

**ANALYSE DES DONNÉES
DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ
DES RÉSEAUX DE SURVEILLANCE
DE LA QUALITÉ DE L'EAU**

**Environnement Canada
Centre Saint-Laurent
Direction des eaux intérieures
1001, rue Pierre Dupuy
Longueuil (Québec)
(514) 928-4200**

Serge L'Italien, Louis Désilets et André Germain

1990

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont permis la rédaction de ce rapport. Il sera particulièrement utile au fonctionnement interne de la Direction des eaux intérieures du Centre Saint-Laurent, mais aussi pourra servir de référence à d'autres organismes oeuvrant dans le domaine de la qualité des eaux de surface. Il faut souligner qu'un programme de contrôle de la qualité n'est possible qu'avec la collaboration de plusieurs personnes: l'observateur, le technicien en laboratoire, le responsable du contrôle de la qualité et finalement ceux qui ont contribué à son application.

RESUME

La Direction des eaux intérieures du Centre Saint-Laurent a pour mandat de fournir des données qui soient de haute fiabilité à divers utilisateurs. Pour ce faire, le réseau de surveillance de la qualité des eaux applique un programme de contrôle de la qualité sur les activités analytiques de ses différents projets: Fleuve Saint-Laurent (FSL), Pesticides (PEST), Transfrontalier (TF) et le Transport à Distance de Polluants Aéroportés (TADPA). L'objectif de cette étude est d'évaluer l'ampleur et la variabilité des résultats analytiques des différents paramètres étudiés à l'aide de replicata d'échantillonnage, ou dans certains cas, d'échantillons subdivisés. Par la suite, les causes probables de ces écarts pourront être expliquées afin d'apporter les corrections nécessaires, si possible. Les tests statistiques de comparaison d'échantillons utilisés sont le *t* pairé évaluant les différences moyennes entre les paires d'échantillons, ou le test alternatif de Wilcoxon (non-paramétrique) pour comparer les médianes respectives. Des courbes de régression sont ensuite tracées pour évaluer s'il y a différence significative entre les échantillons pairés. Pour la période entre mai 1985 et 1989, les mesures de pH *in situ* sont significativement différentes de celles faites en laboratoire pour les projets Fleuve Saint-Laurent, Pesticides et Transfrontalier. Pour la conductivité, l'écart moyen entre les deux séries de mesure est non significatif. Une comparaison des résultats analytiques d'échantillons préservés *in situ* avec ceux préservés en laboratoire a été faite sur des observations de métaux datant du 14 et 15 octobre 1986. Le faible effectif d'échantillonnage, environ une douzaine, rend non significatives les différences observées entre les paires d'échantillons. Malgré tout, les résultats analytiques obtenus sont fortement corrélés pour l'aluminium extractible, le zinc total, le manganèse total. Ces corrélations sont modérées dans le cas du fer et du cuivre total, ces paramètres étant plus susceptibles à l'oxydation ou à quelqu'autre altération. La reproductibilité des méthodes analytiques est évaluée selon un plan rotationnel des stations grâce à un échantillonnage triple séquentiel. L'échantillonnage en triplicata est la pratique courante de contrôle de la qualité. La période couverte par ce programme s'étend d'avril 1984 à mai 1989 et couvre les projets suivants: Fleuve Saint-Laurent (FSL), Pesticides (PEST), Transport à Distance de Polluants Aéroportés (TADPA) et Transfrontalier (TF). En général, les méthodes analytiques sont très reproductibles sauf dans certains cas. L'échantillonnage triple séquentiel (triplicata) doit donc se poursuivre pour les sulfates dissous, le manganèse total, le fer total afin de mieux évaluer les différences observées. Dans le cas du calcium dissous, la récolte de triplicata peut se restreindre à une seule station sur le lac Saint-François, face à l'usine d'épuration de Cornwall. Tout changement de la méthode d'analyse est évalué à l'aide d'échantillons subdivisés. Les résultats obtenus avec l'induction au plasma couplée à l'argon donnent des mesures très légèrement supérieures, sauf pour le nickel, à celles obtenues par l'absorption atomique. L'étude de ce changement s'est effectuée sur des données allant du 9 au 12 mai 1988.

ABSTRACT

The Inland Waters Branch at the Centre Saint-Laurent has a mandate to provide highly reliable data to a diversity of users. To accomplish this, the water quality monitoring network maintains a quality control program that oversees the analytical activities of their different projects: the St. Lawrence River (FSL), Pesticides (PEST), Transboundary (TF) and Long Distance Transport of Airborn Pollutants (LRTAP) projects. The objective of this study is to evaluate the variability and amplitude of the analytical results of the parameters studied through replicate sampling. Probable causes of the differences observed between pairs of replicates are explained so necessary corrections can be made, if possible. The statistical tests used to compare samples are the paired t test, that evaluates the mean differences between sampling pairs, or the alternative Wilcoxon (non parametric) test which compares the respective medians. Regression curves are also plotted to evaluate significant differences between the paired samples. Between May 1985 and 1989, the in situ pH measurements were significantly different from those recorded in laboratory for the St. Lawrence River, Pesticides and Transboundary projects. The mean difference between the conductivity measurements was not significant. Duplicate sampling for metals was done on October 14th and 15th 1986. These were used to compare the results obtained from the samples preserved in situ with those later preserved in the laboratory. The sample size, about a dozen, made the differences observed between the paired samples non significant. However, the analytical results for extractible aluminium, total zinc and total manganese were strongly correlated. Correlations for iron and total copper were moderate. Some parameters are more inclined to oxidation or any other alteration. The reproducibility of the analytical methods was assessed according to a rotational triplicate sampling plan. This plan is current practice for the quality control. The program extends from April 1984 to May 1989 and covers the following projects: The St. Lawrence River (FSL), Pesticides (PEST), and The Long Distance Transport of Airborn Pollutants (TADPA). These analytical methods are very reproducible except for in a few cases. The triplicate sampling program should be continued for dissolved sulphates, total manganese, total iron to better evaluate the observed differences. Triplicate sampling for dissolved calcium can be limited to the station on Lake St. Francois in front of the Cornwall sewage treatment plant. Any change in method of analysis is evaluated with the help of duplicate samples. This evaluation was done on the data over the period of the 9th to the 12th of May 1988. The results obtained from the Plasma Induction Coupled with Argon (ICAP) give slightly superior values, except for nickel, to those obtained with the Atomic Absorbtion method (AA).

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	ii
RESUME.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TABLE DES MATIERES.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	vii
LISTE DES FIGURES.....	viii
 1. INTRODUCTION.....	 1
2. MÉTHODES D'ANALYSE.....	2
2.1. Terrain VS laboratoire.....	2
2.2. Reproductibilité.....	3
2.3. Contamination.....	4
2.4. Comparaison de deux instruments.....	5
2.5. Changement de méthode d'analyse ou de laboratoire.....	5
2.6. Analyses statistiques.....	6
3. ANALYSE DES RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES.....	7
3.1. Terrain VS laboratoire.....	7
3.2. Reproductibilité.....	20
3.2.1. Paramètres physico-chimiques.....	23
3.2.2. Nutriments.....	50
3.2.3. Cations majeurs.....	50
3.2.4. Anions majeurs.....	59
3.2.5. Métaux.....	68

3.3. Contamination.....	75
3.4. Comparaison de deux instruments.....	76
3.5. Changement de méthode d'analyse.....	76
4. CONCLUSION.....	83
5. BIBLIOGRAPHIE.....	85
6. GLOSSAIRE.....	87

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	Sources de données utilisées pour l'analyse des résultats QC.....	8
Tableau 2	Méthodes analytiques et limites de détection associés aux paramètres étudiés.....	14
Tableau 3	Calcul de la pente et analyse de variance des échantillons pairés pour les paramètres préservés <u>in situ</u> vs ceux préservés en laboratoire.....	16
Tableau 4	Calcul de la pente et analyse de variance des échantillons pairés pour la comparaison des méthodes ICP vs AA.....	78

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Comparaison du pH mesuré en laboratoire vs celui sur le terrain.....	9
Figure 2	Comparaison de la conductivité mesurée en laboratoire vs celle mesurée sur le terrain.....	11
Figure 3	Différences entre les mesures de pH en laboratoire et celles du terrain.....	12
Figure 4	Différences entre les mesures de conductivité en laboratoire et celles du terrain.....	13
Figure 5	Comparaison de l'aluminium préservé en laboratoire vs celui préservé sur le terrain.....	17
Figure 6	Comparaison du cuivre préservé en laboratoire vs celui préservé sur le terrain.....	18
Figure 7	Comparaison du zinc préservé en laboratoire vs celui préservé sur le terrain.....	19
Figure 8	Comparaison du fer préservé en laboratoire vs celui préservé sur le terrain.....	21
Figure 9	Comparaison du manganèse préservé en laboratoire vs celui préservé sur le terrain.....	22
Figure 10	Comparaison du pH mesuré en laboratoire vs celui du témoin 1.....	24
Figure 11	Comparaison du pH mesuré en laboratoire vs celui du témoin 2.....	25
Figure 12	Comparaison de la conductivité mesurée en laboratoire vs celle du témoin 1.....	26
Figure 13	Comparaison de la conductivité mesurée en laboratoire vs celle du témoin 2.....	27
Figure 14	Comparaison du pH mesuré en laboratoire vs celui du témoin 1.....	29
Figure 15	Comparaison du pH mesuré en laboratoire vs celui du témoin 2.....	30
Figure 16	Comparaison de la conductivité mesurée en laboratoire vs celle du témoin 1.....	31

Figure 17	Comparaison de la conductivité mesurée en laboratoire vs celle du témoin 2.....	32
Figure 18	Comparaison du pH mesuré en laboratoire vs celui du témoin 1.....	33
Figure 19	Comparaison du pH mesuré en laboratoire vs celui du témoin 2.....	34
Figure 20	Différences entre les mesures de pH en laboratoire et celles du terrain pour le témoin 1.....	35
Figure 21	Différences entre les mesures de pH en laboratoire et celles du terrain pour le témoin 2.....	36
Figure 22	Comparaison de la conductivité mesurée en laboratoire vs celle du témoin 1.....	37
Figure 23	Comparaison de la conductivité mesurée en laboratoire vs celle du témoin 2.....	38
Figure 24	Différences entre les mesures de conductivité en laboratoire et celles du terrain pour le témoin 1.....	39
Figure 25	Différences entre les mesures de conductivité en laboratoire et celles du terrain pour le témoin 2.....	40
Figure 26	Comparaison de l'alcalinité totale mesurée en laboratoire vs celle du témoin 1.....	42
Figure 27	Comparaison de l'alcalinité totale mesurée en laboratoire vs celle du témoin 2.....	43
Figure 28	Comparaison des matières solides non filtrables mesurées en laboratoire vs celles du témoin 1.....	44
Figure 29	Comparaison des matières solides non filtrables mesurées en laboratoire vs celles du témoin 2.....	45
Figure 30	Comparaison de la turbidité mesurée en laboratoire vs celle du témoin 1.....	46
Figure 31	Comparaison de la turbidité mesurée en laboratoire vs celle du témoin 2.....	47
Figure 32	Comparaison de la couleur apparente mesurée en laboratoire vs celle du témoin 1.....	48

Figure 33	Comparaison de la couleur apparente mesurée en laboratoire vs celle du témoin 2.....	49
Figure 34	Comparaison de l'azote ammoniacal mesuré en laboratoire vs celui du témoin 1.....	51
Figure 35	Comparaison de l'azote ammoniacal mesuré en laboratoire vs celui du témoin 2.....	52
Figure 36	Comparaison de l'azote dissous mesuré en laboratoire vs celui du témoin 1.....	53
Figure 37	Comparaison de l'azote dissous mesuré en laboratoire vs celui du témoin 2.....	54
Figure 38	Comparaison du phosphore total mesuré en laboratoire vs celui du témoin 1.....	55
Figure 39	Comparaison du phosphore total mesuré en laboratoire vs celui du témoin 2.....	56
Figure 40	Comparaison du potassium dissous mesuré en laboratoire vs celui du témoin 1.....	57
Figure 41	Comparaison du potassium dissous mesuré en laboratoire vs celui du témoin 2.....	58
Figure 42	Comparaison du magnésium dissous mesuré en laboratoire vs celui du témoin 1.....	60
Figure 43	Comparaison du magnésium dissous mesuré en laboratoire vs celui du témoin 2.....	61
Figure 44	Comparaison du calcium dissous mesuré en laboratoire vs celui du témoin 1.....	62
Figure 45	Comparaison du calcium dissous mesuré en laboratoire vs celui du témoin 2.....	63
Figure 46	Comparaison du sodium dissous mesuré en laboratoire vs celui du témoin 1.....	64
Figure 47	Comparaison du sodium dissous mesuré en laboratoire vs celui du témoin 2.....	65
Figure 48	Comparaison des chlorures dissous mesurés en laboratoire vs ceux du témoin 1.....	66

Figure 49	Comparaison des chlorures dissous mesurés en laboratoire vs ceux du témoin 2.....	67
Figure 50	Comparaison des sulfates dissous mesurés en laboratoire vs ceux du témoin 1.....	69
Figure 51	Comparaison des sulfates dissous mesurés en laboratoire vs ceux du témoin 2.....	70
Figure 52	Comparaison du fer total mesuré en laboratoire vs celui du témoin 1.....	71
Figure 53	Comparaison du fer total mesuré en laboratoire vs celui du témoin 2.....	72
Figure 54	Comparaison du manganèse total mesuré en laboratoire vs celui du témoin 1.....	73
Figure 55	Comparaison du manganèse total mesuré en laboratoire vs celui du témoin 2.....	74
Figure 56	Comparaison du cuivre total mesuré par la méthode ICP vs celui mesuré par AA.....	77
Figure 57	Comparaison du fer total mesuré par la méthode ICP vs celui mesuré par AA.....	80
Figure 58	Comparaison du manganèse total mesuré par la méthode ICP vs celui mesuré par AA.....	81
Figure 59	Comparaison du nickel total mesuré par la méthode ICP vs celui mesuré par AA.....	82

1. INTRODUCTION

Depuis avril 1984, la Direction des eaux intérieures du Centre Saint-Laurent a implanté un programme d'échantillonnage triple séquentiel. échantillons en triplicata sont recueillis selon un horaire rotationnel des stations du réseau de monitoring pour les différents projets: Fleuve Saint-Laurent (FSL), Pesticides (PEST), Transport à Distance des Polluants Aéroportés (TADPA) et Transfrontalier (TF). Des données servant à évaluer d'autres situations, par exemple le changement de méthode d'analyse (AA) VS (ICP) ou la comparaison des mesures de terrain VS celles de laboratoire, ont aussi été analysées statistiquement. Les responsables de la qualité des eaux peuvent ainsi évaluer la fiabilité ou la validité des données analytiques qui serviront à évaluer l'état des eaux de surface étudiées. Ce processus s'appelle le contrôle de la qualité. Les buts de ce programme sont de:

- 1) Voir s'il y a une différence significative et systématique entre les mesures faites sur le terrain et celles faites au laboratoire (pH, conductivité), et déterminer ce qui cause ces différences, afin de voir si on peut les minimiser.
- 2) Estimer la reproductibilité des mesures faites sur le terrain ou en laboratoire (duplicata, triplicata, ou échantillons subdivisés).
- 3) Estimer la fréquence et l'importance de divers problèmes de contamination sur le terrain. La contamination peut être le fait du personnel, de l'échantillonneur, de l'agent de préservation, ou de la bouteille. Les problèmes de contamination en laboratoire ne sont pas couverts par ce rapport. Ils comprennent la contamination des bouteilles durant le lavage, les calculs du bilan ionique, de la conductivité reconstituée et l'usage d'étalons maison ou de standards.
- 4) Voir si différents instruments mesurant un même paramètre donnent des valeurs identiques (intra- ou interlaboratoire).
- 5) S'assurer que les valeurs mesurées par une nouvelle méthode d'analyse sont compatibles avec les anciennes, ou qu'elles peuvent être corrigées pour l'être.
- 6) Exceptionnellement, vérifier si un changement de laboratoire a affecté les valeurs mesurées.

2. MÉTHODES DE CONTRÔLE ET D'ANALYSE DES DONNÉES

Nous disposons de moyens variés pour faire un contrôle de qualité des résultats analytiques. Ce contrôle débute lors de la préparation du matériel pour le terrain et se termine une fois les données archivées dans la base nationale NAQUADAT. Comme la validation des données pour archivage fait déjà l'objet d'une procédure définie (Désilets, 1987; Germain, 1986), le contrôle de qualité s'arrêtera au changement de méthode d'analyse. Les points suivants vont donc être considérés dans ce rapport:

- 1) Comparaison des données de terrain VS laboratoire
- 2) Reproductibilité
- 3) Contamination
- 4) Comparaison des instruments
- 5) Changement de méthode d'analyse

2.1. Comparaison des données de terrain VS laboratoire

Des mesures de conductivité spécifique et de pH peuvent être effectuées sur le terrain (in situ) ou en laboratoire. En théorie, les mesures prises sur le terrain sont préférables à celles prises en laboratoire, parce qu'elles se rapprochent le plus des conditions réelles où la dynamique des interactions chimiques fait que les valeurs changent rapidement, alors que les mesures faites au laboratoire reflètent un tout autre équilibre. Mais en pratique, on préfère se fier aux lectures faites en laboratoire, à cause de la stabilité et de l'uniformité des conditions de mesure, alors que les conditions changeantes sur le terrain introduisent une grande variabilité des résultats. On cherche donc à comparer les deux séries de lectures pour voir s'il existe une différence significative et systématique entre elles. Les lectures peuvent avoir été effectuées sur deux instruments, un sur le terrain et un en laboratoire, ou provenir du même instrument, utilisé sur le terrain et ramené en laboratoire.

Pour analyser les données, on crée d'abord dans RS/1 une base de données où sur chaque ligne se retrouve une information du type: réseau-instrument de terrain - station - date - paramètre (terrain) - paramètre (labo.). On calcule ensuite la différence pour chaque couple de valeurs terrain VS laboratoire par rapport à la valeur mesurée en laboratoire. On fait ensuite, pour des conditions fixes (réseau, saison, ou instrument) un test du t païré sur la moyenne. Le "traitement" pour ce test est le changement de conditions (ex. température) liées au transport de l'échantillon.

L'analyse peut aussi être visuelle. On peut utiliser à cet effet trois graphiques:

1) Histogrammes superposés

Cet histogramme permet de vérifier si les mesures faites sur le terrain ont la même distribution que celles faites en laboratoire.

2) Courbes des données laboratoire VS terrain

Cette courbe permet de déterminer s'il y a un biais systématique entre les deux instruments ou si la différence de mesures s'accroît avec la hausse ou la diminution des valeurs mesurées.

3) Histogramme de la distribution des différences

C'est un autre outil permettant d'identifier une différence systématique ou croissante entre les mesures. Les différences calculées pour chaque paire de mesures sont regroupées sous la forme d'un histogramme. Lorsque ces différences sont distribuées normalement de part et d'autre d'une différence nulle, cela signifie que les différences mesurées entre les instruments sont purement aléatoires.

2.2. Reproductibilité

A partir de mesures faites sur des échantillons subdivisés ou sur des replicata (duplicata, triplicata) il est possible d'estimer l'intervalle de confiance qui entoure chaque résultat. Le triplicata est la méthode principale de contrôle de la qualité sur le terrain utilisée dans la région de l'Atlantique (Arseneault et Howell, 1985, 1987).

Avec des duplicata ou des triplicata récoltés sur le terrain, on peut estimer la variabilité à court terme des résultats attribuables à la dynamique du milieu. Pour ce faire, on mesure l'écart entre la plus petite et la plus grande mesure. Dans le cas des duplicata, lorsque l'écart est grand, il est difficile de définir quelle valeur est la plus représentative alors que la médiane d'un triplicata élimine ce dilemme. On calcule la reproductibilité des mesures faites sur les échantillons en utilisant la valeur absolue des écarts pour en calculer la moyenne, l'écart-type, l'intervalle de confiance et le coefficient de variation. Cela permet d'estimer la confiance que l'on peut accorder à une mesure. Ainsi, la reproductibilité s'exprime au moyen d'un intervalle de confiance à une concentration donnée et se calcule de la façon suivante. Cet indice est:

$$X - \frac{t(0,975; N_1 - 1) S}{N_1} < m < X + \frac{t(0,975; N_1 - 1) S}{N_1}$$

où N_1 : nombre de mesures;

m : espérance mathématique de la moyenne de la population;

- $\bar{X}$: la moyenne arithmétique d'une série de mesures;
- S : l'écart-type d'une série de mesures;
- $t(0,975; N_1 - 1)$: variable de la distribution de Student au niveau de confiance de 95% pour $N_1 - 1$ degrés de liberté;
- $N_1 - 1$: nombre de degrés de liberté.

(Source: BNQ, 1987)

Lorsque $N_1 > 30$, $t(0,975; N_1 - 1) = 1,96$. Pour $N_1 < 30$, il faut se référer à une table statistique de la distribution de Student pour connaître la valeur de $t(0,975; N_1 - 1)$ correspondant à la probabilité au dépassement bilatéral.

Une analyse visuelle de la reproductibilité est possible. Ainsi, par exemple, dans le cas des duplicata, si l'on constate que l'écart entre les mesures placées sur les deux axes d'un graphique s'accroît avec les valeurs mesurées, nous avons un problème d'hétéroscédasticité dû à une mauvaise qualité de mesure à de hautes concentrations.

En laboratoire, la reproductibilité est évaluée de façon routinière de la même manière que pour les données prises sur le terrain i.e. à l'aide de mesures faites à deux ou trois reprises sur un échantillon, ce dernier étant subdivisé. En conditions expérimentales, les responsables du laboratoire mesurent la reproductibilité à partir d'un échantillon subdivisé en dix.

2.3. Contamination

La contamination est la bête noire de tout programme d'échantillonnage. On tente de s'en protéger à l'aide de témoins ("blanks"). Des témoins sont nécessaires à toutes les étapes de l'échantillonnage, soit:

	Contrôle régulier	Contrôle occasionnel
- témoin de bouteille (suite au lavage)	x	
- témoin d'échantillonneur (appareil)		x
- témoin d'échantillonneur (personne)		x
- témoin d'agent de préservation		x
- témoin de transport		x
- témoin de conservation		x

La plupart des témoins sont collectés quand il y a un changement dans la procédure d'échantillonnage. Le témoin pour les bouteilles fait exception et est récolté en quelques exemplaires après chaque lavage d'un lot de bouteilles. Le lavage des bouteilles n'a cependant pas été évalué afin de caractériser les effets acides ou alcalins des agents nettoyants sur les concentrations des paramètres.

Le principe de la fabrication d'un témoin est que toutes les opérations sont les mêmes, sauf celle contrôlée, qui subit le facteur de changement possible. Un même échantillon est donc subdivisé en deux parties, dont une passe l'étape du processus et l'autre non. Dans le cas de l'échantillonneur (personne), un témoin ne signifie pas grand chose et on préfère plutôt faire une vérification visuelle du bien suivi de la procédure. Les données des témoins sont analysées par un test du t pairé, la procédure contrôlée étant le "traitement". On peut ensuite utiliser les mêmes techniques d'analyse de données que celles mentionnées à la section 2.1.

2.4. Comparaison de deux instruments

Pour comparer deux instruments, on utilise une série d'échantillons subdivisés. Ces derniers peuvent provenir du terrain ou être des solutions standards. On compare ensuite les deux séries de lectures à l'aide d'un test du t sur la moyenne. Si le test est pairé, nous obtenons un estimé de l'écart moyen entre les deux mesures, tandis que si le test est non pairé nous vérifions si, en moyenne, les deux instruments mesurent la même chose. Si plus de deux instruments sont comparés, on peut utiliser une analyse de variance à un facteur (l'instrument), couplée avec un test de contrastes sur la moyenne, tel celui de Duncan, qui permet de voir quels instruments offrent des performances semblables.

2.5. Changement de méthode d'analyse ou de laboratoire

Historiquement, pratiquement tous les changements de méthodes d'analyse et les changements de laboratoire ont amené une cassure dans les séries chronologiques de certains paramètres (Désilets et Langlois, 1988; Haemmerli, 1987). Le calcium en est un bel exemple. Malheureusement la plupart de ces changements ne sont pas documentés.

Dans le cas du changement de méthode d'analyse, on peut utiliser une série d'échantillons subdivisés qu'on fait analyser selon les deux méthodes, dans toute la gamme des valeurs. Dans le cas du changement de laboratoire, comme il y a décalage dans le temps entre les deux analyses (i.e. avant et après déménagement), on est obligé d'utiliser une solution standard de référence. L'analyse se fait encore une fois à l'aide d'un test du t pairé sur la moyenne (section 2.1). Les deux approches qui viennent d'être décrites s'appliquent aussi dans le cas où on change de technicien sur un instrument, selon que l'ancien et le nouveau technicien soient un moment ensemble ou non.

2.6. Méthodes statistiques

La comparaison des moyennes de deux échantillons est basée sur l'analyse des écarts observés au niveau de chaque paire d'éléments: $d_i = x_{i1} - x_{i2}$. L'échantillon a un effectif (n) connu, ainsi qu'une moyenne et une variance (S^2). Si l'effectif est suffisamment grand, la moyenne des différences observées entre les paires de données est égale à $M_d = M_1 - M_2 = \mu_1 - \mu_2 = \mu_d$ obéit à une loi normale de moyenne $\mu_{M_d} = \mu_d$ et d'écart type $\sigma_{M_d} = \sigma_d / n$. Dans ces conditions, la variable centrée réduite Z_{M_d} obéit aussi à la loi normale (1). Le test du t pairé de comparaison des moyennes de deux échantillons appariés est construit à partir de cette variable centrée réduite et devient t_{M_d} obéissant à la loi de Student à $n-1$ degrés de liberté:

$$Z_{M_d} = \frac{M_d - \mu_d}{\frac{\sigma_d}{n}} \quad ; \quad t_{M_d} = \frac{M_d - \mu_d}{s \frac{1}{\sqrt{n}}} \quad ;$$

(1) (2)

Si les effectifs sont faibles, l'écart type s_d est une estimation peu précise de σ_d , de même que l'erreur type $s \frac{1}{\sqrt{n}}$ est une mauvaise estimation de $\frac{\sigma_d}{n}$.

Si la distribution des différences d_i s'approche de la normale, t_{M_d} obéit à une loi de Student et tend vers la normale quand l'effectif (n) augmente. Alors, l'hypothèse principale correspondant à l'égalité des moyennes des échantillons pairés se formule ainsi:

$$H_0 = \mu_1 = \mu_2 \text{ et } \mu_d = \mu_1 - \mu_2 = 0.$$

Le respect des conditions de normalité est moins exigé à mesure que l'effectif (n) est augmenté. Pour les petits échantillons, le test de t s'avère très robuste. Toutefois, si les données s'écartent fortement de la normalité, le test de rang de Wilcoxon (non paramétrique) pour échantillons appariés se veut l'alternative à envisager.

Avec un test non paramétrique, aucune conformité à une quelconque loi de distribution n'est requise. Le test de Wilcoxon, plus puissant que le test des signes, se prête bien aux variables quantitatives non normales et aux variables semi-quantitatives. Le test calcule les différences entre chaque paires de données: $d_i = x_{i1} - x_{i2}$. Les différences nulles sont alors exclues et les valeurs absolues de différences (d_i) sont ordonnées par ordre croissant pour leur assigner un rang. Le rang médian de la série de valeurs identiques est attribué en cas d'ex aequo. Si $x_{i1} > x_{i2}$, un signe plus est indiqué, et un signe moins est affiché dans le cas contraire. Les sommes des rangs positifs T_+ et négatifs T_- sont effectuées. Cette somme doit être égale à $n(n+1)/2$, où n (l'effectif) exclut les différences nulles. Si l'hypothèse principale d'égalité des deux distributions originales est vérifiée, T_+ doit évaluer T_- et $n(n+1)/4$. Deux tests de Wilcoxon peuvent être utilisés: 1) cas des petits échantillons $n < 60$ et 2) cas des grands échantillons $n > 60$ (Scherrer, 1984).

3. ANALYSE DES RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES

L'inventaire des données disponibles pour chacun des types de contrôle de qualité énoncés au chapitre précédent a d'abord été fait, puis l'interprétation des résultats, lorsque possible, fut réalisée.

3.1. Terrain VS laboratoire

En premier lieu, nous disposons de nombreuses données de terrain et de laboratoire pour les mêmes échantillons où ont été mesurés le pH et la conductivité. Ces données sont sur l'ordinateur Micro VAX du Centre Saint-Laurent à Montréal depuis 1984. Malheureusement, l'identité des instruments de terrain ou de laboratoire utilisés n'est consignée que depuis 1986, et partiellement, de sorte que l'analyse des données sous leur forme actuelle ne peut être que préliminaire.

Lorsque le test du t pairé sur la moyenne des triplicata pour le pH et la conductivité n'est pas possible en raison de la non normalité de la distribution, un test alternatif, le test de rang de Wilcoxon (non paramétrique) est appliqué pour mesurer l'égalité des médianes des paires d'échantillons. Le test du log-anova (Scherrer, 1984) peut aussi servir à comparer les variances de deux échantillons afin d'en vérifier l'homoscédasticité. Ce test est moins sensible au non respect de la normalité de la distribution.

Les valeurs de pH et de conductivité mesurées sur le terrain ont été comparées à celles mesurées en laboratoire à partir des données des projets Fleuve Saint-Laurent (FSL), Transfrontalier (TF) et Pesticides (PEST) contenues sur le VAX dans le fichier COMPRES3 (tableau 1).

