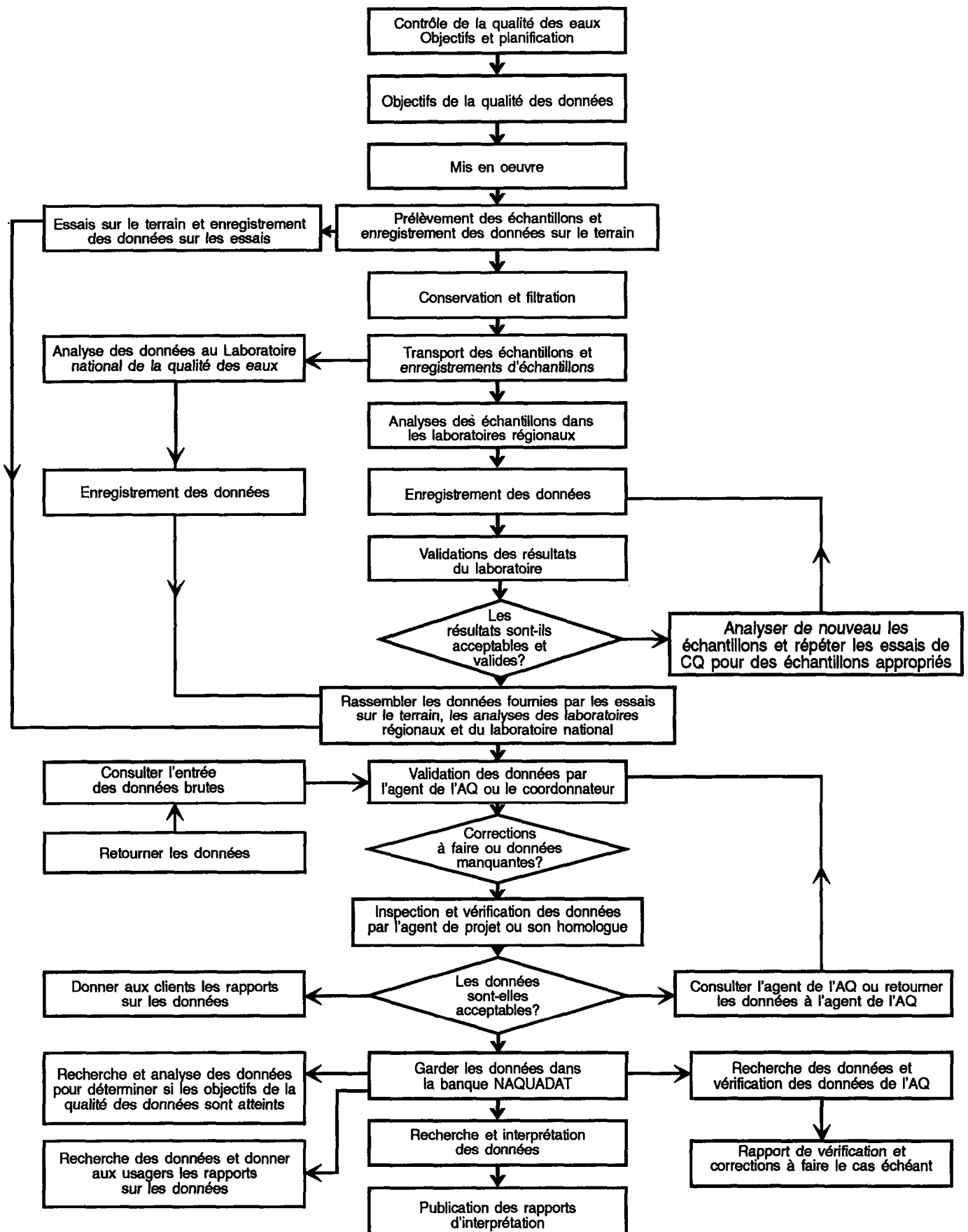


Figure 1. Cheminement des données dans un programme de contrôle de la qualité des eaux

2.0 DONNÉES SUR LA QUALITÉ DES EAUX : COLLECTE, CONSIGNATION, DOCUMENTS ET TRAITEMENT

2.1 Collecte des données

L'acquisition des données ne tient pas uniquement à la collecte des données d'échantillonnage et d'analyse en laboratoire, mais également à la conception du système de contrôle.

En ce qui a trait à l'acquisition des données, le programme d'AQ des données a pour but de veiller à ce que, pour tout échantillon, les données et les registres de données fassent l'objet d'une documentation appropriée et soient complets, convenablement identifiés et rangés, accessibles et facilement retrouvables.

Les données doivent être groupées dans des registres exacts, lisibles et compréhensibles.

Parmi les données acquises et la documentation doivent figurer les registres de chaîne de possession, les registres de suivi des échantillons, les renseignements consignés dans les cahiers des analystes et les livrets de contrôle des instruments, les documents provenant des instruments (diagrammes, imprimés analogues et numériques, chromatogrammes), les imprimés d'ordinateur, les sommaires de données brutes, les données réduites, les rapports d'observations sur le terrain, les rapports analytiques, les rapports de méthode, et les rapports sur le CQ et l'AQ.

2.2 Consignation des données et documents

Les documents sur les données doivent comprendre les éléments suivants : méthodes de calcul des données, corrections nécessaires, ajustement aux conditions de référence, normalisation des données, programmes informatiques, méthodes statistiques utilisées dans la communication des données, méthodes d'évaluation des seuils de fiabilité, correction des erreurs systématiques et sources des constantes utilisées dans les calculs.

Les graphiques, les relevés d'instruments et les imprimés d'ordinateur doivent être convenablement numérotés et tenus d'une façon conforme aux bonnes pratiques de tenue des documents. Les répertoires de registres de laboratoire doivent indiquer l'emplacement et l'identification des registres.

Tous les étalonnages et toutes les normalisations doivent s'accompagner d'observations écrites complètes et l'on doit pouvoir aisément retrouver les normalisations et les étalonnages liés aux données étudiées.

Afin d'éviter les erreurs de transcription, la consignation des données et la rédaction des observations à leur sujet doivent être faites avec soin et minutie.

Il est recommandé d'effectuer une inspection systématique et un examen périodique des cahiers de notes et des registres primaires du même type afin de veiller à la qualité générale de leur contenu.

Toute révision d'une entrée de cahier doit être justifiée et faire l'objet d'observations écrites. La personne effectuant le changement doit d'abord biffer l'entrée d'origine et inscrire la nouvelle valeur. Elle doit ensuite parapher la modification et en donner la raison. Il est interdit d'effacer des données.

Il importe de tenir un registre d'entretien du matériel de façon convenable. Les mesures d'entretien périodique peuvent être signalées au moyen d'une étiquette apposée sur le matériel. Les modifications d'équipement devront être décrites suffisamment en détail et consignées dans le manuel d'utilisation approprié.

Les registres de terrain et de laboratoire doivent être tenus dans des fichiers permanents pour la durée la plus longue fixée par le gouvernement, par une disposition légale ou par l'établissement. Les cahiers reliés sont à préférer aux cahiers à feuilles mobiles.

En somme, l'objectif d'AQ en ce qui a trait à la documentation du réseau est de veiller à ce que les documents soient produits et distribués d'une façon propice au bon fonctionnement du réseau et à l'atteinte de ses objectifs. Vet et coll. (1983) ont proposé des moyens d'atteindre l'objectif d'AQ en cette matière :

- déterminer le type et la teneur des documents devant être produits;
- instaurer un système de contrôle des documents.

Voici les documents suggérés pour les programmes d'AQ et de CQ de la Direction de la qualité des eaux (DQE) :

- manuel de l'observateur sur le terrain;
- manuel sur les instruments de terrain et de laboratoire;
- manuel d'analyse en laboratoire;
- manuel de gestion et de traitement des données;
- manuels de CQ et d'AQ;
- descriptions détaillées des responsabilités d'emploi (p. ex. pour les techniciens au laboratoire et sur le terrain et pour les gestionnaires);
- modèle d'échantillonnage et description du réseau;
- programme d'AQ de la DQE;
- documents de description de l'emplacement;
- programme d'AQ;

- rapports provisoires sur les données;
- rapports annuels (finaux) sur les données;
- documentation sur la transmission des données;
- rapports d'analyse des données;
- rapports d'AQ;
- rapports annuels d'étalonnage;
- rapports annuels d'entretien préventif;
- rapports sur les fournisseurs, les appareils et les inventaires d'instruments; et
- rapports sommaires sur les activités sur le terrain.

Les éléments suggérés pour le système de contrôle de la documentation comprennent les suivants :

- confection d'un index consignant la production, la révision et la distribution des documents;
- mise en oeuvre d'un système de contrôle des mises à jour et de la révision de la documentation (à l'aide d'un index des pages).
- mise en oeuvre d'un système de consignation et de distribution des manuels d'exploitation assurant que tout le personnel reçoive les mises à jour et les révisions des manuels.

Enfin, il importe d'effectuer des vérifications périodiques afin de veiller à ce que le système de contrôle de la documentation soit utilisé de façon appropriée et efficace; des formules d'évaluation de la qualité devraient en outre être utilisées comme principal outil pour les documents portant sur les données de CQ. L'utilisation de formules d'évaluation de la qualité favorise autant l'évaluation du CQ de ces données que la communication des commentaires aux directeurs, aux superviseurs et aux analystes des laboratoires.

2.3 Données auxiliaires

Il y a lieu d'encourager la collecte de renseignements à l'appui durant toutes les phases des programmes de mesure qui doivent être facilement accessibles par le moyen des installations informatiques ou des registres de terrain ou de laboratoire. Les données auxiliaires peuvent s'avérer indispensables durant l'interprétation des données.

Les renseignements suivants peuvent être considérés comme des données auxiliaires :

- graphiques et imprimés d'ordinateur;
- registres de fonctionnement du matériel
- registres d'étalonnage;
- livrets de fonctionnement;
- conditions ambiantes avant et pendant l'échantillonnage;
- registres de comparaison des mesures;
- registres de vérification des systèmes et de CQ; et
- registres des mesures correctives.

Il importe que les données auxiliaires soient recueillies tout au long du programme de mesure et examinées périodiquement. Les données auxiliaires sont importantes pour déterminer la validité des données du programme de mesure. Ainsi, les données à l'appui peuvent servir à déterminer si une valeur aberrante est valide ou erronée. Idéalement, les conditions inhabituelles devraient être consignées dans les rapports de données sur le terrain, à défaut de quoi certaines données importantes risquent d'être rejetées.

2.4 Traitement des données

Les systèmes électroniques de traitement, de réduction et de stockage des données sont des éléments importants pour un grand nombre de systèmes analytiques. Ces systèmes favorisent grandement le traitement des données et la correction des erreurs dues à un relevé, une transcription ou un calcul erronés. Il y a cependant lieu de vérifier régulièrement si le système de données fonctionne de façon appropriée et correcte. Cette vérification doit se faire de façon périodique à l'aide de données déjà calculées. Ces épreuves doivent être suffisamment exactes et précises pour constituer un examen fiable du système de traitement des données.

S'agissant du traitement des données, les questions suivantes doivent être traitées de façon appropriée :

- méthodes de calcul des données, corrections requises, ajustement aux conditions de référence, normalisation des données, programmes informatiques;
- méthode statistiques utilisées pour communiquer les données, méthodes d'évaluation des limites de fiabilité;
- corrections des erreurs systématiques;

- source de toutes les constantes utilisées dans les calculs, par exemple la constante de Faraday, les poids atomiques, les poids moléculaires, la constante des gaz parfaits et les constantes dérivées des étalonnages (p. ex. : pentes des graphiques); et
- vérification de l'exactitude des calculs, utilisation des chiffres significatifs, propagation des erreurs, analyses de variance.

2.5 Références

Vet, R.J., et S.G. Onlock. 1983. The Canadian Air and Precipitation Monitoring Network Quality Assurance Plan for Precipitation Monitoring Systems. CSC 110. 194-3-1, Direction de la recherche sur la qualité et sur les interactions environnementales, Service de l'environnement atmosphérique, Downsview (Ontario).

3.0 SÉLECTION ET VALIDATION DES DONNÉES

La sélection et la validation des données sont des éléments essentiels de l'AQ des données et constituent des moyens efficaces pour examiner un ensemble de données par rapport à une série de critères garantissant que les données en cause peuvent bien s'appliquer à l'usage auquel on les destine. La sélection et la validation des données sont deux des principales activités visant à assurer la communication et l'utilisation de données correctes, alors que le CQ est lié à l'acquisition de ces données.

Pour être le plus efficaces possible, la sélection et la validation doivent s'effectuer sur le lieu de la collecte des données, parce que c'est à cette étape qu'il est plus facile de vérifier les données douteuses.

Les méthodes que comportent les deux opérations varient selon le mode de collecte des données. Il est par exemple possible que les données soient consignées sur une formule de données sur le terrain, puis expédiées au laboratoire pour un traitement plus poussé avant le stockage dans une banque de données. Il est également possible que les données soient recueillies directement par un appareil automatique.

La sélection et la validation comprennent non seulement le repérage ou le marquage des données douteuses, mais également l'étude des anomalies apparentes.

3.1 Méthodes de sélection et de validation des données

Les paragraphes qui suivent présentent certaines méthodes usuelles de sélection et de validation des données sur la qualité des eaux. On y trouvera également un certain nombre de techniques décrites dans les documents publiés (Rhodes, 1977; Nelson et coll., 1980).

3.1.1 Vérification de l'identification des données

Les données comportant des codes d'identité impropres sont peu utiles. L'identification doit être exacte et comporter les éléments suivants :

- date et heure (début et fin);
- emplacement;
- code de méthode d'analyse ou d'échantillonnage;
- paramètre;
- code de paramètre (numéro du NAQUADAT);
- identification de l'observateur (préposé à l'échantillonnage);

- valeur analytique; et
- projet et organisme.

Puisque la plupart des problèmes d'identification résultent d'une erreur humaine, il y aurait lieu qu'une personne autre que celle qui a rempli les formules vérifie les codes avant la saisie informatique ou le dépouillement manuel des données. Les listes de données doivent également être vérifiées après avoir été introduites dans un ordinateur ou une banque de données.

3.1.2 Consignation des événements inhabituels

L'organisme responsable doit conserver un journal des événements inhabituels (mauvais temps, poissons morts, croissance d'algues, nappes de pétrole ou de graisse à la surface de l'eau, irrégularités morphologiques, travaux de construction, tempêtes de poussière, vibration des instruments d'analyse due au passage de véhicules), même si ces événements semblent sans importance sur le moment. Selon l'objet de la collecte de données, ces renseignements peuvent également expliquer l'absence de données pour une période précise, ou servir de justification à la suppression de données dans un fichier pour des besoins d'analyse précis.

3.1.3 Vérification des erreurs de transmission

Dans le cas des systèmes sur papier, il y a lieu de vérifier simplement si les données n'ont pas été incorrectement transférées d'une feuille à l'autre. Dans le cas du traitement informatique et de la télémétrie, il y a lieu de vérifier si les données n'ont pas été modifiées au cours de la transmission ou du transfert (section 3.1.6).

3.1.4 Vérification de la continuité chronologique

La validation des données doit comprendre les vérifications de continuité sur le plan chronologique, par exemple à l'aide d'un graphique chronologique des données, afin de déceler les ruptures, les solutions de continuité, etc.

3.1.5 Données marquées ou rejetées

Un système de validation des données doit comprendre un plan de marquage des données douteuses et prévoir le rejet complet des données invalidées pour tout type d'utilisation proposée. Le rejet doit être fondé sur un certain nombre de critères, notamment le dépassement des limites pour une grandeur, les quantités minimales détectables non corroborées par des données d'archives, les erreurs numériques, les erreurs d'arrondissement, les valeurs anormales, les bilans ioniques imparfaits et les bilans massiques imparfaits.

3.1.6 Contrôle des erreurs informatiques

Il existe actuellement une multitude de méthodes servant à détecter et, si possible, à corriger les erreurs au fur et à mesure qu'elles se présentent dans les systèmes informatiques. Un grand nombre de ces méthodes sont des formes de vérification de cohérence de données parallèles, de données d'archives et de données internes, tandis que d'autres sont particulières à l'informatique (U.S. Department of Commerce 1978). Parmi ces dernières, on peut citer :

- vérification de la séquence (vérification de l'ordre chronologique des données introduites);
- modification par classification de catégories, limites de classe, limites normales et limites de tendances (les caractéristiques d'une donnée particulière peuvent être comparées à ses caractéristiques antérieures ou à celles de l'ensemble des données du même groupe);
- calculs parallèles de vérification utiles lorsque les mêmes résultats peuvent être obtenus par deux méthodes de calculs distinctes;
- données d'essais automatiques, les essais de vérification et les diagnostics, qui permettent d'effectuer des essais sans risquer l'accès d'un programme non vérifié à des fichiers réels;
- essais en direct pour vérifier la logique de détection des erreurs;
- suppression des redondances dans les lots, les fichiers et les saisies afin d'améliorer la fiabilité; et
- ajout de marques de qualité aux articles d'une base de données afin d'éviter toute incompatibilité entre la qualité des données et l'utilisation proposée.

Chaque organisme responsable du traitement de données (laboratoire, région) doit établir un diagramme du cheminement des données indiquant à quelles étapes peut survenir une erreur. En général, ces étapes sont les suivantes :

- saisie;
- transmission;
- traitement; et
- sortie.

Les principales sources d'erreur à la saisie sont les erreurs de perforation et l'utilisation de fichiers informatiques dont l'étiquetage est erroné. La présence de ce genre d'erreur devrait toujours être vérifiée, ce qui peut se faire facilement si les données saisies figurent dans la sortie d'ordinateur selon une disposition appropriée.

Les erreurs de transmission se soldent principalement par la perte ou l'altération des données. On peut facilement vérifier les erreurs de transmission en effectuant une seconde transmission et en confrontant les deux séries de données. Les lacunes et les altérations deviendront aussitôt évidentes, à moins que l'erreur de transmission soit systématique.

Les erreurs de traitement sont plus difficiles à définir et à repérer. Elles sont généralement dues à la défaillance des logiciels qui traitent les fichiers, effectuent les calculs mathématiques et mettent en forme les résultats. On vérifie communément les erreurs de traitement en confectionnant une petite série de données caractéristiques, en effectuant les traitements et les calculs à la main et en comparant les résultats avec ceux de l'ordinateur. Ce moyen est efficace si les erreurs de traitement ne sont pas liées à la taille du groupe de données. Il sert également à vérifier la partie du système de traitement responsable de la sortie des données.

3.2 Vérification de l'homogénéité

Les vérifications d'homogénéité servent à repérer les grandeurs d'une série qui semblent anormales comparativement à l'ensemble du groupe. Il peut s'agir, par exemple, de valeurs trop fortes ou trop faibles (aberrantes) ou de grandes différences entre valeurs consécutives.

Les valeurs aberrantes s'expliquent de plusieurs façons : défaut de l'instrument ou d'un élément du système, relevé inexact, erreur de transcription, erreur de calcul. Si elles sont fréquentes, les valeurs aberrantes trahissent la nécessité d'un contrôle plus étroit à la collecte des données. La présence de valeurs aberrantes peut également fausser les conclusions de l'analyse.

On ne doit jamais éliminer les valeurs aberrantes sans revoir les données et les renseignements à l'appui provenant des étapes de l'échantillonnage et des mesures. Il importe non seulement de consigner les valeurs aberrantes dues à des conditions inhabituelles de mesure, par exemple des conditions environnementales anormales lors de l'échantillonnage ou des mesures analytiques, mais il faut également les repérer et les traiter de façon individuelle. Taylor (1987) soutient que dans certains cas, il est possible d'adopter des mesures correctives et de sauver une mesure autrement inutile. Il est important de tenir un registre des problèmes et des mesures correctives prises afin de guider la modification éventuelle des méthodes de CQ. En outre, selon M. Pollock (1988, comm. pers.), il y aurait lieu de marquer les données incorrectes ou aberrantes, le cas échéant, au moyen de drapeaux si les données sont stockées dans un système d'information. Autrement, il faudra archiver ou éliminer les données, selon qu'elles seront ou non réexaminées à la lumière des nouvelles données correspondantes.

Les tests statistiques suivants servent à mesurer les erreurs dans les données, mais ils ne peuvent déceler les erreurs pouvant altérer toutes les grandeurs de la série de données par un facteur d'addition ou de multiplication (comme dans le cas d'une erreur dans l'utilisation d'une règle ou d'un appareil d'enregistrement).

3.2.1 Représentation graphique des données

La représentation graphique (y compris les diagrammes linéaires à bande) constitue l'un des moyens les plus efficaces de déceler les anomalies. Cependant, la mise en graphique de toutes les données peut nécessiter un effort manuel ou du temps informatique considérable. Néanmoins, les graphiques permettent souvent de repérer les données inhabituelles qu'une autre vérification d'homogénéité n'aurait pu mettre en lumière.

Si les graphique (analyses de régression) conviennent particulièrement bien à la vérification de l'homogénéité des données, ils peuvent également servir à la vérification de la cohérence dans le temps (diagramme de contrôle de Shewart) et de la cohérence parallèle (tests de corrélation entre emplacements ou entre échantillonneurs).

3.2.2 Épreuves de rapport de Dixon

Les épreuves de rapport de Dixon (Barnett et Lewis 1978; U.S. Environmental Protection Agency 1978) constituent les tests statistiques les plus simples recommandés pour évaluer l'homogénéité des données.

3.2.2.1 Vérification d'une valeur élevée unique

La vérification d'une valeur élevée unique ne nécessite que le repérage des deux ou trois valeurs les plus faibles et les plus élevées (selon N, effectif total), où $X_1, X_2, X_3, \dots, X_{N-2}, X_{N-1}, X_N$ constituent la suite des trois valeurs les plus faibles et des trois valeurs les plus élevées en ordre croissant. Si $N \leq 7$, il s'agit de trouver le rapport (R) de la différence entre la valeur la plus élevée et la valeur suivante à la différence entre la valeur la plus élevée et la valeur la plus faible de la série, cette dernière différence constituant l'amplitude A. Ainsi,

$$R = \frac{X_N - X_{N-1}}{X_N - X_1} \quad (1)$$

le rapport R est une fraction entre 0 et 1. À mesure que ce rapport augmente, la probabilité que la valeur la plus élevée soit homogène par rapport au reste des données, c'est-à-dire $p(H_0 \text{ est vraie})$, diminue. Le tableau A-1 (annexe A) énumère les valeurs critiques de R correspondant à $p(H_0 \text{ est vraie}) = 1 \%, 5 \%$ et 10% pour des séries de données à répartition normale. Les valeurs critiques pour $N > 25$ ne figurent pas dans le tableau et la méthode de vérification change avec la valeur de N (ainsi, l'équation 1 sert lorsque $N \leq 7$).

L'épreuve de rapport de Dixon n'est pas recommandée pour les grands effectifs (qui sont plus susceptibles de varier beaucoup dans un grand que dans un petit ensemble).

La formule qui précède suppose que les données sont réparties de façon normale et indépendante. Or, toute répartition normale étant symétrique, la moyenne et la médiane doivent coïncider.

Cependant, une bonne part des données sur la qualité des eaux ne sont généralement pas réparties de façon normale. Les données anormales ont généralement une répartition asymétrique positive (moyenne > mode > médiane). Dans ces cas, une épreuve de rapport de Dixon fondée sur la distribution lognormale peut s'avérer plus appropriée; on pourra ainsi calculer la valeur de R par la formule suivante :

$$R = \frac{\ln X_N - \ln X_{N-1}}{\ln X_N - \ln X_1} \quad (2)$$

L'équation (2) est moins sensible aux aberrances d'une répartition normale que l'équation (1) et ne doit servir qu'à vérifier des données dont on sait qu'elles suivent une distribution lognormale. Si les données n'ont pas une répartition normale et s'il n'est pas certain qu'une distribution lognormale s'applique, il faut considérer le recours au Test d'intervalle décrit à la section 3.2.4.

L'exemple qui suit illustre l'utilisation de l'épreuve de rapport de Dixon dans l'évaluation de 16 valeurs de turbidité pour des échantillons répétés prélevés dans la rivière Saskatchewan-Sud, sur la route 41 (6 mai 1980).

* * *

EXEMPLE :

Mesures de turbidité obtenues (uTN) : 92, 77, 82, 85, 37, 81, 82, 71, 60, 51, 82, 71, 72, 68, 73.

Vérifier la normalité de la répartition et chercher la valeur de R_{22} à $p = 0,01, 0,05$ et $0,1$.

Le test d'inégalité de Chebyshev, comme le test empirique de vérification de la normalité de la répartition des données, révèle que plus de 90 % des données ont un écart type de ± 2 , ce qui permet d'utiliser le test de Dixon de vérification de la répartition normale pour vérifier si la première valeur, 37, est aberrante (les mesures sont ordonnées de sorte que $X_1 \leq X_2 \leq X_3 \dots \leq X_{N-2} \leq X_{N-1} \leq X_N$). Si l'on utilise la formule pour γ_{22} et $N = 16$ au tableau A-1 (annexe A) pour les valeurs ordonnées suivantes : 37, 51, 60, 68, 70, 71, 71, 72, 73, 77, 81, 82, 82, 82, 85, 92

$$\gamma_{22} = \frac{X_3 - X_1}{X_{N-2} - X_1} = \frac{60 - 37}{82 - 37} = \frac{23}{45} = 0,511$$

La valeur calculée de γ_{22} est supérieure aux valeurs critiques figurant au Tableau A-1, pour un niveau de signification de 10 et 15 %, mais inférieure à la valeur critique pour 1 %; par conséquent, on peut dire que la valeur de 37 est aberrante aux niveaux de 0,05 et de 0,1, mais non au niveau de 0,01.

De même, on peut vérifier la valeur de 92 à titre de valeur élevée unique (c'est-à-dire comme valeur aberrante).

$$\gamma_{22} = \frac{X_N - X_{N-2}}{X_N - X_3} = \frac{92 - 82}{92 - 60} = \frac{10}{32} = 0,313$$

La comparaison de la valeur de 0,313 avec les valeurs critiques pour 10 %, 5 % et 1 % figurant au tableau A-1 révèle que 92 n'est une valeur aberrante dans la série de données à aucun de ces niveaux.

* * *

3.2.2.2 Vérification d'une paire de valeurs élevées

L'épreuve de rapport de Dixon décrite à la section 3.2.2.1 ne permet pas de reconnaître les séries de données qui comportent au moins deux valeurs aberrantes de magnitude similaire. Pour vérifier une paire de valeurs élevées, on doit employer la formule suivante :

$$R = \frac{X_N - X_{N-2}}{X_N - X_{-1}} \quad (3)$$

pour les séries normales, et celle-ci:

$$R = \frac{\ln X_N - \ln X_{N-2}}{\ln X_N - \ln X_{-1}} \quad (4)$$

pour les séries lognormales.

On acceptera ou rejettera H_0 , c'est-à-dire l'hypothèse selon laquelle les deux valeurs les plus élevées sont homogènes par rapport au reste de la série, en se fondant sur la formule décrite à la section 3.2.2.1 et sur le tableau A-2 (annexe A). Barnett et Lewis (1978) ont décrit des formules connexes pour la vérification de plus de deux valeurs aberrantes.

Il n'est pas recommandé de faire subir plusieurs fois les épreuves de Dixon et les procédés statistiques de même genre à une même série de données. En effet, les risques d'erreurs figurant aux tableaux ont été calculés en supposant qu'aucune valeur extrême n'est supprimée des données avant l'épreuve. En pratique, cependant, les tests sont souvent appliqués successivement, ce qui ne devrait être fait qu'avec prudence; autrement dit, on ne doit jamais écarter une donnée sans motif valable. Il est également opportun de restreindre le nombre de données rejetées à un petit pourcentage de la série, par exemple 5 ou 10 %.

Dans tous les cas, le traitement des valeurs aberrantes doit faire l'objet d'observations écrites appropriées de sorte que tout utilisateur des résultats connaisse l'effet de ces valeurs. En effet, on peut effectuer une analyse de données en tenant compte ou sans tenir compte des données rejetées.

3.2.3 Test de Grubbs

Comme l'épreuve de rapport de Dixon, le test de Grubbs (Grubbs et Beck 1972) peut servir à déterminer si la valeur la plus élevée, X_N , dans un échantillon à répartition normale, est trop élevée pour respecter l'homogénéité de la série. Le test de Grubbs diffère de l'épreuve de rapport de Dixon en ce que sa formule,

$$T = \frac{X_N - \bar{X}}{S_x} \quad (5)$$

tient compte de toutes les données de la série. Outre X_N , l'analyste doit connaître la moyenne arithmétique (\bar{X}),

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i \quad (6)$$

et l'écart type (S_x),

$$S_x = [\sum (X_i - \bar{X})^2 / (N-1)]^{1/2} \quad (7)$$

Les équations suivantes peuvent servir pour les données à répartition asymétrique positive proche de la répartition lognormale :

$$\bar{Y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \ln Y_i \quad (8)$$

$$S_Y = [\sum (\ln Y_i - \bar{Y})^2 / (N-1)]^{1/2} \quad (9)$$

Le tableau A-3 (annexe A) donne des niveaux de probabilité supérieur pour T lorsque $3 \leq N \leq 50$.

Les données sur la qualité des eaux utilisées pour l'illustration de l'épreuve de rapport de Dixon seront reprises pour le test de Grubbs dans l'exemple suivant afin de comparer le résultat des deux tests.

* * *

EXEMPLE :

La valeur de T en fonction de la mesure la plus élevée pour la série de données suivantes : 37, 51, 60, 68, 70, 71, 71, 72, 73, 77, 81, 82, 82, 82, 85, 92 est :

$$T = \frac{92-72,13}{13,68} = \frac{18,87}{13,68} = 1,379$$

En consultant la rangée 16 (N = 16) du tableau A-3, on constate que la valeur la plus élevée de la série n'est pas une valeur aberrante aux niveaux significatifs allant de 0,1 à 10 %. L'épreuve de rapport de Dixon a donné le même résultat pour tous les niveaux significatifs inscrits au tableau A-2.

* * *

3.2.4 Test d'intervalle

Le test d'intervalle (Curran et coll. 1977; U.S. Environmental Protection Agency 1978) permet de reconnaître les valeurs aberrantes par l'examen de la répartition de fréquence pour les grands intervalles. L'intervalle entre la valeur la plus élevée X_N , et la valeur suivante, X_{N-1} , s'exprime par la formule $X_N - X_{N-1}$; celui qui sépare la deuxième et la troisième valeurs est représenté par $X_{N-1} - X_{N-2}$, et ainsi de suite pour les autres intervalles. L'existence d'un intervalle plus grand qu'une valeur critique prédéterminée trahit une anomalie éventuelle.

Le test suppose que les rangs centiles supérieurs de la répartition de fréquence suivent étroitement une courbe exponentielle à deux paramètres que l'on peut exprimer comme suit :

$$F(x) = 1 - \exp[-b(x-l)] \quad (10)$$

où : $F(x)$ est la fraction des observations totales inférieures ou égales à x ;
 b est la pente; et
 l est le paramètre de position.

Seule la valeur b de la courbe ajustée est utilisée dans le test d'intervalle. Les valeurs de b peuvent être estimées par la formule suivante :

$$b = \frac{\ln[1-F(x_1)] - \ln[1-F(x_2)]}{x_2 - x_1} \quad (11)$$

où $F(x_1)$ et $F(x_2)$ sont les valeurs quantiles correspondant aux valeurs de concentration x_1 et x_2 . L'équation (11) est dérivée de l'équation (10) pour le même paramètre de position en calculant les logarithmes des fonctions $F(x_1)$ et $F(x_2)$ de l'équation (10) et en soustrayant un résultat de l'autre.

On exprime la probabilité qu'un intervalle d'au moins k unités survienne dans une série de données exempte de valeurs erronées par la formule suivante :

$$p[\text{Interv} \geq k] = \exp(-bk) \quad (12)$$

si la valeur de p est faible, c'est que la grandeur de l'intervalle est douteuse et que la ou les valeurs correspondantes doivent être marquées.

L'exemple suivant illustre l'utilisation de l'équation (12).

* * *

EXEMPLE :

Une distribution de fréquence pour un échantillon de données sur la conductivité spécifique suit le modèle présenté au tableau 1; en outre, on observe une valeur douteuse de 114 $\mu\text{S}/\text{cm}$, distante de 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ de son voisin le plus proche (intervalle = 30 unités). Déterminer si la valeur de 114 $\mu\text{S}/\text{cm}$ devrait être marquée.

Tableau 1. Distribution de fréquence d'un échantillon de données sur la conductivité spécifique

Intervalle ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Fréquence	Fréquence cumulative
35 – 39	6	6
40 – 44	9	15
45 – 49	10	25
50 – 54	14	39
55 – 59	16	55
60 – 64	13	68
65 – 69	12	80
70 – 74	8	88
75 – 79	7	95
80 – 84	5	100

La substitution des valeurs respectives de 69,5 et 79,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour les 80^e et 95^e rangs centiles dans l'équation (11) donne le résultat suivant :

$$b = \frac{\ln[1-0,80] - \ln[1-0,95]}{79,5-69,5} = \frac{\ln 0,2 - \ln 0,05}{10} = 0,1386$$

L'intervalle mesure 30 unités; par conséquent, $p[\text{interv} \leq 30] = \exp[-(0,1386)(30)] = 0,016$.

La probabilité qu'un intervalle de cette ampleur ou d'une ampleur supérieure survienne dans une série de données est inférieure à 2 % si les hypothèses posées sont vérifiées. La valeur de 144 $\mu\text{S}/\text{cm}$ devrait être marquée et faire l'objet d'une enquête.

* * *

3.2.5 Analyse de régression

On peut appliquer avec succès les méthodes d'analyse de régression à deux et à plusieurs variables aux séries de données sur la qualité des eaux pour en vérifier l'homogénéité et, dans certains cas, pour vérifier le degré de corrélation et les relations fonctionnelles entre les variables dépendantes et indépendantes.

3.2.5.1 Analyse de régression linéaire simple

La plus simple des analyses de régression est l'analyse de régression linéaire simple. Cependant, lorsqu'on applique cette méthode aux données sur la qualité des eaux, on pose un certain nombre d'hypothèses, en bref les suivantes :

- 1) La relation entre les deux variables étudiées est linéaire. Autrement dit, la relation correspond à la fonction $Y = mX + c$.
- 2) Les écarts (erreurs ou résidus) des observations par rapport à la ligne de régression sont indépendants (ce que démontrent les points résiduels répartis de façon égale de part et d'autre de la ligne résiduelle nulle).
- 3) La variance des valeurs observées pour Y, de part et d'autre de la ligne de régression, est constante pour toutes les valeurs de X.
- 4) Les valeurs de X ne comportent pas d'erreur.
- 5) La variation des valeurs observées pour Y de part et d'autre de la ligne de régression doit suivre une distribution normale pour qu'on puisse utiliser le test F (pour vérifier le caractère significatif de la ligne de régression) et le test t (pour calculer les limites de confiance concernant la ligne de régression).

Afin d'effectuer une vérification simple de la cohérence des données et de l'existence de valeurs aberrantes, on a recours à la méthode des moindres carrés pour établir la ligne de régression, qui a la forme suivante :

$$Y_e = a + bX \quad (13)$$

où :
a = valeur de Y lorsque $x = 0$;
b = coefficient établissant la pente; et
 Y_e = valeur de Y calculée ou estimée à partir de la ligne de régression.

L'objectif de la méthode des moindres carrés est d'établir les valeurs des coefficients a et b, qui donneront une ligne pour laquelle la somme du carré des écarts des valeurs observées pour Y par rapport à la ligne droite est la plus faible possible.

On peut représenter b et a en fonction de X et Y en utilisant les deux équations normales (14) et (15) résolues simultanément :

$$\Sigma Y = an + b\Sigma X \quad (14)$$

$$\Sigma XY = a\Sigma X + b\Sigma X^2 \quad (15)$$

$$b = \frac{\Sigma(XY) - n(\bar{X})(\bar{Y})}{\Sigma X^2 - n(\bar{X})^2} \quad (16)$$

$$a = \bar{Y} - b\bar{X} \quad (17)$$

On peut ensuite transposer les valeurs de a et de b dans l'équation (13) pour connaître la valeur de Y correspondant à toute valeur de X. Cette méthode aide le chercheur à trouver les valeurs aberrantes éventuelles.

Toute valeur supposée aberrante doit être incluse dans l'analyse de régression simple, à moins qu'on soit absolument certain que la donnée en question est anormale.

Une aberrance peut avoir plusieurs causes, notamment les suivantes :

- défaut de l'instrument ou d'un élément du système;
- relevés inexacts;
- erreurs de transcription;
- erreurs de calcul; et
- conditions ambiantes anormales au moment de l'échantillonnage ou des mesures sur le terrain.

Il existe plusieurs moyens de vérifier si une donnée douteuse est aberrante. Certains ont déjà été présentés aux sections 3.2.2 et 3.2.4.

L'examen des données auxiliaires, ou données à l'appui, peut aider à préciser certaines causes d'anomalie ou d'asymétrie. Lorsqu'il est absolument certain que les données douteuses sont effectivement anormales, ces dernières peuvent être supprimées pour l'analyse de régression.

On peut vérifier le caractère significatif de la ligne de régression linéaire simple lorsqu'elle est ajustée aux données. Ainsi, l'analyse de variance peut servir à faire un lien entre, d'une part, les erreurs de régression expliquées et inexpliquées et, d'autre part, l'erreur totale (Yamane 1967).

$$Y - \bar{Y} = Y_c - \bar{Y} + Y - Y_c \quad (18)$$

(erreur totale)
(erreur expliquée)
(erreur inexpliquée)

Il existe cependant une formule plus simple qui consiste à utiliser la valeur statistique t pour déterminer la variation de la pente de la ligne par rapport à la valeur de 1,0. La valeur de t est calculée selon la formule suivante :

$$t = \frac{b - b_0}{S_E / \sqrt{S_{XX}}} \quad (19)$$

où : b = pente calculée de la ligne de régression;
 $b_0 = 1,0$ ($H_0 : b_0 = 1$ pour une correspondance de 1:1 entre les deux variables).

$$S_E = \left[\frac{S_{YY} - S_{XY}^2 / S_{XX}}{n-2} \right]^{1/2} \quad (20)$$

$$S_{XX} = \sum X^2 - n\bar{X}^2 \quad (21)$$

$$S_{YY} = \sum Y^2 - n\bar{Y}^2 \quad (22)$$

$$S_{XY} = \sum (X - \bar{X})(Y - \bar{Y}) \quad (23)$$

L'hypothèse H_0 est rejetée si $|t| \geq t_{\alpha/2, n-2}$, c'est-à-dire si $t \geq t_{\alpha/2, n-2}$ ou $t \leq -t_{\alpha/2, n-2}$. Le nombre de degrés de liberté (DL = $n-k$ pour n observations ou valeurs et k estimations) est égal à $n-2$ parce X et Y ont été estimés.

Il existe un test similaire pour le paramètre a , où la valeur de t est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$t = \frac{a - a_0}{S_E \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{X^2}{S_{XX}}}} \quad (24)$$

où : n est le nombre de points, et $a_0 = 0$ pour l'hypothèse nulle. Il faut remarquer que a_0 ne doit pas obligatoirement être zéro et d'autres valeurs peuvent être utilisées pour formuler l'hypothèse nulle si le procédé est acceptable pour l'expérience.

La vérification de l'ordonnée à l'origine n'est pas aussi importante que la vérification de la pente; cette dernière est suffisante la plupart du temps.

Le coefficient de corrélation (γ) fournit également une mesure utile du degré d'association entre les variables X et Y; il peut varier entre -1,0 et 1,0. On calcule sa valeur à l'aide de la formule (25) :

$$\gamma = \frac{S_{XY}}{\sqrt{S_{XX} \times S_{YY}}} \quad (25)$$

où : S_{XY} , S_{XX} et S_{YY} ont le même sens que dans les équations (21), (22) et (23).

L'exemple suivant illustre l'application d'une analyse de régression linéaire simple à des données sur la qualité des eaux.

* * *

EXEMPLE :

Des échantillons de sédiments en suspension ont été recueillis simultanément par deux échantillonneurs de la qualité des eaux (D-77 et WQS) dans un milieu aquatique de l'Alberta durant une période de 4 mois. À partir des résultats montrés au tableau 2, déterminer ou commenter ce qui suit :

- la ligne de régression linéaire simple peut être ajustée aux données;
- le caractère significatif de la pente de régression à $p = 0,05$;
- la limite de confiance de 95 % de part et d'autre de la pente de régression;
- le coefficient de corrélation pour la comparaison entre les deux séries de données;
- le diagramme de dispersion liant les deux séries; et
- l'hypothèse (H_0) selon laquelle les deux échantillonneurs ont fonctionné de façon similaire durant le prélèvement des échantillons d'eau portant des sédiments en suspension.

Le tableau 3 donne les valeurs de la pente (b), de l'ordonnée à l'origine (a), du coefficient de corrélation (γ), de t pour la pente, de t pour la comparaison des deux séries de données (provenant des deux échantillonneurs), ainsi que de Y_c pour la ligne de régression. Ces valeurs et ces expressions ont été établies à l'aide des équations (16) à (25) et de l'équation (26).

$$t_d = \frac{\bar{d} - d_0}{S_d/\sqrt{n}} \quad (26)$$

où : \bar{d} = moyenne des différences pour les données appariées;
 d_0 = valeur pour l'hypothèse H_0 (dans de nombreux cas, d_0 prend la valeur de zéro);
 S_d = écart type de l'échantillon, et
 n = nombre de valeurs appariées.

Tableau 2. Données sur les concentrations de sédiments en suspension (mg/L) dans les échantillons prélevés par deux échantillonneurs en milieu aquatique en Alberta*

N°	Concentration des sédiments prélevés par D-77	Concentration des sédiments prélevés par WQB
1	278	265
2	269	278
3	672	641
4	704	701
5	265	165
6	249	192
7	102	88
8	106	106
9	3 924	4 136
10	3 952	3 973
11	550	558
12	594	555
13	2 548	2 504
14	2 535	2 434
15	157	192
16	174	138

*Chaque paire de données correspond à une date d'échantillonnage différente durant la période de 4 mois.

Le diagramme de dispersion de la figure 2 ne révèle aucune valeur pouvant être considérée comme aberrante.

3.2.5.2 Régression multiple

Les hypothèses sous-jacentes à l'application d'une régression multiple (surface) à une série de données particulière sont les mêmes que celles qui correspondent à la régression linéaire.

Dans certains cas, la variable dépendante (Y) est liée à plus d'une variable indépendante ($X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$).

Comme nous l'avons déjà vu, une régression linéaire simple peut être appliquée avec une seule variable indépendante. Cependant, la part de la variation expliquée par une régression serait probablement supérieure si toutes les variables indépendantes étaient utilisées ensemble. La méthode statistique employée à cette fin s'appelle régression multiple.

Tableau 3. Paramètres statistiques liés à la ligne de régression pour les concentrations de sédiments en suspension des échantillons recueillis par deux échantillonneurs de la qualité des eaux (A et B)

Paramètre/expression	Valeur	Observations
b	0,98	Indique une relation linéaire excellente entre les deux séries de données.
a	35,09	
$Y_c = a + bX$	$S_A = 0,98S_B + 35,09$	
γ	0,9989	Indique une très bonne association entre les données des deux échantillonneurs.
$t = \frac{\bar{d} - d_0}{S_d/\sqrt{n}}$	0,5409 (DF=15)	La valeur calculée de t à p = 0,05 est inférieure à la valeur de t provenant des tables. H_0 est acceptée : les deux séries de données sont équivalentes, ce qui indique que les deux échantillonneurs ont eu un fonctionnement similaire.
$t_{\text{pente}} = \frac{b - b_0}{S_{XY}/\sqrt{S_{XX}}}$	$t_{\text{pente}} = -0,0267$ $0,0267 << 1,771$ (DF=14)	La valeur de t calculée à p = 0,05 est inférieure à la valeur de t provenant des tables t. Il y a donc une relation significative (environ 1:1) entre les deux variables.

Comme dans le cas de la régression linéaire simple, la meilleure ligne de régression s'obtient par la méthode des moindres carrés. De la même manière, une série d'équations normales sont établies et résolues simultanément. Pour le modèle linéaire général comportant un terme constant comme dans l'équation (27) où

$$Y = a + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_nX_n \quad (27)$$

il est facile d'élaborer les équations normales une fois le modèle général reconnu. L'équation (28) montre le modèle général pour la i^o rangée.

$$\begin{aligned} (\sum X_1X_1)b_1 + (\sum X_2X_1)b_2 + (\sum X_3X_1)b_3 + \dots + (\sum X_1^2)b_1 + \dots \\ (\sum X_iX_n)b_n = \sum X_iY_i \end{aligned} \quad (28)$$

L'exposition complète du modèle de régression multiple en ce qui concerne l'homogénéité des données sur la qualité des eaux dépasserait le cadre du présent ouvrage. Pour obtenir une description détaillée de la détermination de la ligne à régression multiple par la méthode des moindres carrés, on peut consulter l'ouvrage de Freese (1967). On y trouve des exemples fournis, applicables aux données sur la qualité des eaux, outre des méthodes servant à vérifier la signification de la ligne de régression multiple, ainsi que des tests portant sur les coefficients de régression partielle et de corrélation partielle.

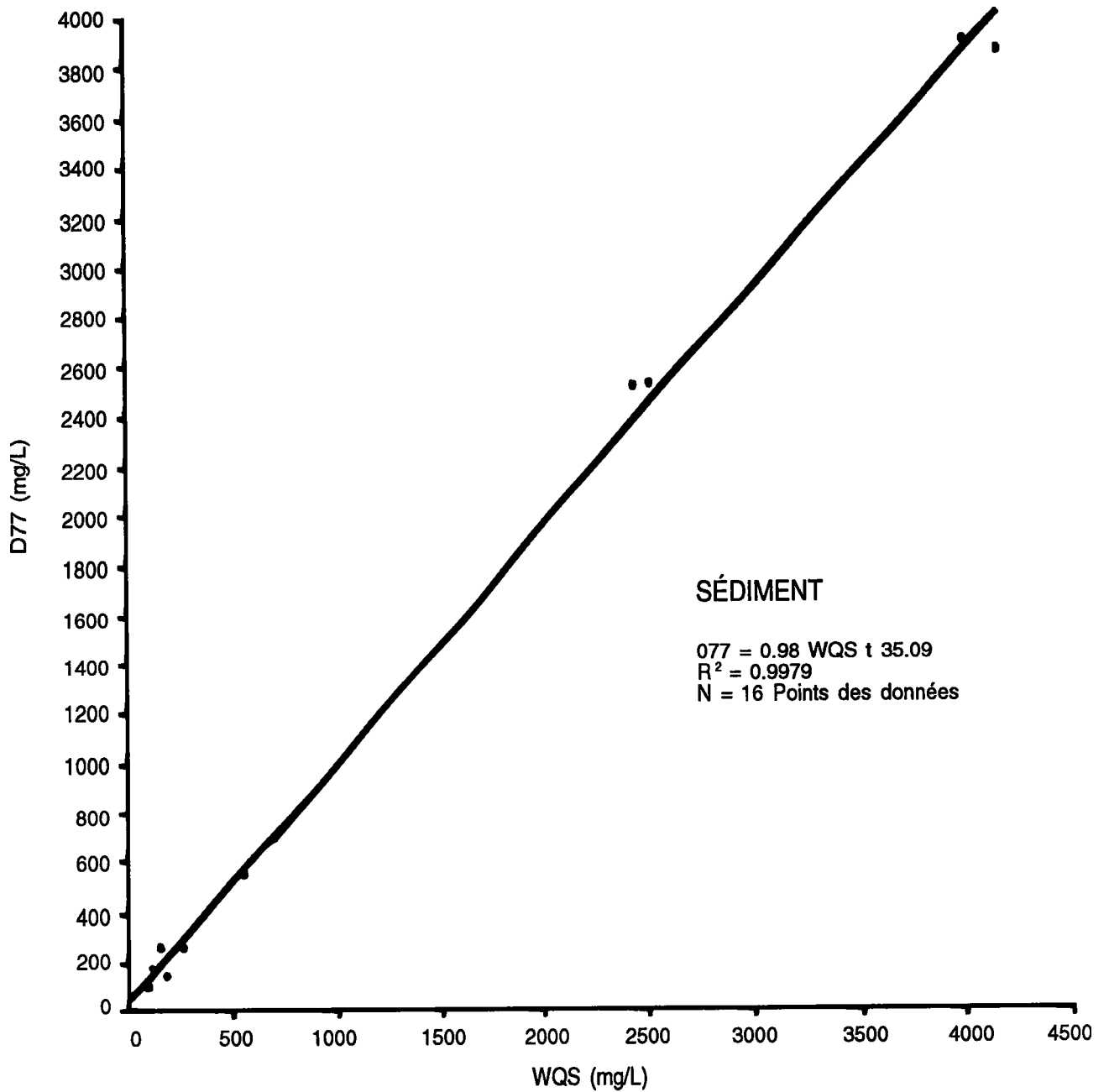


Figure 2. Relation linéaire entre les valeurs D-77 et WQS pour les concentrations totales de sédiments.

3.2.5.3 Régression curviline

Les paragraphes qui suivent ne présentent qu'un bref aperçu de la régression curviline. En général, une grande partie des relations curvillignes se prêtent aux méthodes de régression présentées plus haut.

Soit la fonction puissance suivante :

$$Y = aX^b \quad (29)$$

Les données provenant des courants d'eau suivent souvent cette relation. On peut rendre cette fonction linéaire par une transformation logarithmique comme dans l'équation (30) :

$$\log Y = \log a + b \log X \quad (30)$$

Un grand nombre d'autres relations curvillignes peuvent être rendues linéaires (Dowdy et Wearden 1983). Certaines fonctions curvillignes, par exemple :

$$Y = a + b^x \quad (31)$$

ou

$$Y = a (X - b)^2 \quad (32)$$

ne conviennent pas aux méthodes précitées. Plusieurs manuels indiquent comment calculer une régression pour ces fonctions (Furnival 1971; Draper et Smith 1981),

Quelle que soit la forme du modèle de régression, on peut simplifier les calculs grâce à des progiciels statistiques bien connus comme RS/1, SPSS et SAS. Le RS/1 peut être utilisé sur un système VAX et les progiciels SPSS et SAS peuvent être utilisés par l'intermédiaire des procédures d'interface RS/1-SPSS et RS/1-SAS, respectivement (Guide de l'utilisateur du RS/1, 1984).

3.2.6 Diagrammes de contrôle

L'élaboration et l'application de diagrammes de contrôle pour les données expérimentales permet de bien contrôler une méthode de mesure. Le type le plus répandu de diagramme de contrôle consiste en un graphique dessiné à partir des résultats de mesures répétées et planifiées (statistiques de précision) effectuées sur un échantillon d'essai stable typique. On établit ensuite les limites de contrôle à l'intérieur desquelles devraient se trouver les résultats selon les fluctuations aléatoires de l'opération de mesure. Tant que les fluctuations aléatoires respectent les limites de contrôle établies appropriées, on dit que le système répond aux conditions statistiques optimales.

3.2.6.1 Application des diagrammes de contrôle à la validation des données

Pour servir le plus efficacement à la validation des données, les diagrammes de contrôle doivent être effectués en temps réel dans toute la mesure du possible. L'adoption d'un programme en temps réel permet de résoudre les problèmes dès leur détection et de réduire au minimum les données anormales provenant des opérations irrégulières.

Dans le programme de validation des données, le diagramme de contrôle n'est plus un registre d'archive systématique, mais bien un moyen actif de surveillance du processus de mesure, outre qu'il fournit l'occasion de contrôler les données et la rétroaction.

Pour interpréter des diagrammes de contrôle en relation avec une base de données particulières, il existe un certain nombre de règles servant à indiquer que l'opération de mesure est irrégulière :

- un ou plusieurs points se trouve(nt) à l'extérieur de trois écarts types;
- deux points consécutifs ou plus se trouvent à l'extérieur de deux écarts types;
- une série de quatre points se trouve à l'extérieur d'un écart type; et
- on constate une suite d'au moins sept points (série de sept points consécutifs soit au-dessus, soit au-dessous de la moyenne, ou de sept points consécutifs augmentant ou diminuant).

D'après Westgard et coll. (1977), il serait préférable d'utiliser un ensemble de règles, par exemple les quatre qui précèdent, plutôt qu'une seule. Ces auteurs ont également étudié l'efficacité de ces règles.

Le diagramme de contrôle permet de déceler un grand nombre de facteurs pouvant causer des problèmes d'analyse. Le diagramme de contrôle permet de repérer soit un changement, soit une tendance. Les principales causes de ces symptômes sont les suivantes (Garfield 1984) :

<u>Symptôme</u>	<u>Causes courantes</u>
• Changement de la moyenne	Mauvaise préparation de l'étalon. Mauvaise préparation des réactifs. Contamination de l'échantillon. Mauvais étalonnage de l'instrument. Erreur de l'analyste.
• Tendance à la hausse de la moyenne	Détérioration de l'étalon. Détérioration des réactifs.
• Tendance à la baisse de la moyenne	Accroissement de la concentration de l'étalon dû à l'évaporation du solvant. Détérioration des réactifs.
• Accroissement de la variabilité	Erreur de l'analyste (mauvaise méthode, manque de formation, non-respect du code).

Dans l'ensemble, le diagramme de contrôle non seulement guide l'analyste, mais fournit également des techniques et des critères simples qui se sont révélés utiles à l'analyse et à l'interprétation des données.

3.2.7 Vérification de la cohérence des échantillons

Il importe de vérifier la cohérence des échantillons pour établir la validité d'un échantillon donné en étudiant les relations qui existent entre les espèces chimiques de l'échantillon. Ces vérifications de la cohérence des échantillons se font à l'aide de la relation entre les paramètres calculés et mesurés associés à la chimie de la solution. Cependant, les résultats de tous ces types de tests sont difficiles à interpréter lorsque l'un des composants chimiques principaux en est omis.

Les paragraphes qui suivent présentent un certain nombre de vérifications de cohérence utilisées pour la validation des données.

3.2.7.1 Bilan ionique

Dans tout échantillon donné, la somme théorique des anions doit être égale à celle des cations lorsque les deux sont exprimées en milléquivalents par litre. En pratique, cependant, les sommes sont rarement égales à cause des variations d'analyse. Cette inégalité s'accroît avec l'augmentation de la concentration ionique. L'équation du bilan ionique peut également être erronée du fait que seuls les ions majeurs traditionnels (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-) et le SiO_2 sont pris en considération, alors que les ions organiques et les ions comme Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} et PO_4^{3-} , qui peuvent être omniprésents, sont omis. L'envergure de l'erreur est difficile à prédire, mais elle peut être importante dans certains cas, selon la source des échantillons.

Deux méthodes ont actuellement la faveur pour l'étude du bilan ionique : méthode des diagrammes de contrôle (APHA-AWWA-WPCF 1985; Gaskin 1985), et méthode du pourcentage d'erreur (Campbell et Scott 1985).

La méthode des diagrammes de contrôle compare graphiquement la différence absolue entre la somme des cations et la somme des anions (ou le rapport des deux sommes) et la somme des anions; des lignes indiquant les écarts types sont établies comme limites acceptables, tandis que les lignes indiquant les écarts types de ± 2 sont fixées comme limites d'actions.

Les moyens précis d'établir le diagramme de contrôle à partir de la ligne de régression et de l'erreur type d'estimation sont présentés dans l'ouvrage de Gaskin (1985).

Il arrive qu'une combinaison accidentelle d'analyses erronées produisant un équilibre des erreurs (erreurs compensatrices) fasse concorder la somme des anions et celle des cations même si deux résultats analytiques ou plus sont complètement incorrects.

La méthode du pourcentage d'erreur fait appel à une représentation électrochimique intégrée des cations et des anions donnant une équation communément utilisée pour évaluer l'exactitude générale des analyses de bilan ionique. L'équation d'électroneutralité peut prendre la forme suivante :

$$\text{Erreur} = \left| \frac{\Sigma A - \Sigma C}{\Sigma A + \Sigma C} \right| \times 100 \quad (33)$$

où : ΣA = somme de tous les anions en milliéquivalents par litre;
 ΣC = somme de tous les cations en milliéquivalents par litre; et
| | représente la valeur absolue de la différence dans cette expression.

On obtient les milliéquivalents en multipliant le nombre de millimoles par litre de chaque ion par la valeur absolue de la charge ionique de chaque espèce. L'erreur de l'équation (33) signifie que l'échantillon d'eau est, théoriquement, électriquement neutre ou à charge équilibrée. Pour les études sur les précipitations acides et les retombées humides, les ions d'hydrogène (H^+) sont inclus dans la somme des cations.

Selon Peden et coll. (1979), les échantillons comportant une erreur supérieure à environ 10 % doivent être réanalysés. Si les résultats de l'analyse de certains ions (p. ex. PO_4^{3-}) n'ont pas été considérés, ou si de grandes quantités d'acide faible sont présentes, il faut prévoir des erreurs importantes.

3.2.7.2 Rapport anions/cations

Le calcul du rapport anions/cations repose sur le fait que la charge nette d'un échantillon de précipitations acides doit être de zéro, comme pour la méthode de l'erreur de pourcentage. Le rapport des anions aux cations doit être de 1,0. On le calcule en comparant la somme des équivalents anions (SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , Cl^-) à la somme des équivalents cations (H^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+).

Un rapport supérieur à 1,0 révèle une déficience en cations, alors qu'un rapport inférieur à 1,0 indique une déficience en anions. Dans les deux cas, il y a soit erreur d'analyse, soit contamination de l'échantillon, soit absence d'une composante majeure. On peut corriger l'équivalence en anions de la contribution du biocarbonate (Stensland 1978) afin de tenir compte des effets du CO_2 de l'atmosphère sur l'échantillon de précipitation.

Le laboratoire doit calculer et noter le rapport anions/cations dans le cadre du CQ. On recommande que ce rapport figure dans la base de données et dans tous les rapports sur les données (Vet et Onlock 1983).

On observe généralement une équivalence en cations supérieure à l'équivalence en anions; les valeurs de marquage doivent être établies en conséquence. Pour contrer ce déséquilibre, certains chercheurs (Kirk 1982) utilisent un intervalle de -30 % à +10 %, tandis que d'autres (Topol et coll 1981) utilisent un intervalle de -50 % à +20 % pour le marquage. Ces derniers ne font pas de correction pour le carbonate.

3.2.7.3 Conductivité théorique et conductivité mesurée

La comparaison de la conductivité mesurée et de celle que laissent prévoir les concentrations des principaux éléments ioniques peut servir à étudier la composition de l'échantillon. La conductivité théorique peut être calculée à partir des concentrations molaires et de la conductivité théorique de chaque espèce ionique. La comparaison des conductivités mesurées et théoriques peut être particulièrement sensible aux erreurs lorsqu'il s'agit d'ions d'hydrogène (H^+), étant donné la conductivité relativement élevée de H^+ ($350 \mu S/cm \cdot L$).

3.2.7.4 Méthode de l'échange d'ions

La méthode de l'échange d'ions consiste à remplacer les cations de l'échantillon par des ions d'hydrogène provenant d'une résine échangeuse de cations extrêmement acide. Après l'échange d'ions, on peut déterminer la concentration des cations (meq/L) par nitration.

On peut également établir la concentration totale des cations par la sommation des constituants cationiques observés (p. ex. à l'aide des déterminations par spectrophotométrie d'absorption atomique et par plasma inductif d'argon). On doit également évaluer l'alcalinité totale de l'échantillon d'eau d'origine pour compléter le calcul.

Toute différence importante entre les deux concentrations de cations (évaluées séparément) peut trahir une ou plusieurs erreur(s) grossière(s) dans l'analyse de l'échantillon.

3.2.7.5 Vérification du pH

On peut établir une valeur théorique du pH en supposant que tous les atomes d'hydrogène proviennent des principales espèces acides (H_2SO_4 , HNO_3 et HCl) et en utilisant des concentrations mesurées de SO_4^{2-} , NO_3^- et Cl^- . Cette comparaison s'avère particulièrement utile pour détecter les erreurs lorsque l'acidité de l'échantillon est influencée par des ions comme H^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- ou Cl^- .

3.2.7.6 Rapports de paramètres spécifiques

Les rapports de paramètres spécifiques peuvent également servir à vérifier la cohérence des données pour certains types particuliers de contamination. Ces vérifications peuvent s'avérer très utiles lorsqu'on s'attend à un type particulier de contamination (p. ex., des précipitations acides dues au SO_2 et au NO_x , des effluents acides provenant d'une mine de métal). L'affectation de valeurs typiques ou acceptables pour ce genre de comparaison exigerait cependant une étude spéciale détaillée afin de déterminer la composition des contaminants soupçonnés à l'emplacement choisi.

3.2.7.7 Bilan massique

Lorsque des échantillons d'eau suffisamment représentatifs ont été recueillis et que les analyses de laboratoire pertinentes ont été effectuées de façon exacte, la détermination du bilan massique pour

certain paramètres de la qualité des eaux peut parfois constituer un outil de validation utile. Par exemple, le bilan massique entre l'azote total (AT), l'azote dissous total (ADT) et l'azote en particules (AP) peut être connu à l'aide de la formule suivante $AT = ADT + AP$, les trois éléments étant mesurés indépendamment.

Actuellement, la validation partielle d'une série de données par l'application générale du bilan massique est extrêmement limitée, soit à cause du nombre d'espèces chimiques qui doivent être mesurées de façon exacte et séparée pour obtenir un bilan massique satisfaisant, soit parce qu'un certain nombre des composants sont déterminés de façon semi-qualitative. On rencontre ces difficultés, par exemple, dans les deux cas suivants :

a)	PT (phosphore total)	=	PDT (phosphore dissous total)	+	PP (phosphore en particules)
b)	CT (carbone total)	=	CDT (carbone dissous total)	+	CP (carbone en particules)

Il faut donc faire preuve de prudence dans l'utilisation du bilan massique pour valider les données, en particulier lorsque subsiste un doute sur le nombre d'espèces entrant dans l'équation et sur l'exactitude des mesures relatives à ces espèces.

3.3 Vérification de la cohérence des données parallèles

Les vérifications de la cohérence décrites à la section 3.2 supposent que la plupart des valeurs d'une série de données sont bonnes. Par conséquent, un test comme le test de rapport de Dixon ne permettra pas de reconnaître l'hétérogénéité d'une série de données dont toutes les valeurs sont légèrement faussées du côté positif. On peut toutefois reconnaître une déviation de ce genre en comparant la série de données à d'autres séries correspondant à des échantillons dont on présume qu'ils proviennent de la même population (c'est-à-dire du même milieu aquatique et de la même période) et en cherchant des différences dans la valeur moyenne ou dans la répartition générale des grandeurs.

Les paragraphes qui suivent présentent trois moyens recommandés pour comparer deux séries de données parallèles. Ces procédures ont pour but d'augmenter la sensibilité aux différences entre les séries de données et d'accroître la complexité des calculs. Ces tests sont non paramétriques, c'est-à-dire qu'ils ne supposent pas que les données ont une répartition particulière. Par conséquent, ils peuvent servir pour les séries de données anormales pouvant survenir dans une analyse de la qualité des eaux.