Le pH étant une échelle logarithmique, les tests statistiques de comparaison ont été appliqués aux valeurs des concentrations équivalentes en ions H^+ qui suivent une échelle linéaire. Ces valeurs des concentrations H^+ sont contenues dans le fichier CONCH de RS/1 sur le VAX (tableau 1). La courbe de régression (fig.1) montre que les deux instruments donnent une lecture différente. Le pH mesuré sur le terrain est égal à 0,66 fois celui mesuré en laboratoire. Les écarts entre les valeurs peuvent être très grands, jusqu'à 0,9 U pH. Plusieurs points sont écartés de la droite de régression. Cela démontre la variabilité des mesures due aux différences de conditions entre le terrain et le laboratoire (pression, température, débit) et du changement possible de la calibration de l'instrument lors du transport. Un blocage des données par saison ou par instrument est toujours présent. Le test du t permet d'affirmer l'égalité des différences moyennes des échantillons pairés avec une probabilité d'erreur de type I de 0,05.

Une variation supérieure à 0,3 U pH entre les valeurs du laboratoire et celles du terrain ne signifie pas nécessairement une erreur analytique ou une contamination de l'échantillon, mais indique une variation du pH avec le temps de séjour dans la bouteille depuis l'échantillonnage, à cause de l'activité bactériologique et du changement d'équilibres chimiques (Arseneault, 1989).

Tableau 1 Sources de données utilisées pour l'analyse des résultats QC.

PROJET	PARAMETRES	DATES DE MESURE	NOMBRE OBSERVATIONS	NOM DU FICHIER DONNEES
FSL PEST TF	pH Conductivité	07/05/85 au 03/05/89	28	COMPRES3
FSL PEST TF	pH	07/05/85 au 03/05/89	28	CONCH
FSL TADPA TF PEST	Physico- chimiques + Métaux	01/04/84 au 03/05/89	87	TRIPTOT
FSL TADPA TF	Physico- chimiques + Métaux	01/04/84 au 03/05/89	86	ABC ¹
TF	Al extractible Cu, Fe, Mn, Zn totaux	14-15/10/86	12	PVSNP ²
TADPA	pH Conductivité	01/04/84 au 20/03/89	30	RESTADPA
FSL	Métaux	09/05/88 au 12/05/88	28	TOT_ICP

1 ABC: Même tableau que TRIPTOT mais où les valeurs inférieures aux limites de détection ont été remplacées par la moitié de cette valeur.
(ex: Dans TRIPTOT, $x < 0,001$ mg/L devient dans ABC $x = 0,0005$ mg/L)

2 PVSNP: Les valeurs du cuivre total inférieures aux limites de détection ($< 0,5$ µg/L) ont été remplacées par $0,5$ µg/L.

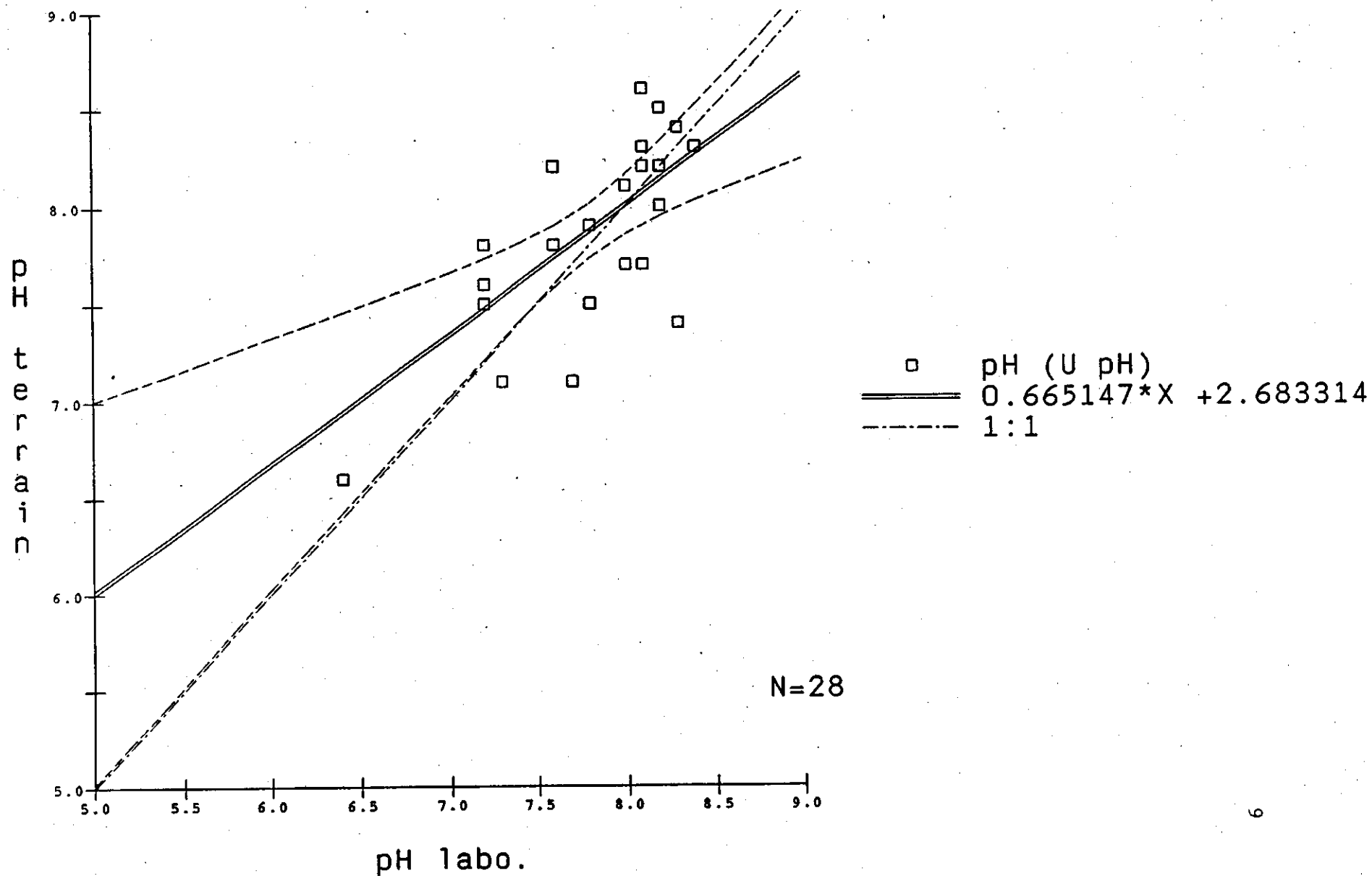


Fig. 1 Comparaison du pH mesure en laboratoire vs celui mesure sur le terrain.

Les données pour la conductivité mesurée sur le terrain et en laboratoire sont comparées sur la courbe de la figure 2. Ici l'écart est généralement petit, moins de 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mais quelques points sont très écartés. La conductivité mesurée sur le terrain est équivalente à environ 1,03 fois celle de laboratoire. C'est un écart faible en général, non significatif à cause de l'effectif réduit. Le t pairé permet d'affirmer que l'écart moyen entre les deux mesures est non significatif.

Les histogrammes représentant les différences entre les valeurs pour le pH (fig.3) et la conductivité (fig.4) mesurées en laboratoire et celles du terrain indiquent une distribution d'allure normale autour de la valeur nulle. Pour le pH, 80% des effectifs ont un écart inférieur à 0,3 U pH, et 77% de ceux pour la conductivité ont un écart inférieur à 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Une autre série de données a servi à comparer les valeurs obtenues lors d'une préservation immédiate des échantillons sur le terrain versus une préservation en laboratoire. Le fichier PVSNP sur le VAX regroupe ces données (tableau 1). Les paramètres étudiés sont: l'aluminium, le cuivre, le fer, le manganèse et le zinc. Les valeurs inférieures aux limites de détection du cuivre préservé in situ ($< 0,5 \mu\text{g}/\text{L}$) ont été remplacées par 0,5 $\mu\text{g}/\text{L}$ à des fins d'analyse statistique. Le tableau 2 fournit les méthodes analytiques utilisées ainsi que leur limite de détection.

Les mesures de l'aluminium extractible préservé en laboratoire par rapport à celles de l'aluminium préservé immédiatement sur le terrain (fig.5) sont assez fortement corrélées comme l'indique le coefficient de corrélation multiple (R^2) de 0,92 (tableau 3), avec une valeur de F de 106,9, très hautement significative. La mesure de terrain est égale à 1,06 fois celle de laboratoire. Cependant le faible effectif ($N=11$) rend non significative cette différence. Les médianes des deux échantillons ne sont pas égales d'après le test de Wilcoxon. L'écart maximum enregistré est de 0,17 mg/L par rapport à une limite de détection de 0,05 mg/L (tableau 2).

Le cuivre total préservé en laboratoire et le cuivre préservé immédiatement sur le terrain (fig.6) montrent une faible corrélation de leurs valeurs comme en fait foi le coefficient de corrélation multiple de 0,57 (tableau 3). La mesure de terrain est égale à 0,78 fois celle de laboratoire, cette différence étant non significative vu le faible effectif d'échantillonnage ($N=11$). Les médianes des deux échantillons ne sont pas égales selon le test de Wilcoxon. L'écart maximum enregistré est de 0,8 $\mu\text{g}/\text{L}$ par rapport à une limite de détection de 1,0 $\mu\text{g}/\text{L}$ (tableau 2).

Le zinc total préservé in situ est équivalent à 0,98 fois celui du laboratoire (fig.7). Le coefficient de corrélation multiple est de 0,52 et la valeur du test de F est de 9,63 à un niveau de confiance hautement significatif (tableau 3). Malgré le faible effectif ($N=11$), les différences moyennes sont jugées égales d'après le t pairé. L'écart maximum se situe à 4,0 $\mu\text{g}/\text{L}$ par rapport à la limite de détection de 1,0 $\mu\text{g}/\text{L}$ (tableau 2).

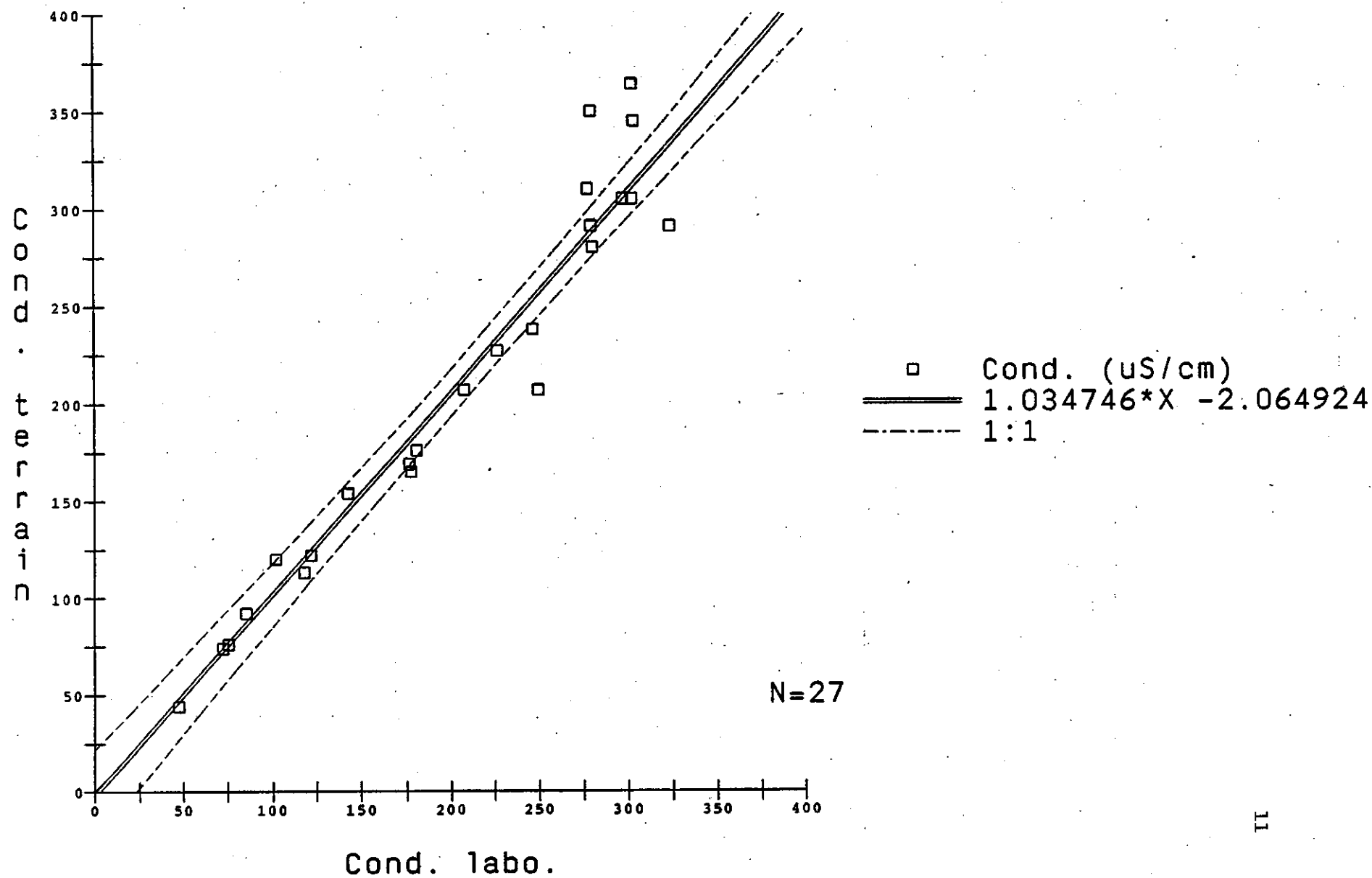


Fig. 2 Comparaison de la conductivite mesuree en laboratoire vs celle sur le terrain.

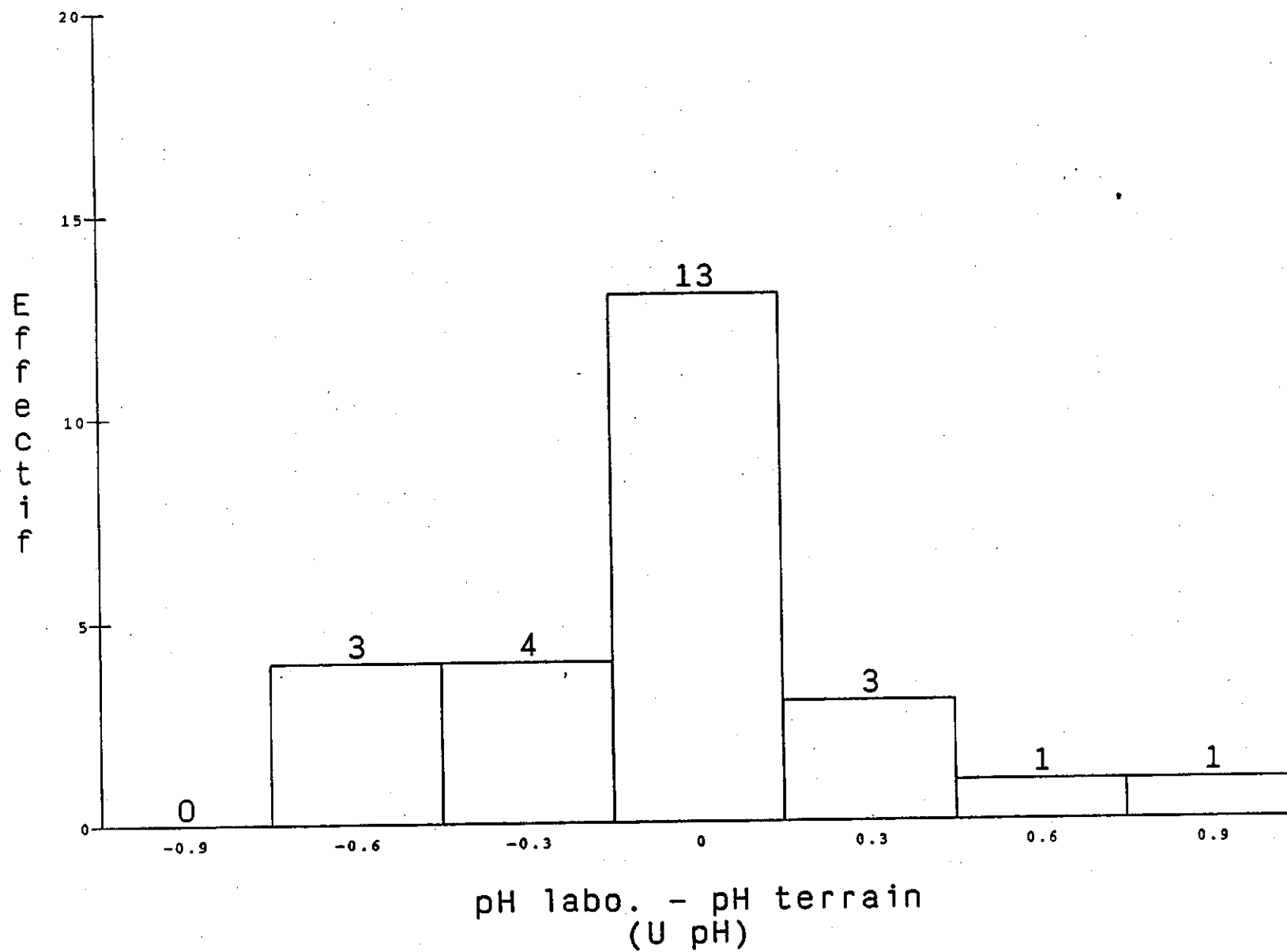


Fig. 3 Differences entre les mesures de pH en laboratoire et celles du terrain.

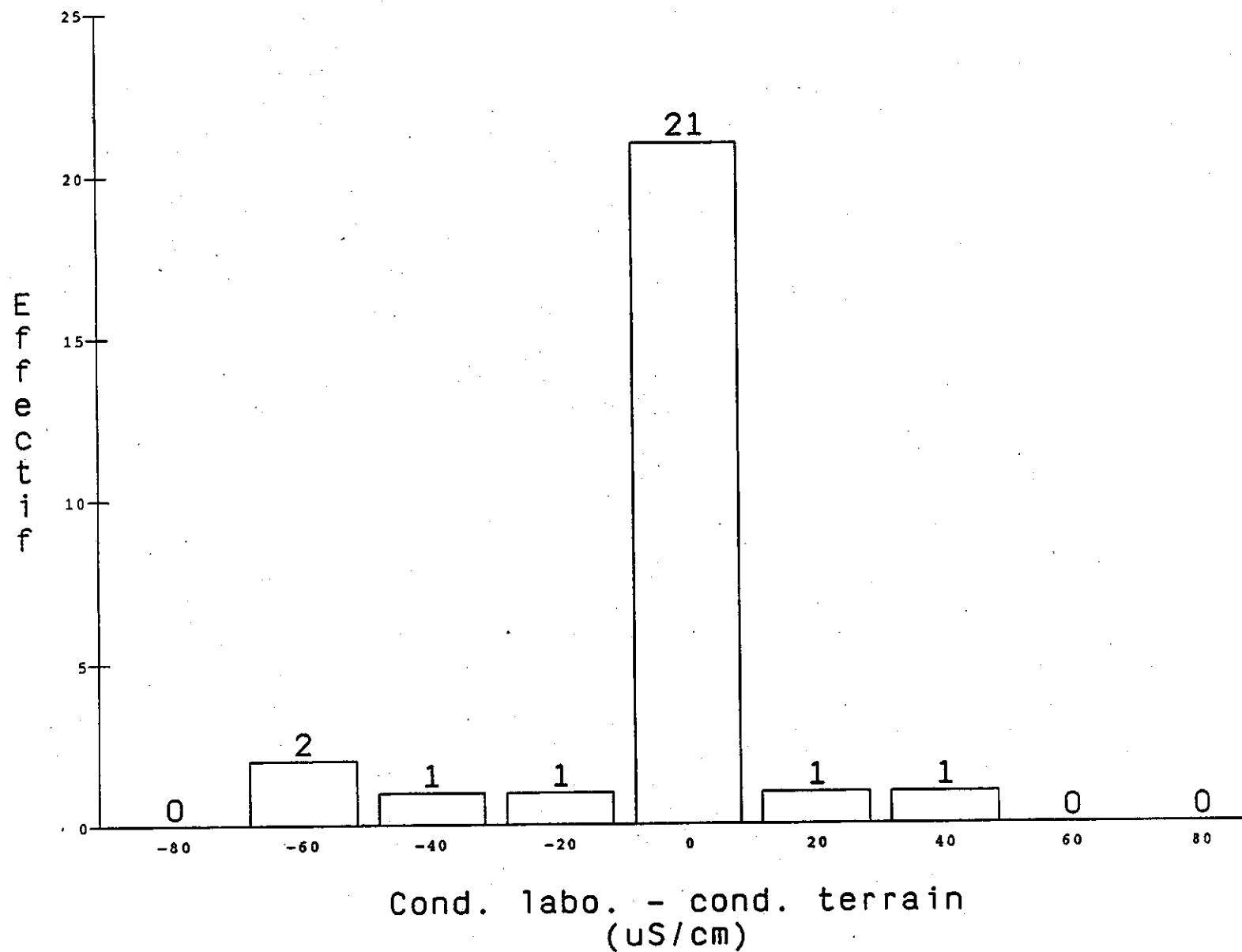


Fig. 4 Differences entre les mesures de conductivite en laboratoire et celles du terrain.

**Tableau 2 Méthodes analytiques et limites de détection associées
aux paramètres étudiés (Environnement Canada, 1988).**

CODE (NAQUADAT)	PARAMETRE	LIMITE DE DETECTION	APPAREIL
13305PL,PS	ALUMINIUM EXTRACTIBLE	0,05 mg/L	A.A.
29005PL,PS	CUIVRE TOTAL	0,001 mg/L	A.A.
29009P		0,001 mg/L	I.C.P.
26005PL,PS	FER TOTAL	0,001 mg/L	A.A.
26009P		0,001 mg/L	I.C.P.
25004PL,PS	MANGANESE TOTAL	0,002 mg/L	A.A.
25010P		0,001 mg/L	I.C.P.
28001P	NICKEL TOTAL	0,01 mg/L	A.A.
28009P		0,001 mg/L	I.C.P.
30005PL,PS	ZINC TOTAL	0,001 mg/L	A.A.
10301L,S	pH	0,1 U pH	ANALOGUE ou NUMERIQUE
02041L,S	CONDUCTIVITE SPECIFIQUE	0,05 µS/cm 0,25 " " 0,5 " " 2,5 " " 5,0 " "	METROHM 0-10 0-30 0-100 0-300 0-1000
02073L	TURBIDITE	0,1 UTN 1,0 " 25,0 "	HACH 0-10 0-100 0-1000
02011L	COULEUR APPARENTE	1,0 U Pt-Co	SPECTROPHOTOMETRE
10401L	MATIERES SOLIDES NON-FILTRABLES	1,0 mg/L	GRAVIMETRIE
10101L	ALCALINITE TOTALE	0,1 mg/L CaCO ₃	TITRAGE (pH-METRE)
07555P	AZOTE DISSOUS AMMONIACAL	0,001 mg/L NH ₄	TECHNICON (phénolate)
07112L	NITRITES + NITRATES	0,005 mg/L NO ₂ + NO ₃	TECHNICON

**Tableau 2 Méthodes analytiques et limites de détection associées
(suite) aux paramètres étudiés (Environnement Canada, 1988).**

CODE (NAQUADAT)	PARAMETRE	LIMITE DE DETECTION	APPAREIL
15403P	PHOSPHORE TOTAL	0,001 mg/L	TECHNICON
19102L	POTASSIUM DISSOUS	0,01 mg/L si échelle 0,1 mg/L	A.A. (0-5) (0-25)
12102L	MAGNESIUM DISSOUS	0,01 mg/L si échelle 0,1 mg/L	A.A. (0-5) (0-25)
20103L	CALCIUM DISSOUS	0,01 mg/L si échelle 0,1 mg/L	A.A. (0-5) (0-25)
11105L	SODIUM DISSOUS	0,01 mg/L si échelle 0,1 mg/L	A.A. (0-5) (0-25)
17203L	CHLORURES DISSOUS	0,01 mg/L si échelle 0,1 mg/L	TECHNICON (0-5) (0-25)
16306L	SULFATES DISSOUS SO ₄	0,1 mg/L	TECHNICON M.T.B.

L: en laboratoire;

S: in situ, sur le terrain;

P: préservation chimique;

M: occasionnellement, médiane des replicata;

M.T.B.: méthode colorimétrique au MTB (Bleu de méthylthymol);

A.A. : méthode par absorption atomique;

I.C.P.: méthode d'induction au plasma couplée à l'argon.

Tableau 3 Calcul de la pente et analyse de variance des échantillons pairs pour les paramètres préservés in situ vs ceux préservés en laboratoire.

PARAMETRES	N	R ²	F	NIV. SIG.	SOMME CARRES RESIDUS
Aluminium	11	0,92	106,90	3E-6	0,033
Cuivre	11	0,57	11,72	0,0075	2e-06
Fer	12	0,74	28,16	3E-4	0,3466
Manganèse	12	0,87	70,67	8E-6	0,0010
Zinc	11	0,52	9,63	0,01	26,838

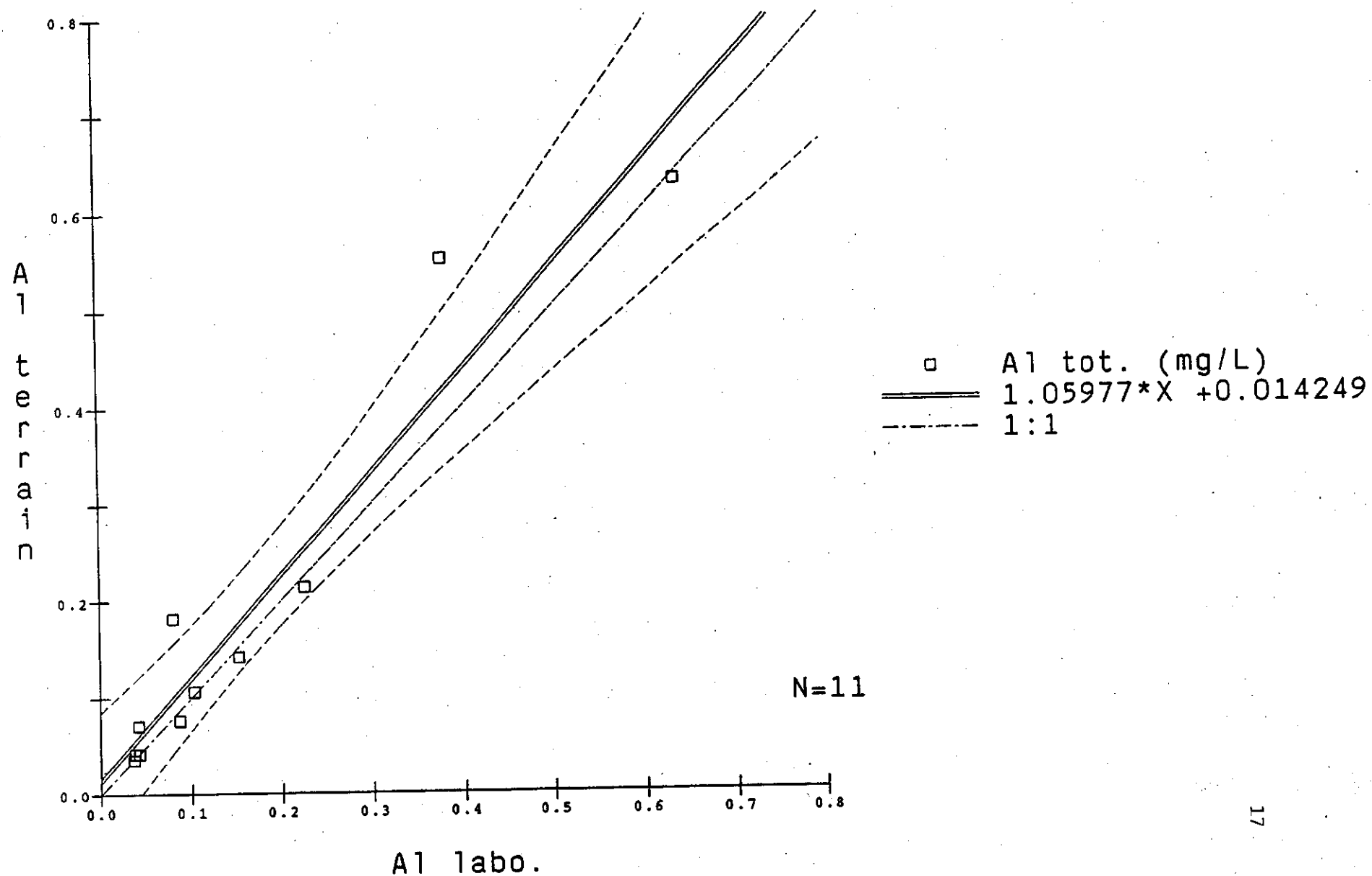


Fig. 5 Comparaison de l'aluminium preserve en laboratoire vs celui preserve sur le terrain.

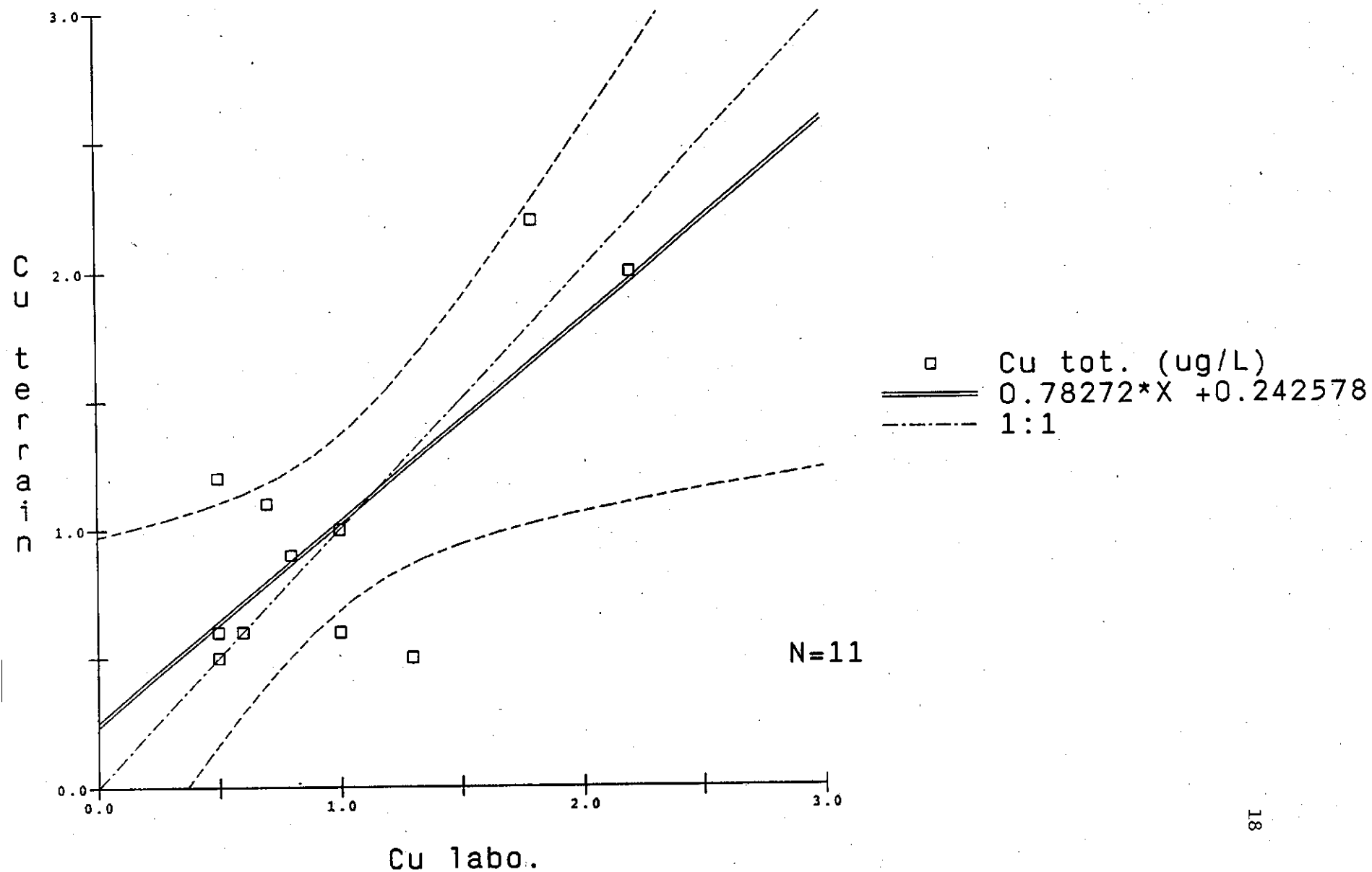


Fig. 6 Comparaison du cuivre preserve en laboratoire vs celui preserve sur le terrain.

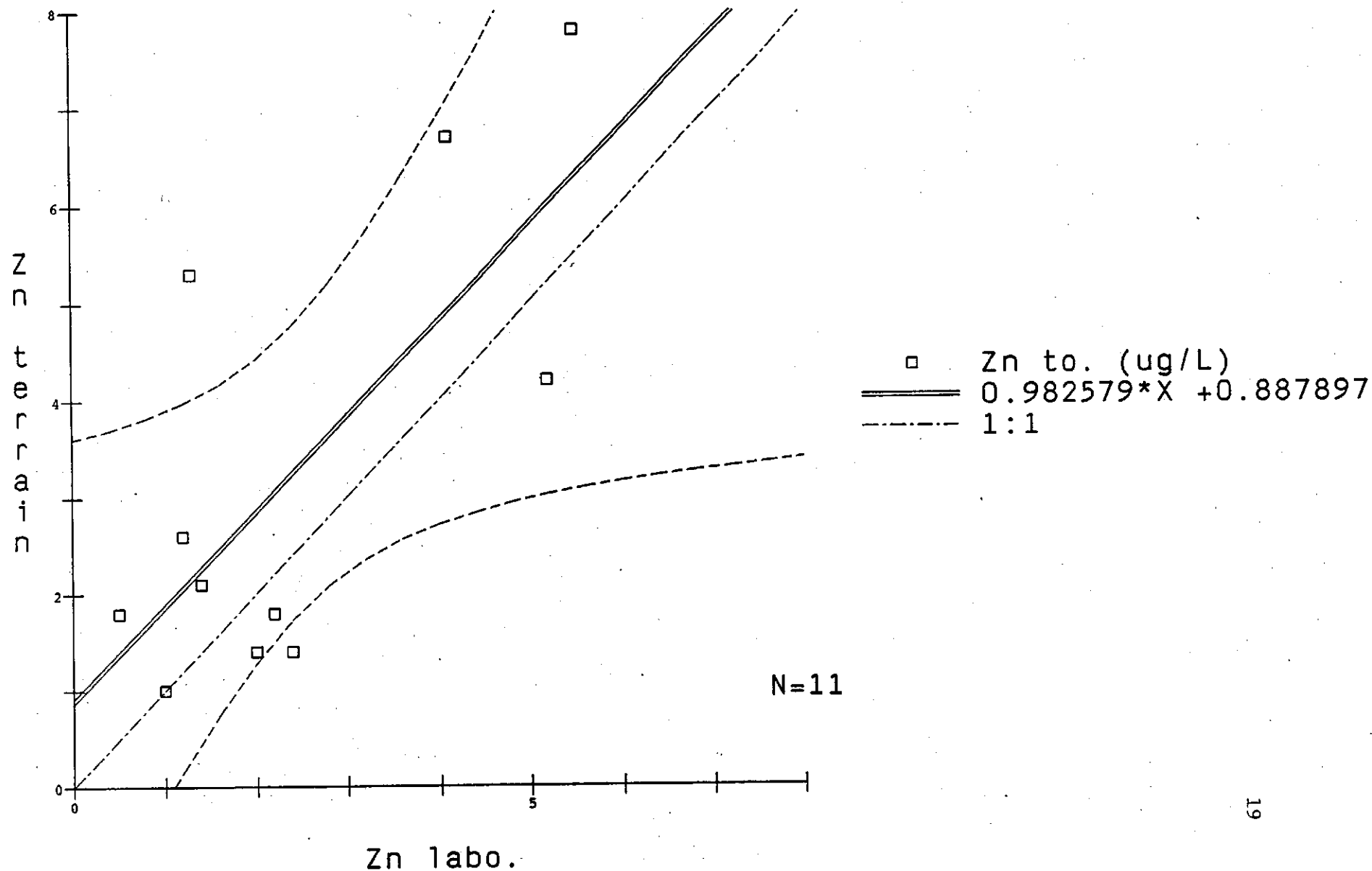


Fig. 7 Comparaison du zinc preserie en laboratoire vs celui preserie sur le terrain.

Les mesures du fer total préservé sur le terrain sont égales à 0,75 fois celles du laboratoire (fig.8). Le coefficient de corrélation multiple de 0,74 est moyen (tableau 3). Les médianes des échantillons ne sont pas égales. Le faible effectif d'échantillonnage ($N=12$) ne permet pas d'affirmer cette inégalité de façon significative. La différence maximale entre les deux séries est de 0,55 mg/L par rapport à la limite de détection de 0,001 mg/L (tableau 2). Cet écart est donc énorme. Le fer est un paramètre qui est assez variable dans le temps. Il est une composante majeure des matières solides en suspension. Une variation de ces dernières entraîne une forte augmentation des teneurs en fer. L'hypothèse de l'hétéroscédasticité peut être retenue dans le cas de ce paramètre.

Le manganèse total préservé immédiatement sur le terrain est égal à 1,04 fois celui mesuré en laboratoire (fig.9). L'égalité des différences moyennes des échantillons n'est pas prouvée. Le coefficient de corrélation multiple de 0,87 avec un test de F hautement significatif permet cependant de constater une bonne corrélation (tableau 3). L'écart maximum se chiffre à 0,027 mg/L par rapport à une limite de détection de 0,001 mg/L (tableau 2). Le manganèse est généralement stable.

La raison pour laquelle les mesures de paramètres préservés in situ ne correspondent pas à celles de ceux préservés en laboratoire est que certains sont plus susceptibles à l'oxydation ou à une quelqu'autre altération (température, lumière, activité microorganismique, etc...). Cependant, il ne faut pas négliger le facteur d'homogénéité de la masse d'eau échantillonnée comme source possible de différence, ou l'hypothèse de l'hétéroscédasticité. En général, les valeurs mesurées lors d'une préservation en laboratoire sont supérieures à celles obtenues lors de la préservation in situ. Les faibles effectifs d'échantillonnage ne permettent pas une évaluation statistiquement significative. Il faudrait augmenter le nombre d'observations.

3.2 Reproductibilité

Pour les analyses en laboratoire, aucune statistique n'a été calculée jusqu'à maintenant pour les résultats suivis du code M, bien que ces résultats comptent pour 20% des analyses. L'insuffisance des données a conduit au regroupement des observations de triplicata des quatre projets (TADPA, FSL, TF et PEST) afin d'augmenter nos effectifs et de renforcer nos tests statistiques. Ces données sont regroupées dans le fichier TRIPTOT dans RS/1 (tableau 1). Aux fins d'interprétation, quelques observations dont les valeurs s'éloignaient énormément des valeurs moyennes pour un paramètre, ont été laissées de côté afin d'obtenir des courbes de régression plus explicites. L'observation du 7 mai 1985 à la station du fleuve Saint-Laurent sur la côte nord de l'île Beaugard (9073) a été éliminée. Les données de triplicata pour cette observation présentaient des différences marquées et ce, pour plusieurs paramètres. Les causes de ces écarts entre les valeurs de triplicata sont peut-être reliées à une mauvaise préservation ou tout simplement à une mauvaise identification ou mélange des échantillons. D'autres causes sont aussi potentiellement responsables de ce fait observé.

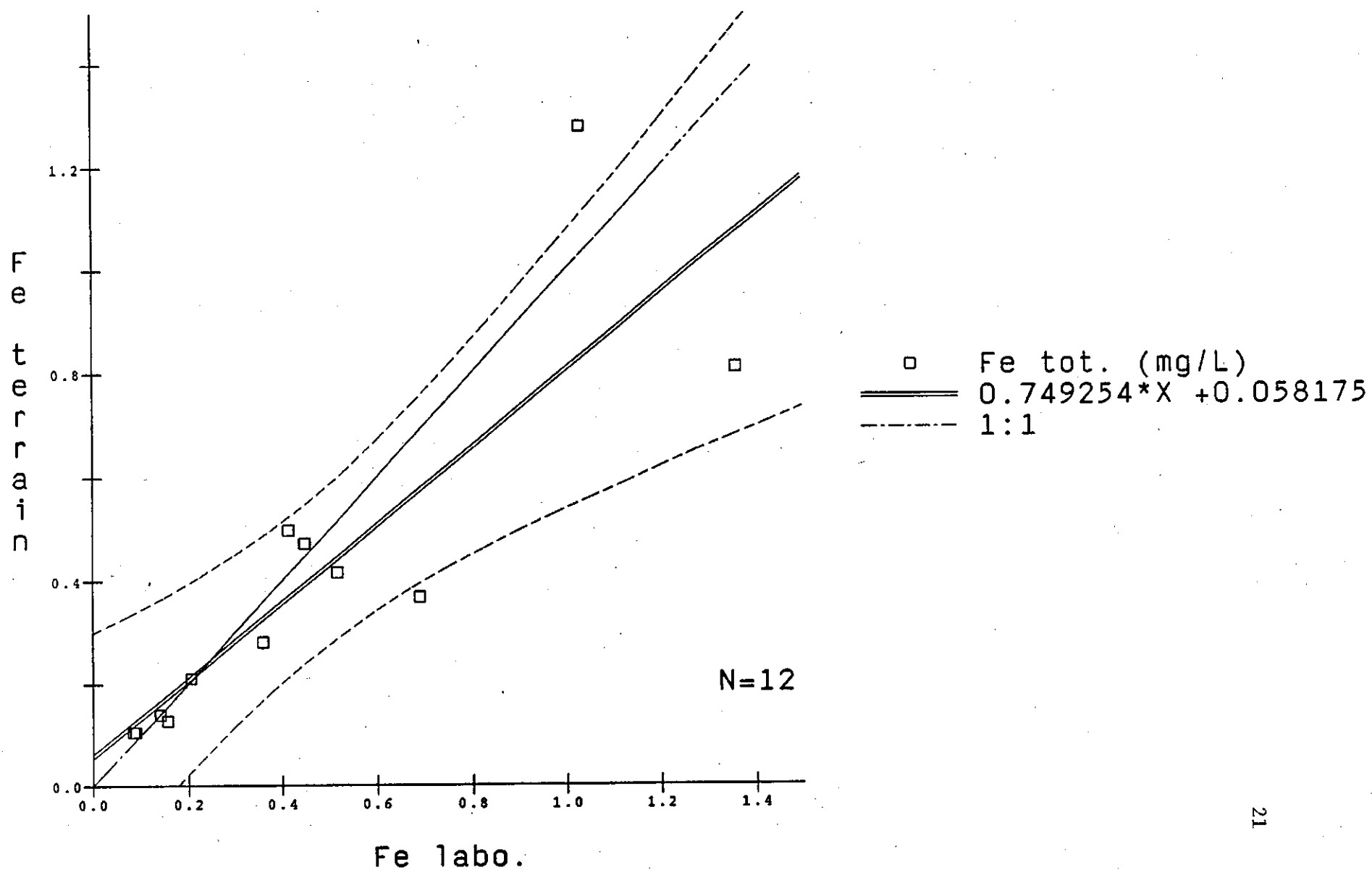


Fig. 8 Comparaison du fer preserve en laboratoire vs celui preserve sur le terrain.

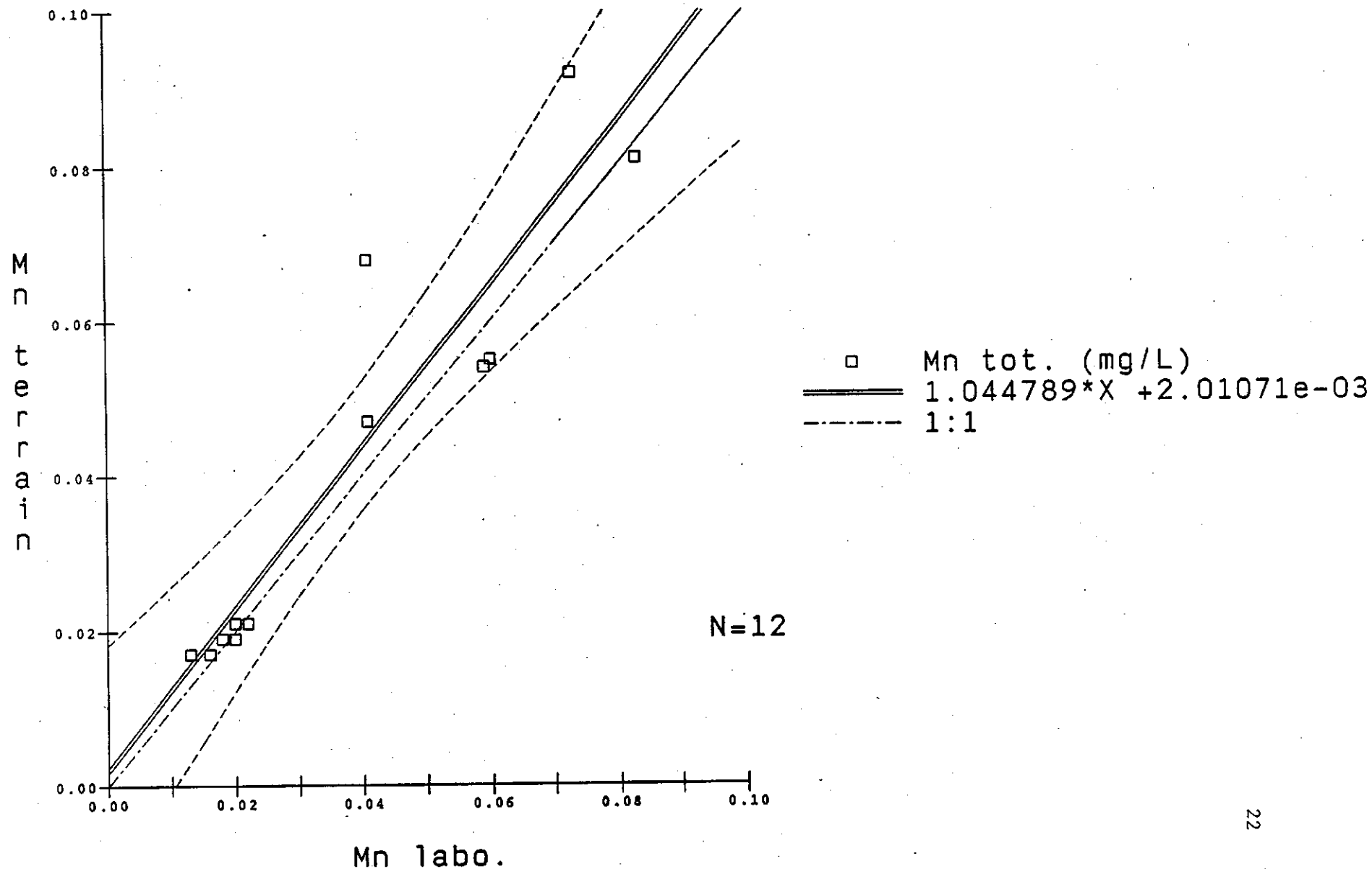


Fig. 9 Comparaison du manganese preserve en laboratoire vs celui preserve sur le terrain.

Les conditions en fait d'instrument et de laboratoire de mesure sont alors considérées fixes pour les différents paramètres mesurés. Dans le cas du pH, ce regroupement n'a pas été effectué car il est mesuré de façon différente dans le projet TADPA utilisé pour le modélisation de l'acidification des lacs. Comme les régressions réalisées à l'aide du logiciel RS/1 ne peuvent être effectuées à partir de données sous la forme de valeurs de détection "plus petites que" ($< 0,001$ mg/L, par exemple), ces valeurs ont été remplacées par la moitié des limites de détection pour les fins d'analyse. A partir de ces données, une analyse d'hétéroscédasticité a pu être réalisée pour plusieurs paramètres mesurés. Les analyses réalisées à Longueuil sont les caractéristiques physiques, les nutriments et les ions principaux. Les métaux et les composés organiques sont analysés à Burlington. Les méthodes employées par Environnement Canada pour la mesure de ces paramètres et les limites de détection de chacune d'elles apparaissent au tableau 2. Les triplicata sont analysés en même temps que les échantillons récoltés pour le laboratoire, mais les résultats sont conservés sur papier seulement.

A chaque fois qu'une méthode d'analyse est développée à Burlington, une évaluation de la reproductibilité pour quelques solutions standards y est réalisée. Ces résultats sont publiés dans le Guide des méthodes analytiques (Env. Can., 1981) et ses mises à jour ne sont pas encore publiées, mais disponibles sous forme de rapports internes (H. Agemian, comm. pers.).

3.2.1 Paramètres physico-chimiques

Les triplicata des trois projets (FSL, PEST et TF) ont permis de tracer des courbes illustrant une bonne corrélation entre les valeurs de pH de l'échantillon mesurées en laboratoire et celles des deux témoins (fig.10 et 11). Le pH des témoins est équivalent à 0,84 fois celui du laboratoire. L'écart maximum observé est de 0,4 U pH. Comme une quinzaine de paires de données sont identiques pour ces échantillons, les courbes de régression ont montré que la moyenne des écarts était presque nulle pour les pH élevés ($7,5 < \text{pH} < 8,5$), alors que l'eau est bien tamponnée. A faibles pH, le pH du laboratoire est supérieur à celui du terrain, car il monte avant l'arrivée de l'échantillon au laboratoire. Cependant, le test de t pairé n'a pu rejeter l'hypothèse nulle d'égalité des écarts moyens entre les paires d'échantillons avec une probabilité d'erreur de type I de 0,05.

Pour la comparaison entre les valeurs de la conductivité de laboratoire confrontées à celles des témoins 1 et 2 (fig.12 et 13), les différences maximales enregistrées entre les données paires, sauf pour une observation, sont plus petites que $15 \mu\text{S}/\text{cm}$, ce qui est très acceptable du point de vue de la reproductibilité, compte tenu des limites de détection du Métrohm, variables selon les étendues de valeurs mesurées (tableau 2). Les tests statistiques n'ont cependant pu démontré l'égalité des médianes des échantillons paires.

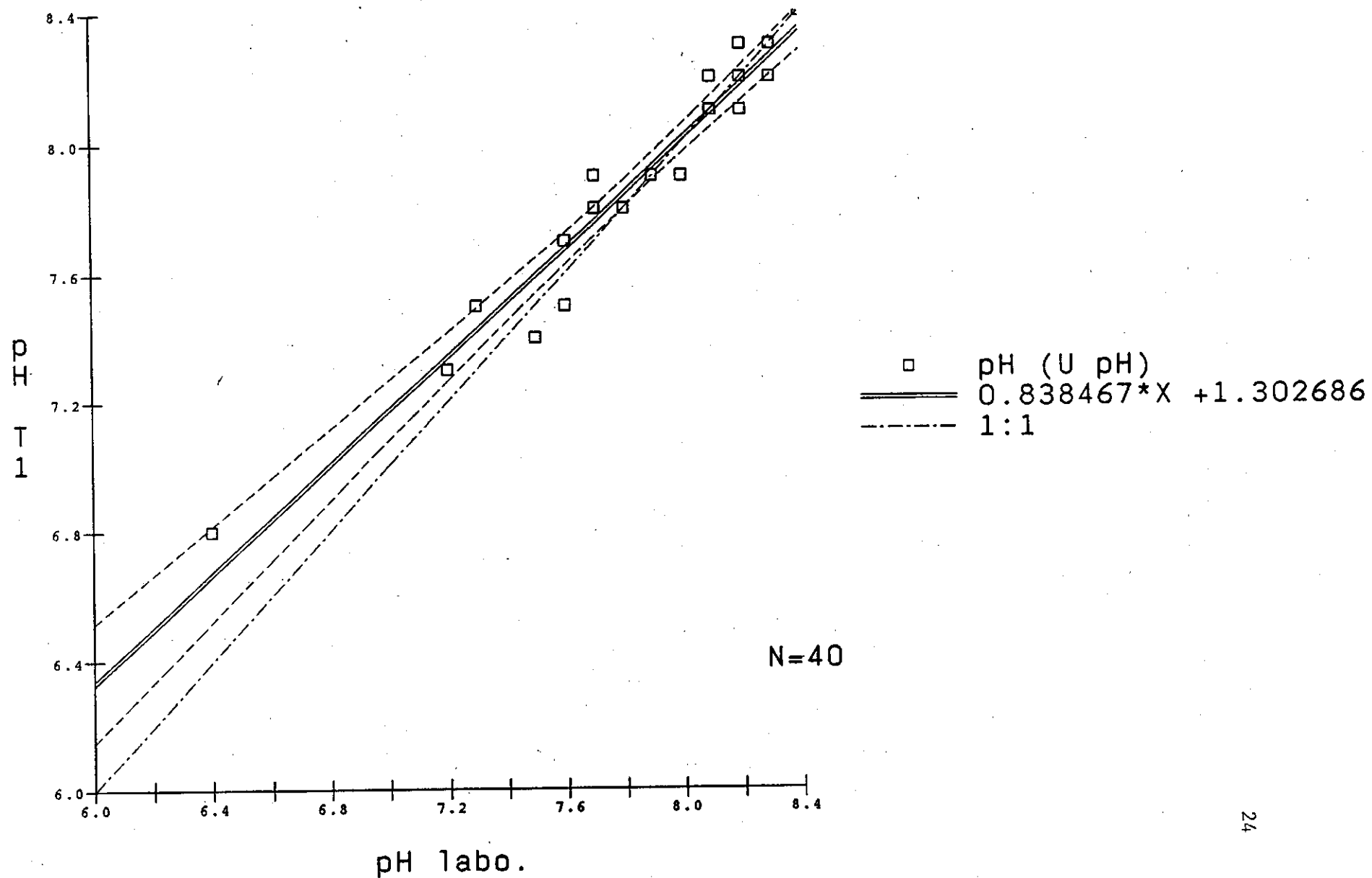


Fig.10 Comparaison du pH mesure en laboratoire vs celui du temoin 1.

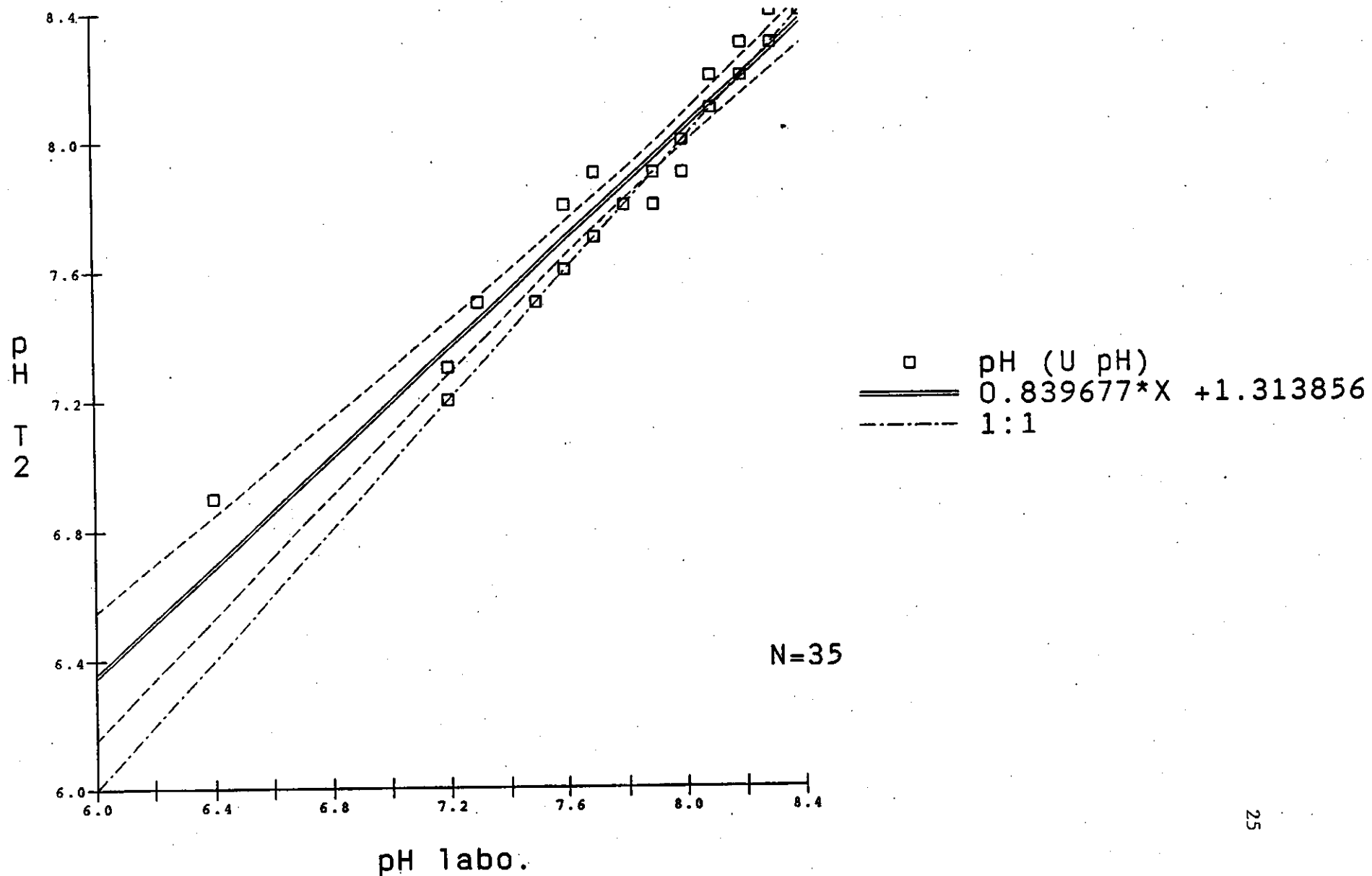


Fig.11 Comparaison du pH mesure en laboratoire vs celui du temoin 2.