3.3.1 Test des signes

Le test des signes est une façon relativement simple de vérifier l'hypothèse H_0 , selon laquelle deux échantillons connexes appariés, par exemple deux séries de données provenant d'échantillonneurs similaires, ayant été recueillies par des méthodes similaires ou étant témoins de la situation antérieure et ultérieure à un événement donné et ayant été prélevées avec le même instrument ou la même méthode (toutes autres choses étant égales), ont la même médiane. On détermine le signe (+ ou -) de la différence algébrique entre chaque paire de données appariées, puis on compte le nombre de signes positifs (N_+) et de signes négatifs (N_-), sans tenir compte des différences nulles. La probabilité que les deux échantillons aient la même médiane s'exprime par la formule suivante :

$$p[H_0 \text{ est vrai}] = 2N!(\frac{1}{2})^N \sum_{j=0}^n \frac{1}{j!(N-j)!} \quad (34)$$

où : n est le moins élevé des deux nombres n_+ et n_- ; et
 $N = N = n_+ + n_-$.

Si N est élevé (par exemple > 30), on peut utiliser l'approximation normale de la probabilité qui précède par la formule suivante :

$$Z = \frac{2n - N}{N} \quad (35)$$

Le test des signes peut également servir à déterminer la validité de l'hypothèse nulle $\mu_1 - \mu_2$ pour les espèces interdépendantes 1 et 2. À nouveau, les différences individuelles entre les valeurs expérimentales correspondantes sont à la base de l'analyse statistique non paramétrique. Le nombre total (N) de signes (positifs et négatifs) et les proportions respectives des signes positifs et négatifs sont calculés. Si $N \geq 30$, la vérification peut suivre la formule suivante (Siegel 1956) :

$$Z = \frac{p - \rho}{\sqrt{\frac{\rho(1-\rho)}{N}}} \quad (36)$$

où : p est la proportion des signes positifs ou négatifs; et
 ρ est la proportion de la population ($\rho = 0,50$).

L'exemple qui suit illustre l'utilisation des équations (34) et (35).

* * *

EXEMPLE :

Dans la comparaison des résultats d'analyse sur des métaux totaux faisant appel à deux techniques de digestion (Gaskin 1985), le nombre de différences positives et négatives s'élève respectivement à 23 et à 32, et le nombre total des deux signes, à 55. Il s'agit de déterminer si une technique de digestion, plutôt que deux, serait suffisante de sorte qu'on puisse économiser les ressources; autrement dit, peut-on prouver que les deux techniques de digestion donnaient des résultats d'analyse équivalents?

L'hypothèse H_0 est $C_L = C_R$ à $p = 0,05$, où C_L est la moyenne des valeurs analytiques associées à la méthode de digestion du Laboratoire national de la qualité des eaux, et C_R est la valeur analytique moyenne associée à la méthode de digestion de la région de l'Ouest et du Nord.

Utilisons l'équation (35) pour le nombre le plus petit de signes positifs :

$$Z_1 = \frac{(2)(23) - 55}{55} = -1,214$$

Cette formule correspond à $p_1 - 0,113 = \alpha/2$, c'est-à-dire que $\alpha = 0,226$.

Utilisons maintenant l'équation (36) pour la proportion des signes positifs ($23/55 = 0,43$)

$$Z_2 = \frac{0,42 - 0,50}{\sqrt{\frac{(0,5)(0,5)}{55}}} = \frac{-0,08(7,416)}{(0,50)} = -1,187$$

Ce résultat correspond à $p_2 = 0,117 = \alpha/2$ ou $\alpha = 0,234$.

Les résultats Z_1 et Z_2 sont très rapprochés pour les deux approximations, et l'hypothèse H_0 est exacte puisque p_1 et p_2 sont non seulement rapprochées mais sont également toutes deux supérieures à 0,05.

Remarquons que du point de vue statistique, l'analyste ne rejettera pas H_0 si $p[H_0 \text{ est vraie}] > 0,05$.

* * *

Malheureusement, le test des signes n'est qu'une mesure grossière de la signification de la différence. Il ne tient pas compte de la magnitude des changements de valeurs dans des conditions différentes. Pour parer à ce problème, on peut utiliser le test de Wilcoxon pour observations appariées.

3.3.2 Test de Wilcoxon pour observations appariées

Comme le test des signes, le test de Wilcoxon pour observations appariées peut servir à vérifier l'hypothèse (H_0) selon laquelle les deux échantillons sont issus de population dont la médiane est identique.

Le test de Wilcoxon est généralement plus efficace que le test des signes puisqu'il tient compte à la fois du signe et de la magnitude de la différence entre les données appariées. Il comporte les étapes suivantes :

- 1) Déterminer le signe et l'ampleur de la différence algébrique entre les valeurs de chacun des couples; supposons que N valeurs demeurent après élimination de tous les zéros.
- 2) Assigner des rangs aux valeurs absolues de ces N différences; utiliser le rang moyen en cas d'égalités. Le rang doit augmenter avec les valeurs absolues.
- 3) Assigner à chaque rang le signe qu'il représente.
- 4) Calculer la somme (T_1) des rangs associés au signe moins et celles (T_2) des rangs associés au signe plus.
- 5) Pour vérifier H_0 , utiliser une table publiée (comme le tableau A-4) en se servant de T_2 et de N, ou utiliser une approximation normale d'un grand échantillon avec la formule suivante :

$$Z = \frac{T_1 - \frac{N(N+1)}{4}}{\sqrt{\frac{N(N+1)(2N+1)}{24}}} \quad (37)$$

La probabilité que H_0 soit vraie c'est-à-dire $p[H_0 \text{ est vraie}]$ est égale à deux fois l'aire entre Z et Z_0 ($Z = 0$) avec la courbe normale standard, à un degré de signification de $\alpha/2$.

L'exemple qui suit illustre l'application du test Wilcoxon pour observations appariées aux données sur la qualité des eaux.

* * *

EXEMPLE :

Les données sur la qualité des eaux sont recueillies à la rivière Red Deer à Bindloss (Alberta), Canada en 1980; les données ont trait aux sels nutritifs et à la turbidité. Deux échantillonneurs différents (D-77 et WQS) ont été utilisés. Les deux éléments d'un couple de données sont issus de deux échantillonnages effectués au même endroit et à la même date. Le tableau 4 montre les résultats et les répartitions en vue du test pour observations appariées de Wilcoxon.

La somme (T_1) des rangs associés au signe moins est de 86,5 et la somme (T_2) des rangs associés au signe plus est de 4,5. Le tableau A-4 (annexe A) indique que lorsque $N = 21$, la probabilité que H_0 soit vraie est inférieure à 10 % si $T_2 \leq 67$ ou $T_2 \geq 164$. Puisque $4,5 < 67$, on peut accepter la

probabilité que les données du D-77 soient équivalentes à celles du WQS avec un degré de confiance d'au moins 90 % ($\alpha = 10\%$).

On calcule la valeur de Z pour T_1 à l'aide de l'équation (37) :

$$Z = \frac{86,5 - (21)(22)}{\sqrt{\frac{(21)(22)(43)}{24}}} = -1,008$$

$Z = -1,008$, ce qui correspond à une valeur de $\alpha = 0,316$, ce qui est beaucoup plus élevé que $\alpha = 0,05$ ou $\alpha = 0,10$. On peut donc accepter l'hypothèse selon laquelle les deux séries de données associées aux deux échantillonneurs sont égales.

Tableau 4. Application du test de Wilcoxon pour observations appariées aux données sur la qualité des eaux provenant des échantillons prélevés par deux échantillonneurs dans la rivière Red Deer à Bindloss (Alberta, Canada, 1980)

Paramètre	N°	Échantillonneur D-77	Échantillonneur WQS	Différence absolue	Rang (avec signe)
Turbidité	1	26,6	26,6	0,0	
	2	26,3	26,4	0,1	-4,5
	3	27,3	27,4	0,1	-4,5
	4	26,8	26,9	0,1	-4,5
	5	26,8	26,8	0,0	
	6	27,0	27,0	0,0	
	7	27,3	27,4	0,1	-4,5
	8	27,1	27,1	0,0	
Phosphore total	1	1,20	1,20	0,0	
	2	1,21	1,21	0,0	
	3	1,25	1,24	0,1	+4,5
	4	1,18	1,18	0,0	
	5	1,13	1,13	0,0	
	6	1,50	1,51	0,1	-4,5
	7	1,51	1,52	0,1	-4,5
	8	1,62	1,63	0,1	-4,5
Azote total	1	0,62	0,65	0,03	-10,5
	2	0,54	0,57	0,03	-10,5
	3	0,55	0,58	0,03	-10,5
	4	0,55	0,58	0,03	-10,5
	5	0,58	0,63	0,05	-13

Le test de Wilcoxon pour observations appariées présente un avantage certain par rapport au test des signes. En effet, il permet de tenir compte non seulement du signe des valeurs, mais également de l'ampleur de la variation. Ce test est très utilisé, en partie pour cette raison. De plus, il existe une table qui facilite l'interprétation des résultats, outre que le test est facile à effectuer et à comprendre.

Si la taille de l'échantillon dépasse 25, on peut modifier le test Z (équation 37) pour déceler les variations significatives de valeur. Cette caractéristique joue aussi en faveur de la popularité du test.

3.3.3 Test de somme ordinale

La méthode de la somme ordinale est utile lorsque l'on veut vérifier l'hypothèse (H_0) selon laquelle les deux échantillons représentent des populations à distribution identique. Contrairement au test des signes et au test pour observations appariées, le test de somme ordinale s'utilise avec des échantillons indépendants. Les étapes suivantes résument cette méthode et sont valides lorsque le test porte sur au moins 10 paires de données :

- 1) Regrouper les n_1 observations de la population 1 et les n_2 observations de la population 2. Ordonner les observations par ordre croissant, puis assigner des rangs de 1 à $(n_1 + n_2)$ lorsque $n_1 \leq n_2$. En cas d'égalités, utiliser le rang moyen.
- 2) Calculer T_1 , la somme des rangs assignés aux observations pour la population 1.
- 3) Comparer T_1 à la valeur critique du tableau A-5, $\alpha = 0,10$ (Remington et Schork 1970). Si $T_1 \leq T_1 \leq T_\gamma$ pour les valeurs de T_1 et de T_γ données pour les échantillons n_1 et n_2 dans la table, alors $p[H_0 \text{ soit vraie}] \leq 0,10$. Si T_1 est hors des limites indiquées, aller au tableau $\alpha = 0,05$ et répéter le test. Si $T_1 \leq T_1 \leq T_\gamma$ alors $0,05 \leq p[H_0 \text{ soit vraie}] \leq 0,10$. Sinon, continuer jusqu'à l'obtention d'une valeur pour laquelle $T_1 \leq T_1 \leq T_\gamma$. Si $\alpha < 0,05$, il est justifié de rejeter H_0 .
- 4) Pour vérifier H_0 si $n_1 \geq 20$, utiliser l'approximation normale de grand échantillon représentée par l'équation (38) :

$$Z = \frac{T_1 - n_1(n_1+n_2+1)/2}{\sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1+n_2+1)}{12}}} \quad (38)$$

La probabilité que H_0 soit vraie c'est-à-dire $p[H_0 \text{ soit vraie}]$ est égale à deux fois l'aire entre Z et Z_0 ($Z = 0$) sous la courbe normale standard, à un degré de signification de $\alpha/2$.

EXEMPLE :

Le tableau 5 illustre l'application du test de somme ordinale à deux séries de données sur l'azote total (mg/L) recueillies à plusieurs semaines d'intervalle par le même échantillonneur à la rivière Saskatchewan-Sud sur la route 41, en Alberta, Canada, en 1980. Les valeurs égales ont reçu une valeur ordinale moyenne.

La somme T_1 des rangs de la série de données 1 est égale à 77. Au tableau A-5, pour $\alpha = 0,10$, $T_1 = 82$ et $T_7 = 128$ pour $n_1 = n_2 = 10$. Par conséquent, $T_1 \leq T_1 \leq T_7$ et $p[H_0 \text{ soit vraie}] \geq 0,10$. Il n'y a donc pas lieu de rejeter l'hypothèse selon laquelle les deux séries de données sur l'azote total sont issues d'une population qui n'a pas changé beaucoup en 5 semaines (du 22 juillet au 28 août 1980).

Tableau 5. Application du test de somme ordinale à deux séries de données sur l'azote total recueillies à deux dates différentes par le même échantillonneur à la rivière Saskatchewan-Sud, Route 41, en Alberta, Canada (1980)

Série 1	Série 2	Valeurs (en ordre numérique)	Série	Rang
0,30	0,36	0,21	2	1,5
0,30	0,37	0,21	2	1,5
0,28	0,33	0,27	1	4
0,27	0,34	0,27	1	4
0,28	0,30	0,27	1	4
0,27	0,30	0,28	1	8
0,28	0,36	0,28	1	8
0,27	0,36	0,28	1	8
0,28	0,21	0,28	1	8
0,28	0,21	0,28	1	8
		0,30	1	12,5
		0,30	1	12,5
		0,30	2	12,5
		0,30	2	12,5
		0,33	2	15
		0,34	2	16
		0,36	2	18
		0,36	2	18
		0,36	2	18
		0,37	2	19

Si le test des signes et le test de Wilcoxon pour observations appariées sont particulièrement sensibles aux différences entre les observations connexes, le test de somme ordinale est relativement insensible aux petits changements de données, surtout parce qu'il compare des distributions d'échantillons sans véritablement appairer les données. Le test de somme ordinale est plus appropriée pour reconnaître les données tronquées.

3.4 Limites de détection

Pour conclure la présente section sur la sélection et la validation des données portant sur la qualité des eaux, il est opportun de souligner l'importance de respecter la limite de détection de sorte qu'aucune donnée située sous les capacités de détection des systèmes analytiques ne soit consignée. Cette vérification peut se faire par une simple comparaison des valeurs consignées pour chaque paramètre par rapport à la limite de détection. Le programme doit également prévoir la vérification des marques pour les données se trouvant sous les limites de détection. Idéalement, cette vérification devrait s'effectuer avant que les données ne quittent le laboratoire.

3.5 Références

- APHA/AWWA/WPCF. 1985. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Pollution Control Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 16^e éd., Washington, D.C.
- Barnett, V., et T. Lewis. 1978. Outliers in Statistical Data. John Wiley & Sons, New York, N.Y.
- Campbell, S., et H. Scott. 1985. Quality assurance in acid precipitation measurements. Am. Soc. Test. Mater. Spec. Tech. Publ. 687: 272–283.
- Curran, T.C., W.F. Hunt, Jr., et R.B. Faoro. 1977. Quality Control for Hourly Air Pollution Data. Communication présentée à la 31st Annual Technical Conference of the American Society for Quality Control, 16-18 mai, Philadelphie, Pennsylvanie.
- Dowdy, S., et S. Wearden. 1983. Statistics for Research. John Wiley & Sons, Toronto, Ont.
- Draper, N., et H. Smith. 1981. Applied Regression Analysis. 2^e éd. Wiley, New York, N.Y.
- Freese, F. 1967. Elementary Statistical Methods for Foresters. U.S. For. Serv. Agric. Handbook, 317, 87 pp.
- Furnival, G.M. 1971. All possible regressions with less computation. Technometrics 13: 403–408.
- Garfield, F.M. 1984. Quality Assurance Principles for Analytical Laboratories. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, Virginie, pp. 98–108, 185–187.
- Gaskin, J.E. 1985. Comparison of Total Metals Analytical Results Using Two Digestion Techniques. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Regina (Saskatchewan).
- Gaskin, J.E. 1986. An Alternative Approach to the Question of Ionic Balances. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Regina (Saskatchewan).

- Grubbs, F.E., et G. Beck. 1972. Extension of sample sizes and percentage points for significance test of outlying observations. *Technometrics* 14(4).
- Kirk, R.W. 1982. Data Validation Procedures—Daily Precipitation Monitoring Network 1980/81. Étude des précipitations acides en Ontario, Ministère de l'Environnement de l'Ontario.
- Nelson, C.A., Jr., D.W. Armentrout, et T.R. Johnson. 1980. Validation of Air Monitoring Data. EPA-600/4-80-030, juin, U.S. Environmental Protection Agency.
- Peden, M.E., L.M. Skowrom, et F.F. McGurk. 1979. Precipitation Sample Handling, Analysis, and Storage Procedures. Research Reprint 4, Contract EY-76-5-02-1199, préparé pour le U.S. Department of Energy, Washington, D.C.
- Pollock, T.L. 1988. Personal communication. Direction de la qualité des eaux, Environnement Canada, Moncton (N.-B.).
- Remington, R.D., et M.A. Schork. 1970. *Statistics with Applications to the Biological and Health Sciences*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- Rhodes, R.C. 1977. What is data validation? *Dans Data Validation Conference Proceedings*. PB82-114364, Environmental Monitoring and Support Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N.C.
- RS/1 User's Guide. 1984. Book 2: Graphics & Statistics. BBN Software Products Corporation, Cambridge, Mass.
- Siegel, S. 1956. *Nonparametric Statistics for the Behavioural Sciences*. McGraw-Hill, New York, N.Y.
- Stensland, G.J. 1978. A Comparison of Precipitation Chemistry Data at a Central Illinois Site in 1954 and 1977. Document 78-48.7, 71st Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, 25–29 juin, Houston, Tex.
- Taylor, J.K. 1987. *Quality Assurance of Chemical Measurements*. Lewis Publishers, Chelsea, Mich.
- Topol, L.E., P. Flanagan, P. Chen, M. Lev-on, R. Schwall, et L.S. Shepard. 1981. *Quality Assurance Manual for Precipitation Measurement Systems*. U.S. Environmental Protection Agency Contract n° 68-02-3262.
- U.S. Department of Commerce. 1978. *Computer Science and Technology: Performance Assurance and Data Integrity Practices*. National Bureau of Standards, Washington, D.C.
- U.S. Environmental Protection Agency. 1978. *Screening Procedures for Ambient Air Quality Data*. EPA-450/2-78-037, juillet.

Vet, R.J., et S.G. Onlock. 1983. The Canadian Air and Precipitation Monitoring Network Quality Assurance Plan for Precipitation Monitoring Systems. CSC 110. 194-3-1. Direction de la recherche sur la qualité et sur les interactions environnementales, Service de l'environnement atmosphérique, Downsview (Ontario).

Westgard, J.O., T. Groth, T. Aronsson, et C.H. de Verdier. 1977. Clin. Chem. 23: 1857–1887.

Yamane, T. 1967. Statistics, An Introductory Analysis. 2^e é. Harper & Row, New York, N.Y.

4.0 CONTRÔLE DES DONNÉES

Le contrôle des données est nécessaire lorsque ces dernières sont issues d'un échantillonnage, d'essais sur le terrain ou d'une analyse en laboratoire. Aucune donnée ne doit être communiquée si sa qualité n'est pas confirmée et si elle ne fait pas l'objet d'une documentation pertinente.

Le contrôle des données doit être effectué par le personnel sur le terrain et en laboratoire avant le stockage des données et avant leur transmission aux utilisateurs. Toute divergence ou toute erreur constatée doit être corrigée avant le stockage, et un nouveau contrôle des données doit prendre place lors de la fusion dans la base de données au cours du stockage.

La mise en commun des données sur le terrain et des données de laboratoire fournit un CQ supplémentaire. Toute non-concordance trahira une perte d'échantillons ou de données causée par une erreur d'expédition ou de transmission.

Toutes les données obtenues en laboratoire et sur le terrain doivent être contrôlées par au moins une des méthodes suivantes :

- mesures simultanées d'un étalon ou d'un autre échantillon de référence certifié;
- mesure par une méthode distincte;
- mesure séparée par une autre personne ou un autre appareil;
- méthode de l'ajout connu ou de la récupération; et
- répétition des mesures par une méthode reconnue.

Le système de données du laboratoire doit être conçu pour incorporer des codes de commentaires dans les résultats communiqués pour analyse individuelle. Par exemple, il doit exister des codes pour justifier l'absence de certains paramètres (p. ex. taille de l'échantillon insuffisante), et pour signaler les résultats non validés au laboratoire (p. ex. problème d'étalonnage), les échantillons absents, les échantillons non conservés et les données se trouvant au seuil de détection du système d'analyse. Il est recommandé d'insérer des codes numériques (p. ex. -100) dans les zones de paramètre individuelles pour représenter les divers commentaires. En particulier, il importe de souligner (par une marque) la valeur numérique du seuil de détection pour les échantillons qui se trouvent au seuil de détection, plutôt que de signaler uniquement «inférieur au seuil de détection», afin de faciliter le traitement des données. On marque communément les valeurs du seuil de détection par le signe moins.

Lorsque toutes les analyses en laboratoire (physiques, chimiques, biologiques, mathématiques) sont terminées, et lorsque les données de laboratoire ont été soumises à des méthodes de validation, les données doivent subir d'autres contrôles avant d'être communiquées. Ces contrôles sont les suivants :

- s'assurer qu'à chaque échantillon correspond un résultat;
- chercher les erreurs de transcription éventuelles en revoyant toutes les données transcrites;
- comparer au hasard certains imprimés de données en laboratoire aux feuilles remplies sur le terrain;
- s'assurer que toutes les vérifications en laboratoire de l'AQ et du CQ sur le terrain sont notées (p. ex. température de transport, volumes d'échantillon, conservation, etc.); et
- s'assurer que tout résultat omis ou non valide est expliqué (par codes).

Le laboratoire doit être responsable d'un certain nombre de vérifications de CQ concernant la partie du programme de contrôle qui est entreprise sur le terrain. Ces vérifications sont les suivantes :

- vérifier l'étiquetage des échantillons et appairer les feuilles remplies sur le terrain aux échantillons;
- s'assurer que les échantillons ont été présentés tels qu'ils sont décrits dans le livret de contrôle (ou dans le registre informatisé des échantillons); contrôler l'expédition des échantillons (temps, température, mode d'expédition), l'état des échantillons (fuites, contaminants) et la taille des échantillons (mesure séparée de la taille); et
- faire toute autre observation pouvant être importante sur la formule de présentation des échantillons.

À l'étape du contrôle final, le gestionnaire de programme ou le chargé de projet doit examiner (et modifier si nécessaire) toutes les données (ayant un lien avec un programme ou un projet précis) avant que ces données ne soient introduites dans la base de données finale pour être présentées et analysées ultérieurement. Cet examen doit comporter une étude de tous les points de données qui ont été marqués à la suite des vérifications brutes d'échantillons, de la sélection et de la validation des données, ainsi qu'une évaluation globale de la série de données.

Il incombe à toute personne responsable de cette évaluation de décider si les données douteuses doivent être acceptées ou rejetées. Toute donnée douteuse doit être examinée à la lumière des feuilles de données sur le terrain (commentaires), des livrets de contrôle et des renseignements relatifs à l'AQ et au CQ (sur le terrain et en laboratoire).

En général, les données ne doivent être rejetées que lorsqu'il est certain que les échantillons sont non représentatifs ou contaminés. La confrontation des données douteuses et des données d'archives correspondantes peut aider à juger de l'acceptabilité des données.

Toute donnée rejetée doit faire l'objet d'un renvoi dans la base de données au moyen d'une marque appropriée (ex. : -1000,00) pour chaque paramètre; la marque doit indiquer que la mesure a été prise mais que le résultat n'est pas fiable.

Les données rejetées doivent être supprimées de la base de données, mais un registre de ces valeurs doit être conservé si la ou les données peuvent présenter un certain intérêt dans l'avenir. Il importe également de préciser les motifs du rejet et de conserver ces observations à l'intention des utilisateurs.

Le personnel responsable du contrôle (évaluation ou validation des données) doit également pouvoir introduire dans la base de données une série de codes de commentaire (liés à la validité de l'échantillon) faisant état des résultats de la validation et de la vérification des données. Le tableau 6 présente des exemples de codes de commentaire sur la validité et le contrôle.

Tableau 6. Exemples de codes de commentaire sur le contrôle et la validité des données

Code	Commentaires
001	Données acceptables
002	Un ou plusieurs paramètres rejetés
003	Signes de contamination
004	Possibilité de contamination
005	Échantillon perdu durant l'expédition
006	Partie de l'événement manquée
007	Échantillon composite
008	Échantillon fractionné
009	Efficacité de collecte anormale
010	Bilan ionique ou bilan massique faibles
011	Valeur aberrante décelée et expliquée
012	Un ou plusieurs paramètres dépassent les limites acceptables (marquer ce paramètre)

5.0 ÉVALUATION DE LA QUALITÉ DES DONNÉES

Un des objectifs du programme d'AQ et de CQ de la DQE est de veiller à ce que les données sur l'environnement utilisées par la DQE soient d'une qualité connue et notée. Or, une des principales caractéristiques de la qualité d'une donnée réside dans la variabilité du système de mesure, y compris l'acquisition et l'analyse des échantillons.

Le programme d'AQ et de CQ de la DQE a également pour objectif d'établir des méthodes uniformes de calcul et de présentation des indicateurs de qualité des données (exactitude, précision, biais et quantité minimale détectable).

L'application des méthodes d'évaluation de la qualité des données aux mesures de tout échantillon doit se fonder sur l'hypothèse selon laquelle toutes les mesures, y compris les mesures de CQ, sont faites dans des conditions statistiques optimales. un système de mesure est réputé se trouver dans des conditions statistiques optimales lorsque sa variabilité ne peut être causée que par le hasard. Pour s'assurer que le système de mesure se trouve dans ces conditions, on peut mettre en commun le résultat de l'évaluation de la qualité des données et les diagrammes de contrôle de certaines techniques statistiques comme la mise en graphique de la distribution de fréquence.

Les mesures statistiques de la qualité des données doivent être utilisées en conjonction avec les renseignements archivés concernant la capacité opérationnelle de chaque système de mesure.

Les principaux indicateurs de la qualité des données sont l'exactitude, le biais, la précision et la quantité minimale détectable.

5.1 Précision

La précision est généralement définie comme étant la concordance entre des observations répétées faites dans des conditions identiques. L'écart type S de l'échantillon et le coefficient de variation (CV) de l'échantillon, dans la formule suivante :

$$CV = \frac{(S)}{\bar{x}} 100 \quad (39)$$

servent d'indices de la précision. Plus S et CV ont des valeurs faibles, plus la précision est grande. L'utilisation de S à la place de CV devient importante lorsque la moyenne (\bar{x}) des observations est très faible et approche de zéro. Ce cas se présente lorsque \bar{x} est la moyenne d'une série de mesures faites autour du seuil de détection et lorsque S est du même ordre ou plus élevé que \bar{x} .

Lorsque la précision est évaluée à partir de l'analyse de paires répétées d'un même échantillon, l'intervalle relatif (RR) sert parfois d'indice de précision.

$$RR = \frac{100R}{\bar{x}} \quad (40)$$

où : R = la valeur maximale moins la valeur minimale des observations.

Pour, les échantillons répétés, la relation entre l'intervalle et l'écart type s'exprime comme suit :

$$S = R/\sqrt{2} \quad (41)$$

On peut obtenir un autre indice de précision à partir des différences individuelles (d_i) entre les mesures répétées. La précision (écart type) calculée à partir de k différences s'exprime comme suit :

$$S = \sqrt{\frac{\sum(d_i)^2}{2k}} \quad (42)$$

Lorsqu'il existe des résultats doubles et triples sur différents échantillons ayant trait au même paramètre, la précision S peut être évaluée à l'aide de l'équation (43).

$$S = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{N - K}} \quad (43)$$

où : X_i est la valeur individuelle de chaque série double ou triple;
 \bar{X} est la moyenne des résultats du même ensemble double ou triple;
N est le nombre de répétitions; et
K est la somme des nombres de mesures doubles et triples combinées (c'est-à-dire le nombre total de répétitions).

EXEMPLE :

Le tableau 7 présente une série de données sur le chlorure dissous résultant de mesures doubles et triples sur un certain nombre d'échantillons d'eau issus d'une même population. Calculer l'écart type (précision) à l'aide des équations (42) et (43).

Pour toute observation double, $\sum d_i^2 = 0,24$ et $k = 8$. Par conséquent S_1 se calcule comme suit :

$$S_1 = \sqrt{\frac{0,24}{(2)(8)}} = 0,1225$$

Tableau 7. Observations doubles et triples relatives au chlorure dissous dans des échantillons d'eau

Échantillon	Concentration de chlorure X_i (mg/L)	\bar{X}	$ X_i - \bar{X} $	$(X_i - \bar{X})^2$	$ d_i $	d_i^2
A	2,1	2,0	0,1	0,01	-	-
	2,1		0,1	0,01		
	1,8		0,2	0,04		
B	2,2	2,1	0,1	0,01	0,2	0,04
	2,0		0,1	0,01		
C	1,9	2,0	0,1	0,01	0,2	0,04
	2,1		0,1	0,01		
D	2,0	2,0	0	0	0	0
	2,0		0	0		
E	1,8	1,9	0,1	0,01	0,2	0,04
	2,0		0,1	0,01		
F	2,0	2,0	0	0	-	-
	2,1		0,1	0,01		
	1,9		0,1	0,01		
G	2,2	2,1	0,1	0,01	0,2	0,04
	2,0		0,1	0,01		
H	1,9	2,0	0,1	0,01	0,2	0,04
	2,1		0,1	0,01		
I	2,3	2,2	0,1	0,01	-	-
	2,2		0	0		
	2,1		0,1	0,01		
J	2,1	2,2	0,1	0,01	0,2	0,04
	2,3		0,1	0,01		
K	2,1	2,1	0	0	0	0
	2,1		0	0		

Pour les observations doubles et triples, $\Sigma(X_i - \bar{X})^2 = 0,22$, et $N - K = 25 - 11 = 14$. Par conséquent, S_2 se calcule comme suit :

$$S_2 = \sqrt{\frac{0,22}{14}} = 0,1253$$

La différence entre S_1 et S_2 est faible (2,2 %), ce qui laisse croire que le système de mesure répondait aux conditions statistiques optimales.

* * *

5.1.1 Précision intralaboratoire et interlaboratoire

Pour les besoins d'analyse, la précision peut être dite intralaboratoire (pour un même laboratoire) ou interlaboratoire (entre plusieurs laboratoires). La précision intralaboratoire concerne la concordance attendue lorsqu'un même laboratoire ou un même technicien utilise une même méthode pour faire subir des mesures répétées à un même échantillon. La précision interlaboratoire est la concordance attendue lorsqu'au moins deux laboratoires (ou techniciens) analysent des échantillons identiques avec des méthodes identiques ou différentes. La précision intralaboratoire est celle qui est le plus souvent consignée; cependant, si possible, les deux types de précision devraient figurer dans la compilation des données.

Il n'existe à l'heure actuelle aucune méthode parfaite pour calculer directement la précision interlaboratoire à partir de la précision intralaboratoire ou vice-versa, ce qui est regrettable car il arrive souvent qu'un seul type de précision puisse être connu pour une méthode. Cependant, en général, les observations qui suivent sont valides. Premièrement, la précision intralaboratoire doit être plus rigoureuse que la précision interlaboratoire, cette dernière comprenant plus de variables. Deuxièmement, si la précision interlaboratoire est de beaucoup supérieure à la précision intralaboratoire, on saura que la méthode est très intimement liée à la technique. Ces renseignements peuvent s'avérer très importants lorsque plusieurs laboratoires sont susceptibles d'analyser le même échantillon.

Il existe une formule semi-empirique utile pour mettre en relation les précisions intralaboratoire et interlaboratoire :

$$S_o = [S_x - \frac{S_1}{N}]^{1/2} \tag{44}$$

- où :
- S_1 représente la précision intralaboratoire;
 - S_o représente la précision entre laboratoires;
 - S_x représente l'erreur type ou l'écart type général; et
 - N est le nombre d'observations ou de mesures répétées ayant servi à établir la moyenne.

L'exemple qui suit illustre la relation entre S_1 et S_o .

* * *

EXEMPLE :

Soit les données suivantes provenant de l'analyse, par trois laboratoires, d'un échantillon d'eau contenant du cadmium :

Laboratoire	Concentration moyenne (µg/L)	Écart type (µg/L)
1	15,5	0,31
2	16,1	0,20
3	15,8	0,25

Chaque moyenne a été établie à partir de quatre observations.

En supposant que les trois écarts types sont les estimations d'un seul et même écart type pour la population, on peut regrouper les variances et extraire la racine carrée de la variance globale. On peut ainsi obtenir la meilleure estimation de l'écart type intralaboratoire (S_i) :

$$S_i = \frac{[(0,31)^2 + (0,20)^2 + (0,25)^2]^{1/2}}{3} = 0,257$$

Si l'erreur type de la moyenne (S_x) est calculée pour les trois moyennes, 15,5, 16,1 et 15,8, nous obtenons :

$$S_x = \frac{[(0,30)^2 + (0,30)^2 + (0,0)^2]^{1/2}}{2} = 0,300$$

Si aucune différence systématique n'est associée aux laboratoires, l'écart type calculé à partir des moyennes (de 4 observations) devrait être égal à $S_i\sqrt{4}$ (erreur type de la moyenne : $\sigma_x = \sigma_x/\sqrt{N}$); ainsi,

$$S_i / \sqrt{4} = \frac{0,257}{2} = 0,129$$

Le fait que la valeur calculée de S_x soit supérieure à 0,129 ne peut s'expliquer que par la présence d'un élément supplémentaire de variance interlaboratoire. Cet élément, représenté par S_e (précision entre laboratoires), est calculé en soustrayant la variance prévue S_i^2/N de la variance observée S_x^2 et en extrayant la racine carrée de la différence :

$$S_e = \sqrt{(0,300)^2 - (0,129)^2} = 0,271$$

En général, si S_x et S_i sont connus, l'équation (44) permet de calculer S_e facilement.

* * *

5.1.2 Précision totale

Dans l'analyse des échantillons d'eau, les répétitions cycliques (p. ex. triplements) aux lieux de prélèvement servent à reconnaître les problèmes de contamination (à moins qu'ils soient systématiques) ainsi que les erreurs d'échantillonnage. Afin de distinguer les erreurs survenant sur le terrain de celles qui surviennent en laboratoire, on effectue en laboratoire des tests répétitifs sur des échantillons répétés et sur des échantillons simples. On peut alors connaître l'élément d'erreur du terrain par rapport à l'erreur totale, à l'aide de l'équation approximative suivante :

$$\text{Précision sur le terrain} = \frac{\text{Précision totale}}{\text{(échantillons répétés)}} - \frac{\text{Précision du laboratoire}}{\text{(répétitions par échantillon)}}$$

Tout échantillon fractionné sur le terrain et dont les éléments sont conservés séparément doit être utilisé autant que possible, afin d'évaluer la variabilité du traitement, de la conservation et du stockage de l'échantillon ainsi que la variabilité de la procédure d'analyse. Si la nature de la matrice, la procédure d'acquisition d'échantillon ou la technique analytique empêche l'évaluation de l'ensemble du système de mesure, les échantillons répétés utilisés pour évaluer la précision doivent être choisis de façon à comprendre la plus grande partie possible du système de mesure.

5.1.3 Précision et concentration

Il arrive souvent que la précision d'une méthode ne soit pas constante pour toutes les concentrations étudiées. Lorsque la précision varie de façon significative avec la concentration, il y a lieu de faire un graphique de la précision en fonction des concentrations moyennes afin de définir la dépendance par rapport à la concentration. Si la précision suit une progression curviligne par rapport au degré de concentration, il faut présenter un graphique et y inclure l'équation de la courbe.

5.1.4 Interprétation des données sur la précision

L'interprétation des données sur la précision doit toujours se fonder sur une connaissance approfondie de l'origine des données. Par exemple, la précision de l'ensemble du système de mesure, y compris l'acquisition des échantillons, ne peut être évaluée que par l'analyse d'échantillons adjacents. Les données sur la précision provenant de plusieurs analyses d'un étalon ne font que décrire la stabilité de l'appareil de mesure et représenter la meilleure précision possible pour un échantillon sur le terrain si l'échantillonnage, la préparation ultérieure des échantillons et la matrice de l'échantillon n'ont aucun effet sur les résultats finaux.

5.2 Exactitude et biais

L'exactitude est la mesure de l'écart entre une grandeur particulière (ou entre la moyenne d'un certain nombre de grandeurs) et la valeur véritable (ou acceptée). On évalue l'exactitude en analysant une substance témoin dont la concentration (ou dont la valeur) est connue ou en analysant une deuxième fois un échantillon auquel on a ajouté une substance dont la concentration est connue (méthode de l'ajout connu). Par exemple, si T est la concentration totale d'un paramètre de qualité des eaux dans un

échantillon comportant un ajout connu, U, la concentration du même paramètre dans un échantillon sans ajout connu, et A, la quantité du paramètre ajouté dans ce dernier échantillon, alors le pourcentage de récupération R se calcule comme suit :

$$R = \frac{(T - U)}{A} \times 100 \quad (45)$$

L'exactitude s'exprime également en terme de pourcentage de biais (R-100).

La détermination de l'exactitude inclut toujours les effets de la précision, de sorte que l'expression de l'exactitude doit également décrire la variabilité. Ainsi, l'exactitude peut être déclarée comme une probabilité de 95 %, ce qui est l'écart moyen ou le pourcentage de récupération ± 2 écarts types. Par ailleurs, on peut également exprimer l'exactitude selon le biais associé à la mesure donnée. Le biais est ainsi une estimation (B) de la différence entre la valeur moyenne (\bar{X}) d'une série de mesures sur un étalon d'une part et la valeur de référence de l'étalon (T) d'autre part, comme on peut le voir dans l'équation (46).

$$B = \bar{X} - T \quad (46)$$

On peut également exprimer le biais en pourcentage :

$$\%B = 100 (\bar{X} - T)/T \quad (47)$$

et le pourcentage moyen de récupération (R) :

$$\bar{R} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_i \quad (48)$$

où :

$$R_i = 100(C_i - U_i)/T \quad (49)$$

C_i = résultat analytique de l'échantillon comportant un ajout connu;

U_i = résultat analytique de l'analyse séparée de l'échantillon sans ajout connu; et

T = valeur de référence de l'étalon utilisé comme ajout connu.

La relation entre le pourcentage de biais et le pourcentage de récupération est la suivante :

$$\%B = R - 100 \quad (50)$$

EXEMPLE :

Un échantillon chimique de référence dont la concentration T est supposée être 65 unités de concentration (UC) a été analysé 10 fois pour évaluer la précision et le biais de la phase analytique du système de mesure. Les valeurs (x_i) observées sont : 63, 62, 65, 64, 65, 63, 64, 62, 66 et 64 UC.

On peut calculer la valeur de la précision (S) et du biais (B) comme suit :

Mesures	x_i	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$
i = 1	63	0,9	0,81
2	62	1,9	3,61
3	65	1,1	1,21
4	64	0,1	0,01
5	65	1,1	1,21
6	63	0,9	0,81
7	64	0,1	0,01
8	62	1,9	3,61
9	66	2,1	4,41
10	64	0,1	0,01

Moyenne :

$$\begin{aligned}\bar{x} &= (x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_{10})/10 \\ &= (63 + 62 + 65 + \dots + 64)/10 = 63,9\end{aligned}$$

Biais :

$$\begin{aligned}B &= \bar{x} - T \\ &= 63,9 - 65,0 = -1,1 \text{ UC}\end{aligned}$$

Variance :

$$\begin{aligned}S^2 &= \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{10} (x_i - \bar{x})^2 \\ &= (0,81 + 3,61 + \dots + 0,01)/9 = \frac{15,70}{9} = 1,744\end{aligned}$$

Précision :

$$S = \sqrt{1,744} = 1,32$$

D'après les résultats obtenus, le biais évalué du système de mesure, dans les conditions précitées, est de -1,1 UC et la précision évaluée, exprimée comme étant l'écart type, est de 1,32 UC. Pratiquement, le biais n'est pas considéré comme significatif parce que la valeur supposée de T se trouve entre les termes extrêmes des dix valeurs mesurées.

5.2.1 Caractère significatif de l'erreur analytique

Pour vérifier le caractère significatif de l'erreur analytique, que l'on suppose systématique, on peut recourir au test t pour établir la présence ou l'absence d'un biais. On peut obtenir la variable statistique t par le calcul qui suit :

$$t = \frac{\bar{x}_M - X_R}{\sqrt{\frac{S^2}{N}}} \quad (51)$$

où : \bar{x}_M = valeur mesurée moyenne des analyses répétées d'un échantillon de référence ajouté à une tare;
 X_R = valeur assurée ou de référence;
 S^2 = variance de l'échantillon; et
 N = nombre d'observations répétées.

Si la valeur de t est inférieure ou égale à la valeur figurant dans la table (tables t de Student pour un test bilatéral) pour N-1 degrés de liberté au niveau de confiance choisi, l'erreur aléatoire et non l'erreur systématique peut être considérée comme contribuant à la différence entre \bar{x}_M et X_R au niveau de confiance en question.

5.2.2 Exactitude et concentration

Comme la précision, l'exactitude d'une méthode peut ne pas être constante pour toutes les concentrations étudiées. Lorsqu'on observe une dépendance significative par rapport à la concentration, on peut la décrire par une pente linéaire et une coordonnée à l'origine, par une relation fonctionnelle autre ou par un graphique ou un tableau.

L'estimation de l'exactitude peut porter sur une certaine partie du système de mesure, auquel cas un ajustement est nécessaire pour estimer l'exactitude de l'ensemble du système de mesure.

5.3 Quantité minimale détectable

La quantité minimale détectable est la concentration minimale que l'on peut mesurer tout en étant certain à 95 % que la concentration véritable est supérieure à zéro (on établit parfois cette limite de confiance à 99 %).

On établit la quantité minimale détectable en mesurant la variabilité des observations répétées à une concentration nulle ou presque nulle. Selon la méthode, on peut ainsi mesurer :

- une substance de référence à concentration nulle;
- le gaz vecteur (en chromatographie en phase gazeuse);

- un extrait ou un réactif d'échantillon non exposé ou des matrices à concentration nulle similaires.

S'il est impossible d'exécuter des mesures à concentration parfaitement nulle, on peut faire des observations sur des concentrations les plus faibles possibles.

De façon plus appropriée, on peut considérer la quantité minimale détectable comme la plus petite concentration de substance pouvant être détectée dans une eau distillée (pour les échantillons d'eau) avec un degré d'exactitude donné. La quantité minimale détectable est statistiquement différente du résultat obtenu par une tare à laquelle on fait subir toute l'analyse, y compris l'extraction chimique et le pré-traitement de l'échantillon. Selon cette définition, la quantité minimale détectable s'exprime par la formule suivante :

$$QMD = \bar{C}_b + tS_b \quad (52)$$

où : \bar{C}_b = concentration moyenne des tares;
 S_b = écart type des observations répétées; et
 t = valeur de t pour $n-1$ degrés de liberté à un niveau de confiance de 95 % (niveau de signification de 5 %).

Un grand nombre des termes ont été utilisés pour désigner la quantité minimale détectable, termes qui ont été définis de diverses manières (voir Chap. 3, Partie III). On parle ainsi couramment de quantité minimale détectable, de limite de détection, de limite de sensibilité et de sensibilité-limite de détection.

La plupart des auteurs du domaine de l'AQ et du CQ s'entendent pour dire que la quantité minimale détectable, quel que soit le nom qu'on lui donne, est liée à l'écart type des analyses d'échantillon à une concentration (valeur) nulle ou presque nulle (Gaskin 1990).

Une nouvelle méthode de calcul des quantités minimales détectables a récemment été mise au point. Cette méthode fait appel à la théorie de la propagation des erreurs et s'illustre comme suit :

Selon l'UICPA, la limite de détection, exprimée en concentration C_L est dérivée de la plus petite mesure Y_L pouvant être détectée avec une certitude raisonnable par une méthode analytique donnée. On peut transposer cette définition en termes algébriques :

$$Y_L = \bar{Y}_B + k S_B \quad (53)$$

où : Y_L = le signal analytique décelable le plus faible;
 \bar{Y}_B = la réaction moyenne à la tare;
 S_B = l'écart type des résultats; et
 k = un facteur choisi selon le niveau de confiance visé (généralement $k = 2$ ou 3).

On peut calculer la limite de détection C_L à partir de la valeur de Y_L , à l'aide de l'équation suivante :

$$C_L = (Y_L - \bar{Y}_B)/m \quad (54)$$

où : C_L = la limite de détection exprimée en unités de concentration; et
 m = la sensibilité analytique, c'est-à-dire la pente de la courbe d'étalonnage.

La combinaison des équations (53) et (54) donne l'équation (55) qui permet de connaître la limite de détection selon la définition de l'UICPA.

$$C_L = k S_B/m \quad (55)$$

La définition de l'UICPA suppose qu'aucune erreur n'entache les paramètres déterminés à partir de l'analyse de régression des résultats du système par rapport aux étalons. Autrement dit, on suppose que la pente et la coordonnée à l'origine de la ligne sont connues de façon exacte. Puisque ce n'est pas le cas, on a cherché un moyen de déterminer la quantité minimale détectable avec plus de rigueur (Long et Winefordner 1983; Doull 1987).

On détermine la concentration d'une substance dans un échantillon à l'aide d'une version révisée de l'équation de régression définissant la droite passant par les points correspondant aux étalons. Ici, l'équation de régression

$$Y_i = a + bx_i \quad (56)$$

peut être réécrite en fonction de x_i pour donner l'équation :

$$x_i = (Y_i - a)/b \quad (57)$$

où : x_i a été substitué à C_i , et b à m dans l'équation (54). L'écart type S_x dans x_i peut être établi directement par la propagation des erreurs dans y , a et b comme le montre l'équation :

$$S_x = \frac{\delta x^2}{\delta Y} S_Y^2 + \frac{\delta x^2}{\delta a} S_a^2 + \frac{\delta x^2}{\delta b} S_b^2 \quad (58)$$

Pour les dérivées partielles, on obtient les résultats suivants :

$$\frac{\delta x}{\delta Y} = \frac{\delta}{\delta Y} \frac{(Y-a)}{b} = \frac{1}{b} \quad (59)$$

$$\frac{\delta x}{\delta a} = \frac{\delta}{\delta a} \frac{(Y-a)}{b} = -\frac{1}{b} \quad (60)$$

$$\frac{\delta x}{\delta b} = \frac{\delta}{\delta b} \frac{(Y-a)}{b} = \frac{a-Y}{b^2} \quad (61)$$

et on peut ensuite exprimer la valeur de C_L comme suit :

$$\begin{aligned}
C_L = kS_x &= k \left\{ \left(\frac{1}{b}\right)^2 S_Y^2 + \left(\frac{-1}{b}\right)^2 S_a^2 + \frac{(a-Y)^2}{b^4} S_b^2 \right\}^{1/2} \\
&= \frac{k}{b} \left\{ S_Y^2 + S_a^2 + \frac{(a-Y)^2}{b} S_b^2 \right\}^{1/2}
\end{aligned}
\tag{62}$$

Si $S_a = S_b = 0$, alors l'équation (62) équivaut à l'équation (55) (si la valeur est de 0 pour la tare et si $y = 0$).

La différence des résultats provenant des deux méthodes de calcul (équations 55 et 62) s'illustre mieux par un exemple précis.

* * *

EXEMPLE :

À l'aide des données du tableau 8 comparer les résultats de l'évaluation de la quantité minimale détectable à l'aide des modèles de l'UICPA et de la propagation des erreurs.

Les résultats d'une analyse de régression linéaire pour les données présentées aux colonnes 1 et 2 du tableau 8 sont les suivants :

$a = -3,55$
 $b = 7,54$
 $\gamma^2 = 0,9952$
 $S_a = 4,222$
 $S_b = 0,0596$

Avec ces données, en supposant que le signal moyen pour la tare est de 0 (avec correction de fond) et à partir d'un écart type égal à celui de l'étalon le plus petit (tableau 8), on calcule la quantité minimale détectable comme suit :

Tableau 8. Mesures de diverses concentrations de substances pour comparer l'évaluation de la quantité minimale détectable par deux méthodes mathématiques différentes

Concentration (x)	Résultats (Y)	Valeur moyenne (\bar{Y})	$(Y-\bar{Y})^2$	Degrés de liberté (DL)
0,5	3,3,4,3,3,3, 3,3,4,4,4,4 4,3,3,3	3,375	3,75	15
2,5	17,17,17,16 17,19,19,19 15	17,333	16,00	8
5,0	31,32,32,32 32,30,30,32 32,32,36,35 37,36,29,32	32,500	80,00	15
10,0	67,60,69,65 66,67,69,76 75,77,75,75, 75,64,74	71,214	268,36	14
25,0	179,182,176, 171,173,177, 195,197,195, 195,188,168, 161,172	180,286	1820,86	13
50,0	379,375,359 361,373,403 400,389,359	377,556	2274,22	8
Total			4463,19	73

UICPA :

$$C_L = \frac{3(0,5)}{7,54} = 0,20$$

Propagation des erreurs :

$$C_L = 3S_x = (3) \frac{1}{7,54} \{0,5^2 + 1,22^2 + (\frac{-3,55}{7,54})^2 (0,060)^2\}^{1/2} = 0,52$$

Les résultats des deux calculs montrent que la valeur de C_L obtenue par l'équation (62) est supérieure à celle que donne l'équation (55). Cela n'est pas étonnant compte tenu du fait que les écarts types de la pente et de la coordonnée à l'origine ne sont pas négligeables. Toute détermination de C_L qui inclut les écarts types pour la pente et pour la coordonnée à l'origine sera supérieure si l'on veut conserver le même niveau de confiance que pour une équation plus simple (équation 55).

5.3.1 Limites de détection pratique, de validation et de quantification

Divers calculs et procédés analytiques sont utilisés pour déterminer la plus petite quantité d'une substance donnée pouvant être mesurée avec un degré de certitude donné à l'aide d'une méthode analytique donnée. La limite de détection pratique, la limite de quantification et la limite de validation sont généralement acceptées dans la détermination des concentrations de substances près du niveau zéro.

La limite de détection pratique est la plus petite concentration d'une substance dans une matrice d'échantillons réels qu'une méthode d'analyse peut permettre de déceler à un niveau d'exactitude donné; elle est statistiquement différente du résultat obtenu à partir d'une tare à laquelle on fait subir le procédé au complet. Pour les échantillons d'eau, la limite de détection pratique est par définition différente de la quantité minimale détectable à cause du type de matrice d'échantillons utilisé. En effet, alors que le calcul de la quantité minimale détectable a recours à l'eau distillée ou déionisée comme matrice, la limite de détection pratique est plus générale et se détermine à l'aide d'autres types de matrices.

La limite de détection pratique se calcule d'une façon similaire à la quantité minimale détectable.

La limite de quantification (LQ) se définit comme suit :

$$LQ = \bar{S}_b + 10 ET \quad (63)$$

où : \bar{S}_b = signal (ou niveau) moyen de la tare; et
ET = écart type des observations répétées.

L'équation (63) définit le niveau au-delà duquel la quantification est fiable, tout en délimitant une zone, entre la quantité minimale de détection et la limite de quantification, à l'intérieur de laquelle la détection est fiable mais non la quantification. La limite de quantification est spécifiquement le seuil au-dessus duquel on peut obtenir des résultats quantitatifs avec un degré de confiance donné.

Les limites de validation (LV) sont les limites inférieure et supérieure entre lesquelles une méthode a été expérimentalement validée. Les résultats qui débordent de ces limites peuvent être mis en doute et sont parfois non valides. Les LV établissent de façon efficace la plage de quantifications d'une méthode; si une application donnée demande une quantification inférieure à la LV inférieure, la validation doit être effectuée au niveau nécessaire ou à un niveau inférieur.

5.4 Autres critères d'évaluation de la qualité des données

5.4.1 Exhaustivité et représentativité

L'exhaustivité est une mesure du nombre de données valides obtenues grâce à un système de mesures. Elle est exprimée en pourcentage du nombre des mesures valides qui devraient être effectuées (c.-à-d., celles qui faisaient l'objet d'une planification) (Mitchell et coll. 1985). Dans ce contexte, l'exhaustivité des données ne signifie pas nécessairement la même chose que la représentativité des données qui représente dans quelle mesure les résultats trouvés reflètent la concentration actuelle ou la

répartition du polluant (analyte) dans l'échantillon. Par conséquent, une étude peut avoir une exhaustivité des données de 100 % (c.-à-d., tous les échantillons prévus dans la planification ont été prélevés et sont valides), mais les résultats ne reflètent pas avec exactitude la concentration du polluant (ou analyte) qui est présente à ce moment-là. Par exemple, la méthode peut être biaisée, ou les lieux d'échantillonnage peuvent ne pas représenter la moyenne de la répartition dans les échantillons.

Lorsqu'on trouve que l'exhaustivité des données d'une méthode a un niveau bas, il faut bien examiner cette méthode et en trouver les causes inhérentes possibles.

5.4.2 Comparabilité et compatibilité des données

La comparabilité des données est basée sur la mesure de la confiance qui permet de comparer un ensemble de données à un autre ensemble de données.

La compatibilité des données entre séries a trait à la similarité et à l'uniformité de la façon dont les séries comparées ont été acquises (échantillonnage, analyse, traitement des données, protocole de CQ et d'AQ, unités de consignation des données).

La comparabilité et la compatibilité des données exigent :

- que les objectifs du ou des programme(s) de collecte de données soient clairement définis;
- que les exigences relatives aux données soient précisées sans ambiguïté;
- que des méthodes de mesure et d'échantillonnage connues et appropriées soient choisies et utilisées correctement;
- que la présentation des séries de données régionales et interrégionales suive un modèle uniforme;
- que l'on utilise des méthodes CQ éprouvées; et
- que les résultats soient archivés de façon correcte, incertitudes comprises.

La connaissance de la comparabilité et de la compatibilité des séries de données provenant de groupes et d'organismes participant à des travaux similaires dans le domaine de la qualité des eaux permet d'améliorer la crédibilité et la qualité des données.

On peut faire correspondre plus étroitement les diverses données au moyen de programmes d'épreuves interlaboratoires concertées.

5.5 Examen et évaluation des données

L'examen et l'évaluation des données doivent se centrer sur un certain nombre d'indicateurs de rendement comme l'exactitude et la précision avec laquelle les données ont été recueillies, ainsi que la représentativité, la fiabilité et l'exhaustivité de la base de données assemblée.

Les bureaux régionaux de la DQE et les organismes provinciaux devraient participer à des exercices de comparaison des données interlaboratoires et interorganismes afin d'évaluer l'exactitude, la fiabilité et l'exhaustivité de la série de données. Les provinces et la DQE devraient également examiner et évaluer de façon séparée et de façon conjointe les bases de données qui revêtent un intérêt particulier pour les programmes de CQ et d'AQ dans le cadre des ententes fédérales-provinciales de contrôle de la qualité des eaux et des programmes de triplement séquentiel des échantillons pour le CQ et l'AQ. Ainsi, l'examen et l'évaluation des données pour le programme de triplement séquentiel des échantillons pourraient contribuer à l'évaluation de l'efficacité du nombre actuel de répétitions des échantillons et aider à déterminer s'il faut augmenter le nombre.

Il y aurait lieu de structurer les exercices d'évaluation et d'examen des données non seulement par rapport à l'exactitude, à la précision, etc., mais également pour établir un lien entre les indicateurs de rendement et les objectifs énoncés du programme de mesure en cause.

5.6 Références

Doull, J.A. 1987. Determination of Detection Limits using the IUPAC and Propagation of Errors Approach, and a Discussion on Calibration Curve Modelling. Direction de la qualité des eaux, région de l'Atlantique, Moncton (N.-B.).

Gaskin, J.E., T. Dafoe, et P. Brooksbank. *Analyst*, 1990, vol. 115, pp. 507-510.

Long, G.L., et J.D. Winefordner. 1983. Limit of detection, a closer look at the IUPAC definition. *Anal. Chem.* 55: 712A.

Mitchell, W.J., R.C. Rhodes, et F.F. McElroy. 1985. Determination of measurement data quality and establishment of achievable goals for environmental measurements. *Am. Soc. Test. Mater. Spec. Tech. Publ.* 867: 41-52.

6.0 MÉTHODES STATISTIQUES D'ANALYSE DES DONNÉES SUR LA QUALITÉ DES EAUX

On a de plus en plus recours à la statistique pour planifier l'échantillonnage destiné à évaluer la qualité des eaux, pour évaluer les méthodes analytiques et pour contrôler la qualité des analyses environnementales courantes. Ce phénomène s'explique par l'accroissement du nombre de planificateurs et d'analystes qui prennent connaissance des avantages que peut leur procurer la statistique, ainsi que du besoin d'une concordance étroite entre les méthodes des organismes s'adonnant à des travaux similaires. En outre, le recours approprié aux méthodes statistiques dans la réduction et l'analyse des données sur la qualité des eaux permet aux analystes d'avoir une vue d'ensemble objective face aux données analysées.

Même si un certain nombre de progiciels statistiques pour calculatrices portatives ou pour ordinateurs ont rendu relativement faciles l'analyse et le traitement des données, il demeure important pour l'analyste et pour l'utilisateur de données de comprendre clairement la théorie qui sous-tend les méthodes statistiques employées.

La majeure partie de l'analyse de données actuellement effectuée à la DQE fait appel à des méthodes statistiques paramétriques. Or, certaines hypothèses sous-tendent les tests statistiques paramétriques :

- 1) Les observations ou déterminations sont indépendantes.
- 2) La répartition de la population est connue.
- 3) La variance des sous-groupes comparés est uniforme ou s'exprime par un rapport connu.

En outre, les tests statistiques paramétriques nécessitent que les données :

- soient recueillies au hasard;
- présentent une variation d'erreur indépendante de la moyenne, soit répartie normalement, soit homogène; et
- présentent des composants de variance additifs.

Les données communément recueillies dans les études sur la qualité des eaux satisfont rarement à toutes les exigences des méthodes statistiques paramétriques. Il faut donc parfois se tourner vers les méthodes non paramétriques, qui sont associées à la statistique sans répartition (c'est-à-dire qu'il n'y a aucune valeur précise pour μ , σ , x , ou s). Cependant, la question n'est pas de savoir si les hypothèses et les exigences sont satisfaites, mais plutôt de savoir si la violation possible de ces hypothèses et exigences aurait des conséquences sérieuses sur la validité des énoncés de probabilité reposant sur elles. Il existe

des formules que l'on peut appliquer aux données brutes pour vérifier dans quelle mesure les exigences sont satisfaites (Glass et coll., 1972).

Les sections qui suivent décrivent brièvement les méthodes statistiques pouvant être appliquées telles quelles à l'analyse des données sur la qualité des eaux.

6.1 Statistique descriptive

- 1) **Moyenne, médiane et mode** : servent à situer les tendances centrales dans une série de données.
- 2) **Moyenne géométrique** : sert également d'indicateur de la tendance centrale pour les données dont la répartition présente une asymétrie marquée vers la droite. Cette statistique est particulièrement utile pour décrire les variables aléatoires de la qualité des eaux qui varient selon plusieurs ordres de grandeur, comme les données biologiques (p. ex., collimétrie).
- 3) **Intervalle, variance et écart type** : servent à déterminer le niveau de dispersion des données (étendue).
- 4) **Diagrammes à barres, histogrammes, polygones de fréquence** : servent à regrouper et à présenter les données d'une façon méthodique sous forme de tableaux ou de graphiques.

6.2 fonctions de densité de probabilité théorique pour les données discontinues (discrètes)

- 1) **Distribution binomiale** : sert à évaluer des aspects comme les effets ou l'absence d'effets, ou encore la présence ou l'absence, dans des données biologiques, en particulier, dans les données sur la qualité des eaux.
- 2) **Distribution de Poisson** : sert à traiter les données lorsque les mesures indépendantes discrètes (nombres) sont directement proportionnelles à la taille de l'intervalle (temps, longueur, surface, volume, etc.). Cette loi peut être appliquée de façon efficace aux données physiques et biologiques.

6.3 Fonctions de densité de probabilité théorique pour les données continues ou mesurées

- 1) **Distribution normale** : caractérisée par des données brutes acquises par prélèvements aléatoires dans une population ayant une distribution fonctionnelle normalisée de $\mu = 0$ et $\sigma = 1$. La distribution normale s'applique idéalement à 30 données ou plus, acquises dans des conditions statistiques optimales.
- 2) **Distribution lognormale** : si $Y = \log X$ et si Y est normalement distribuée, alors X suit une distribution lognormale, X étant la quantité mesurée et Y la variable obtenue. La valeur de X peut varier de 0 à $+\infty$, et Y de $-\infty$ à $+\infty$. La distribution lognormale est généralement très utile pour les données biologiques quantitatives sur la qualité des eaux.

- 3) Distribution (χ^2) : sert à déterminer si les résultats (données) d'une expérience ont dévié des résultats prévus.
- 4) Distribution F : sert généralement de test comparatif pour les variances de deux séries de données issues de deux populations à variance égale (p. ex. comparaison de deux séries de données sur la qualité des eaux prélevées dans le même milieu d'échantillonnage à l'aide de deux échantillonneurs différents).
- 5) Distribution t de Student : d'application similaire à la distribution normale, mais particulièrement indiquée lorsque la taille de l'échantillon est faible (< 30). La distribution t dépend de f, le nombre de degrés de liberté (DL = n-1 pour n mesures et un paramètre estimé comme la moyenne; DL = n-k, k étant le nombre de paramètres estimés et n, le nombre de valeurs observées).

6.4 Limites de confiance

- 1) S'il s'agit d'une observation unique dans une distribution normale

Si l'on connaît μ (la moyenne de la population) et σ (l'écart type de la population), la probabilité est $1-\alpha$ qu'une observation unique s'inscrive dans les limites de tolérance ci-dessous :

$$\mu - Z_{\alpha/2} \cdot \sigma \leq Y \leq \mu + Z_{\alpha/2} \cdot \sigma$$

- 2) S'il s'agit de la moyenne d'une population

$$CI_{1-\alpha} : \bar{Y} - Z_{\alpha/2} \cdot \sigma/\sqrt{n} \leq \mu \leq \bar{Y} + Z_{\alpha/2} \cdot \sigma/\sqrt{n}$$

L'expression vaut si $n \leq 30$, la distribution de la population est normale, et l'on connaît σ , ou encore si $n \geq 30$. Si l'on ne connaît pas σ et que $n \geq 30$, on évalue σ à partir de s, la variance de l'échantillon.

- 3) Déduction au sujet d'une moyenne (moyenne de l'échantillon) à partir d'une distribution t

$$CI_{1-\alpha} : \bar{Y} - t_{\alpha/2} \cdot s/\sqrt{n} \leq \mu \leq \bar{Y} + t_{\alpha/2} \cdot s/\sqrt{n}$$

Pour cette expression, on suppose que la variance de la population est inconnue, qu'il existe n-1 degrés de liberté, que la distribution est normale, ou du moins symétrique et unimodale.

Les limites obtenues au moyen de l'équation présentée en (1) sert en particulier à faire des déductions au sujet d'une observation simple celles des équations en (2) et (3) à obtenir un critère rationnel pour l'établissement des fréquences d'échantillonnage respectivement.

Les limites de confiance peuvent également être étendues à des moyennes géométriques.

6.5 Statistique déductive

- 1) **Vérification d'hypothèse** : action de faire des prédictions (liées à des données expérimentales, des événements, etc.) avant l'exécution d'un test statistique, avec la possibilité que la prédiction puisse se révéler fausse. Le rejet d'une hypothèse vraie donne lieu à une erreur dite du type I, et l'acceptation d'une hypothèse fausse donne lieu à une erreur du type II.
- 2) **Théorie d'estimation** : théorie servant à effectuer des estimations ou des déductions au sujet d'une population à partir de statistiques provenant d'échantillons. La population peut être un groupe (suite) de paramètres de la qualité de l'eau, ou encore un ensemble de données.