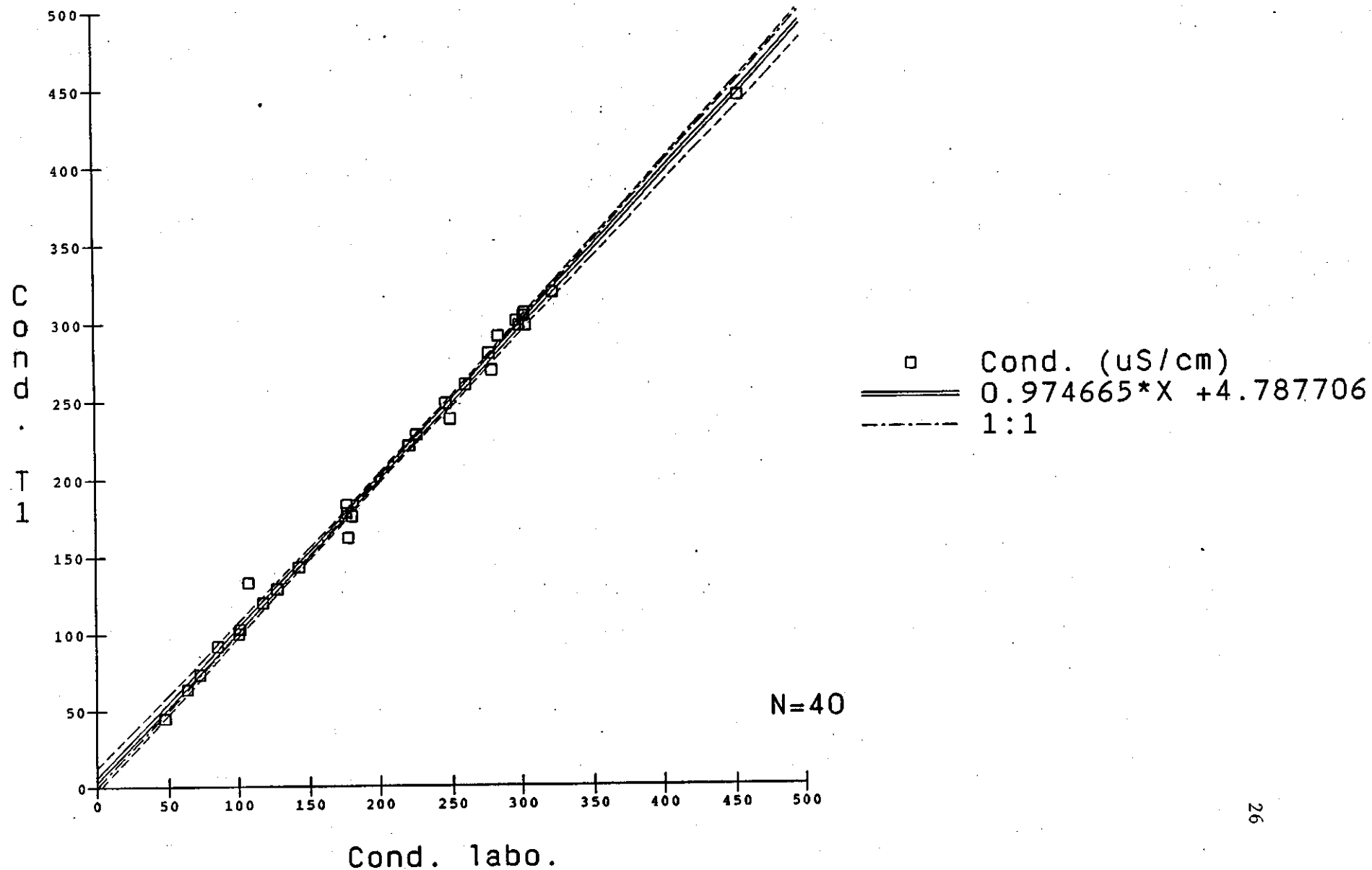


Fig.12 Comparaison de la conductivite mesuree en laboratoire vs celle du temoin 1.

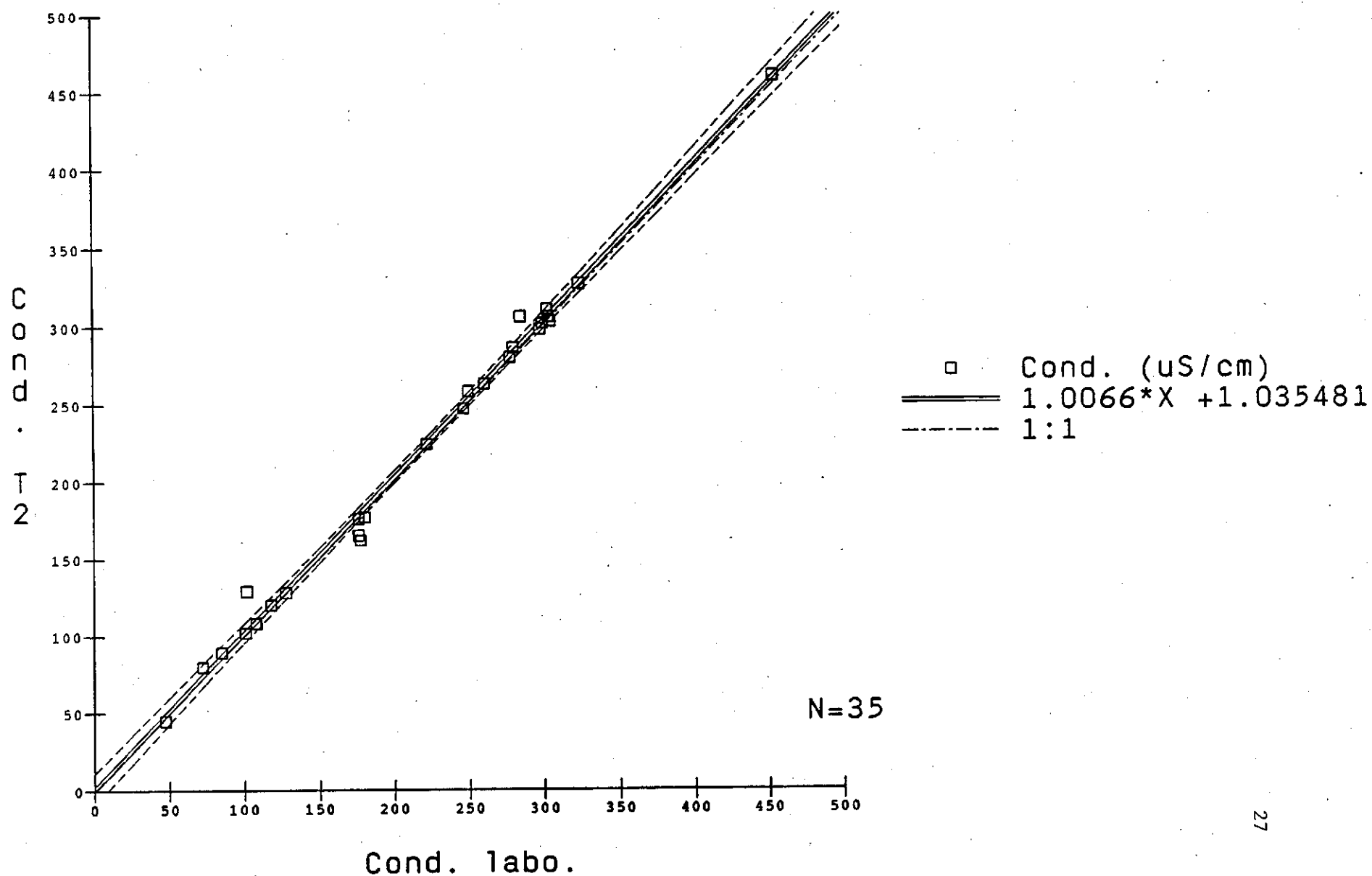


Fig.13 Comparaison de la conductivite mesuree en laboratoire vs celle du temoin 2.

A l'aide des triplicata produits pour le projet TADPA, les équations établissant la corrélation entre les valeurs de pH du laboratoire et celles des deux témoins n'affichent pas de différences notables (fig.14 et 15). Les données sont contenues dans le fichier RESTADPA dans RS/1 (tableau 1). L'écart maximum ne dépasse pas 0,5 U pH. Les tests statistiques ne démontrent pas l'égalité des médianes, bien que plus d'une dizaine de paires de données soient identiques.

La comparaison établie entre les mesures de conductivité de laboratoire et celles des témoins 1 et 2 montre une très bonne corrélation entre les données pairées (fig.16 et 17) du projet TADPA. Le test de t pairé a montré que les écarts moyens entre les mesures du laboratoire et celles du témoin 1 sont non significatifs. La corrélation entre ces deux séries de valeurs est très grande car les différences notées sont inférieures à 5 $\mu\text{S/cm}$. Les conductivités mesurées dans le projet TADPA sont cependant plus faibles que celles du fleuve Saint-Laurent. Il faut tenir compte de ce facteur lors de l'évaluation des écarts de valeurs. Pour la relation des mesures de conductivité de laboratoire avec celles du témoin 2, l'égalité des médianes des échantillons pairés n'a pas été établie.

En considérant les quatre projets réunis (FSL, TADPA, PEST et TF), les figures 18 et 19 confrontant les mesures de pH de laboratoire à celles des deux témoins montrent une bonne corrélation, les écarts maxima ne dépassant pas 0,5 U pH. Les test de t n'a pas permis de rejeter l'hypothèse nulle: les écarts moyens des paires d'échantillons ne sont pas significativement différents de zéro (0). Les histogrammes représentant les différences entre les valeurs mesurées en laboratoire et celles mesurées sur le terrain pour ces triplicata indiquent une distribution d'allure normale autour de la valeur nulle pour le pH (fig.20 et 21). En effet, 53% des écarts sont inférieurs à 0,05 U pH, tandis que 93% de ceux-ci sont plus petits que 0,15 U pH (fig. 20) dans le cas de la comparaison du pH mesuré en laboratoire avec le témoin 1. Pour la relation avec le témoin 2, 58% des écarts sont inférieurs à 0,05 U pH et 89% sont plus petits que 0,15 U pH (fig.21).

Les écarts notés entre la conductivité mesurée en laboratoire et celle des deux témoins sont presque inexistantes, sauf lors d'une observation au lac Kidney, en mars 1989: en laboratoire, elle atteint 40,6 $\mu\text{S/cm}$ tandis que pour le témoin 1, elle est de 12,8 $\mu\text{S/cm}$ et de 12,6 $\mu\text{S/cm}$ pour le témoin 2 (fig.22 et 23). Les conditions présentes lors des mesures devant être les mêmes, l'échantillon de référence a pu subir une altération ou une contamination du contenant reliée au lavage et à un mauvais rinçage. La possibilité d'une mauvaise identification de l'échantillon est aussi à retenir comme cause de cet écart prononcé. L'égalité des médianes des deux populations n'a pu être démontrée par le test de Wilcoxon. Les histogrammes des différences de valeurs par rapport à zéro pour la conductivité laissent déceler à première vue des distributions d'allure normale (fig.24 et 25). En comparant la conductivité mesurée en laboratoire à celle du témoin 1, 76% des écarts sont inférieurs à 10 $\mu\text{S/cm}$, alors que 87% sont plus petits que 20 $\mu\text{S/cm}$ (fig. 24). Pour la comparaison avec le témoin 2, 81% des écarts sont plus petits que 10 $\mu\text{S/cm}$, et 93% sont inférieurs à 20 $\mu\text{S/cm}$ (fig. 25).

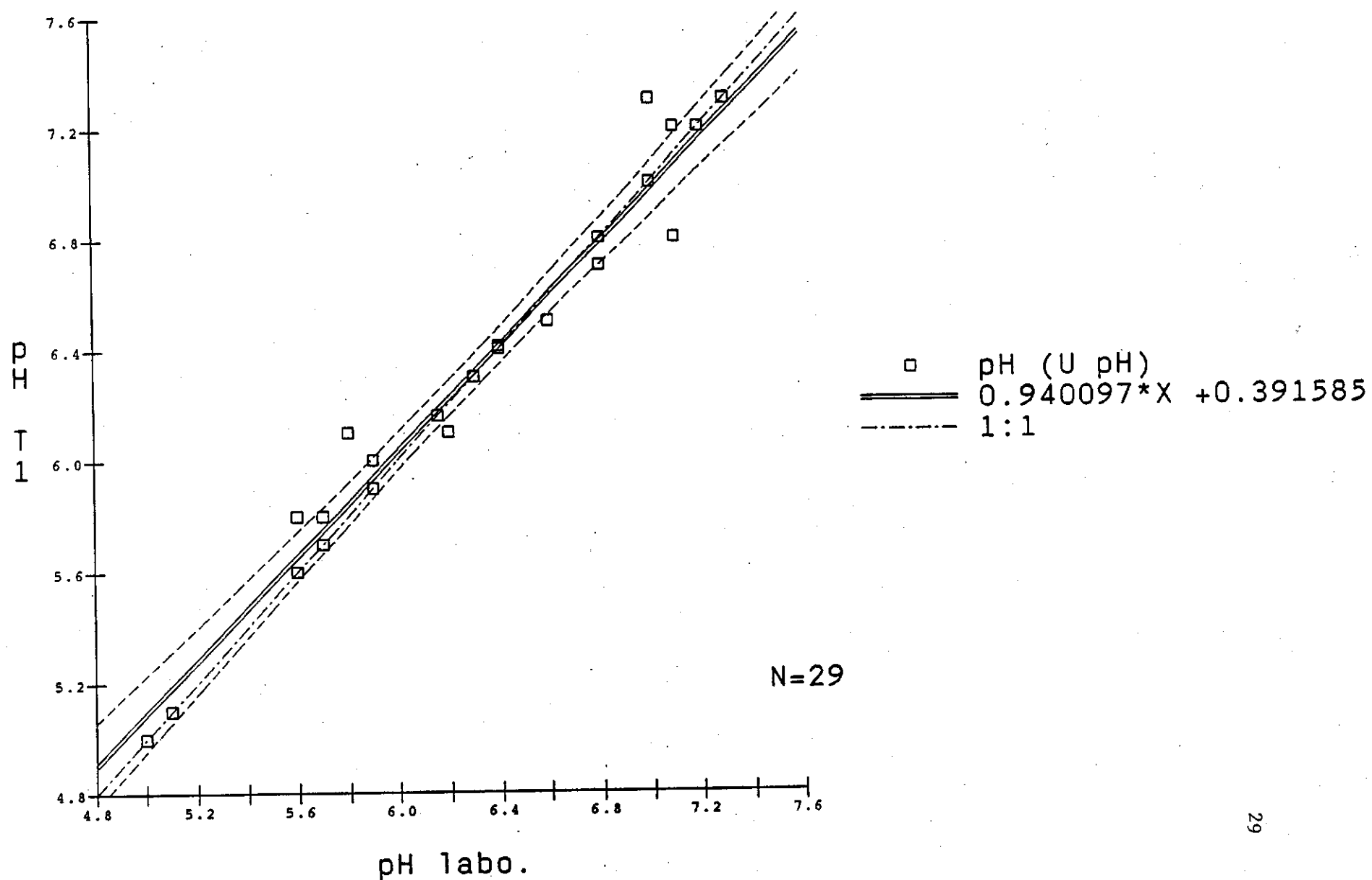


Fig.14 Comparaison du pH mesure en laboratoire vs celui du temoin 1.

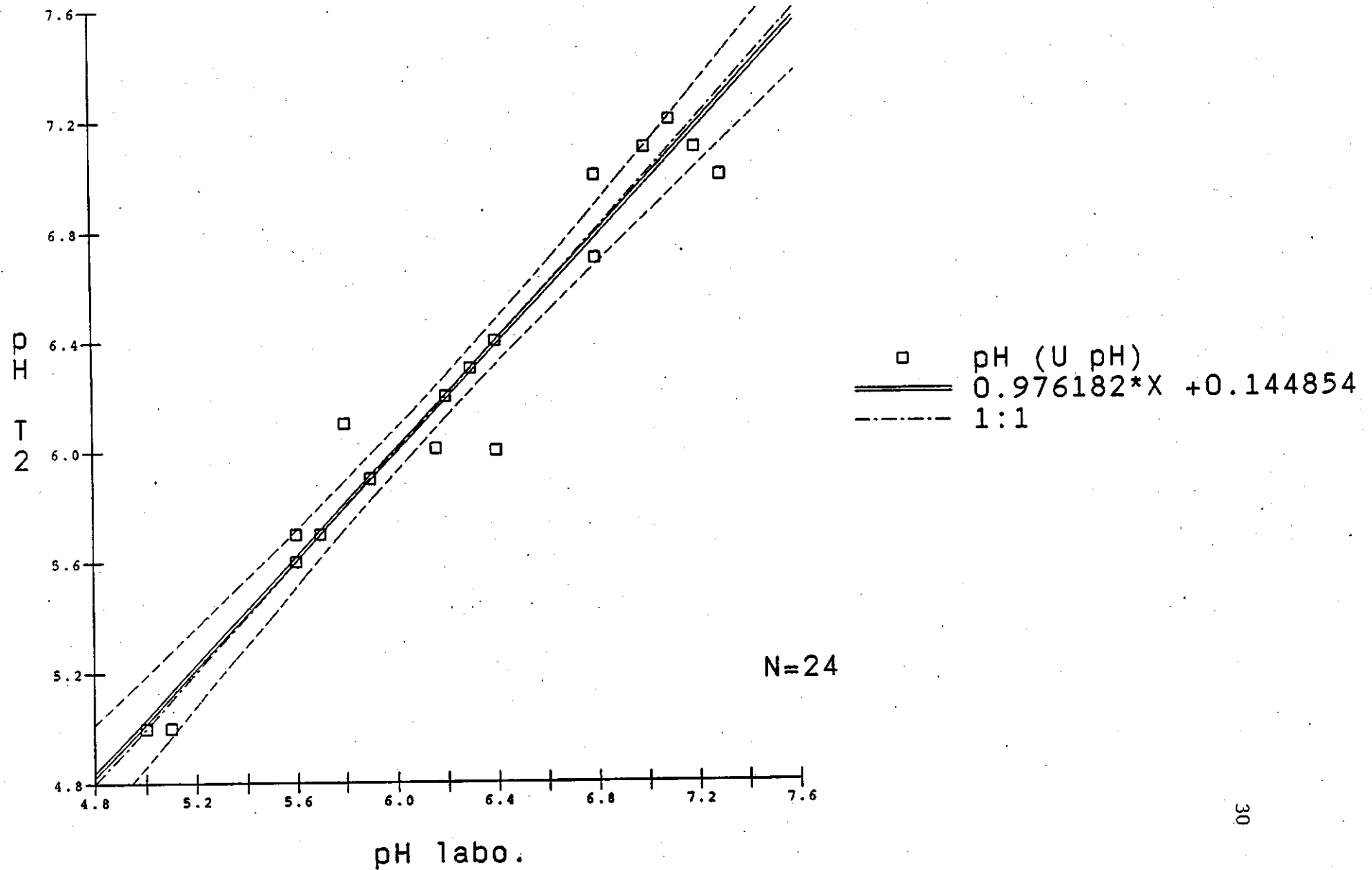


Fig.15 Comparaison du pH mesure en laboratoire vs celui du temoin 2.

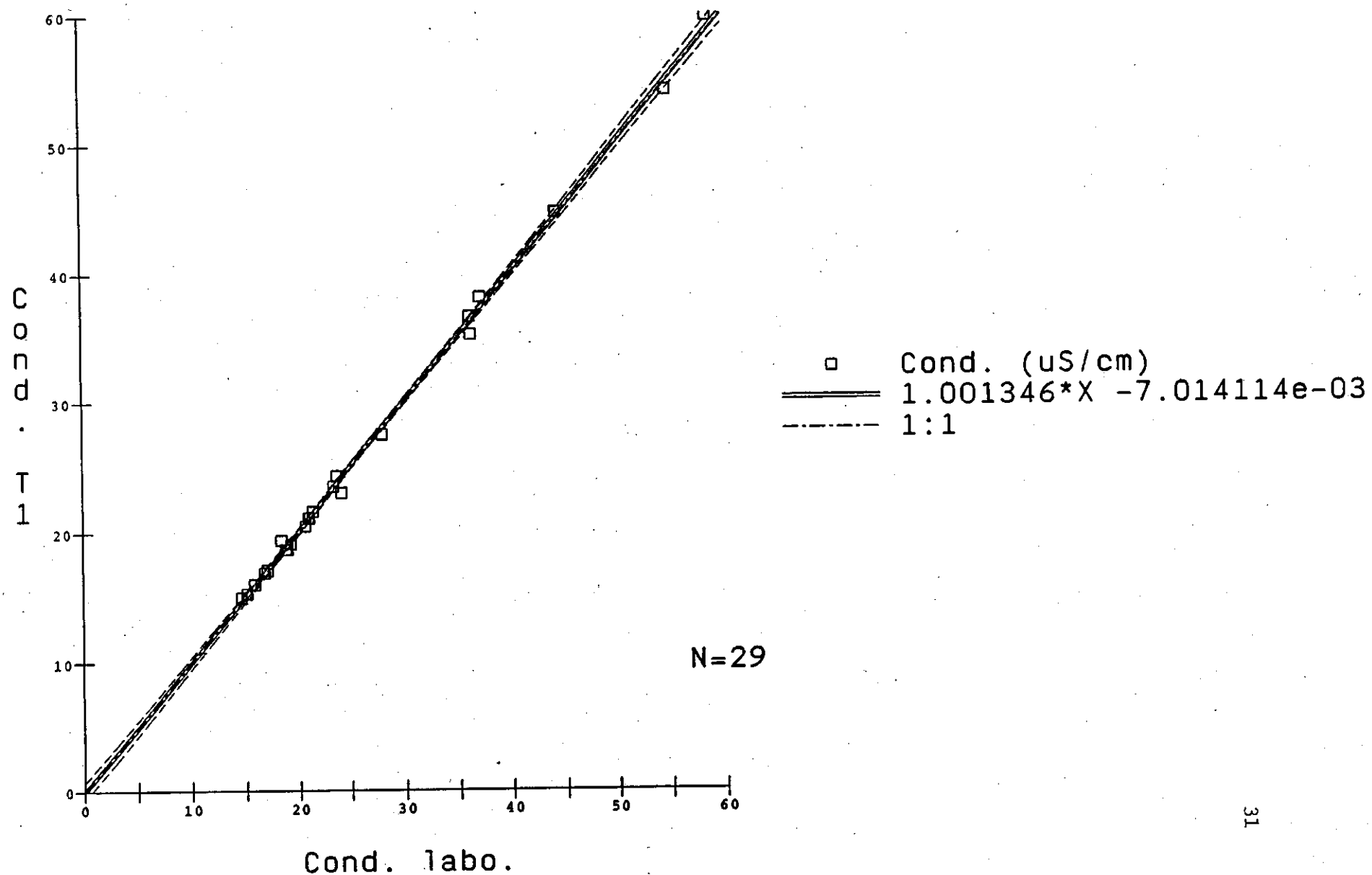


Fig.16 Comparaison de la conductivite mesuree en laboratoire vs celle du temoin 1.

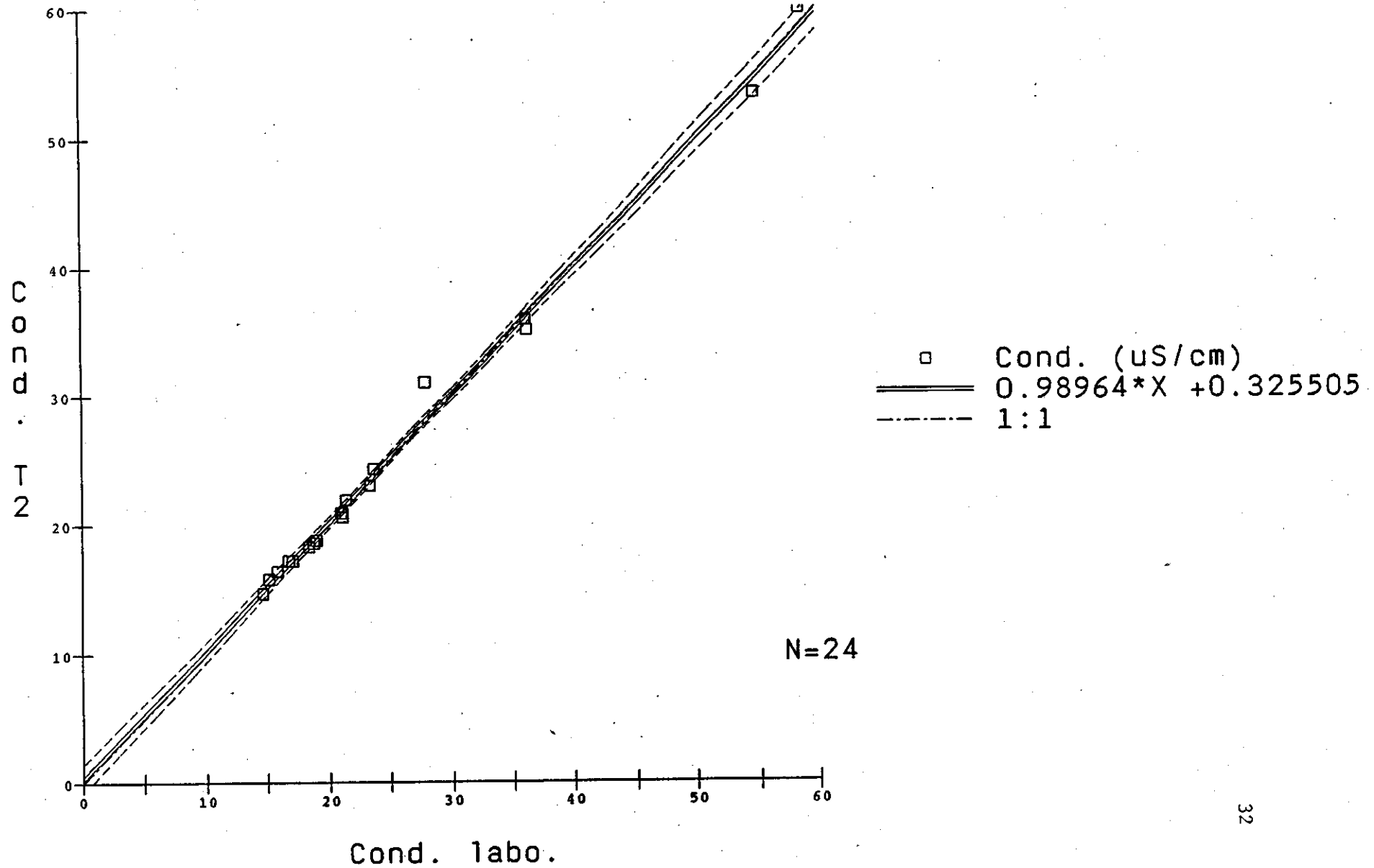


Fig.17 Comparaison de la conductivité mesuree en laboratoire vs celle du temoin 2.

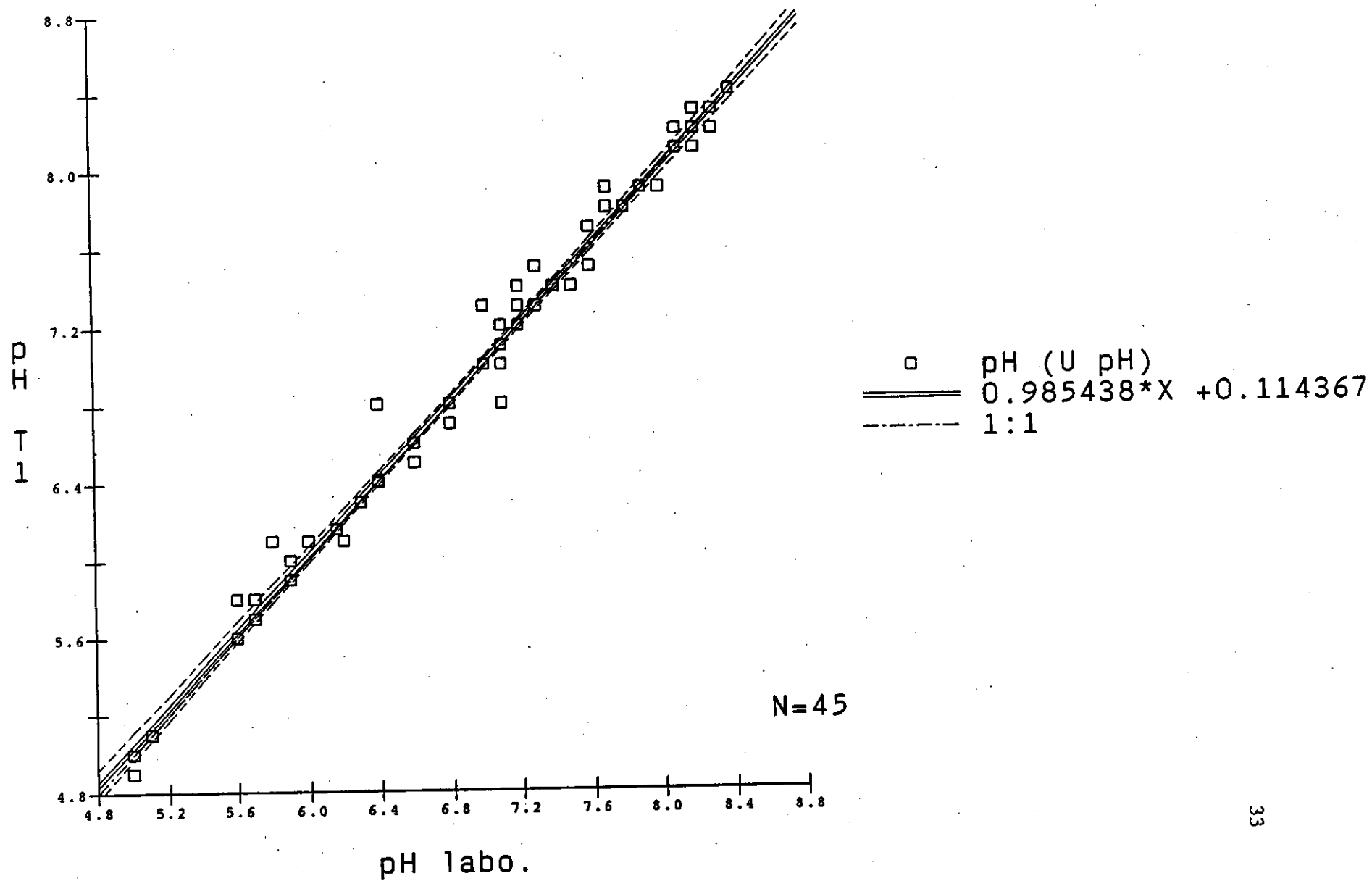


Fig.18 Comparaison du pH mesure en laboratoire vs celui du témoin 1.