6.6 Vérification de la normalité de la répartition des données mesurées

Les tests suivants servent à vérifier la normalité :

- graphiques de probabilité normale;
- test χ^2 de la qualité de l'ajustement;
- test de Kolmogorov-Smirnov ($N > 50$);
- test de l'inégalité de Chebyshev;
- test empirique ou test proportionnel ($N > 30$); et
- test de Wilk-Shapiro ($N \leq 50$).

6.7 Vérification de l'homogénéité des variances

Les tests d'homogénéité des variances comprennent :

- le test F;
- le test de Bartlett; et
- l'analyse de variance.

6.8 Comparaison des moyennes de deux populations

On peut comparer les moyennes de deux populations à partir :

- a) des données non appariées et des données de variance provenant de populations inconnues (statistique de variance commune); et

- b) de données appariées et de données de variance provenant de populations inconnues (test d'appariement ou de pairage).

6.9 Régression linéaire simple

- 1) Établir la détermination des moindres carrés de la ligne linéaire simple ($Y_e = a + bX$) pour une série de données à deux variables.
- 2) Déterminer le coefficient de corrélation (r) représentant le degré d'association entre deux variables, et le coefficient de détermination (r^2) représentant la proportion de variabilité dans Y , expliquée par la relation linéaire.
- 3) Vérifier la signification de la ligne de régression linéaire simple (c'est-à-dire vérifier la signification de la pente, de la coordonnée à l'origine et du coefficient de corrélation).

6.10 Analyse de covariance

Il s'agit d'une comparaison des lignes de régression linéaire simple dérivées de plusieurs groupes de données :

- vérification des pentes communes en premier lieu; et
- recherche d'une différence dans les niveaux de régression (si les pentes vérifiées sont communes).

6.11 Régression multiple

- 1) Établir la détermination des moindres carrés de la ligne de régression multiple ($Y_1 = a + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n$).
- 2) Déterminer le coefficient de détermination multiple ($\gamma_{1\ 2\ 3\ \dots\ n}$).
- 3) Vérifier la signification de la ligne de régression multiple.

6.12 Régression curviligne

Les données relatives aux échantillons provenant des cours d'eau suivent souvent la relation suivante : $Y = aX^b$. Cette fonction peut être linéarisée à l'aide d'une transformation logarithmique ($\log Y = b \log X + \log a$).

D'autres fonctions curvilignes comme la suivante : $Y = a + b^x$ or $Y = a(x-b)^2$ ne peuvent être soumises à une régression qu'à l'aide de méthodes complexes.

6.13 Statistique non paramétrique

- 1) **Test des signes** : pour échantillons ou séries de données interreliés (par exemple, mesures analytiques ou échantillons prélevés avant et après un événement donné) (section 3.3.1).
- 2) **Test de Wilcoxon** : employé avec les données provenant d'échantillons interreliés en tenant compte des différences ordonnées entre deux échantillons, les rangs étant assignés selon l'ampleur de la différence entre les paires de sujets (section 3.3.2).
- 3) **Test U de Mann-Whitney** : utile pour évaluer la différence entre deux moyennes d'échantillons indépendants sans faire de supposition sur la ou les distributions.
- 4) **Test χ^2 de la qualité de l'ajustement;**² : peut être utilisé pour un échantillon unique, deux échantillons indépendants ou k échantillons indépendants, et sert à déterminer si les valeurs observées diffèrent des valeurs prévues en raison du hasard, le hasard étant défini par un ensemble de règles particulières. Aucune supposition n'est nécessaire quant à la distribution des variables dans l'emploi du test χ^2 .
- 5) **Test de Kolmogorov-Smirnov** : sert à vérifier si la distribution des observations d'un échantillon unique diffère de façon significative de la distribution théorique (p. ex., distribution normale, distribution t). Il est également utile pour les petits échantillons indépendants, pour vérifier, par exemple, si deux échantillons indépendants peuvent provenir de la même distribution.
- 6) **Autres tests non paramétriques** : ces tests non paramétriques (Siegel, 1956, Downie et Heath 1965) comprennent :
 - le test Q de Cochran, qui sert à étudier les différences entre des échantillons interreliés;
 - le test de Cox-Stuart, qui sert à évaluer la tendance;
 - le test bilatéral d'analyse de variance de Friedman;
 - le coefficient tau de Kendall pour les échantillons aléatoires à deux variables (mesure de l'association entre deux variables originales);
 - le test unilatéral d'analyse de variance de Kruskal-Wallis;
 - le test de McNemar pour vérifier la signification des changements de données;
 - la valeur rho de Spearman destinée à mesurer le degré d'association entre deux séries de données ordonnées;
 - le test de Wald-Wolfowitz, qui sert à déterminer si deux échantillons peuvent être issus de la même population.

6.14 Modification des données

- 1) **Moyennes tronquées** : bien que la moyenne soit la plus utile et la plus pratique des mesures de la tendance centrale d'un ensemble de données, une valeur aberrante risque d'attirer indûment la moyenne vers elle, ce qui conférerait à la moyenne une valeur non typique des valeurs dans l'ensemble des données. C'est ainsi qu'est née la notion de **MOYENNE TRONQUÉE**; pour déterminer une moyenne tronquée à 20 %, par exemple, on ordonne les valeurs en ordre croissant, puis on supprime les 10 % les plus élevées et les 10 % les plus basses. La moyenne est ensuite calculée à partir des valeurs restantes. De façon générale, si un ensemble de données contient N valeurs et qu'on supprime L valeurs à chaque extrémité, le nombre de valeurs restantes s'élève à N-2L, et

$$\bar{x}_T = \frac{1}{(N - 2L)} \sum_{L+1}^{N-L} x_i = \text{Moyenne tronquée}$$

- 2) **Méthode d'estimation de Winsor («winsorisation»)** : prenons le cas d'un ensemble de n données contenant g observations inférieures au seuil de détection. On ordonne les observations en ordre croissant, puis on remplace chacune des 'g' valeurs non détectées par la première valeur qui dépasse le seuil de détection; les 'g' valeurs les plus élevées sont remplacées chacune par la (n-g)^e valeur. Ce processus est désigné **Méthode d'estimation de Winsor (ou «winsorisation»)** de niveau 'g' (Dixon et Massey, 1969; Gaskin, 1988). La moyenne «winsorisée» \bar{x}_w est la moyenne des observations dans l'ensemble de données modifié; elle est déterminée comme suit :

$$\bar{x}_w = \frac{1}{n} \sum_1^n x_i$$

Pour une «winsorisation» de niveau 'g' d'un échantillon de taille n, h = n-2g représente le nombre d'observations inchangées.

EXEMPLE :

Voici un exemple de l'emploi de (a) la 'moyenne tronquée' et de (b) la 'winsorisation' : les données qui suivent, provenant de 10 échantillons de qualité des eaux, sont des mesures du phosphate total :

ND; ND; 7,5; 6,0; 8,3; 2,2; 3,6; 4,5; 9,1; 5,8

Les mesures sont données en µg/L; le seuil de détection est 2,0 µg/L. On ordonne alors les données en ordre croissant, comme suit :

ND; ND; 2,2; 3,6; 4,5; 5,8; 6,0; 7,5; 8,3; 9,1

(a) **MOYENNE TRONQUÉE :**

Les données sont modifiées par l'élimination des deux valeurs ND et des deux valeurs les plus élevées, comme suit :

2,2; 3,6; 4,5; 5,8; 6,0; 7,5

La moyenne tronquée est ensuite calculée comme suit :

$$\bar{X}_T = (2,2 + 3,6 + \dots + 7,5)/6 = 4,93$$

(b) **MÉTHODE D'ESTIMATION DE WINSOR («WINSORISATION»):**

Si le niveau de «winsorisation» est $g=2$, les données sont ainsi modifiées :

2,2; 2,2; 2,2; 3,6; 4,5; 5,8; 6,0; 7,5; 7,5; 7,5

La moyenne tronquée de ces valeurs, $\bar{X}_w = (2,2 + 2,2 + \dots + 7,5)/10 = 4,90$

- 3) **Réduction des données :** action de combiner ou de regrouper des données intimement liées en sous-groupes afin de réduire le nombre de calculs ou de faciliter la compréhension des valeurs (ou d'une tendance dans les valeurs). La réduction des données peut également comprendre l'augmentation ou la diminution des valeurs numériques individuelles de la série par des opérations arithmétiques (p. ex., l'addition d'une constante à chaque valeur ou la multiplication de chaque valeur par une constante).

6.15 Méthodes avancées de traitement des données

Ces méthodes comprennent ce qui suit :

- autocorrélation dans l'analyse des tendances;
- graphiques de Box-Jenkins;
- fonctions cumulatives de distribution;
- modélisation mathématique et statistique;
- méthode de Monte Carlo;
- Méthodes numériques;
- production aléatoire de nombres;
- analyse spectrale; et
- analyse de séries chronologiques.

6.16 Références

Dixon, W.J., et F.J. Massey. 1969. *Introduction to statistical Analysis*. McGraw-Hill.

Downie, N.M., et R.W. Heath. 1965. *Basic Statistical Methods*. Harper, New York, N.Y.

Gaskin, J.E. 1988. *Approximate Estimation of Analytically non-detected values for Water Quality Parameters*. Direction de la qualité des eaux, DGEI, Environnement Canada, Ottawa (Ontario), Canada.

Glass, C.V., P.D. Peckham, et J.R. Sanders. 1972. *Consequences of failure to meet assumptions underlying the fixed effects analysis of variance and covariance*. *Rev. Educ. Res.* 42: 237–288.

Siegel, S. 1956. *Nonparametric Statistics for the Behavioural Sciences*. McGraw-Hill, New York, N.Y.

7.0 PRÉSENTATION ET COMMUNICATION DES DONNÉES

7.1 Présentation des données

7.1.1 *Présentation des paramètres statistiques*

L'American Society for Testing and Materials (1986) a fait les recommandations suivantes pour la présentation des données expérimentales pour les cas où il est question d'un échantillon de n observations d'une variable unique et où toutes les observations ont été obtenues dans des conditions identiques et essentielles :

- 1) Présenter au moins la moyenne (\bar{x}), l'écart type (s) et le nombre (n) d'observations.
- 2) Si le nombre d'observations est élevé, présenter également la valeur de l'asymétrie (g_1), et la valeur de la kurtose (g_2). On peut également présenter une distribution de fréquence regroupée.
- 3) Si les données n'ont pas été obtenues dans des conditions statistiques optimales et si l'on veut renseigner sur les effets extrêmes des causes affectables, présenter les valeurs des observations minimales et maximales en plus de la moyenne, de l'écart type et du nombre d'observations.
- 4) Présenter autant d'éléments que possible démontrant que les données ont été obtenues dans des conditions statistiques optimales.

7.1.2 *Données à l'appui*

Les données présentées doivent être accompagnées des renseignements pertinents disponibles, en particulier au sujet des conditions dans lesquelles les mesures ont été exécutées et les éléments démontrant que les données sont bonnes. Les renseignements pertinents touchent ce qui suit :

- la méthode de sélection des échantillons; les mesures prises pour en assurer le caractère aléatoire ou représentatif, (la façon dont l'échantillon a été prélevé a une portée considérable sur le caractère interprétable des données);
- la méthode précise de vérification (si un test de l'ASTM ou un autre test standard a été effectué, il faut le préciser, et spécifier toute modification de la méthode);
- les conditions spécifiques du test, en particulier la régulation des facteurs ayant une influence sur la caractéristique ou sur le système étudiés;
- les précautions ou les mesures prises pour éliminer les erreurs systématiques d'observation;
- les difficultés rencontrées et éliminées durant l'étude;

- les renseignements concernant les cheminements parallèles mais indépendants ayant abouti aux mêmes résultats; et
- les éléments démontrant que les données ont été obtenues dans des conditions statistiques optimales; les résultats des tests statistiques effectués dans le but de confirmer la constance (contrôle statistique) des conditions en ce qui a trait au travail analytique effectué sur le ou les échantillons.

7.1.3 Présentation tabulaire et graphique

Dans la plupart des cas, les renseignements contenus dans un ensemble de données peuvent être résumés par une distribution de fréquence groupée présentée sous forme tabulaire si le nombre d'observations est important. La présentation graphique d'une distribution permet de visualiser la nature et la portée de la variation observée (Demayo et Witlow 1986).

Malgré la condensation qu'occasionne la présentation de distributions de fréquence groupées, il est nécessaire de réduire davantage les données pour la plupart des utilisations qui sont faites des données sur la qualité des eaux. On peut satisfaire à cette nécessité grâce à quelques fonctions simples portant sur la distribution observée, notamment la moyenne et l'écart type.

7.1.4 Limites de confiance

Dans la présentation des données, il est recommandé de fixer des limites à un certain nombre de paramètres statistiques calculés (p. ex. χ) et il importe d'indiquer clairement la signification de ces limites.

Pour une observation X qui est soumise aux incertitudes découlant des fluctuations analytiques et d'échantillonnage et qui tend à s'écarter davantage de la moyenne véritable si le nombre d'observations N est réduit, l'incertitude générale des mesures doit être présentée comme suit :

$$\bar{X} \pm k \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (63)$$

où : K est la valeur obtenue de la table de distribution t de Student pour N-1 degrés de liberté à un niveau de signification choisi (p. ex., $p = 0,05$).

7.1.5 Arrondissement des valeurs numériques

La règle de travail suivante est recommandée pour les calculs servant à déterminer les moyennes, les écarts types et les limites pour les moyennes :

- 1) Dans toutes les opérations arithmétiques (additions, soustractions, multiplications, divisions, mises au carré, extractions de la racine carrée) portant sur un échantillon de N valeurs, il faut retenir l'équivalent d'au moins deux chiffres de plus que le nombre de chiffres que comportent les valeurs

observées individuelles. Par exemple, si les valeurs de conductivité électrique sont de l'ordre du microsiemen, les calculs doivent retenir les chiffres jusqu'au 0,01 microsiemen.

- 2) Les chiffres ne doivent être supprimés qu'après la fin des calculs afin de protéger les résultats finaux contre les erreurs de calcul. La suppression des chiffres doit être effectuée conformément aux méthodes d'arrondissement préconisées par l'American Society for Testing and Materials (1986).

7.1.6 Méthode de contrôle par diagrammes pour la présentation des données

La méthode de contrôle par diagrammes pour la présentation des données fournit un critère de détection de l'absence des conditions statistiques optimales. La méthode des diagrammes de contrôle pour l'analyse et la présentation des données sert à deux fins distinctes :

- découvrir dans quelle situation les valeurs observées de \bar{X} , S, R, etc., pour plusieurs échantillons de N observations chacun, varient entre elles par une grandeur supérieure à celle qui pourrait être due au hasard.
- découvrir si les valeurs observées de \bar{X} , S, R, etc., pour des échantillons de N observations chacun, diffèrent des valeurs étalons \bar{X}_0 , σ_0 , R_0 , etc., par une grandeur supérieure à celle qui pourrait être due au hasard.

Dans les deux cas, les diagrammes de contrôle sont essentiellement constitués de limites symétriques (limites de contrôle), situées au-dessus et au-dessous d'une ligne centrale. Dans chaque cas, la ligne centrale indique la valeur moyenne ou prévue de \bar{X} , S, R, etc., pour les sous-groupes (échantillons de N observations chacun) (American Society for Testing and Materials 1986).

Les limites de contrôle utilisées sont appelées limites de contrôle 3 sigmas et sont placées à une distance de trois écarts types par rapport à la ligne centrale. Dans ce cas, l'écart type est l'écart type de la distribution d'échantillonnage des mesures statistiques en question (p. ex., \bar{X} , S, R) pour les sous-groupes (échantillons) de taille N. Il ne s'agit pas de l'écart type calculé des valeurs de sous-groupes (de \bar{X} , S, R, etc.) mises en graphique : il est plutôt calculé à partir des formules acceptées (American Society for Testing and Materials 1986). Par exemple, pour de grands échantillons de taille égale, en l'absence de valeurs étalons, les formules des lignes de diagramme de contrôle deviennent :

	<u>Ligne centrale</u>	<u>Limites de contrôle</u>
Pour les moyennes (\bar{X})	\bar{X}	$\bar{X} \pm 3 \frac{\bar{S}}{\sqrt{N}}$
Pour les écarts types (S)	\bar{S}	$\bar{S} \pm \frac{3\bar{S}}{\sqrt{2(N-1)}}$

où : \bar{X} = moyenne générale des valeurs observées de X pour tous les échantillons constituant les sous-groupes (1 à k)

$$= (\bar{X}_1 + \bar{X}_2 + \bar{X}_3 + \dots + \bar{X}_k)/k;$$

\bar{S} = écart type moyen du sous-groupe

$$= (S_1 + S_2 + S_3 + \dots + S_k)/k$$

où : S_1 est l'écart type pour N échantillons ou observations du sous-groupe 1, S_2 , celui qui correspond à N mesures pour le sous-groupe 2, et ainsi de suite.

Dans le cas des échantillons réduits de taille égale, les lignes du diagramme de contrôle répondront aux formules suivantes :

	<u>Ligne centrale</u>	<u>Limites de contrôle</u>
Pour les moyennes (\bar{X})	\bar{X}	$\bar{X} \pm 3 \frac{\bar{S}}{C_4\sqrt{N}}$
Pour les écarts types (S)	\bar{S}	$\bar{S} \pm 3 \frac{S}{C_4\sqrt{2(N-1)}}$

La valeur de C_4 se trouve au tableau B-1 (annexe B).

7.2 Communication des données

7.2.1 Communication interne des données

Le processus de communication interne doit fournir suffisamment de renseignements pour étayer les résultats et doit s'accompagner d'une évaluation de l'incertitude. Toute nouvelle méthode utilisée doit être décrite en détail, y compris les résultats des tests exhaustifs de vérification de la méthode. Si la méthode existe déjà, on peut citer un document publié, à condition que la référence soit complète et adéquate et que toute modification fasse l'objet de tests complets et soit signalée.

Les sections de travail sur le terrain et les sections de travail en laboratoire doivent fournir des rapports sur les données aux chargés de projets (ou aux conseillers) selon un échéancier régulier, afin de favoriser le traitement ponctuel des données (vérification des données, transfert des données et communication des données aux clients et aux utilisateurs).

7.2.2 Communication des données aux clients et aux utilisateurs

Toutes les données doivent être examinées par les pairs avant d'être communiquées à l'extérieur. Toutes les communications doivent être écrites (dactylographiées). Les communications verbales (y compris par téléphone) seront permises s'il y a lieu, à condition qu'elles soient suivies (dans un délai d'environ 48 h) d'une confirmation écrite et que les données aient d'abord été examinées et approuvées par des méthodes établies.

Les données à communiquer doivent être au moins examinées par le chargé de projet (ou le conseiller) ou par son fondé de pouvoir. Lorsque les données touchent un sujet délicat, il peut être nécessaire de les faire examiner par un responsable de niveau supérieur.

La publication de données se fait sous réserve d'une révision. Les données obtenues pour un bailleur de fonds sont considérées comme appartenant à ce dernier, et leur divulgation est conditionnelle à l'approbation du bailleur de fonds (dans le respect des principes de la Loi sur l'accès à l'information).

Les rapports doivent être présentés selon un modèle approprié à l'utilisation proposée. Chaque rapport doit contenir, autant que possible, les renseignements suivants (Taylor 1985) :

- un résumé des problèmes étudiés;
- une description complète des échantillons;
- la description de la méthode (ou une référence à ce sujet);
- un résumé des données et un renvoi aux séries de données originales;
- interprétation et conclusions; et
- attestation.

Le rapport doit porter la signature des analystes, des superviseurs et du chef de laboratoire ou de leurs fondés de pouvoir.

7.2.3 Communication des valeurs analytiques

Selon le cas, l'expression «DN» (détection nulle) ou «I (inférieur à)» doit être utilisée lorsque aucune substance n'est détectée. Le terme 0 (zéro) ne doit pas être utilisé dans les résultats d'un rapport d'analyse. Si le résultat se trouve entre la quantité minimale de détection et la limite de détection pratique, la valeur peut être présentée avec une explication précisant que le résultat est inférieur à la limite de détection pratique et que la récupération et la précision n'ont pas été évaluées à ce niveau (Chapitre 3, Partie III).

Il faut éviter d'utiliser des symboles comme T ou tr pour représenter des quantités à l'état de traces, ainsi que l'utilisation d'expressions ou d'énoncés similaires pour faire état d'une concentration non définie, à cause du caractère imprécis de ce genre de terminologie, de la confusion à laquelle elle donne lieu et du risque qu'elle soit mal utilisée.

Aux données se situant à égalité ou près de la limite de détection sont associés deux problèmes. L'incertitude peut être égale ou presque égale à la valeur rapportée. De plus, il est pratiquement impossible de confirmer les espèces consignées; par conséquent, l'identification ne doit dépendre que de la sélectivité de la méthode et de la connaissance de l'absence d'éléments d'interférence. Ces problèmes sont moins fréquents lorsque les substances sont présentes en quantités mesurables. C'est pourquoi l'interprétation quantitative, les prises de décision et les mesures réglementaires doivent se limiter aux données égales ou supérieures à la limite de quantification, cette dernière étant, comme nous l'avons vu plus haut, le seuil au-dessus duquel on peut obtenir un résultat quantitatif avec un degré de confiance donné. Le degré de confiance accordé à la présence de la substance analysée augmente avec l'augmentation du signal de cette substance au-dessus de la limite de détection. Une valeur de 10σ est recommandée pour la limite de quantification, ce qui correspond à un degré d'incertitude de $\pm 30\%$ par rapport à la valeur mesurée ($10\sigma \pm 3\sigma$) à un degré de confiance de 99 % (Taylor et coll. 1983).

7.2.4 Communications relatives à l'assurance de la qualité

La DQE doit utiliser deux types de communications relatives à l'AQ : des rapports à l'intention des gestionnaires au sujet de la qualité des données, et des rapports à l'intention des utilisateurs concernant l'AQ. Les rapports s'adressant aux gestionnaires de la DQE porteront sur le degré d'AQ qui a été adopté pour le programme de contrôle de la qualité des eaux et sur son efficacité et présentera des recommandations concernant les problèmes liés à l'AQ. Ces rapports doivent également fournir un moyen d'évaluer le coût de l'AQ par rapport à l'amélioration de la qualité des données.

7.2.4.1 Rapports à l'intention des gestionnaires concernant la qualité des données

L'agent de contrôle de la qualité (ou son équivalent) doit préparer des rapports sur l'AQ à l'intention des gestionnaires à intervalles réguliers (2 ou 4 fois par année). Ces rapports doivent présenter l'état des régimes d'AQ en laboratoire et sur le terrain et résumer les activités d'AQ qui ont été effectuées au cours de la période concernée. Ils doivent comprendre ce qui suit :

- un résumé de l'état des données, y compris les sommaires de récupération des données et la cause des pertes ou des annulations de données;
- le degré d'AQ dont les données ont fait l'objet;
- des estimations de la précision et de l'exactitude des données de laboratoire et des données de terrain, s'il y a lieu, pour les trois ou les six derniers mois;

- un résumé des nouvelles activités liées au CQ ou à l'AQ ayant été mises en oeuvre au cours du dernier trimestre et une évaluation de leur efficacité;
- un résumé des principaux problèmes liés à l'AQ et au CQ et des recommandations à ce sujet (avec échéanciers);
- une évaluation de l'efficacité du régime de CQ et d'AQ (au cours des trois ou six derniers mois) par rapport au coût d'AQ;
- un résumé des résultats des exercices interlaboratoires et des comparaisons destinées à évaluer la comparabilité des données par rapport aux autres laboratoires et organismes travaillant dans le domaine de la qualité des eaux;
- un résumé des résultats de vérification portant sur la période qui vient de se terminer; et
- la liste des révisions et des additions apportées aux méthodes de CQ et d'AQ.

Ces rapports permettront de documenter les problèmes et les activités liés à l'AQ à l'intention des gestionnaires (Vet et Onlock 1983), et contribueront à établir les zones de priorité du régime d'AQ et de CQ de la Direction de la qualité des eaux.

7.2.4.2 Rapports à l'intention des utilisateurs concernant la qualité des données

Tout rapport sur les données produit par la DQE doit s'accompagner d'un sommaire de la qualité des données. Cette précaution indiquera aux utilisateurs avec quelle confiance ils peuvent aborder les paramètres qui les intéressent. Ces sommaires de la qualité des données montrent que la DQE tient à recueillir et à offrir des données de qualité en présentant brièvement les mesures d'AQ adoptées pour le programme de contrôle ainsi que les données acquises avant la publication. Les résumés doivent également présenter les paramètres de qualité des données spécifiques associés à la série de données particulières. Les éléments d'AQ suivants doivent accompagner chaque série de données produites :

- bref résumé des méthodes d'AQ de la DQE (échantillonnage, tests sur le terrain et analyses en laboratoire) en ce qui concerne la qualité des données;
- résumé des méthodes analytiques utilisées pour chaque paramètre, présentation des capacités des méthodes et liste des valeurs de limites de détection (et façon de les interpréter) pour chaque paramètre d'intérêt;
- résumé des récupérations de données et cause des pertes ou des invalidations de données;
- le degré d'AQ et de CQ sur le terrain et en laboratoire appliqué à toute série de données, y compris :
 - analyses répétées

- tares
 - doublements,
 - échantillons préparés (échantillons de CQ),
- estimations de l'exactitude et de la précision que l'on peut prêter aux valeurs d'une série de données particulière.
 - problèmes d'AQ spécifiques pouvant toucher les données provenant d'un milieu particulier ou d'une méthode d'analyse des données;
 - présentation des critères de validation et de sélection des données ainsi que des méthodes de vérification des données;
 - description de tous les codes de commentaires figurant dans la série de données; et
 - sommaires des comparaisons interlaboratoires et des épreuves concertées effectuées pour évaluer la comparabilité et la compatibilité des données provenant des différents laboratoires et organismes participants.

Ce genre de résumé accompagnant chaque rapport sur les données s'avérera inestimable pour les utilisateurs voulant évaluer l'applicabilité d'une série de données à une utilisation particulière, tout en favorisant la communication entre les utilisateurs et les gestionnaires de la DQE quant aux besoins des utilisateurs en ce qui a trait à la qualité des données provenant de la DQE. Ces échanges permettront de mettre au point le programme d'AQ de la DQE en fonction des besoins des utilisateurs.

7.3 Références

- American Society for Testing and Materials. 1986. Manual on Presentation of Data and Control Chart Analysis. 6^e éd. Am. Soc. Test. Mater. Publ. 15 D, Part 3. Philadelphie, (Pennsylvanie).
- Demayo, A., et S. Whitlow. 1986. The Use of Graphs in the Field of Water Quality. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Ottawa (Ontario).
- Taylor, J.K. 1985. Principles of Quality Assurance of Chemical Measurements. Center for Analytical Chemistry, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, Gaithersburg (Maryland).
- Taylor, J.K., R.A. Libby, et G. Wentler. 1983. Principles of Environmental Analysis. Anal. Chem. 55: 2210–2218.

Vet, R.J., et S.G. Onlock. 1983. The Canadian Air and Precipitation Monitoring Network Quality Assurance Plan for Precipitation Monitoring Systems. CSC 110. 194-3-1, Direction de la recherche sur la qualité et sur les interactions environnementales, Service de l'environnement atmosphérique, Downsview (Ontario).

8.0 GARDE ET TRANSFERT DES DONNÉES

8.1 Garde des données

En matière de garde des données, la DQE doit avoir pour objectif de veiller à ce que les données soient d'une qualité connue, et au besoin, puissent être défendues sur le plan juridique.

Les objectifs d'AQ en matière de garde des données doivent donc veiller à ce que les méthodes de gestion et de traitement des données suivent une chaîne de possession bien organisée, et veiller à ce que chaque échantillon fasse partie de la base de données.

Les méthodes d'AQ doivent comprendre :

- l'établissement d'un régime de chaîne de possession pour les données recueillies;
- la rédaction de descriptions de responsabilités pour chaque personne faisant partie de la chaîne de possession;
- l'utilisation de formules de suivi en laboratoire et sur le terrain;
- la confirmation de l'existence de régimes de chaîne de possession sur le terrain et en laboratoire;
- la mise en oeuvre d'un régime de chaîne de possession pour le centre de données;
- la mise en oeuvre d'une procédure d'autorisation des changements aux bases de données; et
- la mise en oeuvre de vérifications de la part de l'agent d'AQ ou de l'équivalent afin de veiller à ce que les bases de données soient complètes.

8.2 Transfert des données

Les mécanismes et le calendrier de transfert des données doivent être déterminés par le personnel chargé du traitement des données d'échantillonnage sur le terrain et en laboratoire afin que les modèles de rapport et de rubans magnétiques soient convenables et qu'on puisse respecter des échéanciers raisonnables (délais d'exécution).

Les échéanciers et les méthodes de transfert des données doivent être présentés dans les manuels opérationnels au laboratoire et sur le terrain.

Le programme d'AQ des données doit veiller à ce que les données consignées soient correctes et complètes et passent par toutes les étapes du programme de mesure. On pourra atteindre ces objectifs par les moyens suivants :

- **formules de consignation des données;**
- **méthodes de saisie des données;**
- **emploi de traitement des données; et**
- **recours à du personnel formé.**

Il importe également d'assurer un transfert complet et exact des données à partir et au moyen des étapes suivantes du programme de contrôle :

- **consignation des données sur le terrain et en laboratoire;**
- **transcription et saisie informatique des données;**
- **sélection et validation des données;**
- **vérification et examen des données;**
- **stockage des données; et**
- **récupération et communication des données.**

Il incombe à l'agent de l'AQ (ou à son équivalent) de coordonner les méthodes et les protocoles établis pour assurer et faciliter le transfert des données entre les différents postes de travail. Il lui incombe également d'instaurer un mécanisme de suivi des données servant à localiser avec précision tout bloc de données à tout moment.

9.0 GESTION DES BASES DE DONNÉES SUR LA QUALITÉ DES EAUX

Les gestionnaires de la DQE doivent avoir pour objectif de recueillir, de traiter, de vérifier, de communiquer et d'archiver de façon correcte et efficace les données associées aux échantillons recueillis dans le cadre des programmes d'étude et de contrôle de la qualité des eaux. Pour atteindre ce vaste objectif, il faut viser les objectifs opérationnels d'AQ et de CQ suivants :

- 1) Mettre au point une série bien conçue de formules de consignation des données, de méthodes de saisie et de procédés de traitement, avec documentation, et former de façon adéquate tous les techniciens et tous les analystes à ce sujet.
- 2) Garantir et confirmer de façon ponctuelle la qualité des données produites et passant par toutes les étapes du contrôle.
- 3) Communiquer et stocker les données d'une façon qui facilite l'accès et l'interprétation par les utilisateurs et les clients. Les rapports sur les données doivent comprendre les renseignements pertinents au sujet du terrain, du laboratoire et de l'AQ et du CQ (mesures de la précision, de l'exactitude et de l'exhaustivité, limites de détection, méthodes et sensibilité des instruments) ainsi que les résultats analytiques et les renseignements statistiques simples.

9.1 Traitement Informatique des données

Les systèmes de collecte et de saisie des données doivent fournir les moyens de transférer les renseignements d'analyse et d'échantillonnage depuis le terrain et le laboratoire jusqu'à une base de données préliminaire (de travail) le plus rapidement et le plus efficacement possible. Ce système doit fonctionner de façon efficient et efficace afin que tous les renseignements pertinents soient consignés à chaque étape des procédés et que les erreurs éventuelles de consignation et de transmission soient réduites au minimum.