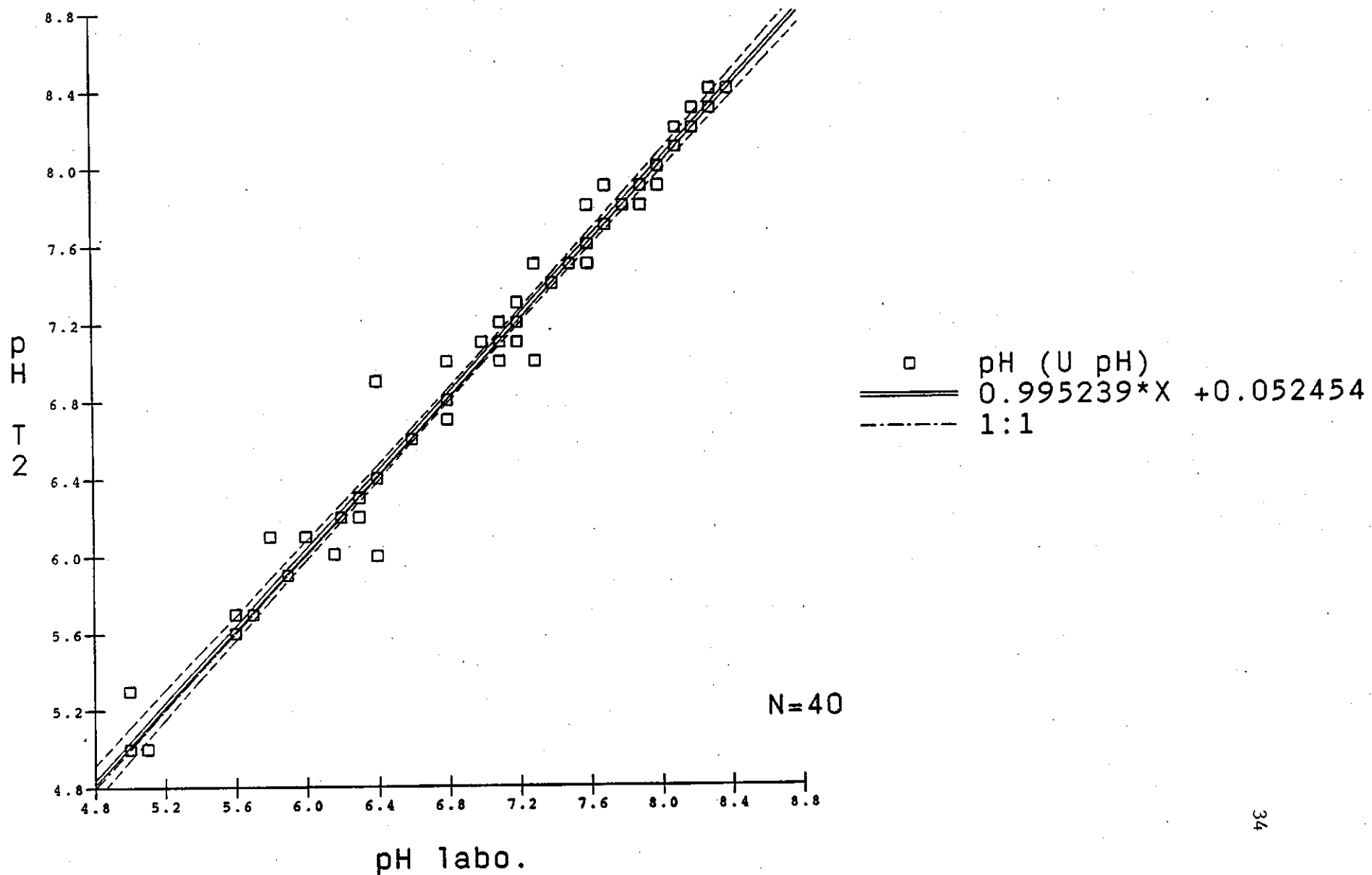


Fig.19 Comparaison du pH mesure en laboratoire vs celui du temoin 2.

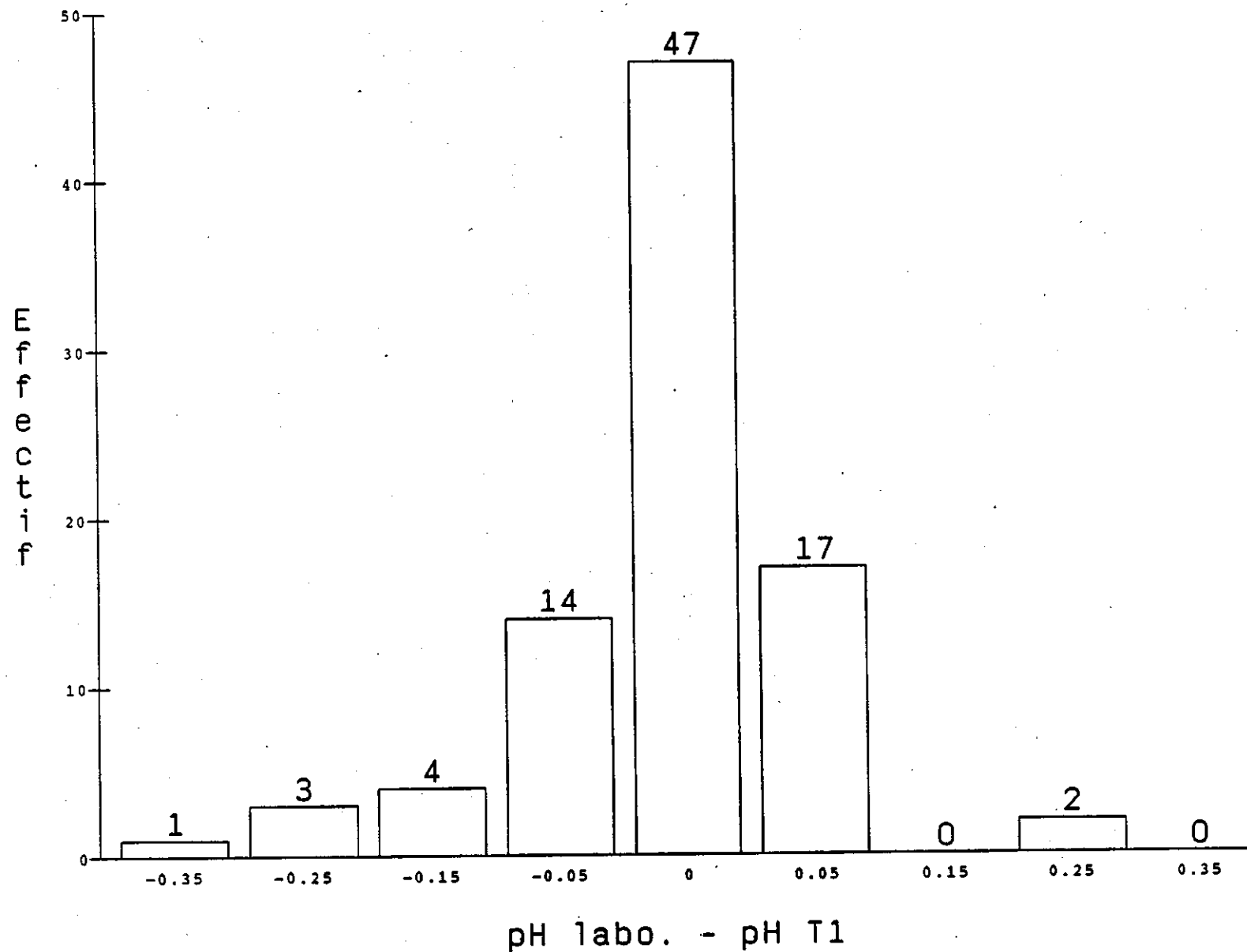


Fig.20 Differences entre les mesures de pH en laboratoire et celles du terrain pour le témoin 1.

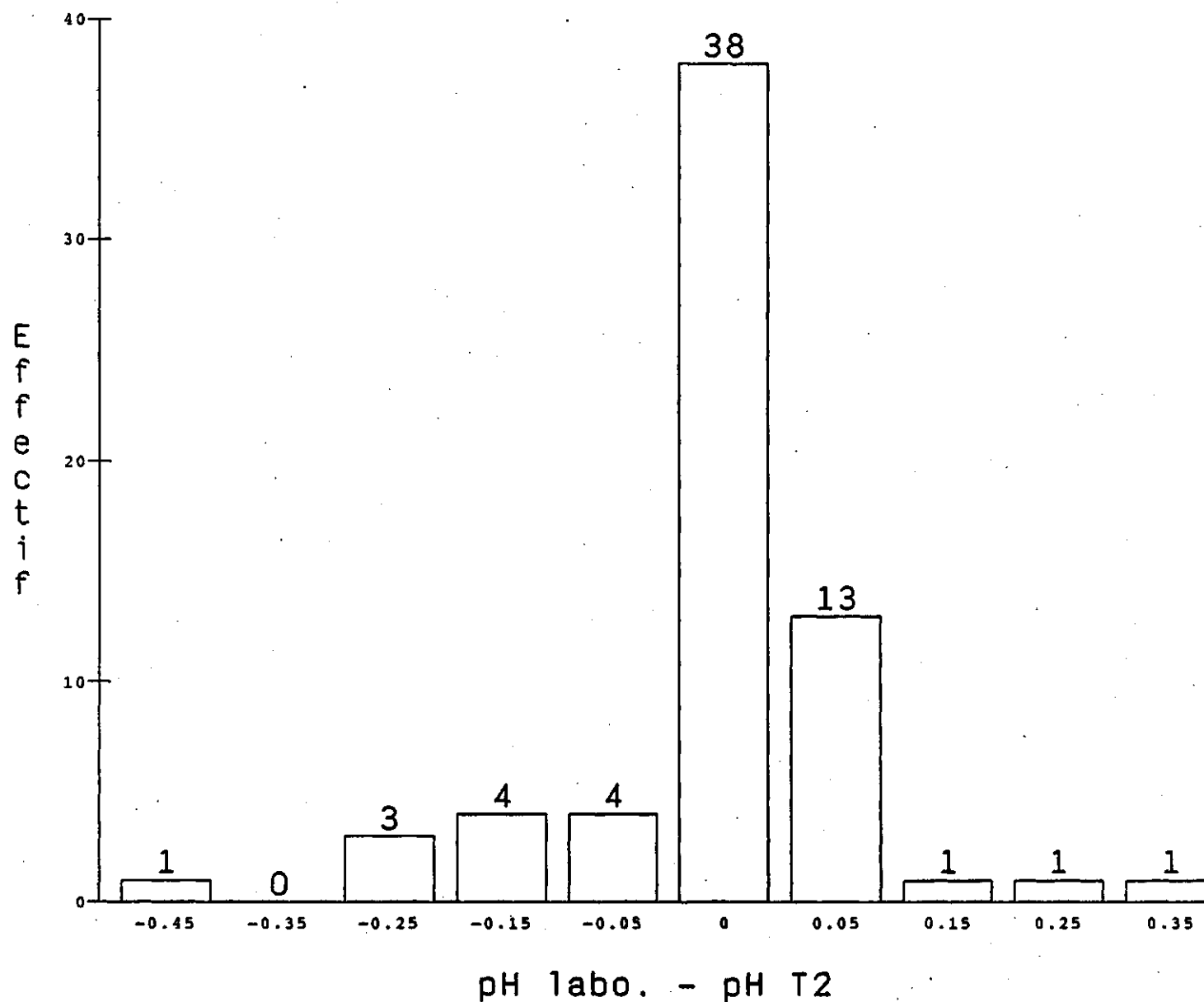


Fig.21 Differences entre les mesures de pH en laboratoire et celles du terrain pour le témoin 2.

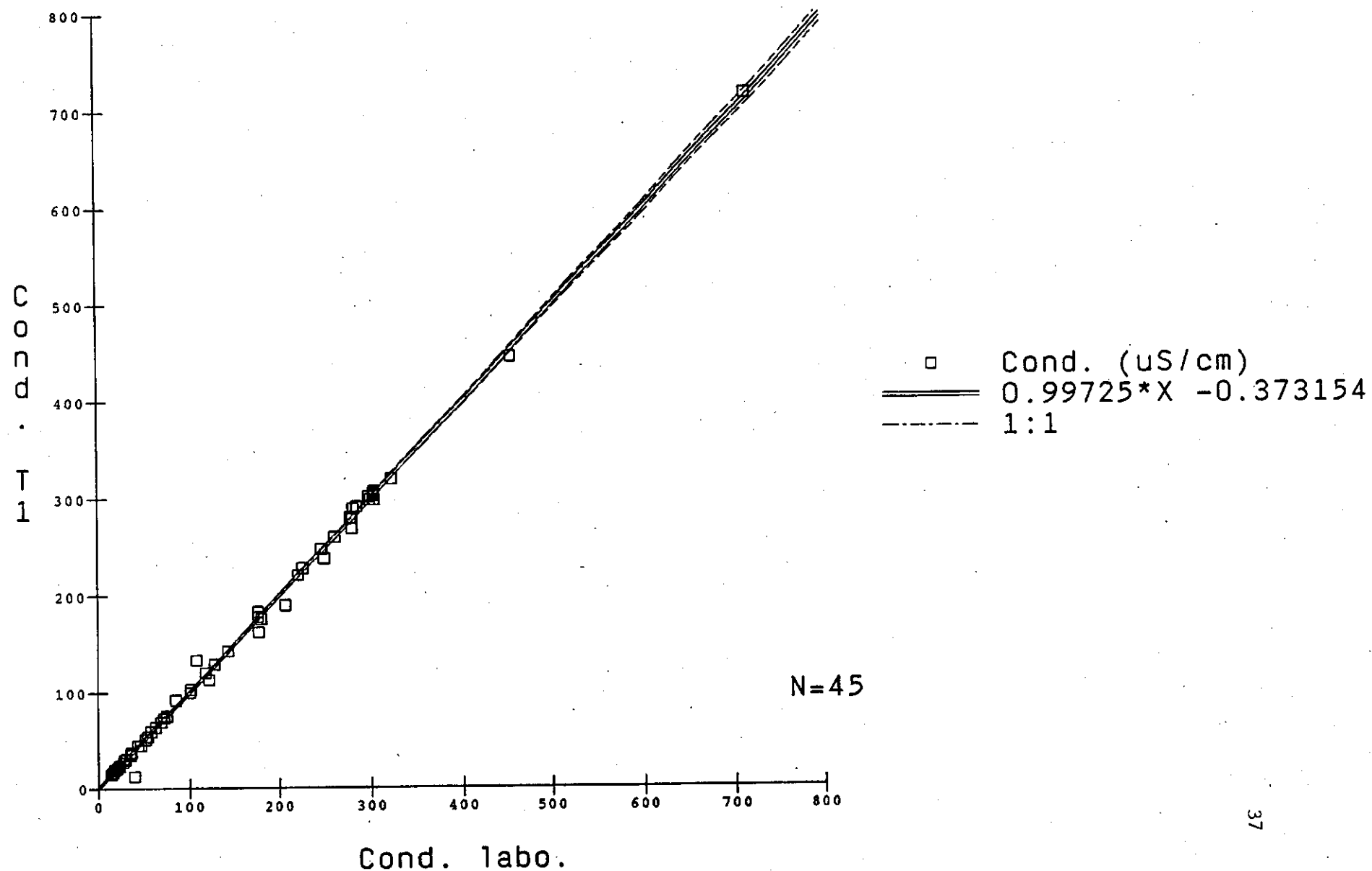


Fig.22 Comparaison de la conductivite mesuree en laboratoire vs celle du temoin 1.

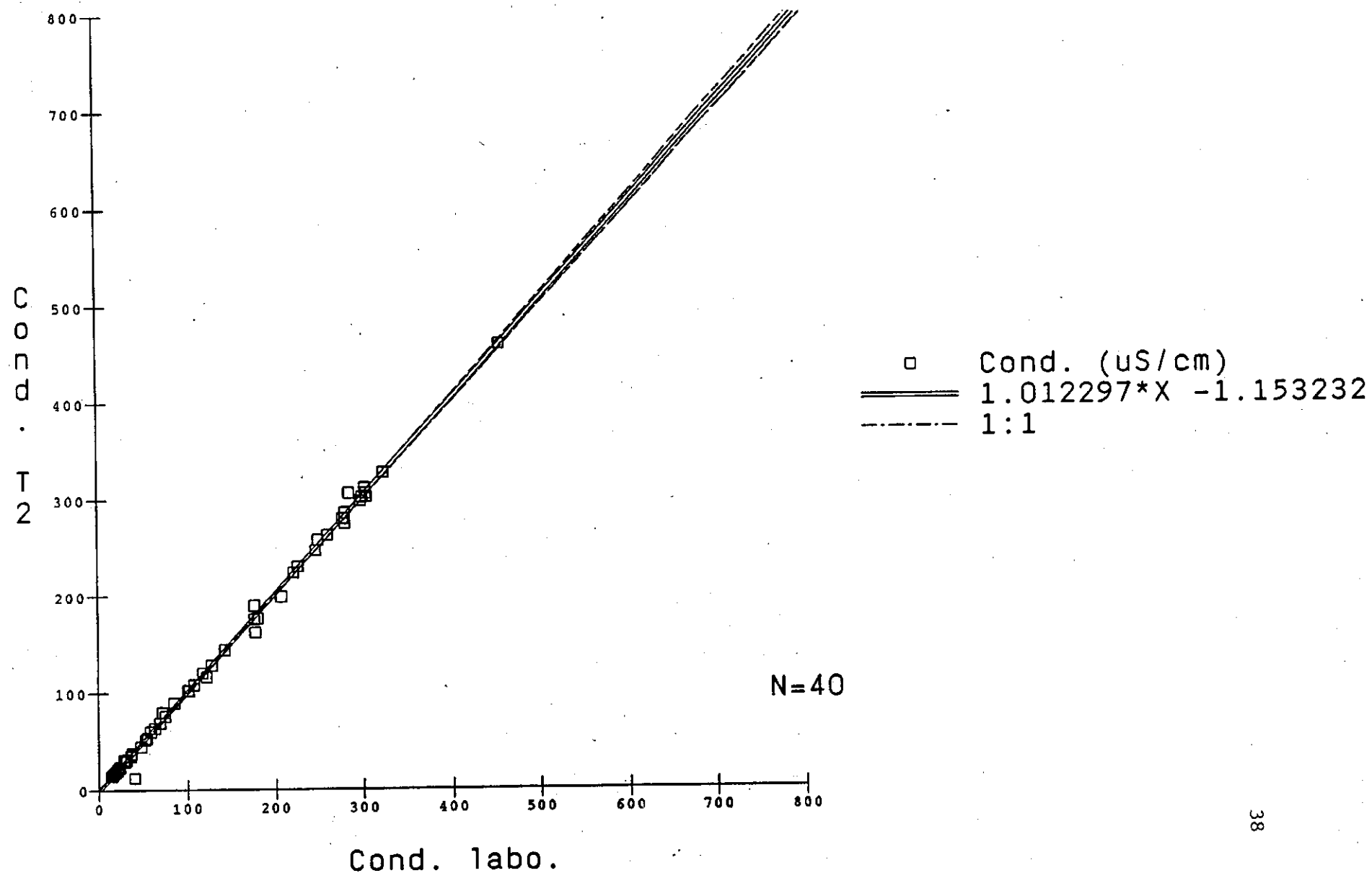


Fig.23 Comparaison de la conductivite mesuree en laboratoire vs celle du temoin 2.

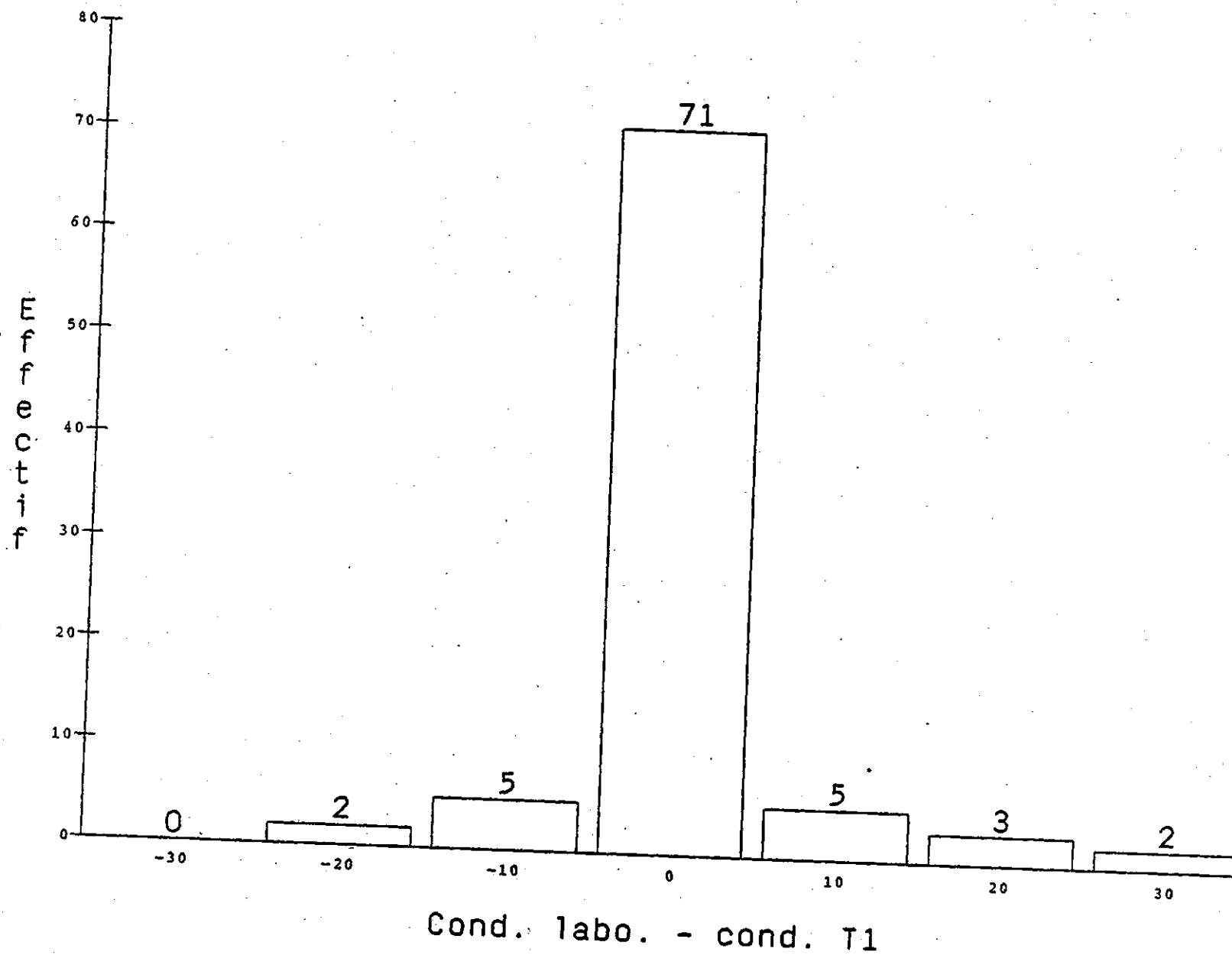


Fig.24 Differences entre les mesures de conductivite en laboratoire et celles du terrain pour le temoin 1.

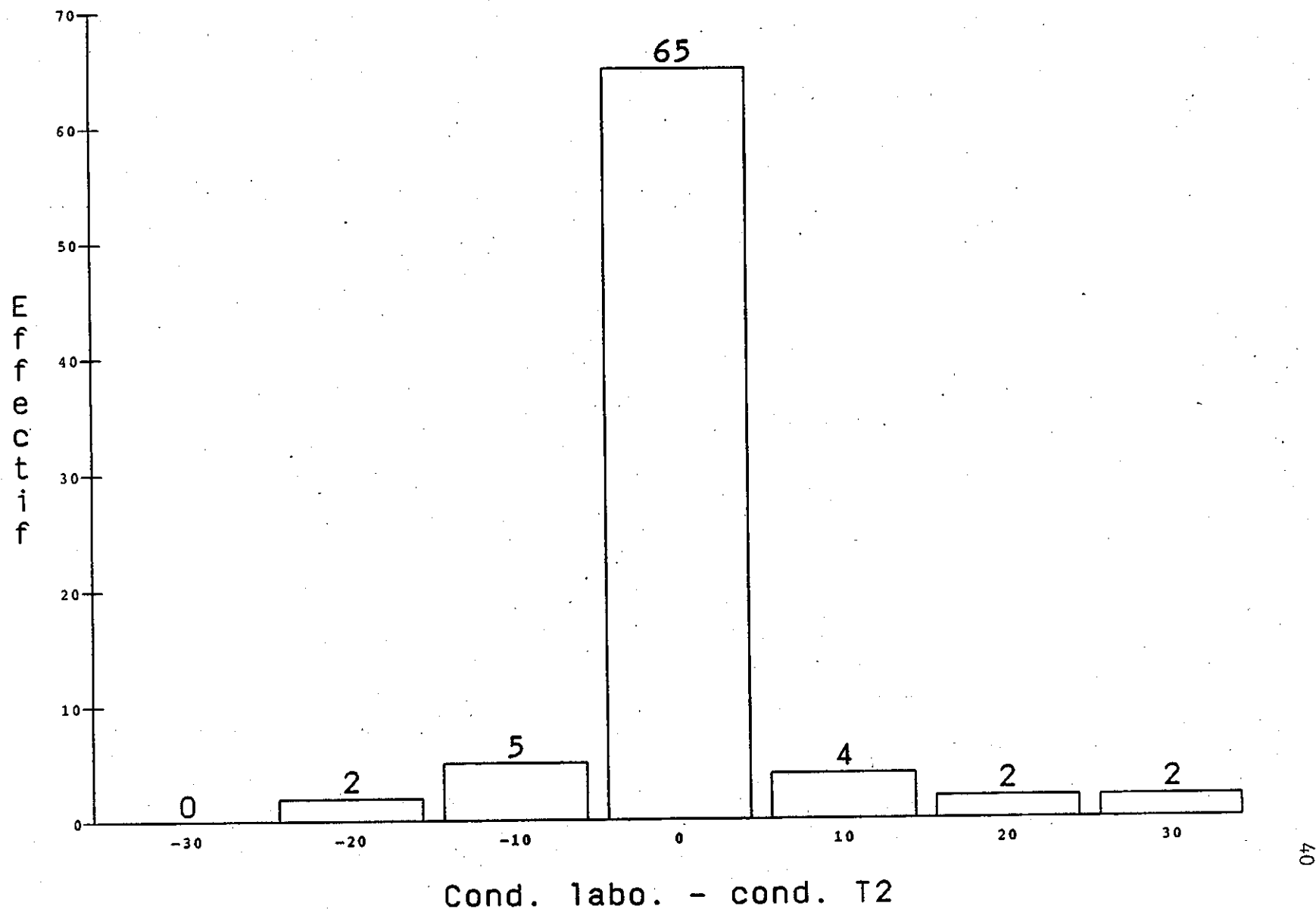


Fig.25 Differences entre les mesures de conductivite en laboratoire et celles du terrain pour le temoin 2.

Les courbes de régression servant à déterminer les écarts entre les valeurs de l'alcalinité totale mesurée en laboratoire par rapport à celle des témoins 1 et 2, ne démontrent pas de différences significatives (fig.26 et 27). La limite de détection de la méthode est de 0,1 mg/L de CaCO_3 (tableau 2). L'égalité des médianes des échantillons pairés n'a pas été démontrée.

Pour les matières solides non filtrables, les courbes des figures 28 et 29 dénotent d'une certaine variabilité des valeurs mesurées, cependant jugées non significative. La plupart du temps, les écarts entre les valeurs sont attribuables à l'hétérogénéité des masses d'eau échantillonnées. Les crues printannières peuvent remettre des particules en suspension. D'autres phénomènes comme la navigation ou l'effet du vent ou des marées peuvent occasionner des fluctuations marquées et faire facilement varier les teneurs en solides en suspension d'un échantillon à l'autre dans un intervalle très court. Les différences entre les valeurs observées et leurs témoins ne dépassent généralement pas 5 mg/L. Les médianes n'ont pas été prouvées égales par le test de Wilcoxon. La quantité de matières en suspension influence fortement les mesures ou concentrations des autres paramètres. Les valeurs analytiques dont nous disposons sont sous la forme d'une fraction totale composée d'une phase dissoute et d'une phase particulaire. La phase dissoute est la forme directement assimilable par les organismes aquatiques, sous forme ionique. La phase particulaire est adsorbée aux particules en suspension qui sont susceptibles de sédimenter ou d'être remis en circulation dans l'eau au gré des éléments ou des facteurs naturels présents dans les différents milieux. Même s'il existe un quelconque équilibre dans chacun des sites ou écosystèmes étudiés, il faut tenir compte de la dynamique de ces phénomènes dans toute interprétation.

La turbidité comparée des triplicata échantillonnés semble très stable puisque les écarts de valeurs ne dépassent pas l'unité. Les différences enregistrées sont non significatives (fig.30 et 31). La précision de la méthode est de 0,1 UNT (tableau 2). L'égalité des médianes de l'échantillon de référence et du témoin 1 n'a pas été prouvée. Cependant, les écarts moyens entre la turbidité de laboratoire et celle du témoin 2 sont non significatifs. Comme abordé plus haut, la variabilité de la turbidité peut signifier l'hétérogénéité des masses d'eau.

Pour la couleur apparente, la limite de détection de la technique est de 1 U Pt-Co (tableau 2). L'examen préliminaire des courbes de régression démontre des différences non significatives entre les valeurs (fig. 32 et 33). La variabilité des valeurs physico-chimiques est attribuable à l'hétérogénéité de la masse d'eau échantillonnée. L'égalité des médianes de chacune des paires d'observations n'a pu être conclue.

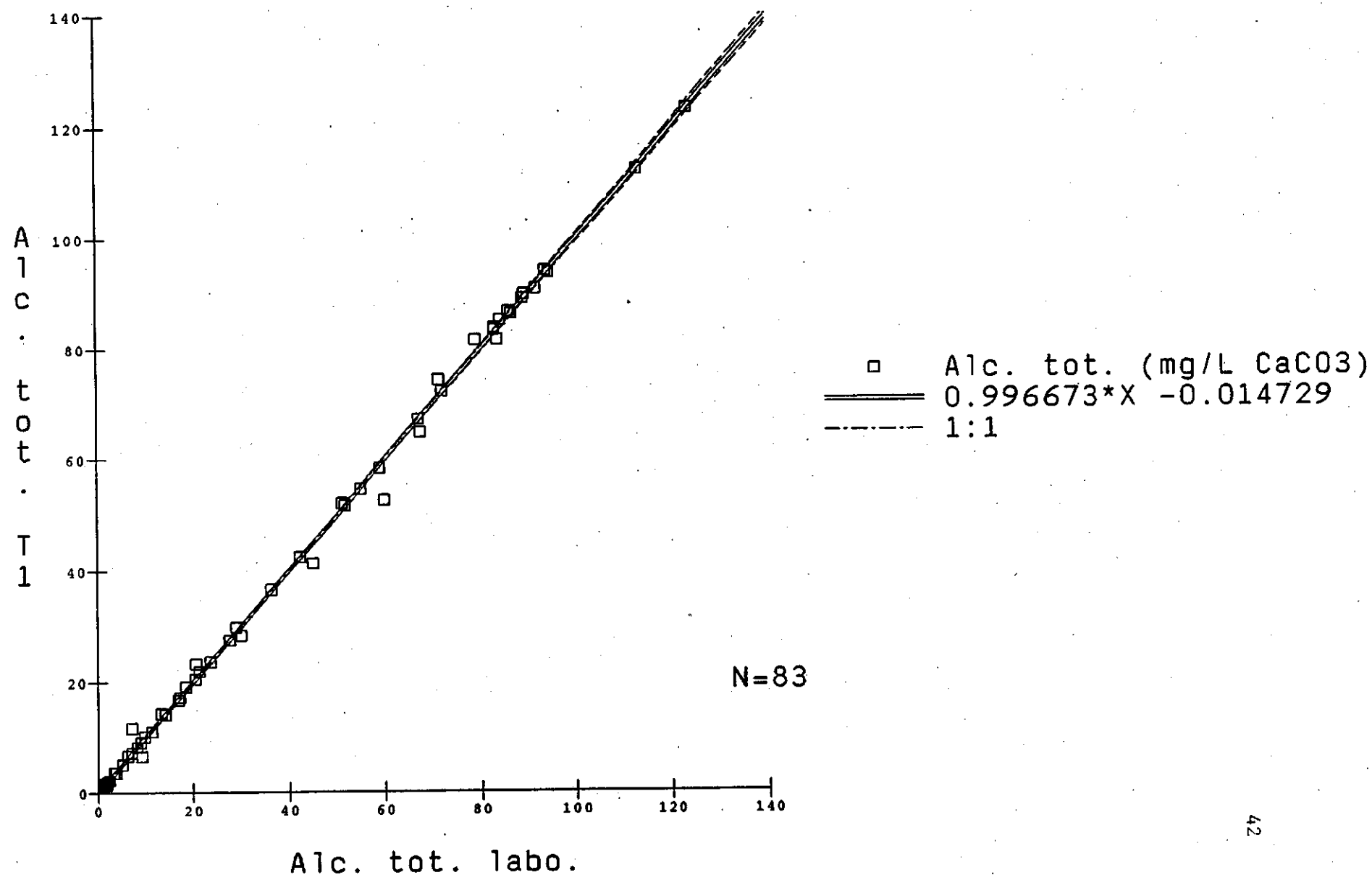


Fig.26 Comparaison de l'alcalinite totale mesuree en laboratoire vs celle du temoin 1.

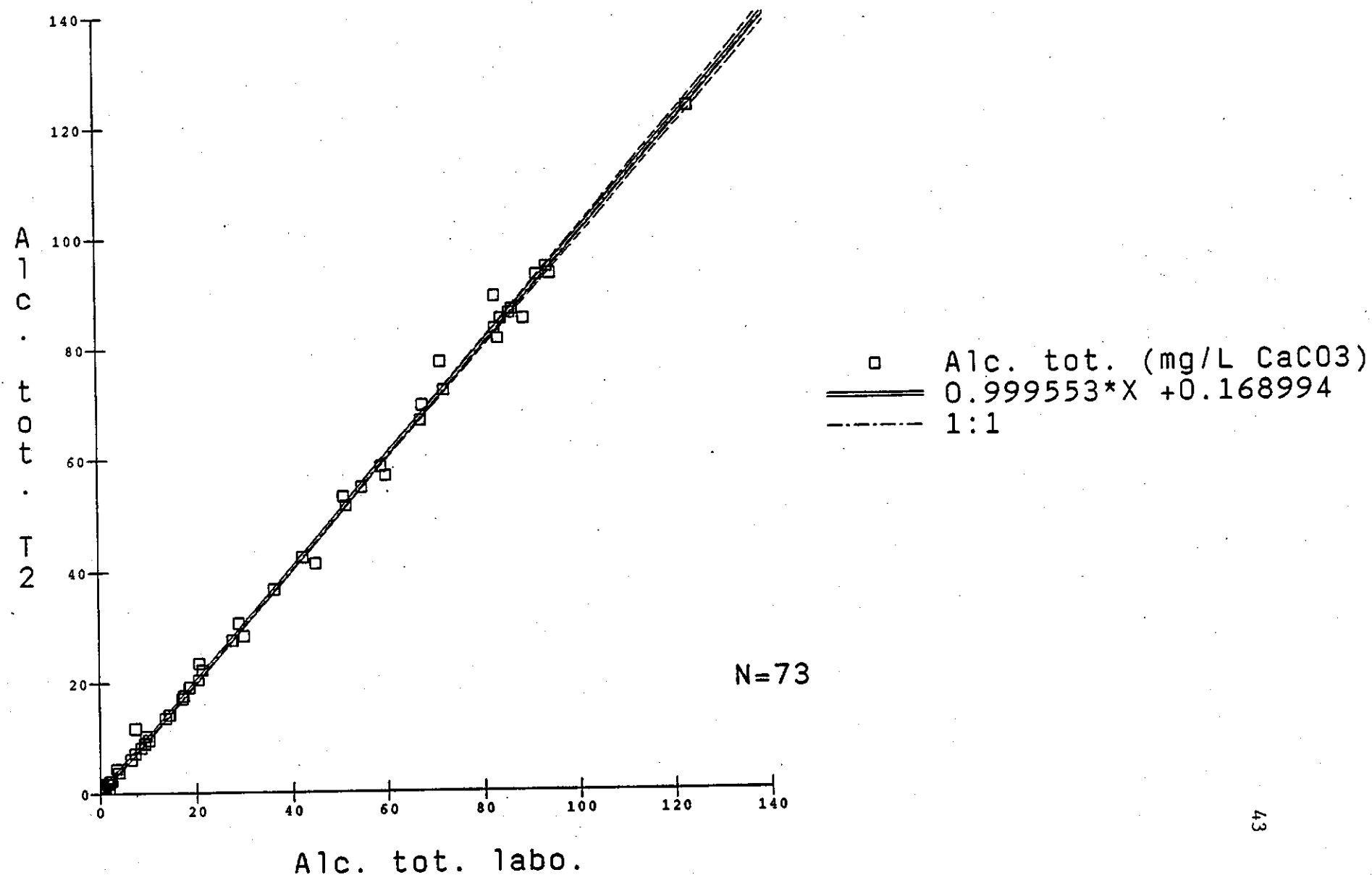


Fig.27 Comparaison de l'alcalinite totale mesuree en laboratoire vs celle du temoin 2.

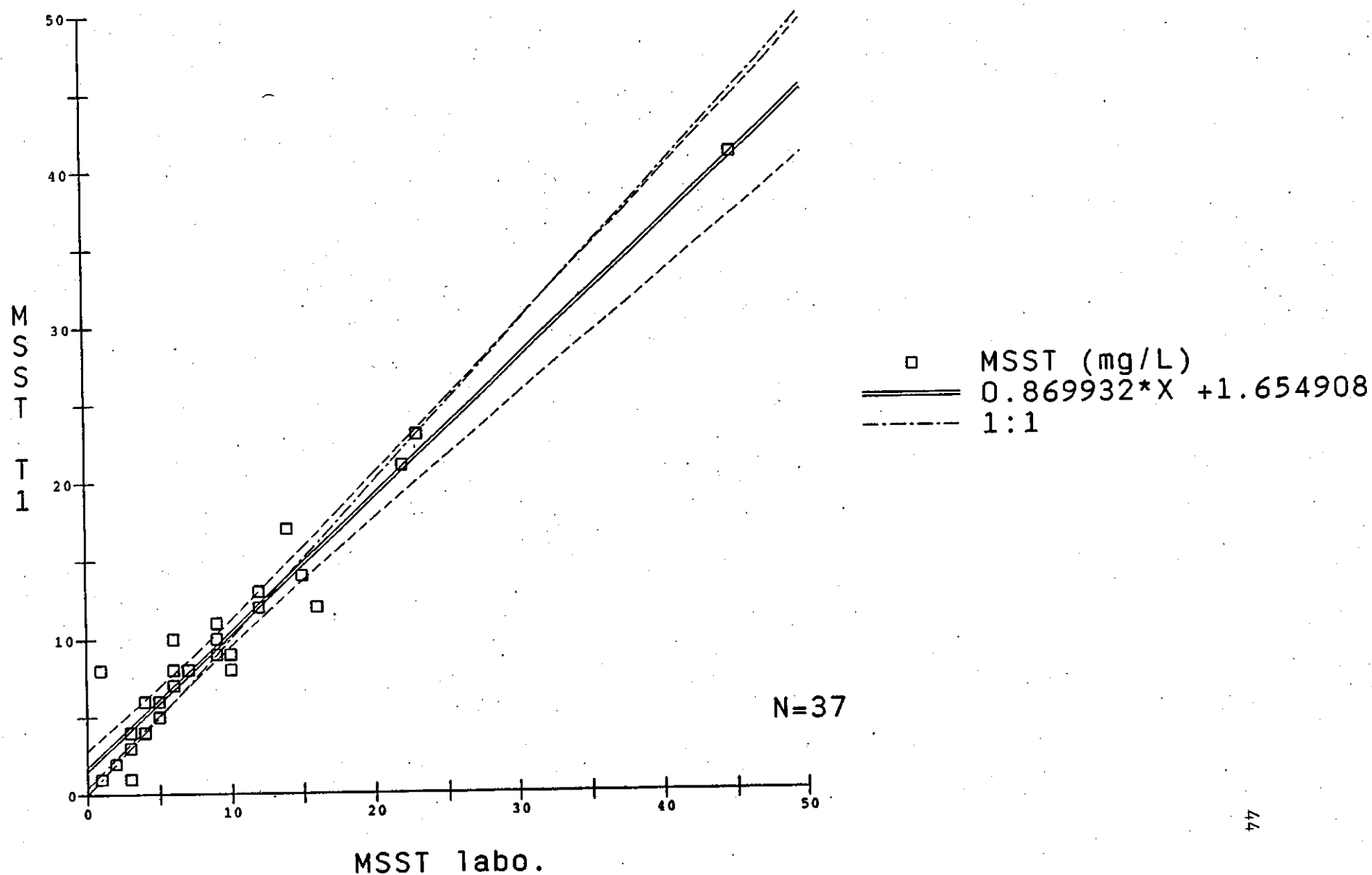


Fig.28 Comparaison des matieres solides non filtrables
 mesurees en laboratoire vs celles du temoin 1.

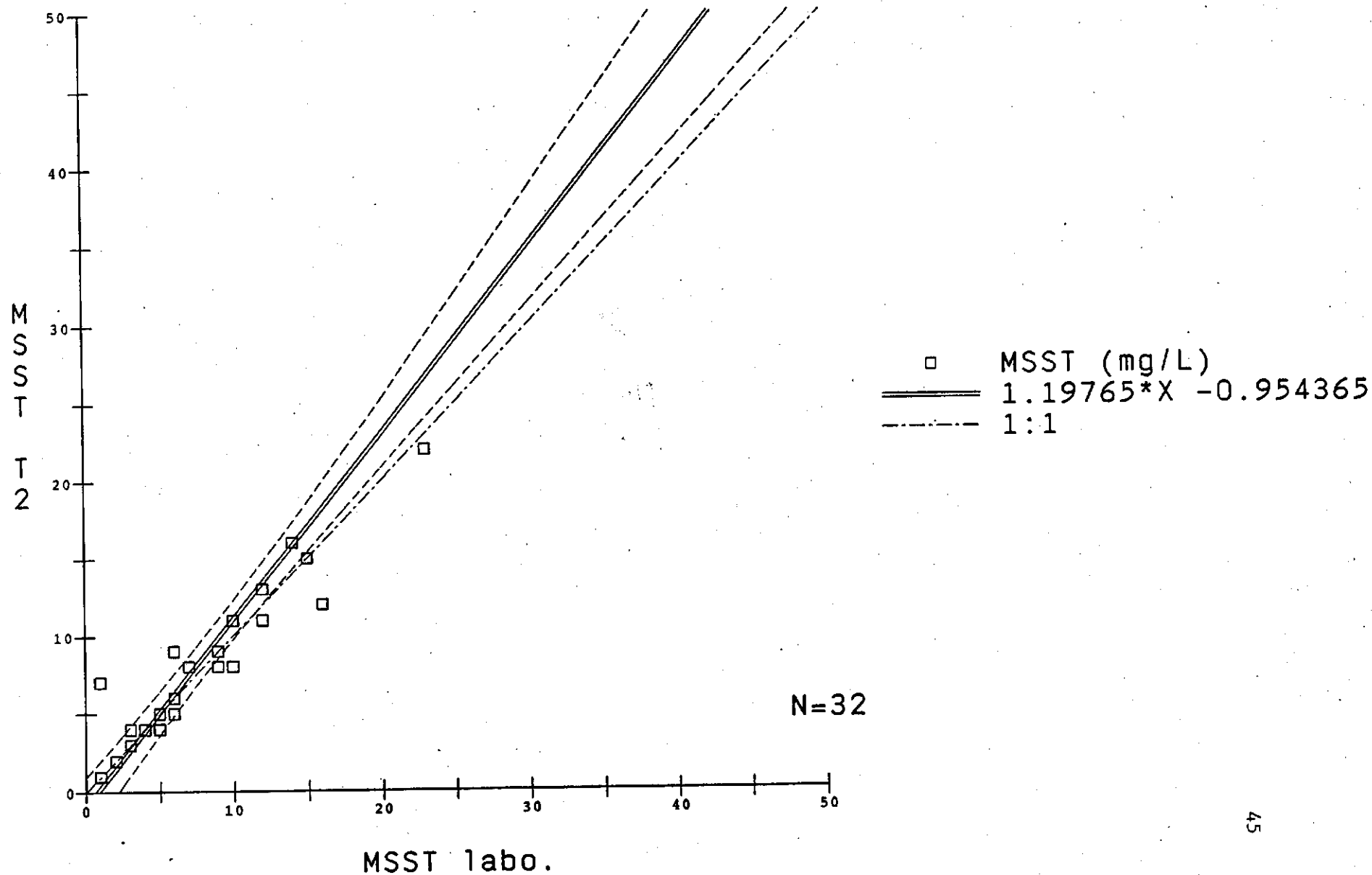


Fig.29 Comparaison des matieres solides non filtrables mesurees en laboratoire vs celles du temoin 2.

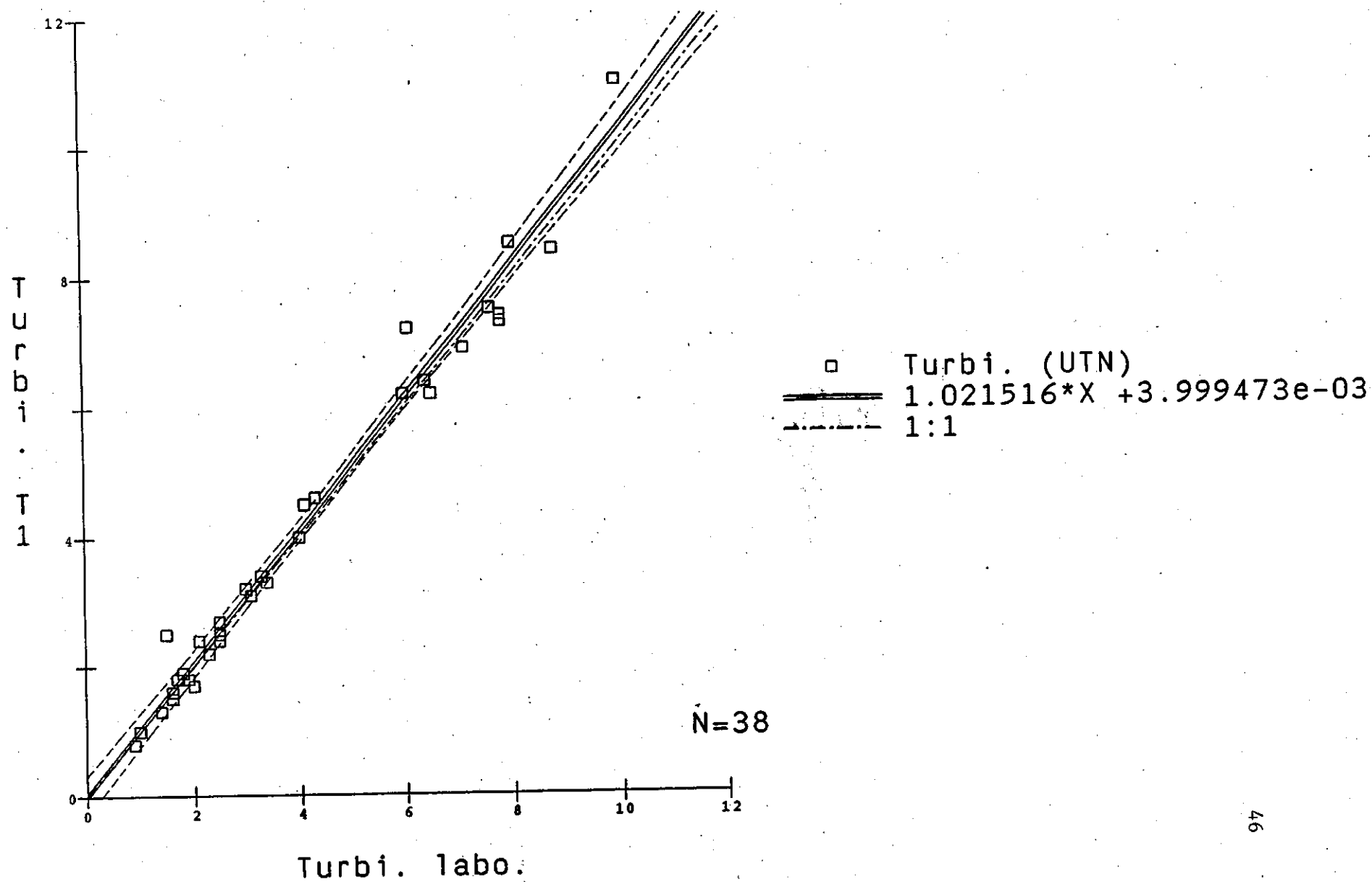


Fig.30 Comparaison de la turbidite mesuree en laboratoire vs celle du temoin 1.

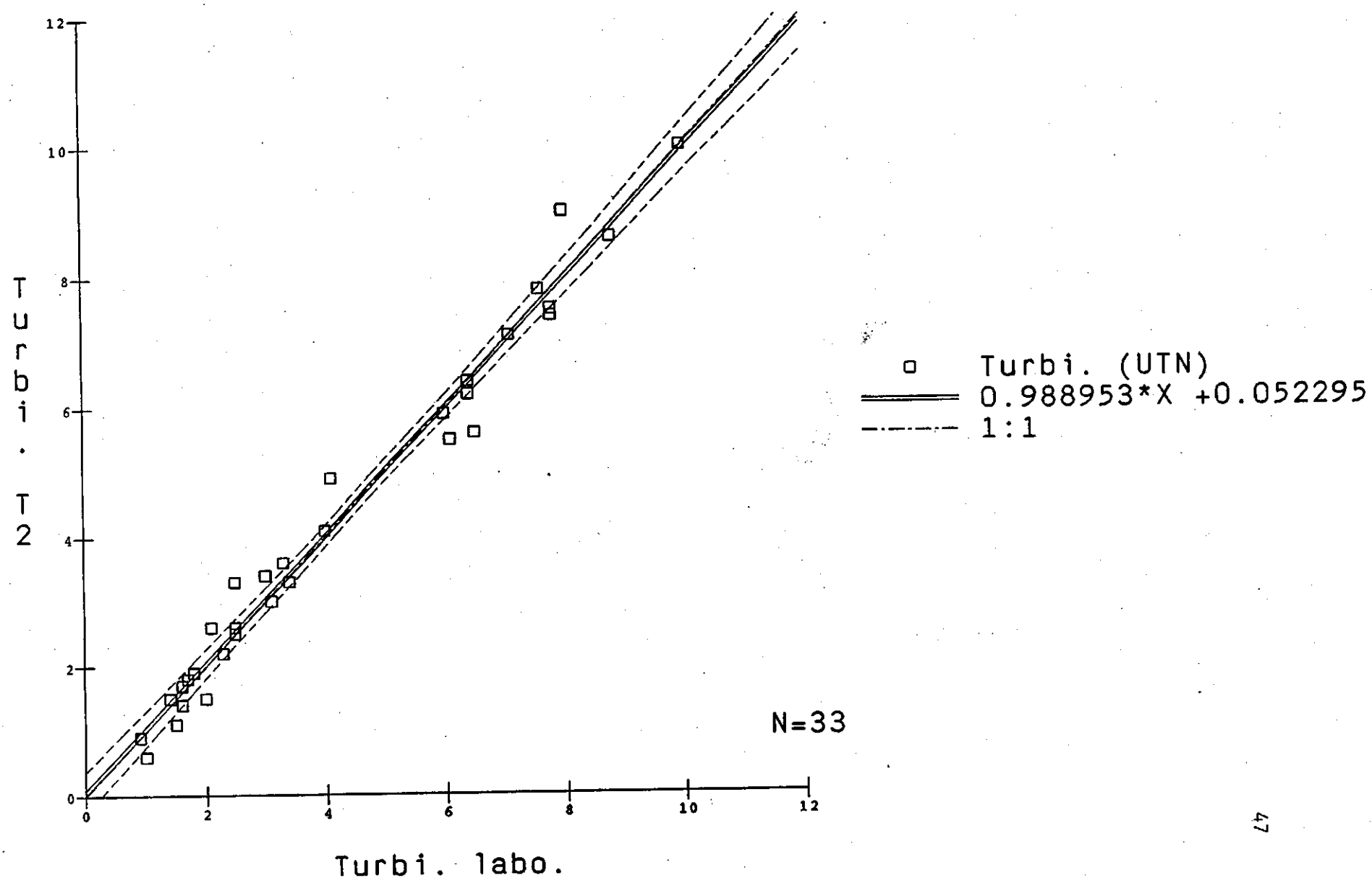


Fig.31 Comparaison de la turbidite mesuree en laboratoire vs celle du temoin 2.

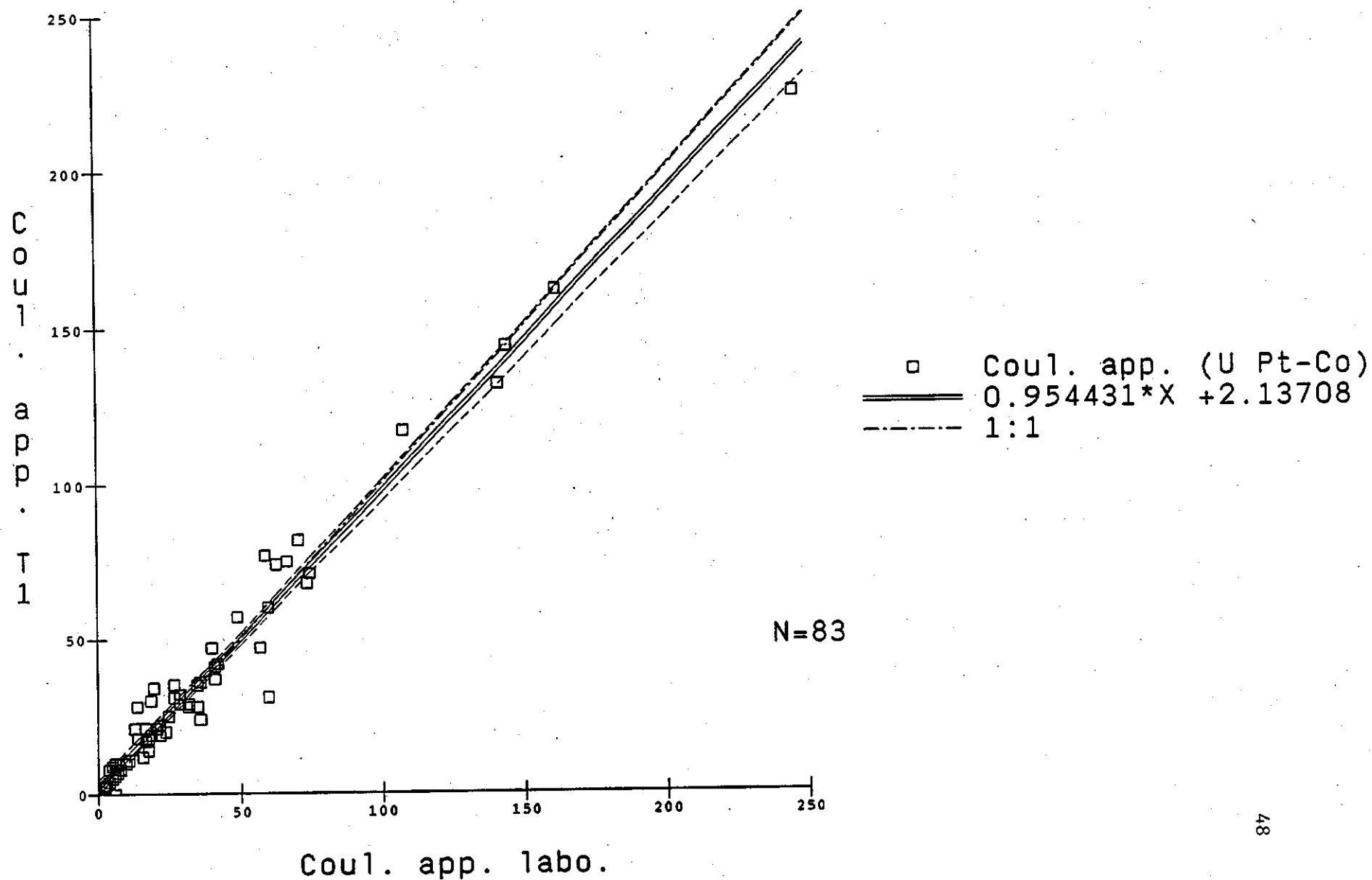


Fig.32 Comparaison de la couleur apparente mesuree en laboratoire vs celle du temoin 1.