9.2 Gestion des bases de données de laboratoire

Le système de gestion des données du laboratoire doit avoir comme but premier de doter le réseau d'une série de résultats analytiques complète, de qualité contrôlée, pouvant être fusionnée avec les renseignements d'échantillonnage sur le terrain en vue d'une validation ultérieure. Le système d'AQ et de CQ du laboratoire doit fournir à ce dernier le moyen de contrôler et de confirmer la qualité des données analytiques produites.

Le transfert des données depuis le laboratoire jusqu'au centre de gestion des données doit s'effectuer de façon régulière, ponctuelle et structurée. La fréquence et les méthodes du transfert des données doivent être déterminées au stade de l'échantillonnage et de la conception du réseau.

Les données à l'appui du laboratoire doivent également être communiquées au centre de gestion des données de façon régulière. Ces renseignements doivent être utilisés de concert avec les

renseignements sur l'AQ des échantillons pour étayer par écrit la qualité générale des données produites pour un projet ou un programme donné.

9.3 Système d'information sur la gestion des données

Le centre régional de gestion des données doit être responsable de tous les aspects de la gestion des données, y compris les suivants :

- introduction dans la base de données des données sur le terrain;
- fusion et agencement des données de laboratoire et de terrain;
- création d'une base de données de travail;
- sélection et validation des données;
- évaluation des données;
- archivage final des données; et
- communication des données.

La première étape du traitement des données que le centre de données entreprendra doit examiner toutes les feuilles de données dès réception, afin de :

- s'assurer qu'une feuille de données a été reçue pour chaque milieu échantillonné;
- vérifier la présence d'erreurs éventuelles de notation et s'assurer que chaque feuille de données est lisible pour les opérations de saisie et de perforation; et
- s'assurer que les renseignements consignés sont complets pour tous les échantillons et noter tous les problèmes ayant trait au terrain qui peuvent être cause d'erreurs ultérieures dans la base de données (p. ex., échantillons renversés partiellement ou mal étiquetés).

Cet examen préliminaire à la réception des données aurait l'utilité de fournir le mécanisme nécessaire pour corriger les omissions ou les erreurs présentes dans les formules de données tandis que le technicien d'échantillonnage se souvient encore des échantillons. Il sera ainsi plus facile de prendre des mesures correctives. Les résultats de l'examen préliminaire sur réception doivent être consignés pour usage ultérieur à l'occasion de la validation des données et des mesures d'AQ.

Une fois les données reçues et l'examen préliminaire terminé pour un bloc de données de terrain, les renseignements d'échantillonnage sur le terrain doivent être introduits dans la base de données de travail, et un listage informatique de tous les renseignements doit être produit. Ce listage doit ensuite être

comparé manuellement aux feuilles de données afin d'éviter toute possibilité d'erreur de transcription ou d'omission de paramètres d'identification d'échantillon. C'est à cette étape que les données de terrain peuvent être fusionnées avec les données de laboratoire, après exécution de toutes les analyses.

La fusion des données de terrain et de laboratoire doit être effectuée par l'ordinateur du centre de gestion des données. Il serait opportun de mettre au point un progiciel permettant de mettre ensemble les données de terrain et de laboratoire pour tous les échantillons présentés et de les fusionner en une seule série de données. Ce programme informatique doit établir la liste des échantillons pour lesquels il n'existe pas de données de terrain correspondant aux données de laboratoire et vice versa et avoir la capacité de corriger et de modifier la base de données de travail.

9.4 Structure de la base de données

La structure de la base de données et du système d'analyse des données doit également jouer un rôle important dans le système de gestion des données de la DQE. Sur le plan opérationnel, il importe que la base de données soit structurée d'une façon qui favorise les applications, c'est-à-dire la saisie des données, le traitement des données et l'analyse statistique. Aux fins de l'AQ, le système d'archivage doit fournir le moyen de garantir qu'une série de données correctes complète est tenue, qu'elle est en sécurité (c'est-à-dire que la modification fait l'objet d'un contrôle strict) et qu'on peut retrouver des renseignements concernant l'AQ et le CQ pour toutes les données recueillies.

La structure de la base de données doit comprendre les éléments suivants :

- 1) *Disposition des données* : La structure de la base de données doit garantir que tous les paramètres et les renseignements d'échantillonnage pertinents suivent un modèle normalisé. Chaque zone de paramètre doit pouvoir comprendre suffisamment de caractères (chiffres significatifs) correspondant au modèle des données obtenues. Une zone de drapeau (deux ou trois caractères) pourrait être assignée à chaque paramètre afin de permettre le marquage des paramètres individuels. Chaque zone doit également comporter un espace pour le signe négatif pouvant servir, par exemple à signaler les données se trouvant à la limite de détection. Afin de fournir une série de données cohérentes facilement utilisable, il serait opportun de prévoir des identificateurs chiffrés afin de signaler les données manquantes ou non valides. Des codes numériques comme -999 ou -888 pourraient faciliter le traitement de ces données.
- 2) *Méthodes de traitement des données* : Un ensemble normalisé de méthodes d'accès aux données et de traitement des données doit être mis au point dès le début du programme de contrôle afin de fournir à la DQE la possibilité d'extraire et de trier de façon efficace des sous-ensembles de données. Ces méthodes doivent servir à récupérer et à traiter des données à des fins d'analyse et de production de série de données (rubans magnétiques, enregistrements) pour les utilisateurs de l'extérieur.

- 3) **Protection des données** : L'accès aux archives de la DQE doit être restreint afin que seul le personnel autorisé puisse modifier ou supprimer des données. Il y aurait également lieu de faire des copies de sécurité des données afin d'en prévenir la destruction accidentelle.
- 4) **Renseignements concernant l'AQ et le CQ** : Il serait opportun de mettre sur pied un système de classement des données permettant de connaître les renseignements concernant l'AQ et le CQ pour tous les échantillons. Les données sur l'AQ et le CQ n'ont pas nécessairement à être informatisées mais elles doivent être classées de façon à pouvoir être consultées sans délai à des fins d'interprétation de la qualité des données.
- 5) **Besoins futurs en matière de données** : La base de données doit être structurée de façon à pouvoir être développée : p. ex., nombre de stations, nombre de paramètres consignés et données faisant suite aux développements de l'AQ et du CQ.
- 6) **Paramètres de la base de données** : Il importe que tous les renseignements pertinents concernant l'analyse et l'échantillonnage soient stockés dans des unités appropriées de la base de données. Outre les paramètres normalement consignés, tout renseignement pouvant être utile au sujet de l'échantillon mais n'étant pas normalement consigné peut être enregistré. Durant l'élaboration de la base de données, il y a lieu de réfléchir sérieusement aux paramètres devant être inclus, aux unités de consignation, aux zones de paramètre et au moyen de marquage. Les décisions quant à la nature des paramètres devant être consignés et à la structure exacte de la base de données doivent être prises lorsque les objectifs de consignation du réseau et les ressources de la base de données sont connus.

9.5 Stockage et récupération des données

Le stockage des données en pailers hiérarchiques pour les fichiers du système NAQUADAT (Environnement Canada 1983) a fourni un système exemplaire ayant facilité la récupération des données sur la qualité des eaux. Les principaux éléments des fichiers de stockage étaient les suivants :

- 1) **Station (point d'échantillonnage)**
 - identification de la station
 - emplacement de l'échantillonnage
 - observations descriptives
- 2) **Échantillon**
 - date du prélèvement
 - projet et organisme
 - observations
- 3) **Paramètre**
 - méthode analytique
 - mesure analytique de la valeur

Cependant, le stockage hiérarchique des données est graduellement remplacé par la structure relationnelle, qui consiste à établir les relations logiques entre les niveaux d'information au moyen d'indicateurs (adresses des positions de mémoire) et à utiliser un langage perfectionné pour l'accès et la récupération. Grâce à l'utilisation d'un identificateur unique pour chaque échantillon et le remplacement du SYSTÈME 2000 (Chapitre 8, Partie IV) par ORACLE comme système de gestion de base des données, les nouvelles possibilités de stockage et de récupération des données devraient s'avérer supérieures à celles de l'ancien système.

On s'attache aussi présentement à structurer les bases de données de façon à pouvoir inclure des données relatives à l'AQ et au CQ ainsi que des énoncés, tant comme enregistrements pour l'utilisateur primaire que pour indiquer aux utilisateurs secondaires dans quelle mesure les données pourront répondre à leurs besoins. Les recommandations portant sur le stockage de données relatives à l'AQ et au CQ ont trait aux points suivants :

- les niveaux et le volume de données d'AQ et de CQ devant et pouvant être stockées dans des systèmes de gestion de base de données comme le NAQUADAT et l'AQUALABS, et le stockage séparé d'une vaste bibliothèque de données portant sur les diverses méthodes de mesures analytiques accompagnées de mesures d'analyse auxiliaires d'échantillonnage et de terrain;
- la répartition des données d'AQ et de CQ permettant de refléter les besoins de laboratoire, les besoins régionaux, les besoins externes et les besoins nationaux, non seulement en ce qui a trait au stockage, mais également dans les activités ultérieures de récupération de blocs particuliers de données. La répartition des données sur l'AQ et le CQ en segments hiérarchiques de stockage serait fonction de la fréquence du besoin de réexaminer les données emmagasinées. L'examen périodique des données stockées pourrait faciliter le perfectionnement des opérations analytiques des laboratoires nationaux et régionaux, en particulier lorsque des mesures correctives sont nécessaires; et
- les modèles et les critères qui serviraient au stockage des segments de données et le stockage de la présence de différents niveaux de données pour refléter entre autres la précision, l'exactitude et le niveau de confiance.

Il serait opportun que les régions participent à l'établissement d'un système de récupération et de stockage national et interrégional pour les données d'AQ et de CQ, afin de permettre un échange efficace d'informations. Tous les systèmes de données (régionaux et nationaux) doivent être structurés de façon à fournir des données sous une forme utile aux utilisateurs et à fournir des données de façon ponctuelle. Une présentation commune pour la collecte et la communication des données permettra d'établir des liens entre les bureaux de terrain, les laboratoires régionaux, les bureaux régionaux, le laboratoire national de la qualité des eaux (LNQE), les systèmes d'inventaire des données provinciales et le système de stockage et de récupération NAQUADAT à l'administration centrale de la DQE. Un modèle commun permettrait également la mise au point de rapports d'interprétation compatibles portant sur les questions d'intérêt régional et national.

Chaque région doit être en mesure d'examiner et de saisir les données des banques de données du LNQE pour les échantillons qui sont incomplets au laboratoire de Burlington. Cette saisie automatique et instantanée éliminera la nécessité de réinscrire les données dans le système régional de données à partir d'une copie sur papier.

Les directions régionales devraient encourager la mise au point de procédures de commandes de saisie permettant aux employés des régions d'avoir accès au système de données de Burlington (AQUALABS), et de créer des fichiers de données à partir de n'importe quel échantillon, que le dépouillement des données concernant l'échantillon soit terminé ou non.

Dans toute région, la DQE pourrait établir un index automatisé des sujets avec renvois comportant un vocabulaire centré sur des paramètres, contrôlé par un système codé pour permettre un stockage exact et la récupération de renseignements complets pour les données générales et les données d'AQ et de CQ. Ces méthodes contrôlées de stockage et de récupération des données contribueraient à assurer l'intégrité et la protection des renseignements. Le système d'inventaire automatisé des bureaux régionaux de la DQE pourrait être intégré aux sous-systèmes de données des laboratoires et des bureaux de district régionaux (de la DQE) et provinciaux.

9.6 Références

Environnement Canada. 1983. Données NAQUADAT. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Ottawa (Ontario).

10.0 FORMATION EN MATIÈRE DE TRAITEMENT DES DONNÉES

Toute personne participant à la collecte de données sur la qualité des eaux doit bénéficier d'une formation adéquate pour accomplir son travail et connaître l'importance d'obtenir des données d'une qualité connue.

Toute personne participant au traitement des données sur la qualité des eaux doit bien connaître le programme d'AQ pour ce qui touche le traitement et la gestion des données et doit être au courant des divers moyens d'obtenir et de conserver des données de bonne qualité.

La formation de ces personnes en matière de traitement des données doit commencer avant le début des opérations et se poursuivre par la suite sous forme de sessions de révision, de cours de perfectionnement et de recyclage, au besoin, de façon périodique.

L'apprentissage au travail des aspects de l'AQ que comporte le programme de traitement des données doit être obligatoire et comprendre des instructions et une formation directes plutôt qu'une formation en groupes.

Les agents de traitement des données doivent avoir appris à se servir des formules de consignation, et connaître les méthodes de tenue de registre et de stockage et de récupération des données par terminal informatique.

En outre, l'utilisation et l'interprétation des méthodes statistiques devraient également faire partie de la formation permanente donnée aux personnes visées.

Une formation extérieure (par les collègues, les centres de technologie, les universités ou les cours spéciaux) peut être indiquée pour les personnes qui souhaitent se familiariser avec les techniques de gestion des données ou se perfectionner en cette matière.

À ce chapitre, il y aurait lieu de préparer des manuels et d'élaborer un programme de formation comprenant formation de base, perfectionnement, recyclage et formation sous la direction d'un organisme de l'extérieur.

11.0 VÉRIFICATION DES DONNÉES

Le programme de vérification des données peut être un programme distinct ou être incorporé à un programme de vérification général qui ne toucherait pas uniquement les éléments opérationnels mais porterait aussi sur les méthodes des employés, leur formation, leurs besoins et leur charge de travail.

Le programme de vérification des données devrait comporter l'examen du processus global de production des données, ce qui comprendrait des examens sur place des systèmes opérationnels de laboratoire et de terrain et des installations physiques d'échantillonnage, des guides de mesure d'étalonnage et des méthodes de mesures.

Le Comité consultatif et technique national en matière d'AQ et de CQ devrait concevoir et superviser le programme de vérification des données en matière d'AQ et de CQ pour les activités opérationnelles intégrées aux niveaux régional et national.

Seront précisés dans le programme l'identité du vérificateur, la nature des guides et des méthodes à utiliser, les critères d'acceptation et les destinataires des rapports.

11.1 Objectifs du programme de vérification des données

Le programme de vérification sera un instrument efficace et essentiel à la coordination des projets et aux activités d'AQ et de CQ en matière de contrôle de la qualité des eaux; en outre, il aidera à établir les mesures correctives devant être adoptées pour corriger ou éliminer les erreurs, les défauts et les problèmes mis au jour.

11.2 Équipe de vérification

L'équipe de vérification doit se composer de deux ou trois personnes. Sa taille devrait lui permettre d'exécuter la vérification dans un délai approprié tout en dérangeant le moins possible le travail (ou le poste de travail) vérifié. L'équipe doit être constituée de personnes n'ayant aucun lien avec l'opération vérifiée.

Les vérificateurs doivent avoir un degré suffisant de connaissances scientifiques et techniques, de formation en matière de vérification et d'expérience pour comprendre le travail et les exigences que comporte un programme d'AQ et de CQ.

L'équipe de vérification doit être bien préparée avant d'entreprendre la vérification. Elle doit établir ou se faire préciser les éléments devant être évalués. Elle doit déterminer les dates et informer le service visé de la date de vérification, de l'objet de vérification et de l'identité de l'inspecteur.

Dans certaines circonstances, l'équipe de vérification peut juger nécessaire de ne pas annoncer une vérification. Ce genre de visite doit toutefois être rare et effectué seulement en cas d'urgence ou dans des conditions extraordinaires.

Lors de la préparation de la visite de vérification, l'équipe doit étudier les renseignements de fond pertinents concernant l'unité devant être visitée. Ces renseignements doivent comprendre une documentation concernant la structure organisationnelle, la taille de l'effectif, la compétence et l'expérience des divers employés, les principaux appareils et principales méthodes utilisés, le programme d'AQ et de CQ en vigueur, les aspects ayant posé ou posant encore des problèmes et les rapports antérieurs de vérification (s'il y a lieu).

11.3 Visite de vérification

La visite de vérification doit débiter par une réunion entre l'équipe de vérification et le chef ou le superviseur de l'unité devant être vérifiée. D'autres employés de la section peuvent assister à la réunion, au gré du chef ou du superviseur. Une deuxième séance d'information peut être tenue avec l'ensemble des employés afin de créer un climat réceptif et d'insister sur le but principal de la vérification, celui d'améliorer les activités entourant la collecte des données.

Avant la vérification proprement dite, il y a lieu de s'entendre avec le chef ou le superviseur de la section afin que l'équipe de vérification soit accompagnée par un employé. Cette mesure permet à l'employé d'observer directement la vérification et lui donne l'occasion de discuter de tout problème opérationnel rencontré.

Si la vérification se heurte à des difficultés éventuelles ou dévoile des déviations par rapport aux méthodes normalisées, ces éléments doivent être signalés à l'employé afin qu'on puisse régler les malentendus ou arrêter une mesure permettant de régler le problème. Toutes les déviations doivent être consignées et faire l'objet de discussions ultérieures avec le chef ou le superviseur de section.

À la fin de la vérification proprement dite, l'équipe de vérification rencontre le chef de section, l'employé et tout autre employé invité par le chef de section afin que puisse avoir lieu une discussion pour éliminer ou corriger tout malentendu et tout préjugé.

11.4 Évaluation et rédaction d'un rapport de vérification

Les employés de la section ayant fait l'objet de la vérification doivent être encouragés à répondre par écrit aux conclusions de la vérification présentées dans le compte rendu final. Ce mécanisme permettra au groupe vérifié de présenter son point de vue et de commenter les conclusions et les recommandations de l'équipe de vérification.

Un rapport de vérification doit être préparé à l'intention de la direction régionale ou de la haute direction sur demande ou sur recommandation.

Dans son rapport et ses recommandations, l'équipe de vérification sera aussi objective que possible; elle présentera ses conclusions par ordre d'importance.

Pour que la vérification atteigne vraiment ses objectifs, il importe d'établir un mécanisme de suivi garantissant que les corrections et les modifications nécessaires seront apportées.

Freeberg (1980) et Garfield (1984) ont fait état d'un certain nombre de suggestions générales et utiles sur les étapes à suivre dans la planification et l'exécution d'un programme de vérification pour laboratoires d'analyse.

11.5 Références

Freeberg, F.E. 1980. Optimizing chemical laboratory performance through the application of quality assurance principles. *Dans Meaningful Quality Assurance Program for the Chemical Laboratory.* Préparé par F.M. Garfield *et coll.* Association of Official Analytical Chemists, Arlington (Virginie), pp. 13–23.

Garfield, F.M. 1984. Quality Assurance Principles for Analytical Laboratories. Association of Official Analytical Chemists, Arlington (Virginie), pp. 98–108, 185–187.

Annexe A : TABLEAUX STATISTIQUES

**Tableau A-1. Critères de Dixon pour la vérification des termes extrêmes
(valeur unique)**

n		Critère	Niveau de signification (%)		
			10	5	1
3	$Y_{10} = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1}$	Si la valeur la plus faible est suspecte	0,886	0,941	0,988
4			0,679	0,765	0,889
5	$= \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1}$	Si la valeur la plus élevée est suspecte	0,557	0,642	0,780
6			0,482	0,560	0,698
7			0,434	0,507	0,637
8	$Y_{11} = \frac{X_2 - X_1}{X_{n-1} - X_1}$	Si la valeur la plus faible est suspecte	0,479	0,554	0,683
9			0,441	0,512	0,635
10	$= \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_2}$	Si la valeur la plus élevée est suspecte	0,409	0,447	0,597
11	$Y_{21} = \frac{X_3 - X_1}{X_{n-1} - X_1}$	Si la valeur la plus faible est suspecte	0,517	0,576	0,679
12			0,490	0,546	0,642
13	$= \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_2}$	Si la valeur la plus élevée est suspecte	0,467	0,521	0,615
14	$Y_{22} = \frac{X_3 - X_1}{X_{n-2} - X_1}$	Si la valeur la plus faible est suspecte	0,492	0,546	0,641
15			0,472	0,525	0,616
16	$= \frac{X_n - X_{n-2}}{X_n - X_3}$	Si la valeur la plus élevée est suspecte	0,454	0,507	0,595
17			0,438	0,490	0,577
18			0,424	0,475	0,561
19			0,412	0,462	0,547
20			0,401	0,450	0,535
21			0,391	0,440	0,524
22			0,382	0,430	0,514
23			0,374	0,421	0,505
24			0,367	0,413	0,497
25			0,360	0,406	0,489

Source: Nelson, C.A., Jr., D.W. Armentrout, et T.R. Johnson. 1980. Validation of Air Monitoring Data. EPA-600/4-80-030, juin, U.S. Environmental Protection Agency.

$x_1 \leq x_2 \leq x_3 \leq \dots \leq x_{n-2} \leq x_{n-1} \leq x_n$
 Le critère Y_{10} s'applique lorsque $3 \leq n \leq 7$
 Le critère Y_{11} s'applique lorsque $8 \leq n \leq 10$
 Le critère Y_{21} s'applique lorsque $11 \leq n \leq 13$
 Le critère Y_{22} s'applique lorsque $14 \leq n \leq 25$

Tableau A-2. Valeurs critiques pour tests de discordance à 5 % et 1 % pour deux valeurs aberrantes dans un échantillon normal

N	5 %	1 %
4	0,967	0,992
5	0,845	0,929
6	0,736	0,836
7	0,661	0,778
8	0,607	0,710
9	0,565	0,667
10	0,531	0,632
12	0,481	0,579
14	0,445	0,538
16	0,418	0,508
18	0,397	0,484
20	0,372	0,464
25	0,343	0,428
30	0,322	0,402

Source: Barnett, V., et T. Lewis. 1978. Outliers in Statistical Data. John Wiley & Sons, New York, N.Y., p. 311.

Tableau A-3. Valeurs critiques de T pour le test unilatéral de Grubbs lorsque l'écart type est calculé à partir de l'échantillon

Nombre d'observations (n)	Niveau de signification supérieur (%)					
	0,1	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0
3	1,155	1,155	1,155	1,155	1,153	1,148
4	1,499	1,496	1,492	1,481	1,463	1,425
5	1,780	1,764	1,749	1,615	1,672	1,602
6	2,011	1,973	1,944	1,887	1,822	1,729
7	2,201	2,139	2,097	2,020	1,938	1,828
8	2,358	2,275	2,221	2,126	2,032	1,909
9	2,492	2,387	2,323	2,215	2,110	1,977
10	2,606	2,482	2,410	2,290	2,176	2,036
11	2,706	2,564	2,485	2,355	2,234	2,088
12	2,791	2,636	2,550	2,412	2,285	2,134
13	2,847	2,699	2,607	2,462	2,331	2,175
14	2,935	2,755	2,659	2,507	2,371	2,213
15	2,997	2,806	2,705	2,549	2,409	2,247
16	3,052	2,852	2,747	2,585	2,443	2,279
17	3,103	2,894	2,785	2,620	2,475	2,309
18	3,149	2,932	2,821	2,651	2,504	2,335
19	3,191	2,967	2,854	2,681	2,532	2,361
20	3,230	3,001	2,884	2,709	2,557	2,385
21	3,266	3,031	2,912	2,733	2,580	2,408
22	3,300	3,060	2,939	2,758	2,603	2,429
23	3,332	3,087	2,963	2,781	2,624	2,448
24	3,362	3,112	2,987	2,802	2,644	2,467
25	3,389	3,135	3,009	2,822	2,663	2,486
26	3,415	3,157	3,029	2,841	2,681	2,502
27	3,440	3,178	3,049	2,859	2,698	2,519
28	3,464	3,199	3,068	2,876	2,714	2,534
29	3,486	3,218	3,085	2,893	2,730	2,549
30	3,507	3,234	3,103	2,908	2,745	2,563
31	3,528	3,253	3,119	2,924	2,759	2,577
32	3,544	3,270	3,135	2,938	2,773	2,591
33	3,545	3,286	3,150	2,952	2,786	2,604
34	3,582	3,301	3,164	2,965	2,799	2,616
35	3,599	3,316	3,178	2,979	2,811	2,628
36	3,616	3,330	3,191	2,991	2,823	2,639
37	3,631	3,342	3,204	3,003	2,835	2,650
38	3,644	3,354	3,214	3,014	2,846	2,661
39	3,660	3,369	3,228	3,025	2,857	2,671
40	3,673	3,381	3,240	3,036	2,844	2,682
41	3,687	3,393	3,251	3,046	2,877	2,692
42	3,700	3,404	3,261	3,057	2,887	2,700
43	3,712	3,415	3,271	3,067	2,896	2,710
44	3,724	3,425	3,282	3,075	2,905	2,719
45	3,736	3,435	3,292	3,085	2,914	2,727
46	3,747	3,445	3,302	3,094	2,923	2,736
47	3,757	3,455	3,310	3,103	2,931	2,744
48	3,768	3,464	3,319	3,111	2,940	2,753
49	3,779	3,474	3,329	3,120	2,948	2,760
50	3,789	3,483	3,336	3,128	2,956	2,768
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
147	4,219	3,883	3,727	3,509	3,334	3,144

Source: Grubbs, F.E., et G. Beck. 1972. Extension of sample sizes and percentage points for significance test of outlying observations. *Technometrics* 14(4). (pour tableau complet voir Nelson, C.A., Jr., D.W. Armentrout, et T.R. Johnson. 1980. *Validation of Air Monitoring Data*. EPA-600/4-80-030, juin, U.S. Environmental Protection Agency.

Tableau A-4. Test de Wilcoxon pour observations appariées

Nombre de paires (n)	Valeurs critiques			
	$\alpha \leq 0,10$	$\alpha \leq 0,05$	$\alpha \leq 0,02$	$\alpha \leq 0,01$
1				
2				
3				
4				
5	0,5			
6	2,19	0,21		
7	3,25	2,26	0,28	
8	5,31	3,33	1,35	0,36
9	8,37	5,40	3,42	1,44
10	10,45	8,47	5,50	3,52
11	13,53	10,56	7,59	5,61
12	17,61	13,65	9,69	7,71
13	21,70	17,74	12,79	9,82
14	25,80	21,84	15,90	12,93
15	30,90	25,95	19,101	15,105
16	35,101	29,107	23,113	19,117
17	41,112	34,119	28,125	23,130
18	47,124	40,131	32,139	27,144
19	53,137	46,144	37,153	33,158
20	60,150	52,158	43,167	37,173
21	67,164	58,173	49,182	42,189
22	75,178	66,187	55,198	48,205
23	83,193	73,203	62,214	54,222
24	91,209	81,210	69,213	61,239
25	100,225	89,236	76,249	68,257

Source: Documenta Geigy, Scientific Tables, 7^e éd., Ciba-Geigy Ltée, Bâle (Suisse) (voir Nelson, C.A., Jr., D.W. Armentrout, et T.R. Johnson. 1980. Validation of Air Monitoring Data. EPA-600/4-80-030, June, U.S. Environmental Protection Agency).

Tableau A-5. Test de somme ordinale $\alpha = p[H_0 \text{ soit vraie}]$ pour $\alpha = 0.10$

n_1	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
n_2	T_1T_4	T_1T_5	T_1T_6	T_1T_7	T_1T_8	T_1T_9	T_1T_{10}	T_1T_{11}	T_1T_{12}	T_1T_{13}	T_1T_{14}	T_1T_{15}	T_1T_{16}	T_1T_{17}	T_1T_{18}
4	11-25	17-33	24-42	32-52	41-63	51-73	62-88	74-102	87-117	101-133	116-150	132-168	150-186	168-206	187-227
5	12-28	19-36	26-46	34-57	44-68	54-81	66-94	78-109	91-125	106-141	121-159	138-177	155-197	173-218	193-239
6	13-31	20-40	28-50	36-62	46-74	57-87	69-101	82-116	93-133	110-150	126-168	143-187	161-207	179-229	199-251
7	14-34	21-44	29-55	39-66	49-79	60-93	72-108	85-124	99-141	113-158	131-177	148-197	166-218	186-239	206-251
8	15-37	23-47	31-59	41-71	51-85	63-99	75-115	89-131	104-148	119-167	136-186	153-207	172-228	192-250	212-274
9	16-40	24-51	33-63	43-76	54-90	66-105	79-121	93-138	108-156	124-178	141-195	159-216	178-238	198-261	219-285
10	17-43	26-54	35-67	45-81	56-96	69-111	82-128	97-143	112-164	128-184	146-204	164-226	184-248	204-272	226-297
11	18-46	27-58	37-71	47-86	59-101	72-117	86-134	100-153	116-172	133-192	151-213	170-235	190-258	210-283	232-308
12	19-49	28-62	38-76	49-91	62-106	75-123	89-141	104-160	120-180	138-200	156-222	175-245	196-268	217-293	239-319
13	20-52	30-63	40-80	52-93	64-112	78-129	92-148	108-167	123-187	142-209	161-231	181-254	201-279	223-304	245-331
14	21-53	31-69	42-84	54-100	67-117	81-133	96-154	112-174	129-193	147-217	166-240	186-264	207-289	229-315	252-342
15	22-58	33-72	44-88	56-103	69-123	84-141	99-161	116-181	133-203	152-225	171-249	191-274	213-299	235-326	259-353
16	24-60	34-76	46-92	58-110	72-128	87-147	103-167	120-188	138-210	156-234	176-258	197-283	219-309	242-336	266-364
17	25-63	35-80	47-98	61-114	75-133	90-153	106-174	123-196	142-218	161-242	181-267	202-293	225-319	248-347	273-375
18	26-66	37-83	49-101	63-119	77-139	93-159	110-180	127-203	146-226	165-251	186-276	208-302	231-329	253-357	280-386

Source: Nelson, C.A., Jr. D.W. Armentrout, et T.R. Johnson. 1980. Validation of Air Monitoring Data. EPA-600/4-80-030, juin, U.S. Environmental Protection Agency.

Annexe B : FACTEURS D'ÉVALUATION DES LIMITES DE CONTRÔLE DES DIAGRAMMES DE STEWART

Tableau B-1. Facteurs de calcul des lignes de diagramme de contrôle pour les moyennes et les écarts
types (en l'absence d'échantillons de référence)

Observations dans les échantillons (n)	Facteur pour les limites de contrôle (c)	Observations dans les échantillons (n)	Facteur pour les limites de contrôle (c)
2	0,7979	14	0,9810
3	0,8862	15	0,9823
4	0,9213	16	0,9835
5	0,9400	17	0,9845
6	0,9515	18	0,9854
7	0,9594	19	0,9862
8	0,9650	20	0,9869
9	0,9693	21	0,9876
10	0,9727	22	0,9882
11	0,9754	23	0,9887
12	0,9776	24	0,9892
13	0,9794	25	0,9896

Source: American Society for Testing and Materials. 1986. Manual on Presentation of Data and Control Chart Analysis. 6^e éd. Am. Soc. Test. Mater. Spec. Tech. Publ. 15 D, Part 3, Philadelphia (Pennsylvanie).