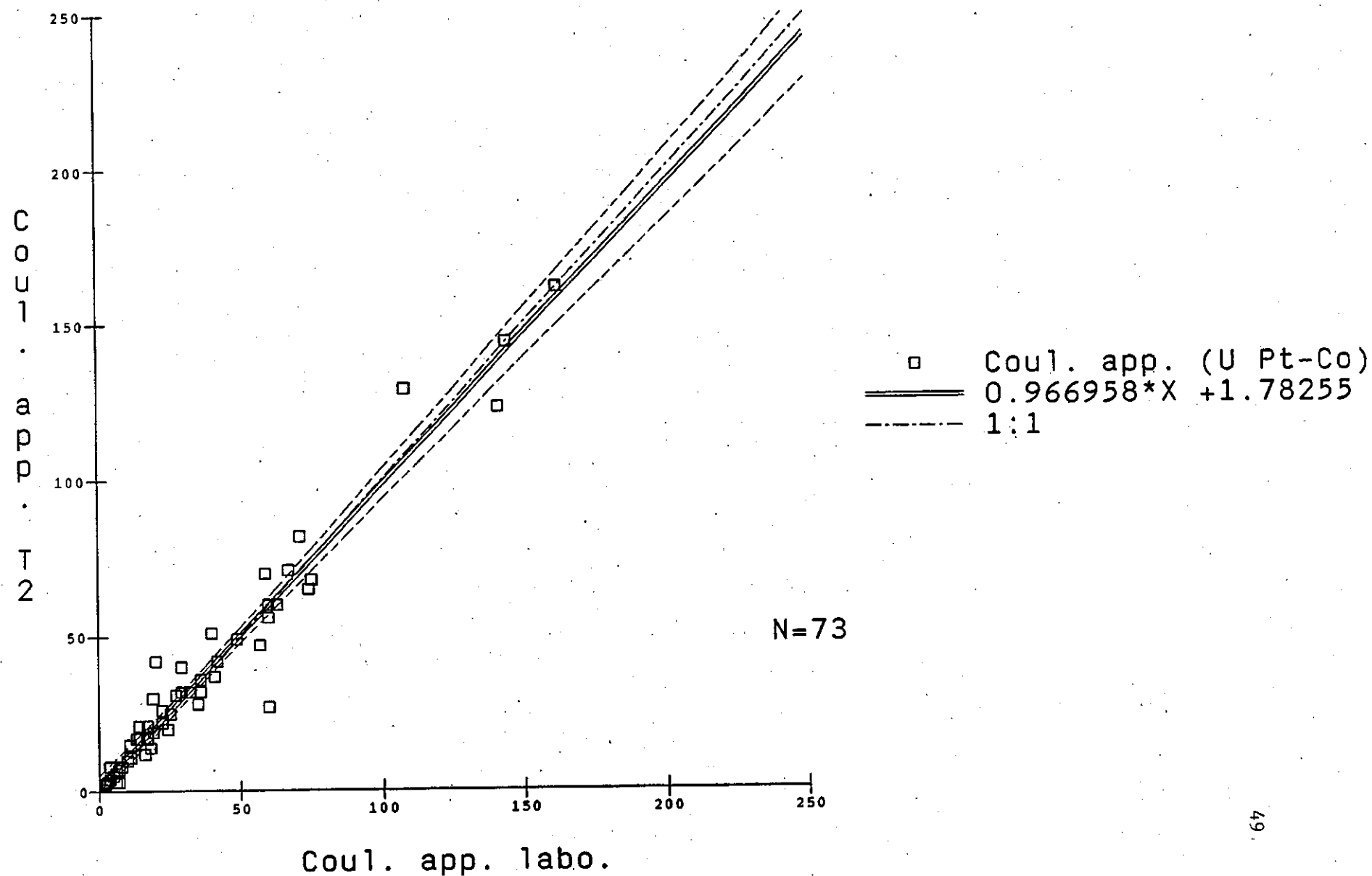


Fig.33 Comparaison de la couleur apparente mesuree en laboratoire vs celle du temoin 2.

3.2.2 Nutriments

Les courbes représentant les différences entre les valeurs des mesures de l'azote ammoniacal (NH_4) et celles des témoins 1 et 2 (fig.34 et 35) affichent une grande variabilité, jugée non significative. Les écarts ne dépassent généralement pas 0,015 mg/L de NH_4 . Encore ici, il faut conclure à l'hétérogénéité des masses d'eau échantillonnées pour expliquer ce phénomène. Les unités de mesure étant de l'ordre du centième de mg/L de NH_4 , il est acceptable de rencontrer une variabilité assez grande à des niveaux de concentration près de la limite de détection (0,001 mg/L de NH_4) de la méthode employée (tableau 2). Il ne faut pas non plus négliger une contamination possible par l'acide nitrique employée lors du lavage des contenants. Bien que la procédure d'échantillonnage requière un double rinçage des contenants, il est logique de croire que d'infimes quantités de ces agents nettoyants puissent encore subsister (Arseneault, 1989). L'égalité des médianes de ces séries de mesures n'a pas été démontrée.

Les figures 36 et 37 comparant les valeurs de l'azote dissous (nitrites + nitrates) en laboratoire à celles des témoins 1 et 2 affichent une forte corrélation entre les valeurs. Les écarts entre les séries de valeurs sont jugés non significatifs. L'hétérogénéité de la masse d'eau échantillonnée est responsable des faibles différences observées. La limite de détection de la méthode analytique est de 0,005 mg/L (tableau 2). L'égalité des médianes n'a pu être conclue.

La comparaison du phosphore total mesuré en laboratoire avec les témoins 1 et 2 montre une variabilité croissante avec la hausse des valeurs (fig. 38 et 39). Les différences sont jugées non significatives. L'hypothèse de l'hétéroscédasticité pour ce paramètre est à considérer. L'hétérogénéité de la masse d'eau échantillonnée peut aussi amener une certaine variabilité des mesures. La limite de détection de la méthode d'analyse est de 1,0 $\mu\text{g/L}$ (tableau 2). Plusieurs stations peuvent présenter des différences allant de 10 $\mu\text{g/L}$ à 20 $\mu\text{g/L}$ pour le phosphore. Considérant l'échelle de grandeur de l'unité de mesure employée, ces écarts ne sont, en définitive, pas de grande amplitude, tout comme Arseneault (1989) l'avait souligné. La contamination de l'échantillon lors du lavage ou du non respect de la procédure de double rinçage du contenant avec l'eau échantillonnée peut aussi être une cause de variation. Les crues printanières exercent une influence marquée sur les différents paramètres. L'égalité des médianes des séries d'échantillons n'a pas été démontrée.

3.2.3 Cations majeurs

Les courbes de régression du potassium dissous mesuré en laboratoire et de celui des témoins 1 et 2 (fig.40 et 41) indiquent une excellente corrélation entre les mesures des triplicata. Les écarts sont non significatifs. La limite de détection de la méthode employée est de 0,01

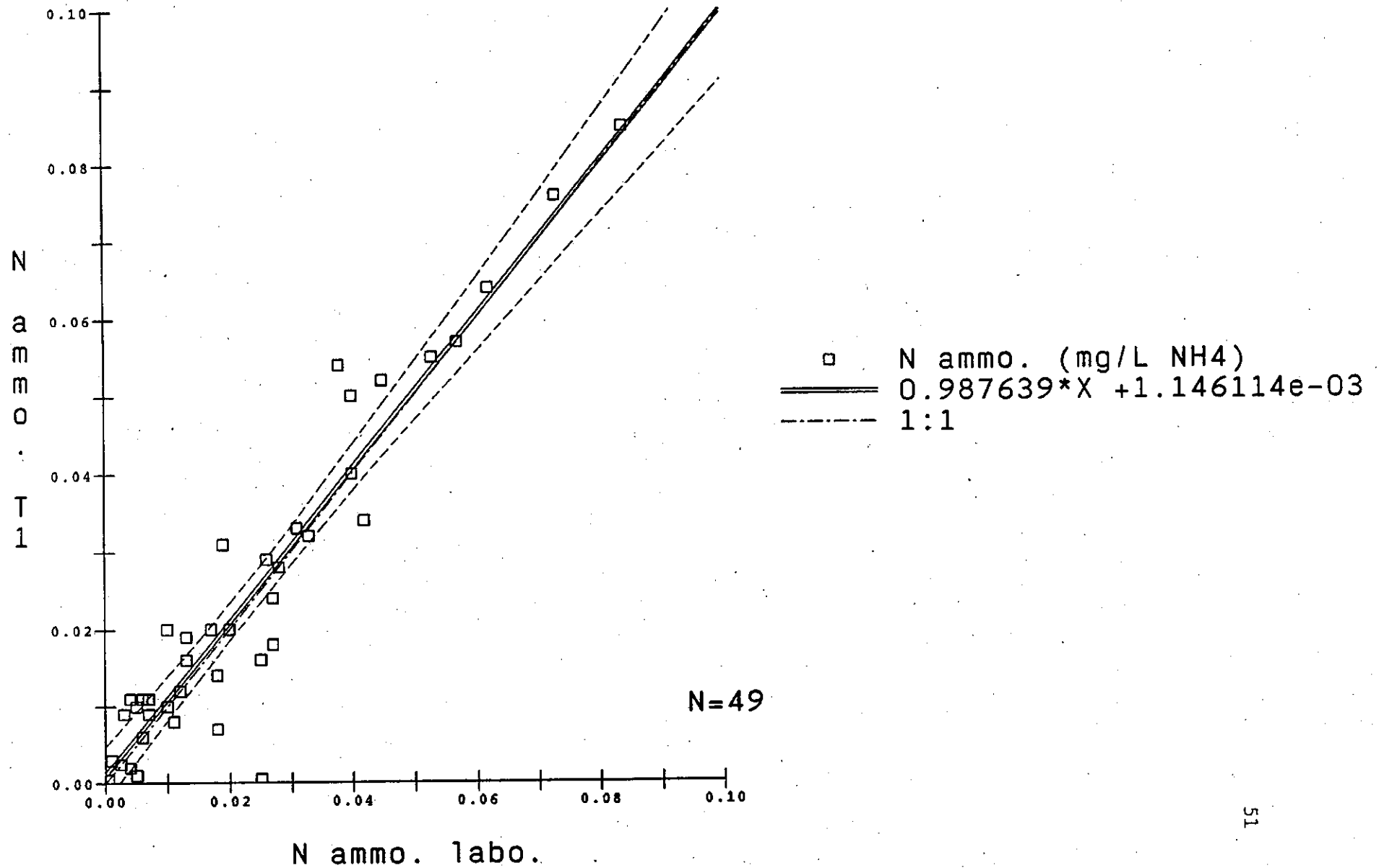


Fig.34 Comparaison de l'azote ammoniacal mesure en laboratoire vs celui du temoin 1.

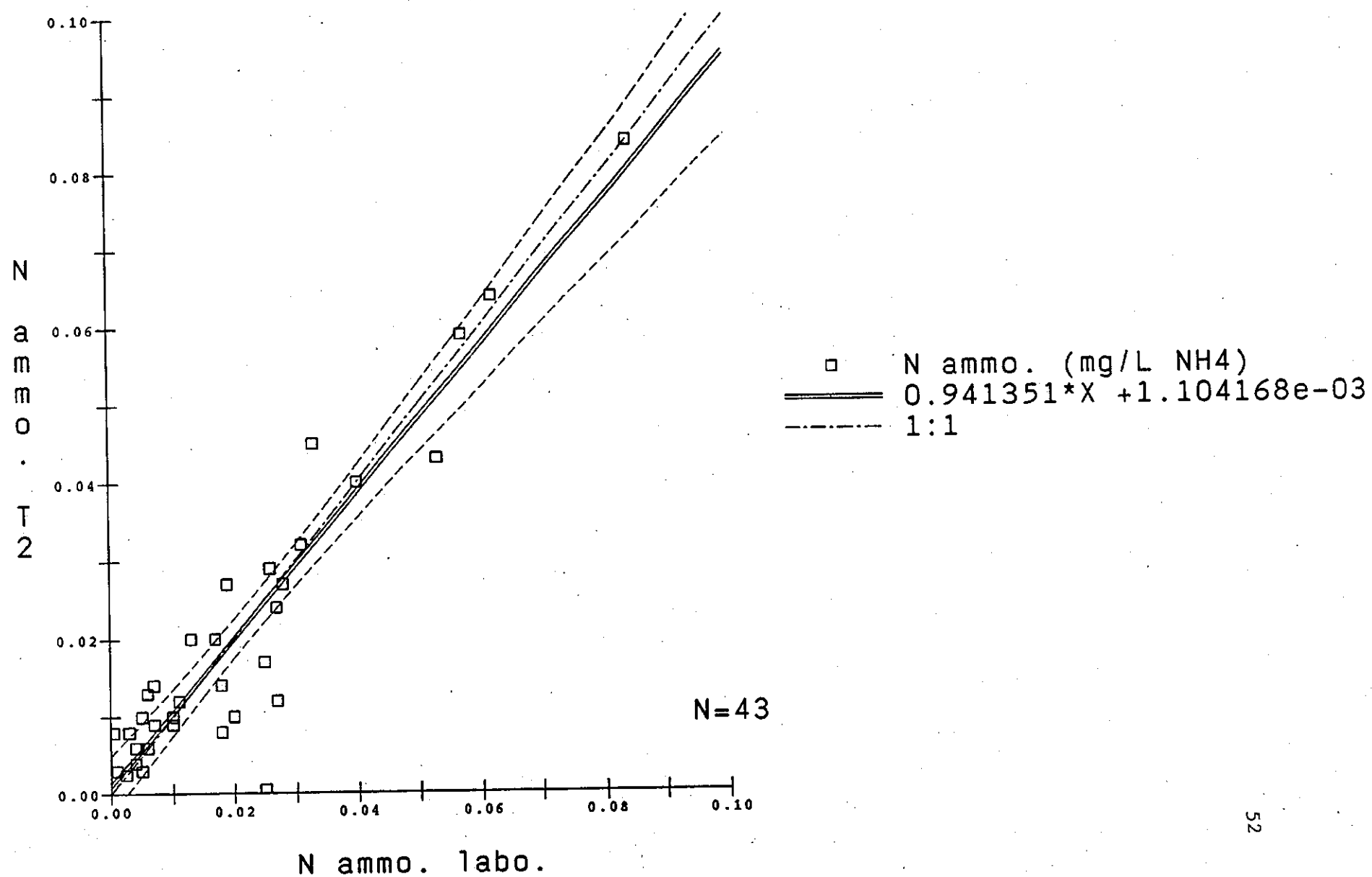


Fig.35 Comparaison de l'azote ammoniacal mesure en laboratoire vs celui du temoin 2.

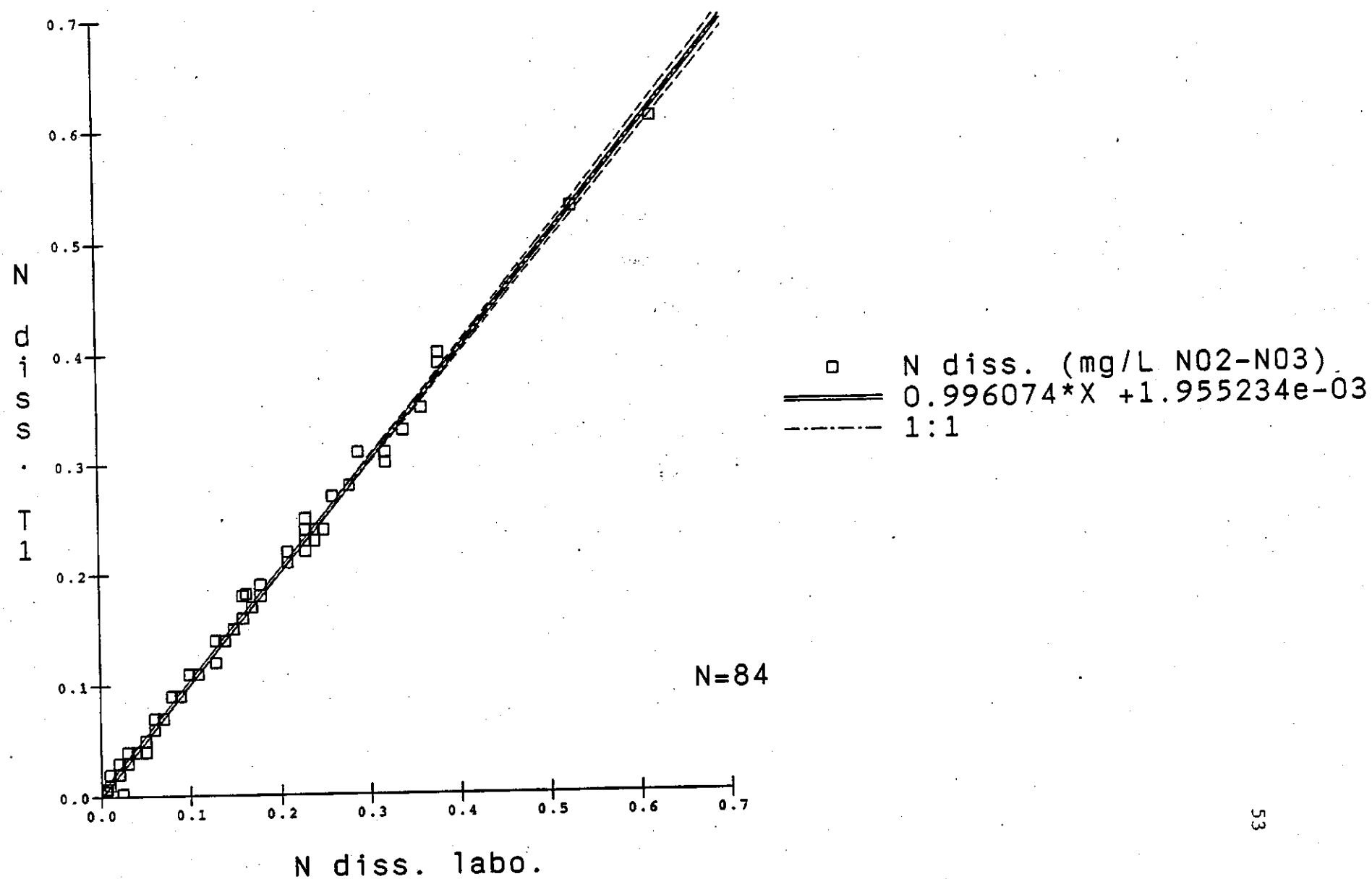


Fig.36 Comparaison de l'azote dissous mesure en laboratoire vs celui du temoin 1.

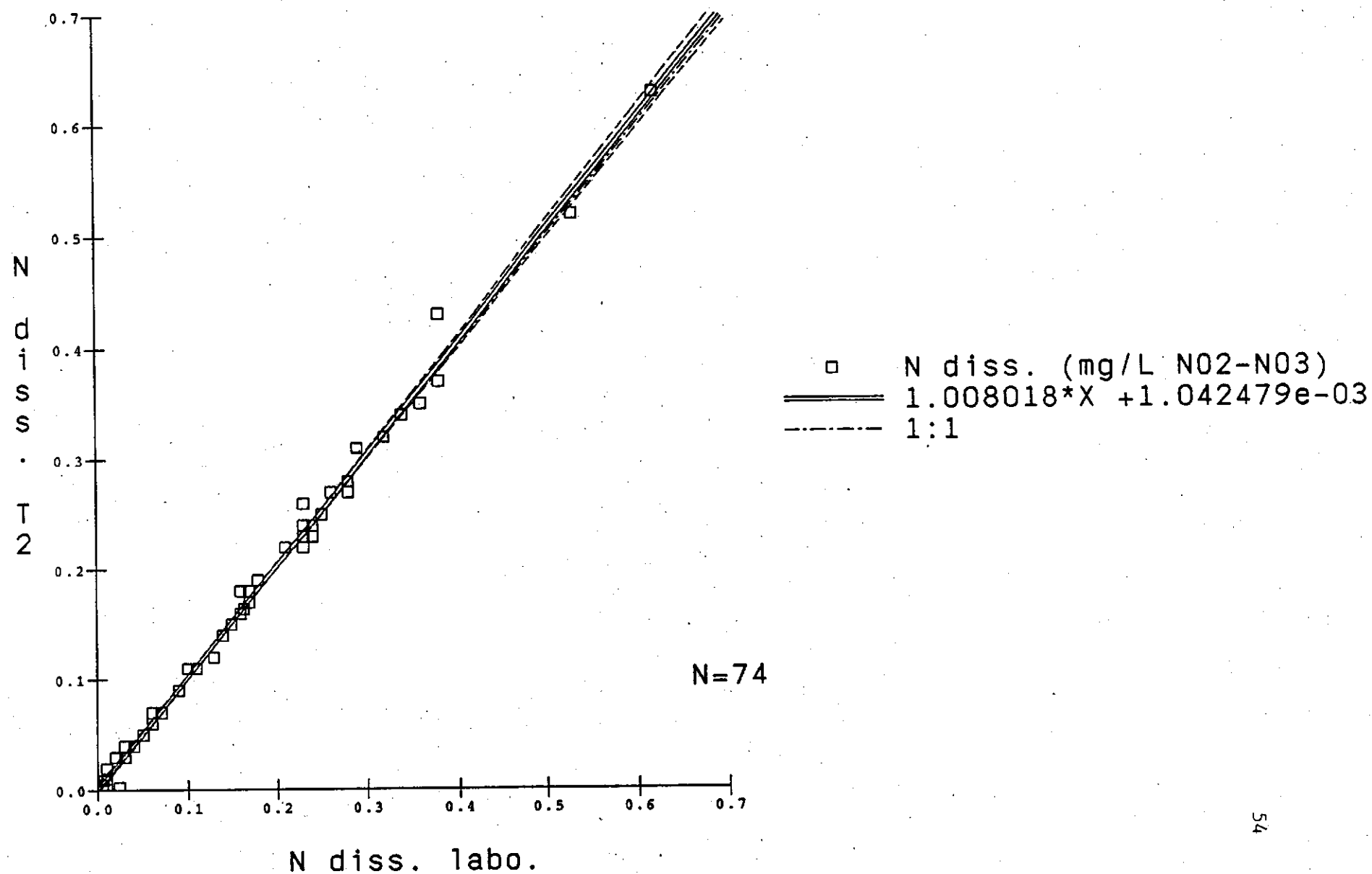


Fig.37 Comparaison de l'azote dissous mesure en laboratoire vs celui du temoin 2.

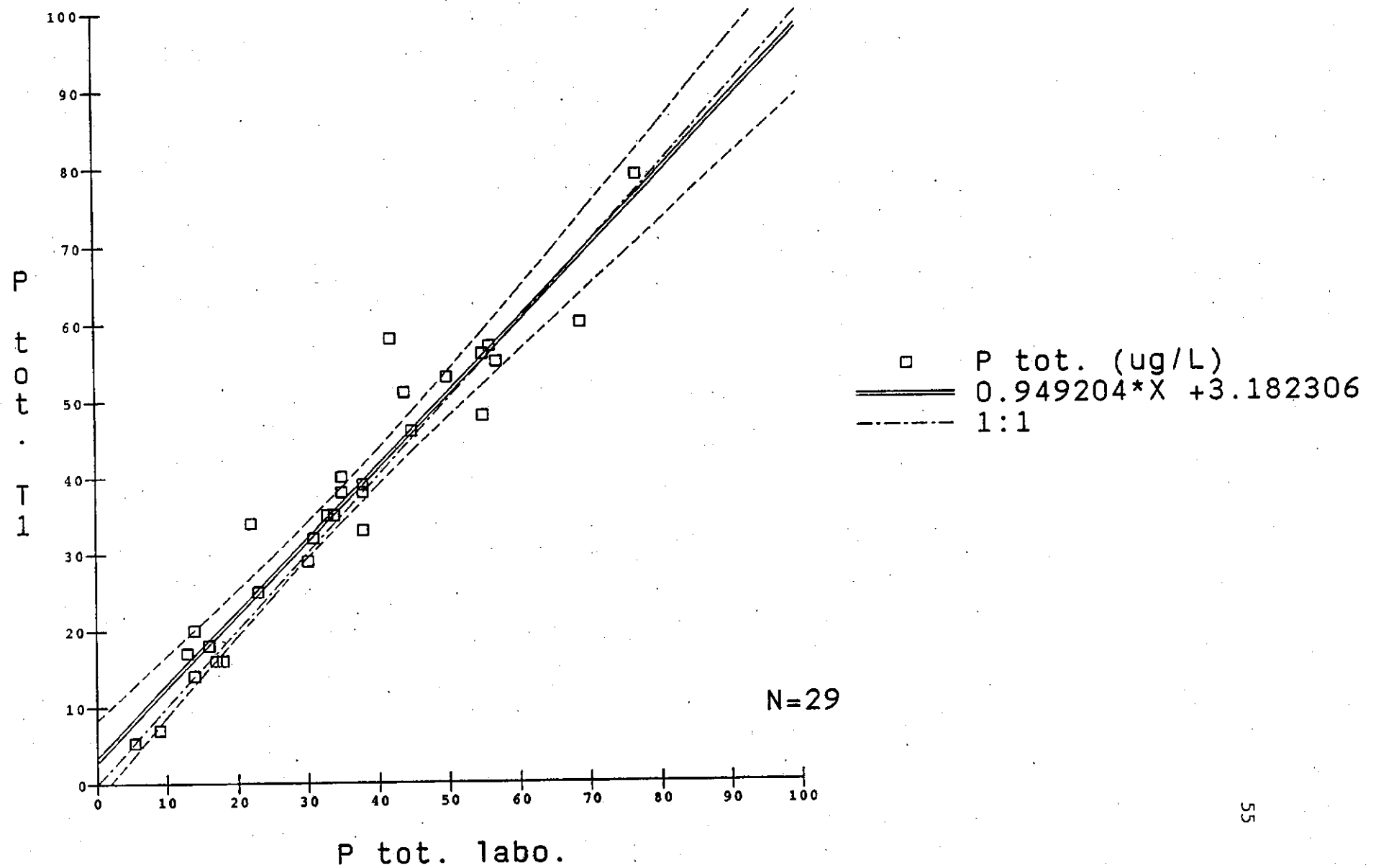


Fig.38 Comparaison du phosphore total mesure en laboratoire vs celui du temoin 1.

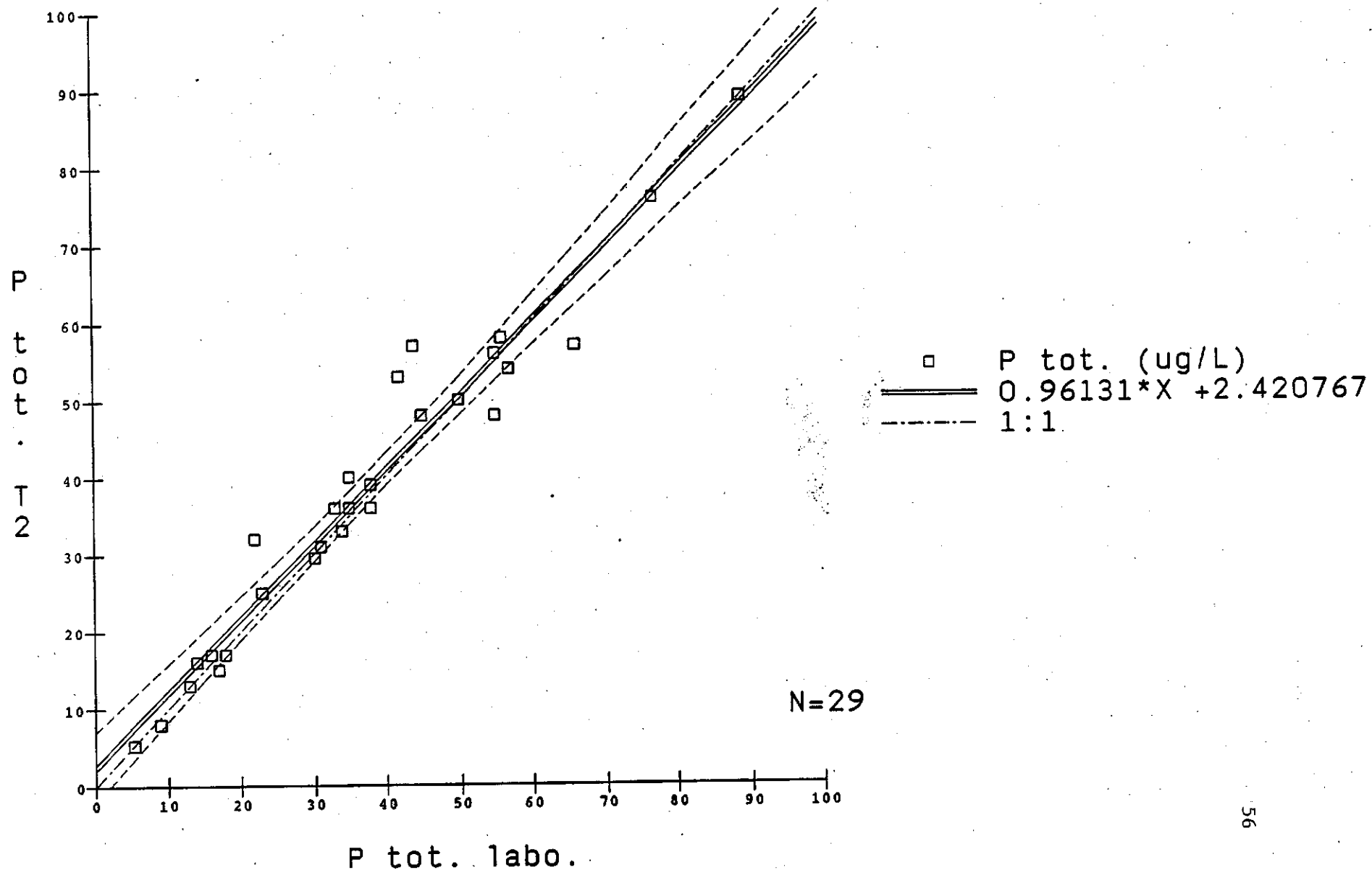


Fig.39 Comparaison du phosphore total mesure en laboratoire vs celui du temoin 2.