Partie VI

GLOSSAIRE GÉNÉRAL

GLOSSAIRE DES TERMES D'AQ/CQ EMPLOYÉS DANS LA SURVEILLANCE DE L'ENVIRONNEMENT

Accréditation	Processus formel d'évaluation d'un laboratoire, à la lumière de critères établis, en vue de déterminer s'il est habilité à exécuter un ou plusieurs types de mesure. Le terme désigne aussi la décision fondée sur un tel processus.
Activité	Projets ou processus menés en vue d'atteindre le ou les objectifs d'un programme.
Adsorption	Rétention, à la surface d'un solide ou d'un liquide, de molécules, d'atomes ou d'ions d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz.
Agent de conservation	Substance ajoutée à un échantillon pour en maintenir l'intégrité originale.
Ajout normalisé	Méthode consistant à ajouter de petites quantités d'une substance à mesurer à un échantillon à l'étude, afin d'établir une fonction de réponse, ou, par extrapolation, pour déterminer la quantité d'un constituant présent à l'origine dans l'échantillon à tester.
Analyse de pareto	Méthode statistique qui ordonne les causes possibles en fonction de leur fréquence.
Analyse des tendances	Test <i>a priori</i> pour déterminer s'il existe un lien entre les variables indépendantes et dépendantes, et, dans l'affirmative, déterminer la nature de la tendance observée.
Analyte	Constituant particulier mesuré dans une analyse chimique.
Assurance de la qualité	Se rapporte au système d'intégration de la planification de la qualité, du contrôle de la qualité, de l'évaluation de la qualité et des efforts d'amélioration de la qualité faits par divers groupes dans un organisme pour que les opérations répondent aux exigences économiques des usagers. Dans les systèmes de mesure de la pollution de l'air et de l'eau, l'assurance de la qualité comprend toute activité qui a des conséquences importantes pour la qualité des mesures, ainsi que l'établissement de méthodes et techniques d'évaluation de la

qualité des mesures. Dans une perspective plus rigoureuse, on peut distinguer entre l'assurance de la qualité et le contrôle de la qualité, le dernier étant le système d'activités qui assurent un produit de qualité, et la première, le système d'activités qui assure que le système de contrôle de la qualité fonctionne bien.

Attribut	Caractéristique qualitative d'une sous-population d'une population.
Biais	Erreur systématique propre à la méthode de mesure, ou attribuable à un artefact ou à une particularité du système de mesure. Plusieurs sortes de biais, tant positifs que négatifs, peuvent coexister, de sorte que, souvent, seuls des biais nets peuvent être évalués. Le biais est une mesure de la différence entre la moyenne limite et la valeur vraie, mesurée par un système statistiquement contrôlé.
Blanc	Valeur mesurée en l'absence d'un constituant donné d'un échantillon. Dans un tel cas, la valeur mesurée, ou signal du constituant, est attribuée à un artefact; il faut donc retrancher ce dernier de la valeur mesurée, afin d'obtenir la valeur nette qui se rapporte seulement au constituant que contient l'échantillon. La mesure du blanc doit être faite de telle sorte que le processus de correction soit valide.
Blanc de réaction	Échantillon préparé qui ne contient normalement qu'une quantité négligeable ou indécélable de la substance d'intérêt, et qui sert de base pour la partie dosage d'une méthode.
Bonnes pratiques de laboratoire	Façon acceptable de mener certaines opérations ou activités de base dans un laboratoire, et qui est réputée ou présumée influencer sur la qualité du produit. Ordinairement, ces pratiques sont pour l'essentiel indépendantes des techniques de mesure employées.
Bonnes pratiques de mesurage	Façon acceptable de procéder à une opération qui se rapporte à une technique de mesure particulière, et qui est réputée ou présumée influencer sur la qualité du mesurage.
Budget	Plan, exprimé en termes d'argent et de main-d'oeuvre, qui couvre une période précise.

But	Résultat mesurable à court terme, qui doit être réalisé dans un délai fixé (généralement moins d'un an), et qui contribue à la réalisation globale des objectifs.
Capacité d'entretien	Probabilité qu'un article qui a fait défaut peut être remis en état (c.-à-d. réparé ou remplacé) dans un délai donné.
Caractéristiques fluviales	Relatif à un cours d'eau existant; se développant ou vivant dans un cours d'eau ou à proximité; produit par l'action d'un cours d'eau.
Cause assignable	Dans les études d'assurance de la qualité, le terme désigne une variabilité excessive (parfois aussi un biais), dont toute source peut être déterminée, voire corrigée ou atténuée, par des interventions appropriées (désignée aussi cause spéciale). Voir aussi hasard.
Cause courante	Cause de variabilité d'un processus de mesure, propre au processus lui-même et courante, par opposition à une cause spéciale ou définie.
Cause spéciale	Cause d'une variance ou d'un biais qui est externe (non inhérente) au système de mesure.
Centre de responsabilité	Unité organisationnelle dont le chef a reçu par délégation le pouvoir de gérer des ressources financières et non financières.
Cercle de qualité	Petit groupe de personnes ayant des intérêts partagés et qui se réunissent périodiquement pour traiter de problèmes ou d'autres questions qui se rapportent à la qualité des résultats d'un processus, ainsi qu'à la correction des problèmes ou à l'amélioration de la qualité.
Certification	Processus par lequel il est reconnu qu'une institution ou une personne a répondu à certaines exigences ou certaines normes.
Certification	Processus par lequel un organisme ou une association non gouvernementale reconnaît à un particulier qu'il possède les qualifications prescrites par cet organisme ou cette association.
Chimiométrie	Nouvelle discipline, alliant la statistique, les mathématiques et la chimie, qui traite de l'interaction entre ces sciences.

Coefficient de confiance	Chance ou probabilité, généralement exprimée sous forme de pourcentage, qu'un intervalle de confiance contienne la valeur visée de la population. Ce coefficient est généralement de 90, 95 et 99 %. Pour une taille d'échantillon donnée, la plage de l'intervalle de confiance augmente à mesure que le coefficient de confiance augmente aussi.
Coefficient de corrélation (r)	Mesure servant à exprimer le degré d'association, dans des relations algébriques, entre la variable indépendante et les variables dépendantes. Le carré du coefficient de corrélation est appelé le «coefficient de détermination».
Coefficient de variation (CV)	Le CV, désigné aussi écart type relatif (ÉTR), est une mesure de précision; il est calculé en divisant l'écart type d'un ensemble de valeurs par la moyenne des valeurs; puis en multipliant normalement par 100 pour l'exprimer sous forme de pourcentage.
Comparabilité	Degré de confiance avec lequel on peut comparer un ensemble de données à un autre.
Compatibilité	Similarité et uniformité dans la façon dont les ensembles de données qui font l'objet d'une comparaison ont été acquises (échantillonnage, analyse, traitement des données, protocole de CQ et d'AQ, unités de consignation des données, etc.).
Conception du réseau	Choix des points d'échantillonnage, calcul des fréquences d'échantillonnage, choix des variables de qualité de l'eau à mesurer, le tout mené selon de solides critères hydrologiques et statistiques.
Contamination	Matière étrangère ou indésirable qui rend un échantillon impropre à une analyse significative.
Contrôle	Établissement d'une norme pour déterminer si un système ou un produit est acceptable. Les critères sous-tendant cette norme peuvent être plutôt arbitraires; néanmoins, le système ou le produit est jugé défectueux ou inacceptable si la norme n'est pas respectée.

Contrôle de la qualité

Ensemble des activités ayant pour objet de contrôler la qualité d'un produit ou d'un service de sorte qu'il réponde aux besoins de l'utilisateur. Le but est de fournir un produit satisfaisant, approprié, fiable et peu coûteux.

INTERNE - Activités et vérifications courantes, par exemple étalonnages périodiques, analyses en double et utilisation d'échantillons dopés, faisant partie des procédures internes normales pour contrôler la précision et l'exactitude d'un processus de mesure.

EXTERNE - Activités menées à l'occasion, le plus souvent entreprises et exécutées par des personnes étrangères aux opérations courantes normales; par exemple, enquêtes sur le terrain, vérifications indépendantes du rendement et comparaisons interlaboratoires, en vue d'évaluer la capacité et le rendement d'un processus de mesure.

Contrôle de la qualité interlaboratoire (test de compétence)

Programme systématique de tests : un échantillon est analysé par plusieurs laboratoires, ou alors une série aléatoire d'échantillons sont analysés, afin de déterminer la précision de la(des) substance(s) analysée(s). En fait, cela suppose l'analyse d'échantillons uniformes par plusieurs laboratoires, en vue d'évaluer dans le temps la capacité et le rendement relatif de chaque laboratoire. De plus, les tests servent d'évaluation externe de l'efficacité du programme interne de contrôle de la qualité d'un laboratoire.

Contrôle de la qualité intralaboratoire

Régime interne continu et systématique visant à assurer la production de données analytiques dont la qualité et la validité soient constamment très élevées.

Contrôle du rendement

Ensemble d'opérations techniques courantes effectuées pendant que l'ensemble du système opérationnel est en service, afin de déterminer et de vérifier le fonctionnement convenable et satisfaisant d'un processus, et de démontrer et de documenter le niveau réel de qualité atteint. Voici certaines des opérations typiques : préparation en laboratoire/sur le terrain, échantillons dédoublés, analyses en double, mesure du taux de récupération, analyse de matériaux de contrôle/référence, etc.

Contrôle statistique complexe	Ce contrôle est nécessaire lorsque les analyses sont faites à des occasions différentes. L'exactitude des résultats de l'analyse est fonction de celle de l'étalonnage des instruments employés pour observer les changements chimiques ou physiques occasionnés par le processus analytique. La variabilité naturelle des étalons de mesure introduit de petites erreurs d'étalonnage : il faut intervenir directement pour limiter la grandeur de l'erreur et assurer un bon contrôle de l'étalonnage.
Contrôle statistique	Un système de mesure est en état de contrôle statistique quand le processus est stable. Bien qu'on puisse s'attendre à des écarts entre mesures individuelles répétées (détermination de la précision), ces écarts doivent présenter une certaine stabilité (c.-à-d. dispersion constante), tandis que les moyennes d'un grand nombre de mesures doivent converger vers une valeur particulière, la moyenne limite. Si l'on étudie un grand nombre de mesures, les valeurs individuelles seront bien entendu distribuées de façon aléatoire autour de cette moyenne limite. Un traitement statistique n'est utile que s'il existe un état de contrôle statistique.
Contrôle statistique simple	Ce contrôle s'observe dans tout système convenablement défini. Les dosages répétés qui n'obéissent pas à la loi de distribution prévue, c'est-à-dire qui contiennent trop de valeurs en fin de distribution, témoignent d'une absence de contrôle statistique; cela provient d'une carence dans la définition de la marche à suivre ou de la qualité de ses composantes. Il suffira, pour maintenir la qualité, de suivre avec un soin normal les procédures définies.
Couche (tranche)	Segment d'un lot ou d'une population qui peut varier selon la propriété à l'étude.
Courbe d'efficacité	Description graphique du pouvoir de discrimination d'un test statistique donné.
Critères d'accréditation	Ensemble des exigences utilisées dans un système d'accréditation et auxquelles un laboratoire doit répondre pour être accrédité.
Critères de qualité de l'eau	Données scientifiques évaluées pour déterminer des limites recommandées en matière d'utilisation des eaux (EPA, É.-U.).

Défendabilité	Capacité ou possibilité de défendre des données contre toute poursuite ou enquête raisonnable, de nature juridique ou autre. Pour qu'une défense ne soit pas difficile, voire impossible à défendre, il faut veiller à ce que des preuves documentent la qualité du travail effectué. Bien qu'il s'agisse souvent d'une défense juridique, dans le sens le plus large, la fiabilité technique est toujours mise en cause. Des méthodes d'assurance de la qualité rigoureuses, alliées à une législation habilitante, peuvent assurer un soutien et une défense mettant en cause des données obtenues avec précision et exactitude.
Degrés de liberté	Nombre d'éléments qu'on peut choisir librement (indépendamment). Sur le plan mathématique, le nombre de degrés de liberté, «f», se définit comme le nombre d'observations indépendantes N dans l'échantillon (c.-à-d. la taille de l'échantillon), moins le nombre «k» de paramètres de la population, qu'il faut estimer à partir des observations. En symboles : $f = N - k$.
Description de poste	Exposé détaillé des exigences d'un poste. On parle aussi parfois de Description de tâches.
Détérioration	Baisse de la qualité d'un échantillon au fil du temps, attribuable à une manipulation incorrecte et(ou) à des techniques de conservation impropres.
Diagramme cause-effet	Représentation graphique des causes susceptibles d'occasionner une erreur de mesure particulière. Le graphique dit «en arête de poisson» est particulièrement populaire; il a été décrit pour la première fois par Ishikawa, et doit son nom à sa forme.
Disponibilité	Fraction ou pourcentage du temps pendant lequel un article doit remplir correctement sa fonction (en termes de fiabilité), compte tenu de sa fiabilité et de sa facilité d'entretien, ou pourcentage de temps de fonctionnement de l'article ou de la pièce d'équipement, par opposition au pourcentage de temps de non-fonctionnement ou d'arrêt.
Distribution de poisson	Modèle à distribution discrète, employé pour expliquer des phénomènes aléatoires de probabilité faible mais constante.

Distribution des probabilités	Distribution d'événements qui indique la probabilité de chaque événement.
Distribution normale	Distribution de fréquence en forme de cloche, symétrique et d'étendue infinie. Mathématiquement, elle est décrite par une expression due à Carl Friedrich Gauss; on la désigne souvent par Distribution de Gauss.
Données attributives	Données se rapportant à un ou plusieurs attributs choisis d'une population, par exemple le nombre de défauts d'un type particulier, ou le nombre d'espèces identifiées (variables d'intérêt) observés dans un échantillon donné d'une population.
Données d'une variable	Données résultant de mesures d'une variable.
Écart	Différence numérique «d» entre une valeur observée et une valeur calculée ou une valeur vraie. La valeur calculée peut être la moyenne d'un ensemble de données ou une valeur obtenue à partir d'une équation, exprimant ou prévoyant les valeurs d'une variable dépendante en fonction de variables indépendantes. Le contexte indique de quel sorte d'écart il s'agit. L'écart se calcule comme suit :
	$d = X_o - X_c$
	Un signe positif indique que la valeur observée (X_o) est supérieure à la valeur calculée ou vraie (X_c), et inversement.
Écart moyen	Moyenne arithmétique des écarts absolus entre chacune des n valeurs X_i d'un ensemble de données et la moyenne X calculée à partir de ces valeurs.
Écart type	Mesure de la dispersion ou de l'étalement des points de données autour de la valeur moyenne d'un ensemble de données; on l'obtient en soumettant un échantillon homogène à des tests répétés dans des conditions spécifiques. Il est donné par la racine carrée de la «variance» d'un ensemble de valeurs.
Écart type de la moyenne	Aussi appelé «Erreur type de la moyenne». Il s'agit de l'écart type d'un nombre n de moyennes par rapport à la moyenne générale des n moyennes. Il est calculé comme suit :

$$\text{É.T. de la moyenne} = (\sigma \text{ ou } s)/(n)^{1/2}$$

Écart type relatif (ETR)

Coefficient de variation (CV) exprimé sous forme de pourcentage, comme suit :

$$\text{ÉTR} = 100 \left(\frac{s}{X} \right)$$

où s est l'écart type et X la moyenne des valeurs des données.

Échantillon

Fraction d'une population. Il peut être composé d'un individu ou d'un groupe d'individus; les individus peuvent être des objets, des matières ou des mesures qu'on peut imaginer comme appartenant à un plus grand groupe qui aurait pu être étudié.

Échantillon à double insu

Échantillon connu de la personne qui le soumet, mais soumis à un analyste de telle sorte que ce dernier ne connaît ni sa composition ni le fait qu'il s'agit d'un échantillon de vérification.

Échantillon à l'insu

Échantillon, présenté pour analyse, dont la composition est connue seulement de la personne qui le présente, et non de l'analyste. Il s'agit donc d'une des méthodes de mesure de la validité d'un processus de mesure.

Échantillon aléatoire

Échantillon obtenu de telle sorte que tous les éléments ou individus de la population ont une chance égale d'être choisis. Le processus de sélection s'appuie sur une méthode de randomisation.

Échantillon composite

Échantillon obtenu par le mélange, dans un même contenant, de plusieurs échantillons, ou de portions représentatives de ces échantillons.

Échantillon composite proportionnel au débit

Échantillon obtenu par (1) pompage continu à un taux proportionnel au débit; (2) mélange de volumes égaux d'eau, recueillis à des intervalles qui sont en proportion inverse du débit; (3) mélange de volumes d'eau proportionnels au débit recueilli pendant ou à des intervalles réguliers. Cet échantillon indiquera l'état moyen de la qualité de l'eau «débitée» pendant le temps de préparation d'un échantillon composite.

Échantillon composite séquentiel

Échantillon obtenu soit par pompage d'eau continu et constant, soit par mélange de volumes d'eau égaux prélevés à intervalles réguliers. L'échantillon indiquera la qualité moyenne de l'eau durant la période de prélèvement.

Échantillon de contrôle	Matériau de composition connue, analysé en même temps que les échantillons à l'essai, afin d'évaluer un processus de mesure (voir aussi «Étalon de vérification»).
Échantillon dopé	Échantillon normal d'un matériau (gaz, liquide ou solide) auquel on ajoute une quantité connue d'une substance d'intérêt. Ceux qui analysent l'échantillon ne connaissent pas le degré du dopage. Ces échantillons servent à vérifier le rendement d'une analyse courante, ou le taux de récupération d'une méthode.
Échantillon de laboratoire	Échantillon, destiné à des essais ou à une analyse, préparé à partir d'un échantillon plus grand, ou obtenu d'une autre façon. L'échantillon de laboratoire doit garder la même composition que l'échantillon plus grand (global). Il se révèle souvent nécessaire de réduire la taille des particules (surtout des échantillons solides) lorsqu'on réduit la quantité initiale.
Échantillon de référence normalisé (ÉRN)	Matériau préparé avec soin, produit à partir d'un MRN ou comparée à lui (ou à d'autres matériaux aussi bien caractérisés), de sorte que la perte de précision soit très faible. La matrice de l'échantillon doit être semblable à celle des échantillons réels utilisés dans le système de mesure. Ces échantillons sont destinés avant tout à faire fonction d'étalons de référence (a) pour déterminer la précision et l'exactitude de systèmes de mesure, (b) pour évaluer des étalons d'étalonnage, (c) pour évaluer des échantillons de référence destinés au contrôle de la qualité. On peut les utiliser tels quels, ou comme composante d'un système de mesure pour fin d'étalonnage ou de contrôle de la qualité.
Échantillon de référence pour le contrôle de la qualité (étalon de travail)	Matériau utilisé pour évaluer l'efficacité d'une mesure, ou des parties de cette mesure. Il sert surtout à maintenir un contrôle de l'exactitude des mesures dans des travaux courants intralaboratoires; il est préparé à partir d'un étalon d'étalonnage, ou y est rattachable.
Échantillon dédoublé	Deuxième échantillon, choisi au hasard dans une population d'intérêt, en vue d'aider à évaluer la variance de l'échantillon.
Échantillon global	Un ou plusieurs prélèvements de matière pris dans une masse plus grande (lot) de matière, à des fins d'essai ou d'enregistrement. On parle aussi d'«échantillon en vrac» et d'«échantillon par lots».

Échantillon intégré à la verticale	Échantillon qui représente le mélange de sédiments en suspension dans l'eau, dans l'ensemble de la colonne d'eau, prélevé de sorte que la contribution à l'échantillon de chaque point soit proportionnelle à la vitesse du courant à ce point.
Échantillon ponctuel	Échantillon prélevé dans un lieu, à une profondeur et à un moment donnés.
Échantillon fractionné	Portion ou sous-échantillon répété d'un échantillon complet, obtenu de façon telle qu'on ne le croit pas très différent des autres portions du même échantillon (échantillon père).
Échantillonnage au jugé	Méthode d'échantillonnage par laquelle les éléments sont choisis en fonction des connaissances ou des opinions du chercheur.
Échantillonnage d'acceptation	Marche à suivre pour accepter ou rejeter un secteur ou une population échantillonné, en fonction des résultats d'une inspection ou d'une étude de l'échantillon.
Échantillonnage séquentiel en triple	<p>Prélèvement de trois échantillons séquentiels dans un même lieu, en vue d'évaluer l'efficacité et le rendement du programme global de surveillance de la qualité de l'eau. L'opération permet d'évaluer si les échantillons d'eau sont représentatifs; s'ils permettent de déterminer qu'il y a contamination ou des problèmes d'ordre analytique; et s'ils révèlent des problèmes de gestion des données sur la qualité de l'eau. Dans l'ensemble, ce programme d'échantillonnage séquentiel en triple couvre toute la question de l'assurance de la qualité en fournissant des renseignements sur la combinaison de trois composantes : données sur le terrain, données de laboratoire et gestion des données.</p> <p>Bien que l'échantillonnage séquentiel en triple ne définisse pas les sources exactes d'un problème, on peut s'en servir comme aide pour en déterminer la(les) cause(s).</p>

Échantillonnage global	Échantillonnage d'une matière composée non d'unités discrètes, constantes et susceptibles d'identification, mais d'unités arbitraires et irrégulières.
Échantillonnage stratifié	Méthode d'échantillonnage dans laquelle la population est divisée en sous-populations, appelées couches ou tranches, de chacune desquelles des éléments sont choisis au hasard.
Échantillonnage systématique	Méthode d'échantillonnage uniforme; par exemple, on choisit chacun des $k^{\text{ièmes}}$ éléments, ou un élément dans chacune des $k^{\text{ièmes}}$ périodes.
Échantillon représentatif	Échantillon que l'on considère comme représentant aussi fidèlement et exactement que possible un lot ou une population. Il peut s'agir soit d'un échantillon tout à fait aléatoire, soit d'un échantillon stratifié, selon l'objectif de l'échantillonnage et la population conceptuelle dans une situation donnée.
Échantillons coïncidents	Deux ou plusieurs portions recueillies au même lieu et en même temps, de manière à être considérées identiques eu égard à la (aux) variable(s) d'intérêt.
Échantillons répétés (dans l'espace)	Désignent deux échantillons ou plus prélevés en même temps dans une coupe transversale du lieu d'échantillonnage à l'étude.
Échantillons répétés (dans le temps)	Désignent deux échantillons ou plus prélevés au même endroit, un après l'autre, à des intervalles fixes durant une période donnée.
Efficacité	Degré auquel un programme ou une opération donne les résultats escomptés.
Entretien préventif	Programme ordonné d'interventions visant à prévenir les pannes et à veiller, dans la mesure du possible, à ce que le matériel fonctionne avec toute la fiabilité voulue pour parvenir à des résultats de la qualité désirée.
Épreuve concertée	Évaluation d'une méthode analytique, dans des conditions de travail réelles, avec la participation de plusieurs laboratoires typiques ou représentatifs qui analysent chacun des portions d'échantillons soigneusement préparés et homogènes.

Épreuve de compétence	Programme systématique d'épreuves, dans le cadre duquel un échantillon, ou une série aléatoire d'échantillons, est analysé par plusieurs laboratoires pour déterminer l'exactitude d'une substance analysée (analyte) ou d'une analyse.
Erreur	Différence entre une valeur mesurée et la valeur vraie de la grandeur ou du paramètre mesuré. Elle est le résultat d'erreurs tant aléatoires que systématiques.
Erreur du Type I	Décision de rejeter l'hypothèse nulle alors qu'elle est en fait vraie et ne doit pas être rejetée. On parle aussi d'erreur alpha (α) ou de faux positif.
Erreur du Type II	Décision de ne pas rejeter l'hypothèse nulle alors qu'elle est en fait fausse et doit être rejetée. On parle aussi d'erreur bêta (β) ou de faux négatif.
Erreur du Type III	Décision correcte de rejeter l'hypothèse nulle, mais suivie d'une fausse interprétation du sens de la différence.
Erreur type de la moyenne	Voir «Écart type de la moyenne».
Erreur aléatoire	Erreur attribuable à des causes de variation. L'erreur aléatoire nette d'un processus de mesure peut être positive ou négative, grande ou petite à l'intérieur de limites données. La moyenne des erreurs aléatoires est nulle si le nombre de mesures indépendantes est élevé. On suppose que les causes de ces erreurs sont indéterminées ou impossibles à déterminer. Leur distribution est généralement présumée normale (distribution de Gauss).
Erreur probable	Façon d'exprimer une erreur aléatoire qui était autrefois très employée, mais dont on ne se sert plus guère. Il s'agit de la valeur qui définit la portion médiane d'une distribution des erreurs qui est normale : la moitié des erreurs sont inférieures à l'erreur probable, et l'autre moitié, supérieures. Elle se calcule comme suit :

$$E.P. = (0,6747) [(e_1^2 + e_2^2 + e_3^2 + e_4^2 + \dots + e_n^2)/(n - 1)]^{1/2}$$

L'erreur probable (E.P.) est donc $0,6747s_p$, soit environ $2s_p/3$, où s_p est une approximation de σ , l'écart type de la population.

Erreur relative	Erreur exprimée sous forme de pourcentage de la valeur vraie ou de la valeur de référence acceptée. Tous les énoncés de précision ou d'exactitude doivent indiquer clairement si l'erreur est exprimée en termes absolus ou relatifs. (Le problème se complique lorsque la valeur absolue est elle-même un pourcentage, comme c'est le cas pour beaucoup d'analyses chimiques).
Erreurs systématiques	Erreurs qu'on peut attribuer, du moins en principe, à des causes précises, et qui engendrent une erreur constante, ou biais, dans les résultats. De telles erreurs ne s'annulent jamais en moyenne, et leur ampleur est indépendante du nombre de répétitions du processus de mesure.
Estimation visuelle	Résultat d'une estimation en utilisant l'oeil seulement. Le terme s'emploie surtout pour ajuster une courbe à des points de données, l'oeil étant le meilleur juge du tracé qui convient.
Étalon	Substance ou matériau dont on estime connaître les propriétés assez précisément pour autoriser son utilisation dans l'évaluation des mêmes propriétés dans une autre substance. Pour les mesures chimiques, le terme décrit souvent une solution ou substance, souvent préparée par l'analyste afin d'établir une courbe d'étalonnage ou la fonction de réponse d'un instrument.
Étalon d'étalonnage	Étalon employé pour quantifier la relation entre la sortie d'un capteur et une propriété à mesurer. Il faut pouvoir rattacher cet étalon à des matériaux de référence normalisés (MRN) ou à un étalon primaire.
Étalon de référence primaire	Matière homogène ayant des caractéristiques particulières comme sa composition, sa pureté et sa représentativité, qui ont été mesurées et certifiées par un organisme qualifié et reconnu.
Étalon de travail (étalon secondaire, étalon interne)	Matière ayant une propriété qui a été étalonnée en fonction d'un étalon de référence primaire.
Étalon de vérification	Artefact dont les mesures périodiques lors d'un étalonnage physique sont ordinairement portées sur un graphique de contrôle afin d'évaluer le processus de mesure.

Étalon primaire	Substance ou artefact dont la valeur peut être acceptée sans discussion (dans des limites précises) quand on s'en sert pour établir la valeur de la même propriété, ou d'une propriété connexe d'une autre matière. À noter que l'étalon primaire d'un usager peut être l'étalon secondaire d'un autre usager.
Étalon secondaire	Étalon dont la valeur est basée sur une comparaison avec un étalon primaire. À noter qu'un étalon secondaire, après que sa valeur a été établie, peut devenir un étalon primaire pour un autre utilisateur.
Étalonnage	Comparaison d'un étalon ou d'un instrument de mesure avec un autre étalon ou un autre instrument, en vue de signaler ou de corriger toute variation (écart) d'exactitude du sujet de comparaison.
Étalonnage dynamique	Étalonnage d'un système de mesure au moyen d'un matériau d'étalonnage dont les caractéristiques sont analogues à celles de la matière inconnue faisant l'objet de la mesure. On pourrait par exemple se servir d'un gaz contenant de l'ozone (O_3), en concentrations connues dans un mélange d'air, pour étalonner un ozonmètre.
Étalonnage statique	Création artificielle de la courbe de réponse d'un instrument ou d'une méthode, par des moyens mécaniques, optiques, électriques ou chimiques appropriés. Un étalonnage statique ne vérifie souvent qu'une partie d'un système de mesure; à titre d'exemple, une solution contenant une quantité connue d'un composé de nitrite inorganique simulerait une solution absorbante dans laquelle on a fait passer des bulles d'un gaz renfermant une quantité connue d'anhydride nitreux (N_2O_3). L'emploi de cette solution permettrait de vérifier la partie analytique de la marche à suivre faisant intervenir le réactif au sulfanilamide (pour obtenir le dérivé diazoïque), additionné de dichlorhydrate de N-(1-naphtyléthylènediamine, mais non la manipulation de l'échantillon ni les pièces de commande du débit de l'appareil à circulation continue.
Étape	Étape ou événement d'importance dans la conduite et le contrôle d'un projet.

Étendue	Écart entre la valeur la plus grande et la valeur la plus petite dans un ensemble de données. Il s'agit ordinairement de la valeur absolue; on ne tient pas compte de la chronologie des observations. Dans le cas de doubles, on peut parfois tenir compte de l'ordre d'observation, c.-à-d. consigner la différence entre le deuxième moins le premier afin de déterminer s'il existe une différence significative attribuable à un ordre de mesure.
Évaluation de la qualité	Ensemble des activités visant à assurer que toutes les tâches du contrôle de la qualité sont correctement exécutées. Cela appelle une évaluation perpétuelle du rendement du système de production, ainsi que de la qualité des produits obtenus.
Exactitude	Étroitesse de l'accord entre une valeur mesurée et la valeur vraie ou prévue de la grandeur en cause.
Examen de compétence	Mesure de la compétence d'une personne pour effectuer une tâche d'un certain niveau; cette compétence est un alliage de connaissances et d'habiletés qui se rapportent à la tâche en question. Ainsi, de tels examens mesurent non seulement les connaissances acquises par l'expérience, la formation et l'instruction didactique, mais évaluent aussi les capacités professionnelles.
Examen des équivalences	Examen pour mesurer un apprentissage non officiel par rapport au contenu de cours scolaires ou de programmes de formation. Les employeurs ou organismes de certification peuvent s'en servir pour qualifier les personnes dont les études non officielles, et l'apprentissage «sur le tas», sont jugés équivalents à ce qui est enseigné dans un programme officiel.
Examen fondé sur l'expérience	Examen auquel une personne peut se présenter afin de prouver qu'elle a acquis les connaissances ou les compétences voulues, dans un domaine précis, autrement que par des études.
Exhaustivité	Mesure du nombre de données valides obtenues au moyen d'un système de mesure. Elle est exprimée sous forme de pourcentage du nombre des mesures valides qui auraient dû être effectuées, ou que l'on comptait effectuer.
Extrant	Résultat d'un travail fait au cours de projets et de processus.

Facteur de mérite	Caractéristique de rendement d'une méthode qu'on croit utile et qu'on veut appliquer dans une situation donnée. En voici des exemples typiques : sélectivité, sensibilité, seuil de détection, précision et biais.
Fardeau de la preuve	Une méthode basée sur le "fardeau de la preuve" prend en compte tous les renseignements recueillis au moyen de méthodes scientifiques (et méthodes à base scientifique) qui sont reconnues. Toutes les interprétations ou conclusions sont fondées sur une preuve scientifique et sur un bon jugement professionnel.
Faux négatif	Voir Erreur de type II.
Faux positif	Voir Erreur de type I.
Fiabilité	Capacité d'un article ou d'un système de remplir une fonction requise dans des conditions données et pendant une période déterminée.
Fiabilité test-retest	Fiabilité d'une marche à suivre ou d'un instrument déterminée en prenant deux mesures des mêmes objets ou choses, au moyen de la même marche à suivre ou du même instrument, dans un délai raisonnable.
Formation	Instruction, formelle ou informelle, destinée à conférer une compétence particulière.
Formation permanente	Participation à toute expérience d'apprentissage qui ne mène normalement pas à un diplôme scolaire ou universitaire; cela peut aller d'un atelier (ou séminaire) d'une journée jusqu'à un cours formel de plusieurs semaines.
Gestion de la qualité	Ensemble des activités entreprises par la direction dans des domaines opérationnels pour établir et maintenir la responsabilité dans la qualité des opérations. Cela comprend l'attribution des responsabilités, la définition des tâches, protocoles et marches à suivre, et les modalités de vérification, en vue de déterminer et de maintenir le niveau voulu de qualité du produit. En outre, cela signifie qu'il faut documenter les mécanismes employés pour obtenir des produits de qualité, et s'assurer qu'on obtient en fait des produits de qualité.

Graphique de contrôle	Tracé graphique de résultats d'essais en fonction du temps ou de la séquence des mesures, ainsi que des limites dans lesquelles ils doivent s'inscrire quand le système est dans un état de contrôle statistique (voir autre définition sous «Graphique de contrôle de Shewart» ou sous «Graphique de contrôle statistique»).
Graphique de contrôle statistique (graphique de contrôle de Shewart)	Graphique indiquant les limites de contrôle statistique et les points de données en général en ordre chronologique, relatifs à un paramètre mesuré dans une série d'échantillons. Il permet de voir la tendance des données, notamment de relever d'avance les tendances dans le temps, ainsi que les sauts de niveau. Pour qu'ils soient aussi utiles que possibles, ces graphiques doivent être tracés en temps opportun, c'est-à-dire dès que les données sont disponibles.
Graphique de Youden	Présentation graphique des données, recommandée tout d'abord par W.J. YOUNDEN : le(s) résultat(s) obtenu(s) par un laboratoire pour un échantillon est(sont) porté(s) sur graphique en fonction du(des) résultat(s) obtenu(s) pour un échantillon semblable. Selon la relation qui existe entre le résultat et la «valeur vraie», on peut décider si les résultats divergents sont attribuables à des erreurs aléatoires (imprécision), à des erreurs systématiques (biais), ou aux deux.
Hasard	Cause strictement fortuite, due à des agents inconnus, de la variabilité d'un processus de mesure.
Homogénéité	Degré de distribution aléatoire, dans une matière, d'une propriété ou d'une substance. Elle dépend de la taille du sous-échantillon analysé. Ainsi, un mélange de deux minéraux peut être hétérogène au niveau moléculaire ou atomique, mais homogène au niveau particulaire.
Homoscédasticité	Équivalence entre les variances de groupes donnés. À titre d'exemple, une analyse de la variance suppose l'homogénéité des variances (homoscédasticité), c'est-à-dire que tous les groupes de traitement ont la même variance.
Hypothèse	Énoncé provisoire au sujet de la relation prévue entre deux ou plusieurs variables. Simple supposition sur la nature possible de la relation, elle sert de guide quand on formule le projet de recherche.

Hypothèse contraire	Énoncé donnant un point de vue différent ou contraire de celui d'une hypothèse nulle.
Hypothèse nulle	Énoncé fait en vue d'appuyer une proposition ou une affirmation avant que l'on procède à des expériences pour tester cette affirmation.
Hypothèse statistique	Énoncé provisoire touchant un ou plusieurs paramètres d'une population. Les hypothèses nulle et contraire en sont deux exemples.
Incertitude	Intervalle des valeurs dans lequel on estime que la vraie valeur s'inscrit. C'est la meilleure estimation de l'inexactitude possible, en raison des erreurs tant aléatoires que systématiques.
Indicateur du rendement	Mesure servant à indiquer le niveau de réalisation ou de succès d'une tâche ou d'un projet donné. Il peut s'agir aussi bien d'une date cible que d'une mesure.
Individus	Parties constituantes possibles d'une population.
Inter-étalonnage	Processus, marches à suivre et activités employés pour s'assurer que plusieurs laboratoires engagés dans un programme de surveillance peuvent produire des données compatibles. Sont inter-étalonnés les laboratoires qui obtiennent des données compatibles et qui peuvent maintenir cette situation.
Intervalle de confiance	Plage des valeurs, calculée à partir d'une estimation de la moyenne et de l'écart type, qui devrait comprendre la moyenne de la population, pour un niveau de confiance statistique donné. Dans le même contexte, on peut aussi calculer les intervalles de confiance pour les écarts types, des courbes, des pentes et des points.
Intervalle de tolérance (génie)	Limites d'acceptabilité de certaines caractéristiques d'une population, généralement prescrites par un ingénieur.
Intervalle de tolérance (statistique)	Intervalle des valeurs, calculé à partir d'une estimation de la moyenne et de l'écart type, dans lequel on s'attend à ce que se retrouve, avec un niveau de confiance donné, un pourcentage déterminé des valeurs individuelles d'une population (mesures ou échantillon).

Intrant	Ressources (humaines, financières, matérielles) employées pour produire un extrait.
Laboratoire accrédité	Laboratoire qui a reçu l'accréditation.
Ligne centrale	Valeur prévue à long terme d'une variable figurant dans un graphique de contrôle.
Ligne directrice sur la qualité de l'eau	Concentration numérique ou énoncé qu'on recommande en vue de favoriser et de maintenir une utilisation des eaux donnée (Environnement Canada).
Limite de confiance	Valeurs extrêmes de l'intervalle de confiance.
Limite de contrôle	Limites, indiquées sur un graphique de contrôle, au-delà desquelles il est très improbable de trouver un point tant que le système demeure dans un état de contrôle statistique (voir aussi la définition de «Limites du graphique de contrôle statistique»).
Limite de linéarité	Limite supérieure de concentration, ou de quantité d'une substance, à laquelle des prélèvements additionnels se traduisent par des augmentations constantes. À toutes fins utiles, il s'agit de la limite supérieure de mesure fiable.
Limites d'avertissement	Limites indiquées dans un graphique de contrôle et à l'intérieur desquelles on s'attend à ce que s'inscrivent, avec une probabilité de 95 %, la plupart des résultats d'un test, tant que le système demeure dans un état de contrôle statistique.
Limites du graphique de contrôle statistique	Limites déterminées par analyse statistique et employées comme critères d'intervention, ou pour juger si un ensemble de données comporte une absence de contrôle statistique.
Littoral	Relatif à la ligne de rivage, c'est-à-dire qui se trouve sur le rivage, qui s'y produit ou qui est proche du rivage.
Manuel d'assurance de la qualité	Document contenant un ensemble ordonné de politiques, d'objectifs, de principes, de lignes directrices et de procédures générales, et permettant à un organisme (ou laboratoire) d'indiquer comment il compte obtenir des données de qualité.

Marche à suivre	Ensemble d'instructions systématiques traitant de méthodes de mesure ou d'échantillonnage, ou des mesures ou opérations connexes.
Matériau d'étalonnage	Matériau employé pour étalonner un système de mesure, ou pour en déterminer les résultats analytiques.
Matériau de référence (MR)	Matériau ou substance dotée d'une ou de plusieurs propriétés suffisamment bien établies pour servir à étalonner des appareils, évaluer une méthode de mesure ou attribuer des valeurs à des matériaux.
Matériau de référence certifié	Matériau de référence dont les valeurs d'une ou de plusieurs de ses propriétés sont certifiées selon une marche à suivre valide sur le plan technique et sanctionnées par un certificat ou un autre document délivré par un organisme de certification, ou rattachables à un tel document.
Matériau de référence normalisé (MRN)	Matériau produit en quantité importante et dont certaines propriétés ont été certifiées par le National Bureau of Standards (aujourd'hui désigné National Institute of Standards and Technology), le Conseil national de recherches du Canada (CNRC), ou d'autres organismes, dans la mesure où il peut satisfaire aux exigences de son utilisation prévue. Le matériau doit être dans une matrice semblable à celle des échantillons à soumettre à un système de mesure, ou alors être utilisé directement dans la préparation d'une telle matrice. Voici certaines des utilisations prévues : (a) normalisation de solutions, (b) étalonnage d'appareil, (c) contrôle de l'exactitude et de la précision de systèmes de mesure.
Médiane	Valeur centrale d'un ensemble de données qui est ordonné en ordre croissant ou décroissant.
Mesure dédoublée	Deuxième mesure faite sur un même échantillon, ou sur un échantillon identique, en vue d'aider à évaluer la variance des mesures.
Mesures de dispersion (ou de variabilité)	Mesures des écarts, de la dispersion ou de la variabilité des valeurs dans un ensemble de nombres. Ces mesures sont l'intervalle, l'écart type, la variance et le coefficient de variation.

Mesures de la tendance centrale	Mesures de la tendance qu'ont les valeurs d'un ensemble de données, d'être centrées en un certain point. Ces mesures sont la médiane, le mode, la moyenne arithmétique et la moyenne géométrique.
Méthode	Ensemble de techniques de mesure, et ordre dans lequel elles sont employées.
Méthode absolue	Méthode aux termes de laquelle la caractérisation se fonde entièrement sur des étalons définis de façon physique (absolue).
Méthode comparative	Méthode fondée sur une comparaison d'un échantillon avec un étalon chimique.
Méthode des moindres carrés	Méthode mathématique d'ajustement des paramètres d'une fonction visant à réduire au minimum la somme des carrés des écarts entre les valeurs observées et les valeurs respectives calculées.
Méthode des moyennes	Procédure mathématique visant à fixer les paramètres d'une fonction de sorte que la somme algébrique des résidus soit zéro.
Méthode courante	Méthode employée pour étudier des problèmes analytiques récurrents.
Méthode de référence	Méthode réputée pouvoir, en raison de sa précision reconnue, servir de donnée de référence primaire.
Méthode normalisée	Méthode ou marche à suivre pour effectuer des essais, élaborée par un organisme de normalisation sur la base d'un consensus ou d'autres critères, et dont on évalue souvent la fiabilité par une procédure d'épreuve concertée.
Métrologie	Étude des «poids et mesures», y compris des sujets telles les mesures et analyses gravimétriques et volumétriques.
Mode	Valeur la plus fréquente dans un ensemble ou un échantillon de données.

Mode opératoire normalisé	Marche à suivre adoptée pour usage répété dans le cadre d'un mesurage ou d'un échantillonnage particulier. Il peut s'agir d'une méthode normalisée ou d'une méthode élaborée par l'utilisateur.
Moyenne arithmétique	Somme des observations divisée par leur nombre; également désignée «moyenne».
Moyenne géométrique	La moyenne géométrique G peut être exprimée mathématiquement comme la nième racine du produit de toutes les valeurs dans un ensemble de n valeurs, ou comme l'antilogarithme de la moyenne arithmétique des logarithmes de toutes les valeurs d'un ensemble de n valeurs. $G = (X_1 \times X_2 \times X_3 \times X_4 \times \dots \times X_n)^{1/n}$
Moyenne harmonique (H)	Inverse de la moyenne arithmétique de l'inverse de deux ou plusieurs quantités. Elle est particulièrement utile quand on se sert, comme données, de rapports relatifs à des articles différents ou semblables. Elle se calcule au moyen de l'expression qui suit : $H = \frac{n}{(1/X_1 + 1/X_2 + 1/X_3 + 1/X_4 + \dots + 1/X_n)}$ <p>où n est le nombre de valeurs en cause. Ainsi, la moyenne harmonique des trois vitesses 100 km/h, 110 km/h et 120 km/h est 109,4 km/h.</p>
Moyenne limite	Valeur vers laquelle tend la moyenne lorsqu'augmente indéfiniment le nombre de mesures faites par une méthode de mesure stable.
Nappe phréatique	Toute eau souterraine.
Niveau de signification	Probabilité, établie par le chercheur, de rejeter une hypothèse nulle vraie; elle est désignée par la lettre grecque alpha (α) et indique la probabilité de commettre une erreur de type I.
Normalisation	Processus permettant de fixer la valeur d'un étalon potentiel en le comparant à un ou plusieurs étalons de valeur connue.

Norme	Ce qui est établi par autorité, coutume ou consensus : en tant que règle pour mesurer ou juger une quantité ou une qualité; comme modèle ou exemple; comme façon acceptable d'effectuer une mesure ou un test.
Norme de qualité de l'eau	Objectif reconnu par des lois exécutoires de protection de l'environnement qui sont établies par un palier de gouvernement.
Objectif	Énoncé des résultats qu'on veut atteindre dans un délai de 3 à 5 ans. Il doit être exprimé en termes concrets : quantité et qualité des résultats escomptés, et délais d'exécution prévus.
Objectif de qualité de l'eau	Concentration numérique ou énoncé établi en vue de favoriser et de protéger certaines utilisations à un emplacement particulier (Environnement Canada).
Objectifs de qualité des données (OQD)	Résultats recherchés, aux termes desquels les données ont été recueillies selon les meilleurs paramètres de qualité (précision, exactitude, exhaustivité des données et limites de confiance) qu'il est possible d'extraire du système de surveillance.
Observation	Valeur observée pour une variable, ou une indication d'un appareil, à la suite d'une expérience ou d'un phénomène naturel. Il s'agit ordinairement d'un point de donnée simple.
Paramètre	Désigne, dans le domaine de la surveillance de la qualité de l'eau, toute entité physique, chimique ou biologique qui peut être déterminée qualitativement et(ou) quantitativement. Il est appelé «variable» dans d'autres domaines scientifiques (à l'exception de la pollution de l'eau).
Paramètre	Caractéristique ou mesure d'une population, souvent symbolisée par une lettre grecque.
Partie aliquante	Diviseur qui ne divise pas un échantillon en parts égales sans laisser de reste. Le terme désigne aussi un échantillon résultant de l'application d'un tel diviseur (voir aussi Partie aliquote).
Partie aliquote	Diviseur qui divise un échantillon en parts égales, sans laisser de reste. Le terme désigne aussi un échantillon résultant de l'application d'un tel diviseur (voir aussi Partie aliquante).

Permis d'exercice	Processus utilisé par un organisme public pour autoriser des personnes, qui répondent à des exigences déterminées d'avance, à exercer une profession donnée, et (ou) à faire usage d'un titre, ou encore pour autoriser des institutions à exercer des fonctions particulières.
Plan	Définition logique des mesures à prendre pour parvenir à une fin voulue.
Plan d'assurance de la qualité	Document qui est un ensemble ordonné de marches à suivre détaillées et précises, et qui sert à un organisme (ou laboratoire) à décrire comment il produit des données de qualité pour un projet ou une méthode de mesure particuliers. Chaque organisme ou laboratoire n'aura qu'un seul manuel d'assurance de la qualité, mais disposera d'un plan d'assurance de la qualité pour chacun de ses projets ou méthodes de mesure, ou pour une série de méthodes analogues.
Plan d'exécution (plan de travail)	document qui définit les niveaux des ressources humaines et financières nécessaires à l'exécution de programmes dans un exercice financier donné.
Plan expérimental	Branche de la chimiométrie qui fait appel à des plans fondés sur la statistique, visant à réduire le travail à effectuer et obtenir le maximum de données expérimentales.
Planification	Processus par lequel : (a) on prévoie et dirige l'évolution des activités présentes; (b) on fixe des objectifs et choisit une façon de procéder pour les atteindre; (c) on établit des priorités en matière d'affectation des ressources; et (d) on attribue la responsabilité des résultats, et on s'assure que les résultats peuvent être évalués en termes d'efficacité et de rendement.
Planification de la qualité du projet	Cela englobe les travaux entrepris à l'étape de l'élaboration du projet pour veiller à ce que les services opérationnels offerts (sur le terrain, en laboratoire, gestion des données, etc.) répondent aux exigences de qualité du projet, et à ce que tous les aspects critiques du projet soient suivis par un programme d'AQ/CQ approprié. Cette planification exige une collaboration multidisciplinaire, pour faire en sorte que chaque intervenant connaisse bien son rôle.

Planification stratégique	Processus qui permet de décider des objectifs de l'organisme et des principales stratégies pour y parvenir.
Point de données	Valeur d'une variable qui peut être employée comme entité pour fin de calculs ou d'analyse statistique. Il peut s'agir d'une valeur unique, ou de la moyenne de plusieurs valeurs individuelles.
Pollution	État causé par la présence de substances de nature telle, et en quantités telles, que la qualité de l'environnement s'en trouve dégradée.
Pondération	Valeur relative d'une observation par rapport à d'autres provenant du même ensemble. Elle représente la confiance relative accordée à cette observation relativement à d'autres observations de valeur égale. Dans cette définition, une observation peut être une valeur individuelle ou la moyenne d'un ensemble de valeurs.
Population	Terme générique désignant, dans le sens le plus large, tout ensemble fini ou infini de choses, d'objets ou d'événements individuels.
Population cible	Population au sujet de laquelle on doit parvenir à des conclusions.
Portion à tester	Parfois désignée éprouvette, spécimen d'essai, unité ou partie aliquote; il s'agit de la quantité d'un matériau dont la taille convient à la mesure d'une propriété d'intérêt. Cette portion peut être prélevée directement de l'échantillon, mais il faut souvent procéder à des opérations préliminaires, par exemple un mélange ou une réduction supplémentaire de la taille des particules.
Précision	Accord entre les valeurs numériques de deux ou plusieurs mesurages faits dans les mêmes conditions sur un même échantillon homogène. Le terme est employé pour décrire la reproductibilité du mesurage ou de la méthode. Elle peut être exprimée par l'écart type.
Précision interlaboratoire	Variation entre les résultats obtenus pour une même matière, mais dans des laboratoires différents, lors d'analyses interlaboratoires. Synonyme : «reproductibilité».

Précision intralaboratoire	Variation des résultats répétés obtenus pour la même matière dans un même laboratoire (analyse intralaboratoire). On parle parfois aussi de «répétabilité».
Prélèvement élémentaire	Portion individuelle de matière, recueillie en une seule opération d'un dispositif d'échantillonnage, dans des parties d'une région ou d'un emplacement séparées dans le temps et l'espace. Un prélèvement élémentaire peut être testé individuellement ou combiné à d'autres (composites), ou encore en tant qu'unité.
Probabilité	Éventualité de toute forme particulière d'un événement, exprimée par le rapport du nombre de façons ou de fois que l'événement peut se produire sous une forme particulière au nombre total de façons dont il peut se produire sous n'importe quelle forme.
Processus	Opération continue ou répétitive qui produit un résultat ou un volume mesurable.
Projet	Tâche particulière, de nature non répétitive, ayant un commencement et une fin déterminés.
Propagation des erreurs	Façon dont se propagent les erreurs de mesure individuelles dans le résultat final calculé.
Protocole	Marche à suivre quand on prend une mesure ou qu'on exécute une opération connexe, à défaut de quoi les résultats obtenus ne sauraient être acceptables par le demandeur.
Puissance d'un test statistique	Probabilité que l'hypothèse nulle sera rejetée alors qu'elle est en fait fausse et devrait être rejetée. Cette puissance est définie selon la formule $1-\beta$ (c.-à-d. 1 moins la probabilité de commettre une erreur statistique de Type II). Elle est fonction du niveau de signification employé, de la taille de l'échantillon, de la valeur vraie du paramètre de la population qu'on évalue ou qu'on teste, et du test employé (unilatéral ou bilatéral).
Qualifications pour un poste	Toute qualité, connaissance, aptitude, expérience ou capacité acquise qui rend une personne apte à remplir un poste.

Qualité

Évaluation du degré auquel un objet, un article ou un élément tangible ou intangible est acceptable ou convenable pour réaliser un objectif donné. Elle porte sur l'ensemble des caractéristiques et particularités d'un produit ou service dans le but d'atteindre un objectif donné. Pour les systèmes de mesure de la pollution de l'air et de l'eau, il s'agit de mesures de la pollution, les caractéristiques les plus importantes étant l'exactitude, la précision et l'exhaustivité. L'importance relative de ces trois dernières qualités est fonction du but poursuivi par l'utilisateur.

Qualité analytique

Se dit d'un produit chimique suffisamment pur pour être employé dans des dosages précis.

Qualité des données

Elle est attestée par le soin pris pour assurer la validité et l'intégrité de l'échantillon, de même que par la précision et l'exactitude des mesures. Les facteurs suivants influent sur cette qualité : plan du projet, échantillonnage, conservation de l'échantillon, manipulation de l'échantillon et son transfert au laboratoire, entreposage et préparation de l'échantillon, analyse et mesure.

Qualité du projet

Elle est contrôlée comme suit :

- (a) Les besoins eu égard à la qualité des données ont été définis et satisfaits;
- (b) les échantillons appropriés ont été prélevés dans l'environnement d'intérêt;
- (c) les échantillons pris présentent les attributs particuliers qu'on veut étudier;
- (d) la validité de l'échantillon reste intacte;
- (e) on a tenu compte des répercussions de la variabilité de l'environnement sur l'interprétation des données;
- (f) il est possible d'évaluer les répercussions de l'activité sur le terrain;
- (g) il est possible d'évaluer les répercussions des procédures de laboratoire, y compris l'entreposage de l'échantillon et l'analyse;
- (h) on a réduit au minimum toutes les sources d'erreur, et établi des contrôles appropriés pour y parvenir;
- (i) On a tenu compte, dans l'interprétation des données, des incertitudes occasionnées par tous les aspects de l'enquête;

- (j) les répercussions de la variabilité environnementale, dans les études sur le terrain et en laboratoire, n'empêchent pas d'atteindre les objectifs du projet.

Question

Question importante, qui a (ou pourrait avoir) une incidence sur l'exécution des plans ou la réalisation des buts et objectifs.

Régime de la chaîne de possession

Les procédures applicables à la chaîne de possession doivent viser les objectifs suivants :

- (a) Seul le personnel autorisé manipule les échantillons.
- (b) Seules sont employées les techniques d'échantillonnage sur le terrain qui sont spécifiées pour le programme de mesure.
- (c) Une étiquette est attachée aux échantillons immédiatement après leur prélèvement. Elle fournit les renseignements suivants : identification du programme ou du projet; numéro de terrain de l'échantillon; emplacement; profondeur; date du prélèvement; heure; et nom du préposé au prélèvement.
- (d) Des blancs, avec ou sans produits chimiques ajoutés (agents de conservation) sont répartis parmi les échantillons réels.
- (e) Tous les formulaires d'enregistrement sont remplis.
- (f) Le transfert des échantillons est justifié.
- (g) Les marches à suivre pour le transfert assurent une protection et une conservation adéquates. Si les échantillons sont postés, par exemple, on doit les envoyer par courrier recommandé et exiger un accusé de réception.
- (h) Des signatures doivent être apposées sur les documents à chaque transfert d'échantillons d'une station (ou emplacement) à une autre. Tous les expéditeurs et destinataires doivent indiquer la nature de leur rapport ou association avec le(s) échantillon(s). On doit à chaque fois indiquer dans les documents pertinents l'heure, la date et les commentaires qui s'imposent.

Rendement

Rapport d'un extrant par unité d'intrant, par exemple : 300 analyses par 10 heures-personnes = 30 analyses par heure-personne, ou 0,033 heure-personne par analyse.

Rentabilité	Équilibre maintenu entre le coût de la qualité et la valeur de cette qualité.
Répétabilité (repeatability)	Écart type des mesures faites en succession rapide (c.-à-d. écart type à court terme). Selon la terminologie de l'ISO (Organisation internationale de normalisation), elle s'élève à $2 \times (2)^{1/2}$ fois l'écart type (s_a), qui correspond à la différence prévue entre deux observations consécutives, avec un degré de confiance de 95 %. Selon certaines méthodes nord-américaines, la reproductibilité est fixée à deux fois cet écart type (s_a).
Répétabilité (replicability)	Précision (généralement exprimée sous forme d'écart type) qui mesure la variation entre des échantillons répétés. Elle est aussi exprimée par la limite de confiance supérieure pour la différence entre deux échantillons répétés.
Répétition	Double d'un autre (le plus souvent un échantillon analytique ou un mesurage. Il s'agit du cas général d'un double correspondant au cas particulier de deux échantillons ou mesurages.
Reproductibilité	Écart type des observations faites sur une longue durée (écart type à long terme). Selon la terminologie de l'ISO (Organisation internationale de normalisation), elle est établie à $2 \times (2)^{1/2}$ fois cet écart type (s_b). Selon certaines méthodes nord-américaines, la reproductibilité est fixée à deux fois cet écart type (s_b).
Responsabilité	Risque d'avoir à rendre compte d'une responsabilité acceptée, ce qui comprend un jugement sur la façon dont cette responsabilité est exercée.
Retraçabilité	Capacité de retracer la source d'incertitude d'une mesure ou d'une valeur mesurée.
Sécurité	Qualité d'être dépourvu de tout ce qui expose une personne au danger et à des dommages. Elle représente l'absence de tout danger ou dommage.
Segment	Portion bien définie d'un lot ou d'un lieu, qui est soit réelle, soit hypothétique.

Sélectivité	Capacité d'une méthode ou d'un instrument de convenir à une substance ou à un constituant donné, mais non à d'autres.
Sensibilité	Capacité d'une méthode analytique de détecter de petites quantités du constituant à mesurer. Aucune valeur numérique ne s'attache à cette définition. D'après une autre définition, la sensibilité est la variation d'une valeur mesurée lorsque la concentration varie d'une unité.
Sensibilité transversale	Mesure quantitative de la réponse obtenue pour un constituant indésirable (interférant), par rapport à celle obtenue pour un constituant d'intérêt.
Seuil (niveau) de quantification fiable	Plus bas niveau pour prendre des décisions quantitatives basées sur une analyse unique. On conseille de la fixer à une concentration équivalente à quatre fois celle du SDM.
Seuil de détection (SD)	La plus faible concentration d'une substance à laquelle on peut affirmer statistiquement, à un niveau particulier de confiance, qu'elle diffère d'un blanc ou d'une concentration de fond. Les laboratoires de la qualité des eaux ont adopté un niveau de confiance de 95 % comme norme de SD pour tout analyte.
Seuil de détection d'un instrument (SDI)	Concentration la plus faible qu'un instrument d'analyse puisse détecter et qui diffère sensiblement du bruit de fond de l'instrument.
Seuil de détection fiable (SDF)	Niveau le plus bas recommandé pour prendre des décisions qualitatives fondées sur une seule analyse; statistiquement, il est beaucoup moins probable qu'il donne de faux négatifs que pour le seuil de détection de la méthode (SDM). On conseille de porter ce seuil (SDF) à une concentration équivalente au double de celle du SDM.
Seuil de détection pratique	Concentration la plus faible de la substance à analyser dans une matrice d'échantillonnage réelle qu'une méthode puisse détecter avec confiance et qui soit statistiquement différente de la réaction obtenue avec un blanc soumis à l'ensemble de la méthode. Elle est calculée de la même manière que le seuil de détection de la méthode.

Seuil de quantification (SQ)	Limite inférieure de concentration ou de quantité d'une substance nécessaire pour qu'une méthode donne des résultats quantitatifs. Par convention, $SQ = 10 s_0$, s_0 étant l'estimation de l'écart type au seuil de mesure.
Sous-échantillon	Portion prise dans un échantillon. Un échantillon de laboratoire peut être un sous-échantillon d'un échantillon brut; de même, une portion à tester peut être un sous-échantillon d'un échantillon de laboratoire.
Statistique	Mesure calculée à partir d'observations d'un échantillon, et généralement désignée par une lettre latine.
Statistique d'un test	Méthode statistique choisie pour tester l'hypothèse nulle.
Statistiques	Branche des mathématiques qui traite de la collecte de données, ainsi que de leur analyse, leur présentation et leur interprétation.
Technique (analytique)	Principe physique ou chimique employé séparément, ou de concert avec d'autres techniques, pour déterminer la composition (analyse) de matières.
Test bilatéral	Test statistique de l'hypothèse non directionnelle, dans lequel la région critique se situe aux deux bouts (extrémités) de la distribution d'échantillonnage.
Tests de robustesse	Série de tests effectués en vue de déterminer empiriquement la sensibilité du système de mesure aux variations de certains facteurs présumés influencer sur la méthode.
Trace	Concentration inférieure au seuil de détection de la méthode analytique normalisée employée.
Univers	Synonyme de population.
Valeur aberrante	Valeur qui semble différer sensiblement de celle du reste de l'échantillon auquel elle appartient.
Valeur certifiée	Valeur figurant dans un certificat comme étant la meilleure estimation de la valeur d'une propriété d'un matériau de référence.

Valeur d'information	Valeur d'une propriété qui n'est pas certifiée, mais qui est fournie parce qu'on estime qu'elle est fiable et qu'elle fournit des données importantes sur la matière certifiée.
Validation	Processus par lequel un échantillon, une méthode de mesure ou une donnée est jugé utile à une fin déterminée.
Validation des données	Examen des données en vue de déterminer leur exactitude.
Validité de la construction	Validité de la définition et de l'emploi des conditions, des variables et des méthodes d'un programme de recherche.
Variable dépendante	Paramètre (généralement désignée «valeur Y») dont la valeur est déterminée par une variable indépendante qui lui est reliée de façon fonctionnelle.
Variance	<p>En mathématiques, somme des carrés de la différence entre chaque valeur d'un ensemble et la moyenne arithmétique de l'ensemble, le tout divisé par le nombre de valeurs moins un.</p> <p>On peut aussi la définir comme la valeur qu'approche la moyenne de la somme des carrés des écarts entre chaque mesure et la moyenne limite. Elle s'exprime ainsi en termes algébriques :</p> $\sigma^2 = \frac{\sum (x_i - m)^2}{n}$ <p>À mesure que n grandit, (n ----- ∞).</p> <p>On ne connaît ordinairement pas la variance de la population, mais seulement son estimation, s^2, qui est calculée selon l'expression suivante :</p> $s^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$
Véracité	Degré d'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une longue série de résultats de tests et une valeur de référence acceptée. La véracité est le plus souvent exprimée en termes de biais.

Vérification	Vérification systématique de la qualité des opérations d'une fonction ou activité donnée. Les vérifications sont de deux types fondamentaux : (a) Vérification du rendement, les données quantitatives étant obtenues indépendamment en vue d'une comparaison avec des données courantes (par exemple) d'un système de mesure destiné à la surveillance de l'environnement, ou (b) Vérification de nature qualitative du système, qui consiste en un examen sur place du système d'assurance de la qualité d'un laboratoire, de même que des installations prévues pour le traitement des échantillons, l'étalonnage, les mesures analytiques et le traitement des données.
Vérification de programme	Évaluation de l'exhaustivité du plan de gestion de la qualité, y compris la documentation et l'application des stratégies de gestion de la qualité, ainsi que la documentation du programme d'assurance de la qualité.
Vérification du rendement	Processus d'appréciation de la productivité d'un analyste ou d'un laboratoire au moyen d'une évaluation des résultats obtenus sur des matières d'essai connues. L'un des types de vérification du rendement exige l'emploi d'un second instrument (ou d'un double), qui sera entretenu, étalonné et exploité indépendamment, dans un lieu de surveillance ou un laboratoire donné, par un vérificateur.
Vérification de système	Inspection ou évaluation sur place d'un système de contrôle de la qualité utilisé dans un laboratoire ou sur le terrain. Plus généralement, évaluation de l'application quotidienne des protocoles et procédures d'assurance de la qualité et de contrôle de la qualité.

REMERCIEMENTS

Les définitions précédentes sont des extraits, parfois modifiés, parfois intacts, provenant de sources diverses dont nous citons les titres suivants:

Taylor, J. K., A Collection of Abstracts of Selected Publications Related to Quality Assurance of Chemical measurements; U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD 20899, USA; 1986.

Inhorn, S. L., Quality Assurance Practices for Health Laboratories; American Public Health Association, Washington, DC 20036, USA; 1978.

Ontario Ministry of the Environment, Quality Management Plan, Laboratory Services Branch; Ministère de l'Environnement, Ontario; 1985.

Gaskin, J. E., Quality Assurance Principles and Guidelines for Water Quality Sampling; Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Conservation et Protection, Environnement Canada, Ottawa – Hull; 1988.

Gaskin, J. E., Quality Assurance Principles and Guidelines for the Handling and Management of Water Quality Data; Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Conservation et Protection, Environnement Canada, Ottawa – Hull; 1988.

Gaskin, J. E., Quality Assurance Management Plan; Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Conservation et Protection, Environnement Canada, Ottawa – Hull; 1989.

Gaskin, J. E., Responsibility and Accountability; Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Conservation et Protection, Environnement Canada, Ottawa – Hull; 1990.

Keith, L. H., Environmental Sampling and Analysis – A Practical Guide. Lewis Publishers, 2000 Corporate Blvd., Boca Raton, Florida, 33431, USA, 1991.