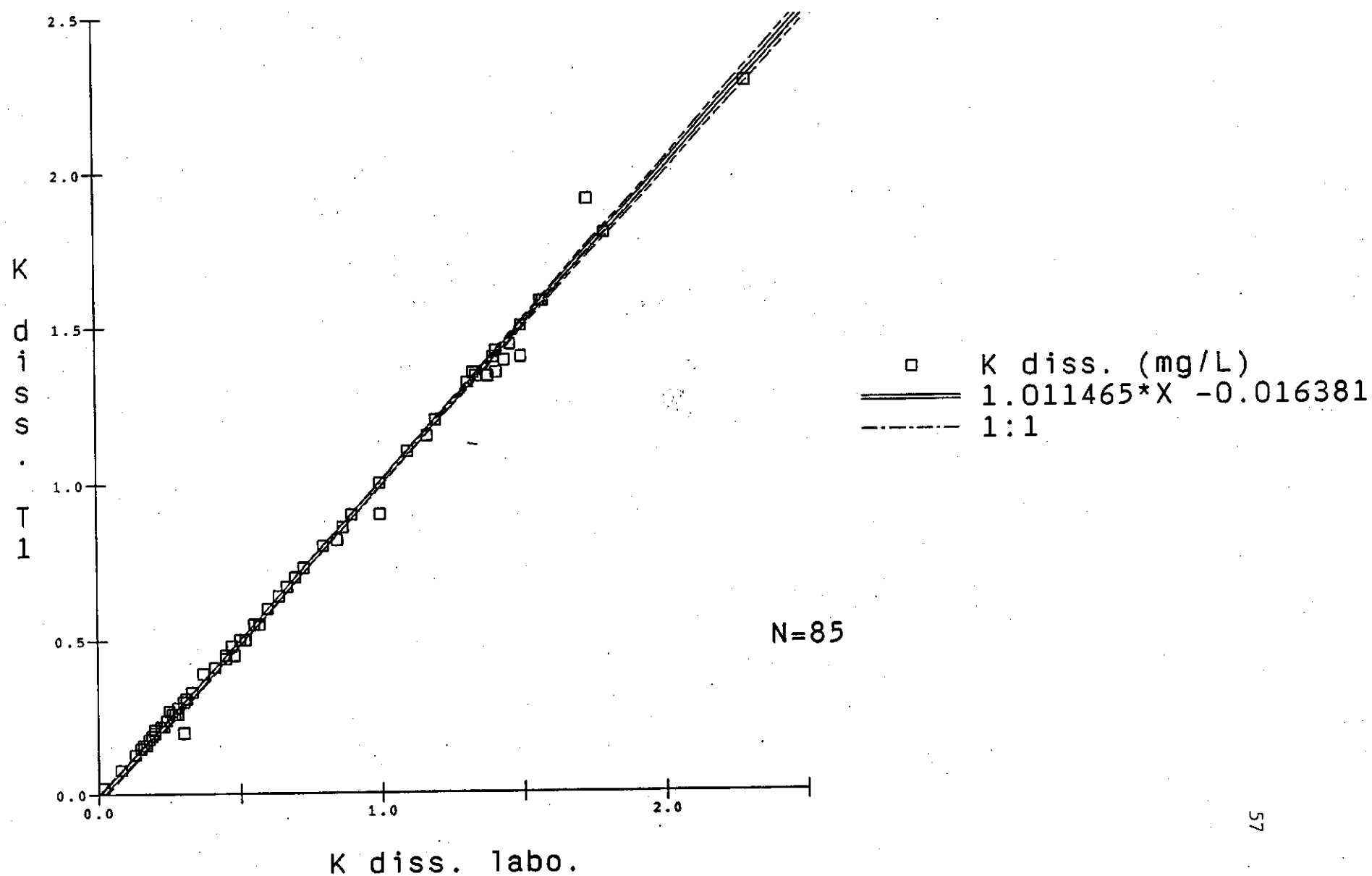


Fig.40 Comparaison du potassium dissous mesure en laboratoire vs celui du temoin 1.

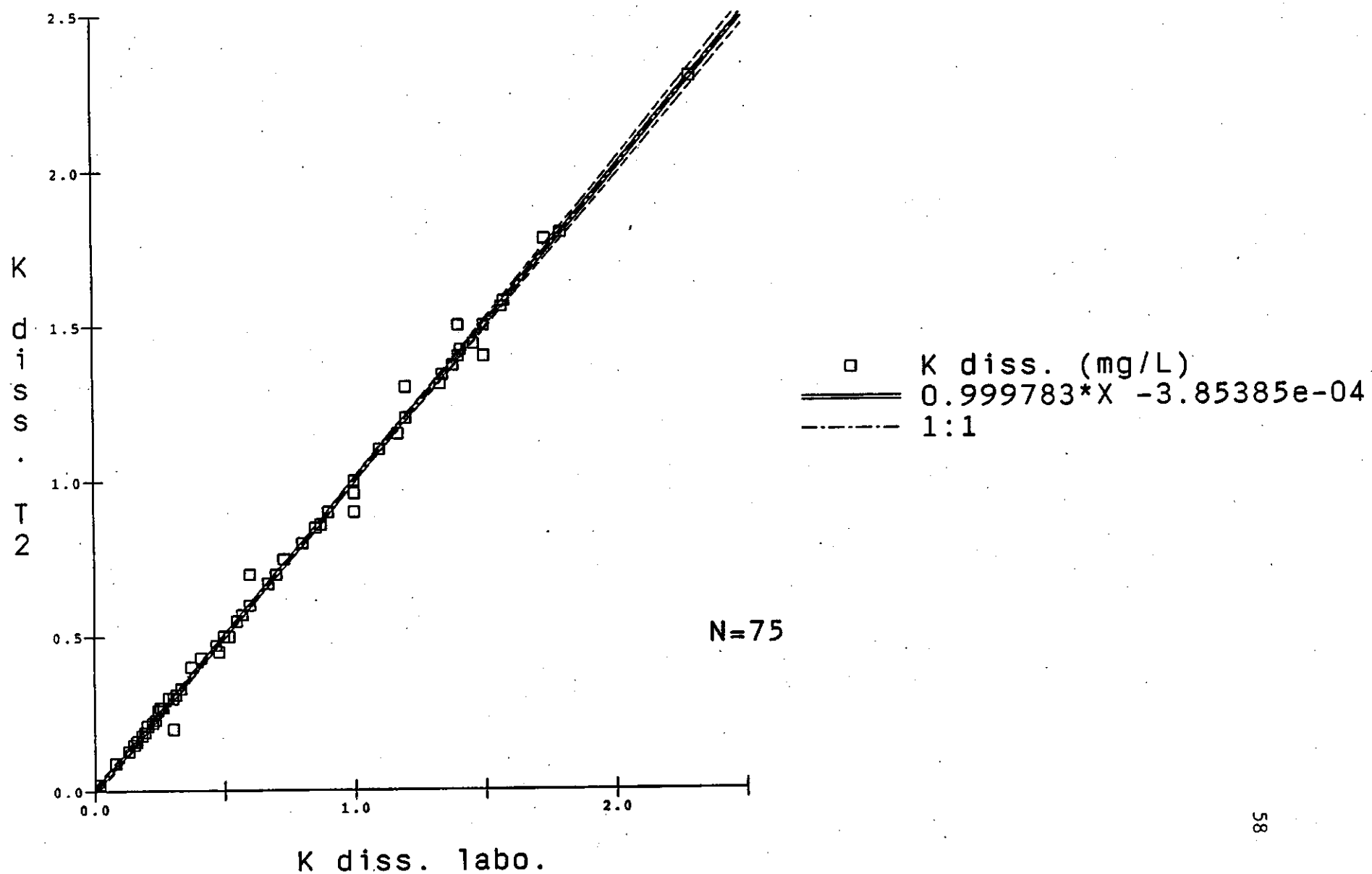


Fig.41 Comparaison du potassium dissous mesure en laboratoire vs celui du temoin 2.

mg/L (tableau 2). Une cause potentielle de variabilité serait l'hétérogénéité de la masse d'eau échantillonnée. En définitive, le potassium est très stable et la reproductibilité de la méthode est excellente: les triplicata ne sont plus nécessaires. L'égalité des médianes des échantillons pairés n'a pas été prouvée.

L'étude des courbes de régression comparant les valeurs du magnésium dissous mesuré en laboratoire et celles des deux témoins indique que ce paramètre est stable et que la reproductibilité de la méthode, dont la limite de détection est de 0,01 mg/L (tableau 2), est bonne (fig.42 et 43). La variabilité est faible et non significative, mais devient plus forte à mesure que les valeurs augmentent. La prise d'échantillons en triplicata peut être abandonnée. Les crues du printemps influencent l'homogénéité de la masse d'eau et sont peut-être responsables de ce variabilité. L'égalité des médianes des paires de données n'a pas été prouvée.

Les écarts pour le calcium dissous sont non significatifs et inférieurs à 5 mg/L (fig. 44 et 45). La limite de détection de la technique est de 0,01 mg/L (tableau 2). Deux observations à la station du lac Saint-François face à l'usine d'épuration de Cornwall sont passablement éloignées de la courbe de régression. Cette variation s'expliquerait par l'hétérogénéité de la masse d'eau due à la crue printannière et à l'érosion résultante. Somme toute, à part les valeurs écartées, les mesures sont quasi parfaitement identiques et le recours aux triplicata devrait se restreindre à cette station. Les test statistiques n'ont pu démontrer l'égalité des médianes des échantillons pairés. Le calcium est très stable.

Les courbes de régression des triplicata du sodium dissous ont permis de constater la grande stabilité de ce paramètre et la reproductibilité de la technique dont la limite de détection est de 0,01 mg/L (tableau 2)(fig. 46 et 47). Les différences observées entre l'échantillon de référence et les témoins sont non significatives indiquant une faible variabilité du paramètre. L'échantillonnage en triplicata n'est donc plus nécessaire. L'égalité des médianes des échantillons pairés n'a pas été prouvée.

3.2.4 Anions majeurs

Les courbes comparant les chlorures dissous mesurés en laboratoire à ceux des témoins 1 et 2, nous montrent une forte corrélation entre les échantillons pairés (fig.48 et 49). La précision de la méthode est de 0,01 mg/L (tableau 2). Les écarts de valeurs observés sont non significatifs, la variabilité de ce paramètre étant faible. En général, les chlorures sont très stables dans les eaux de surface. Le recours à des triplicata pour prouver la reproductibilité de ce paramètre n'est pas nécessaire. L'égalité des médianes des échantillons pairés n'a pu être établie.

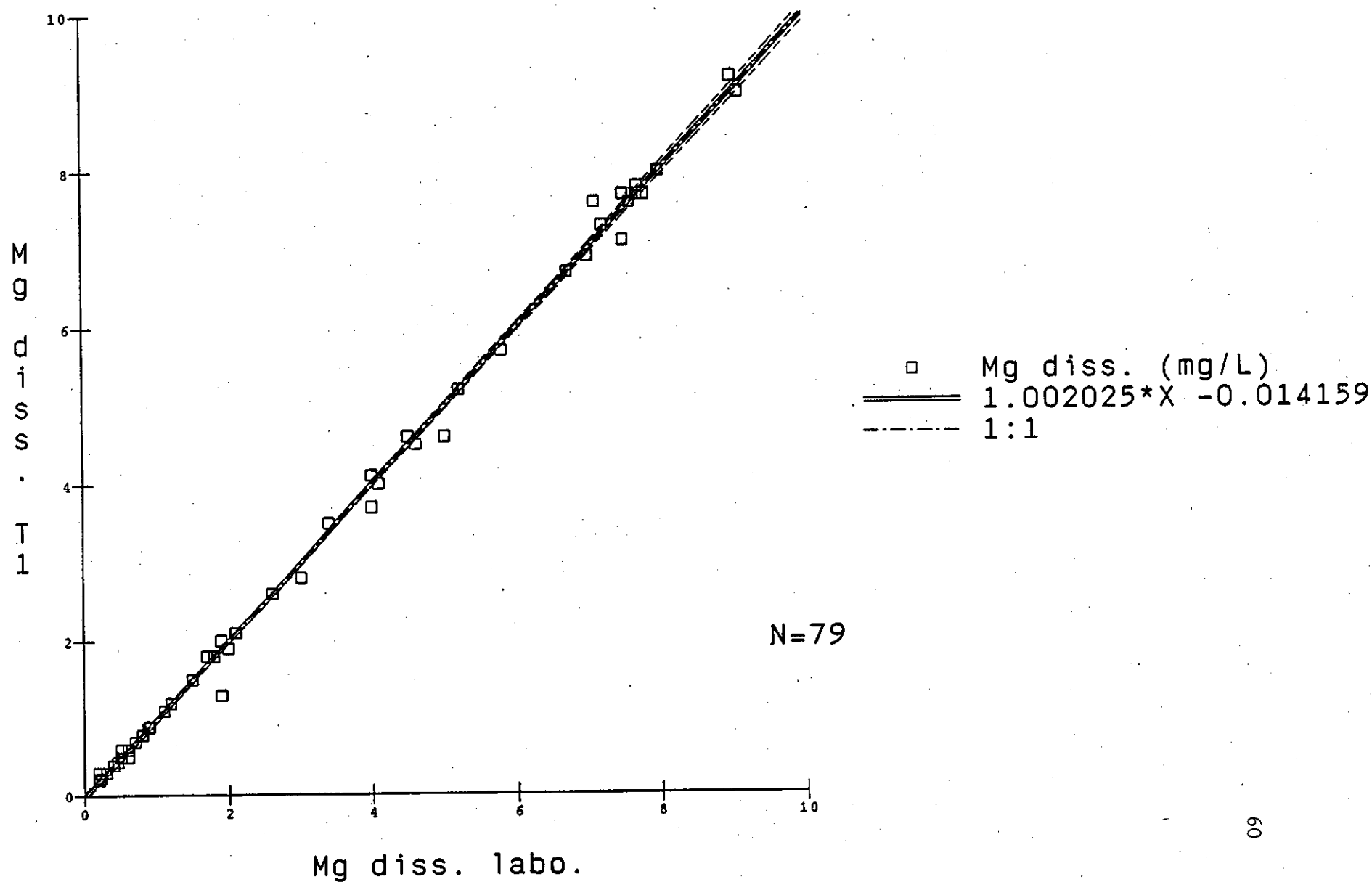


Fig.42 Comparaison du magnesium dissous mesure en laboratoire vs celui du temoin 1.

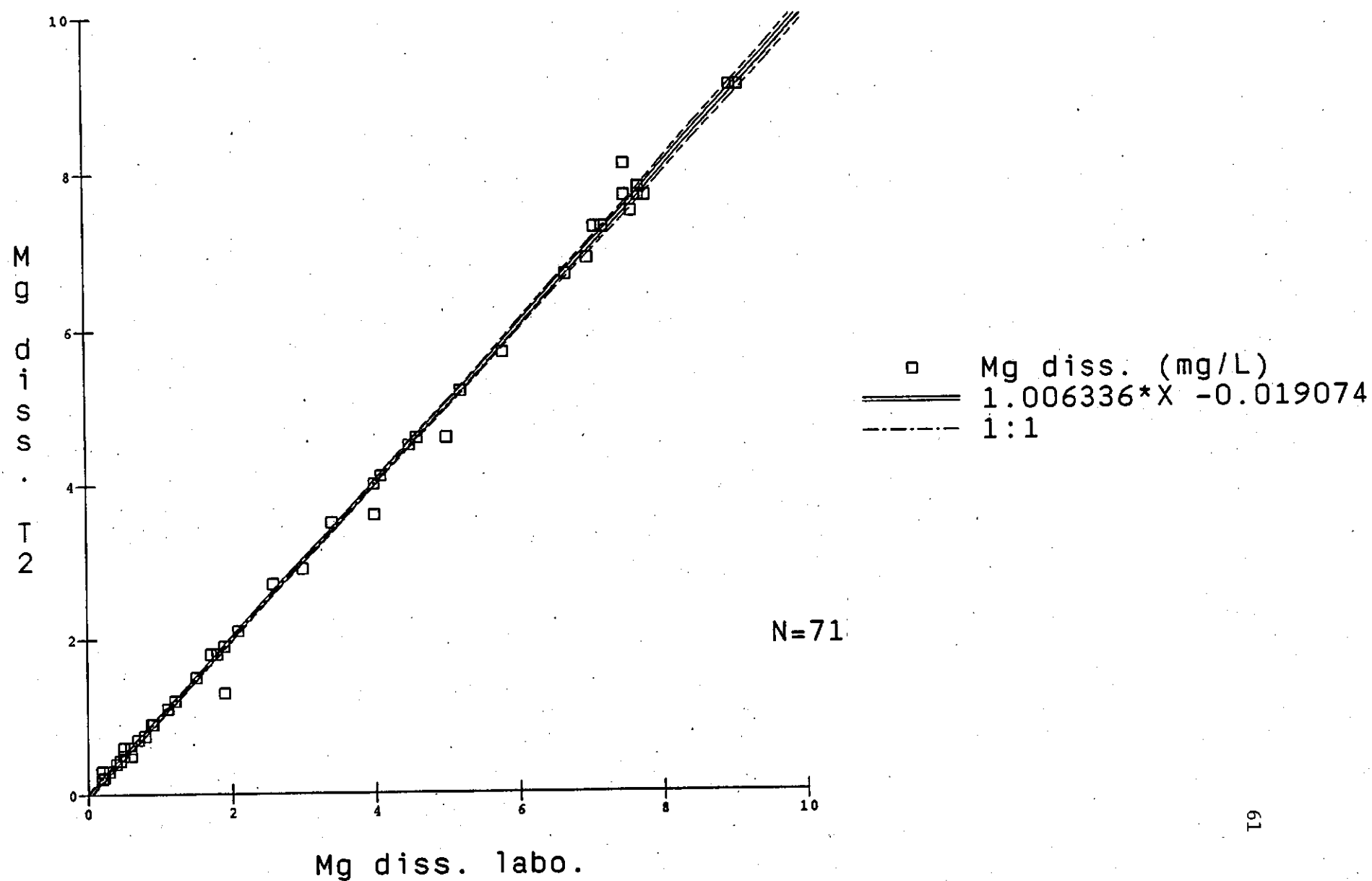


Fig.43 Comparaison du magnesium dissous mesure en laboratoire vs celui du temoin 2.

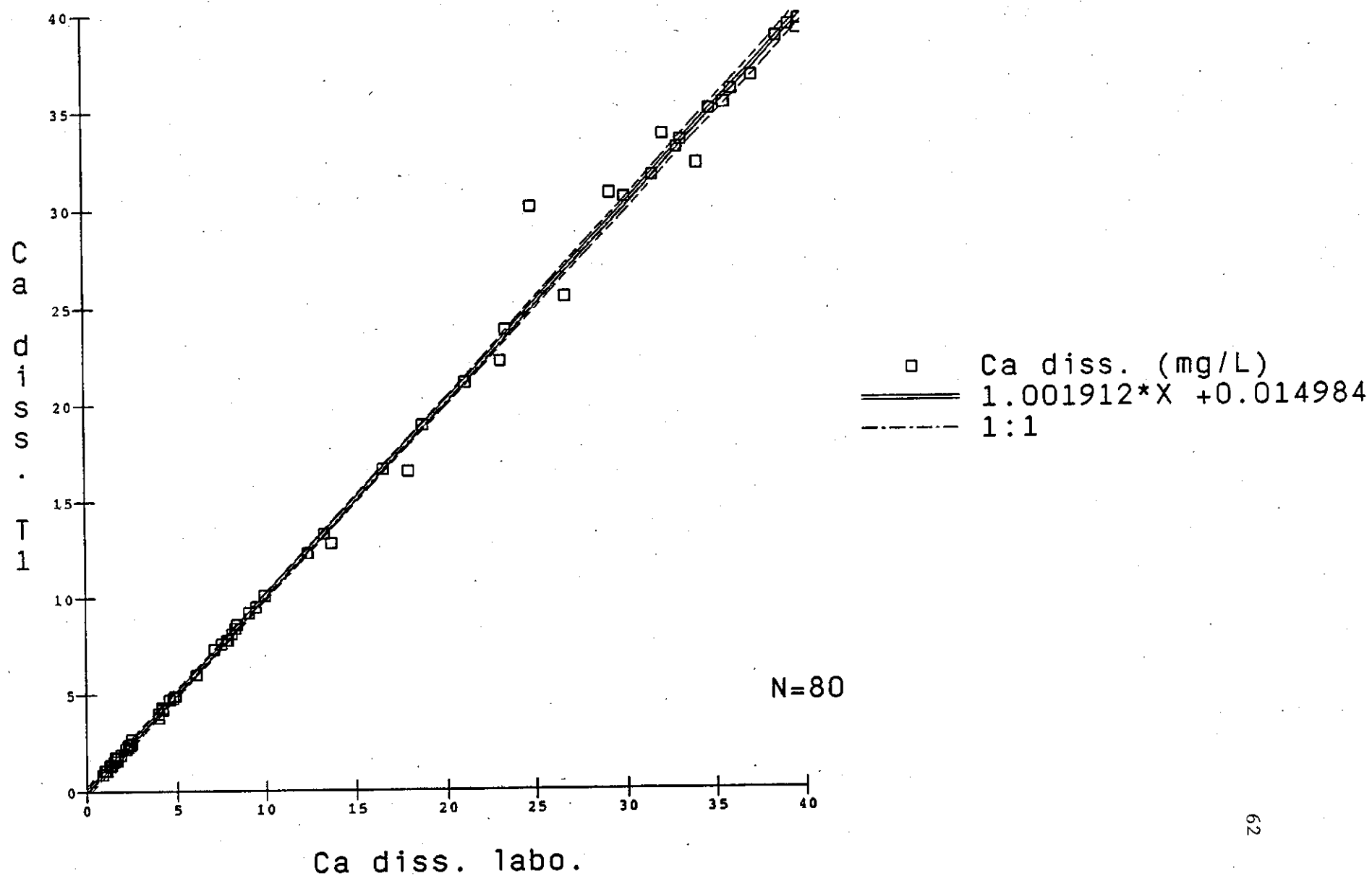


Fig.44 Comparaison du calcium dissous mesure en laboratoire vs celui du temoin 1.

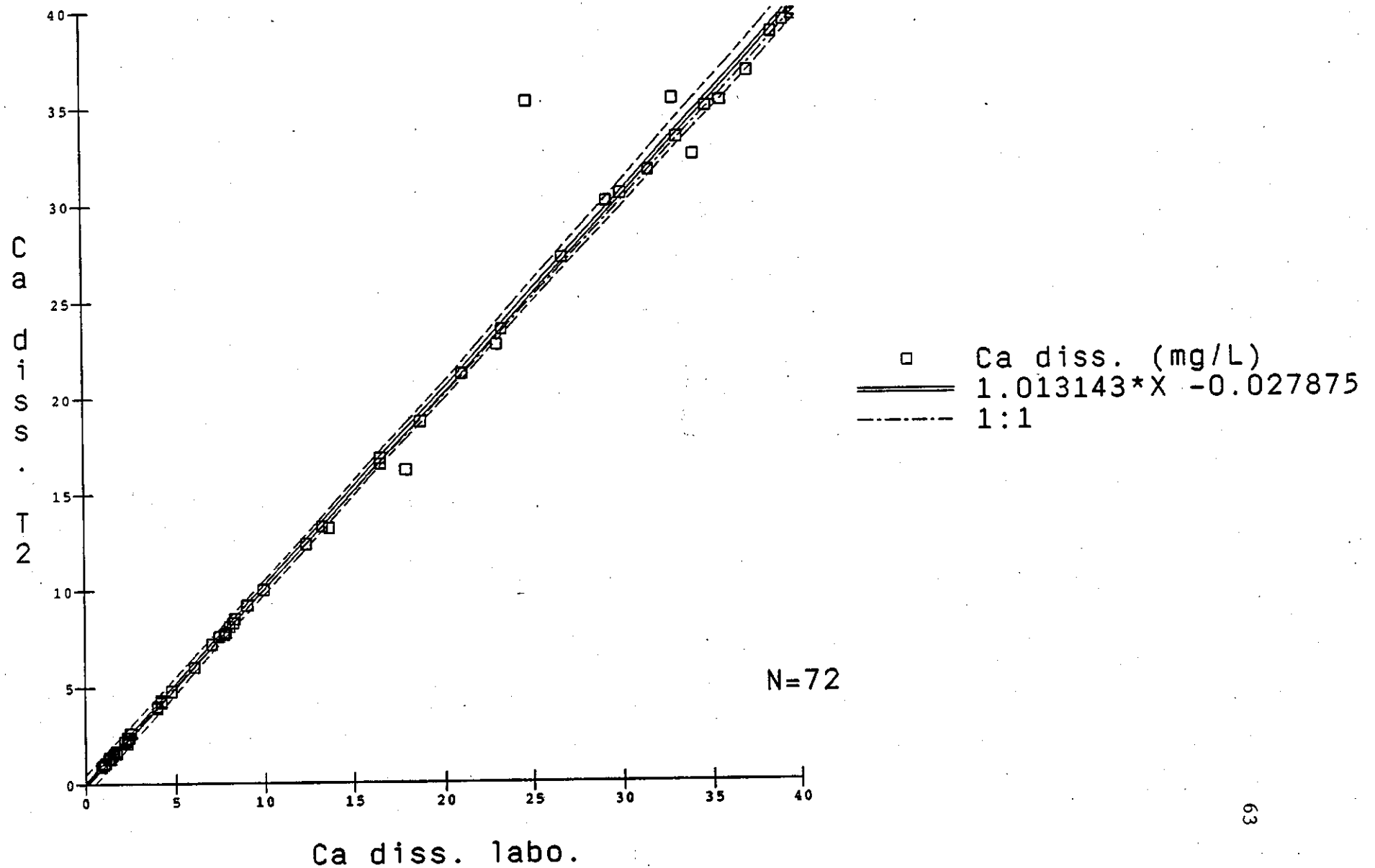


Fig.45 Comparaison du calcium dissous mesure en laboratoire vs celui du temoin 2.

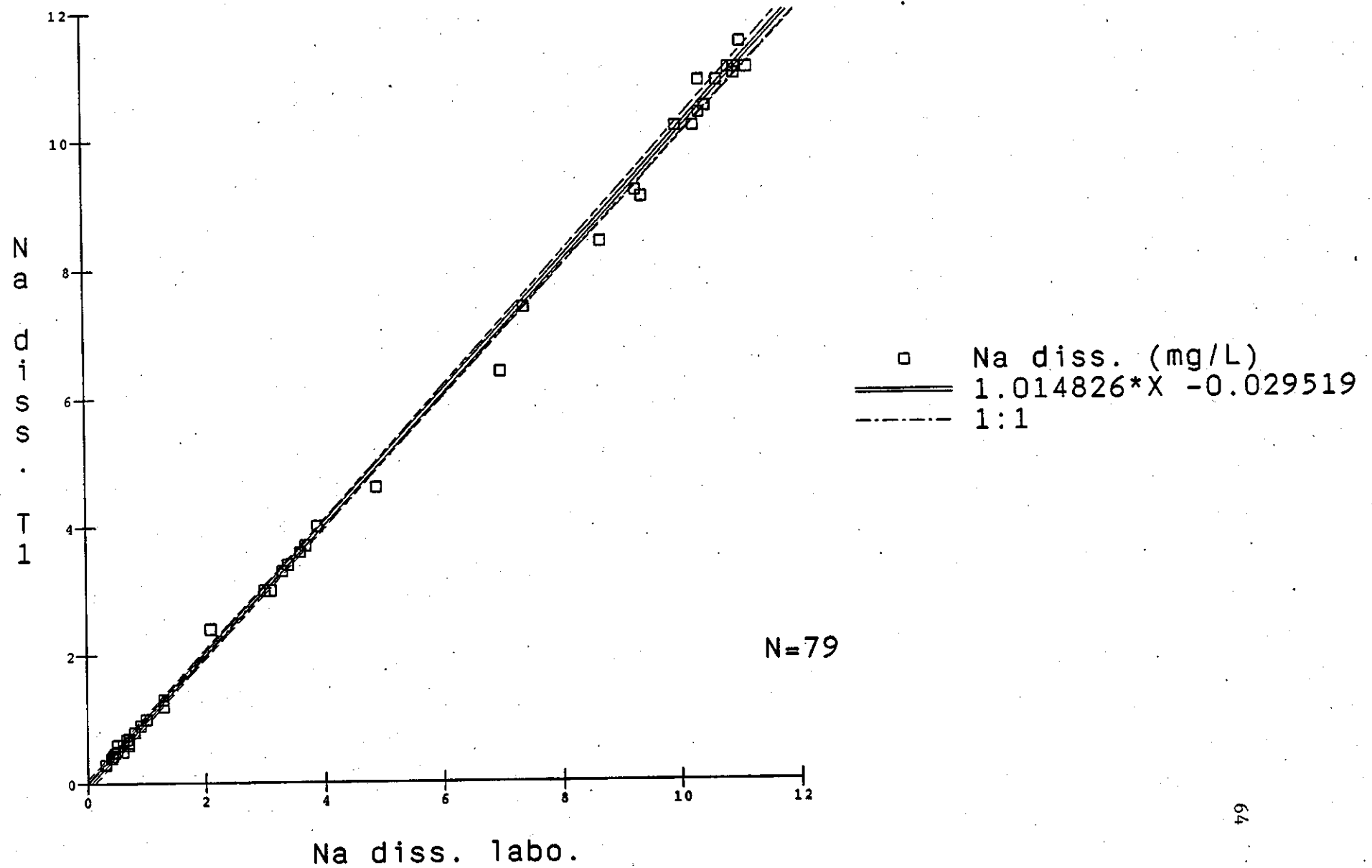


Fig.46 Comparaison du sodium dissous mesure en laboratoire vs celui du temoin 1.

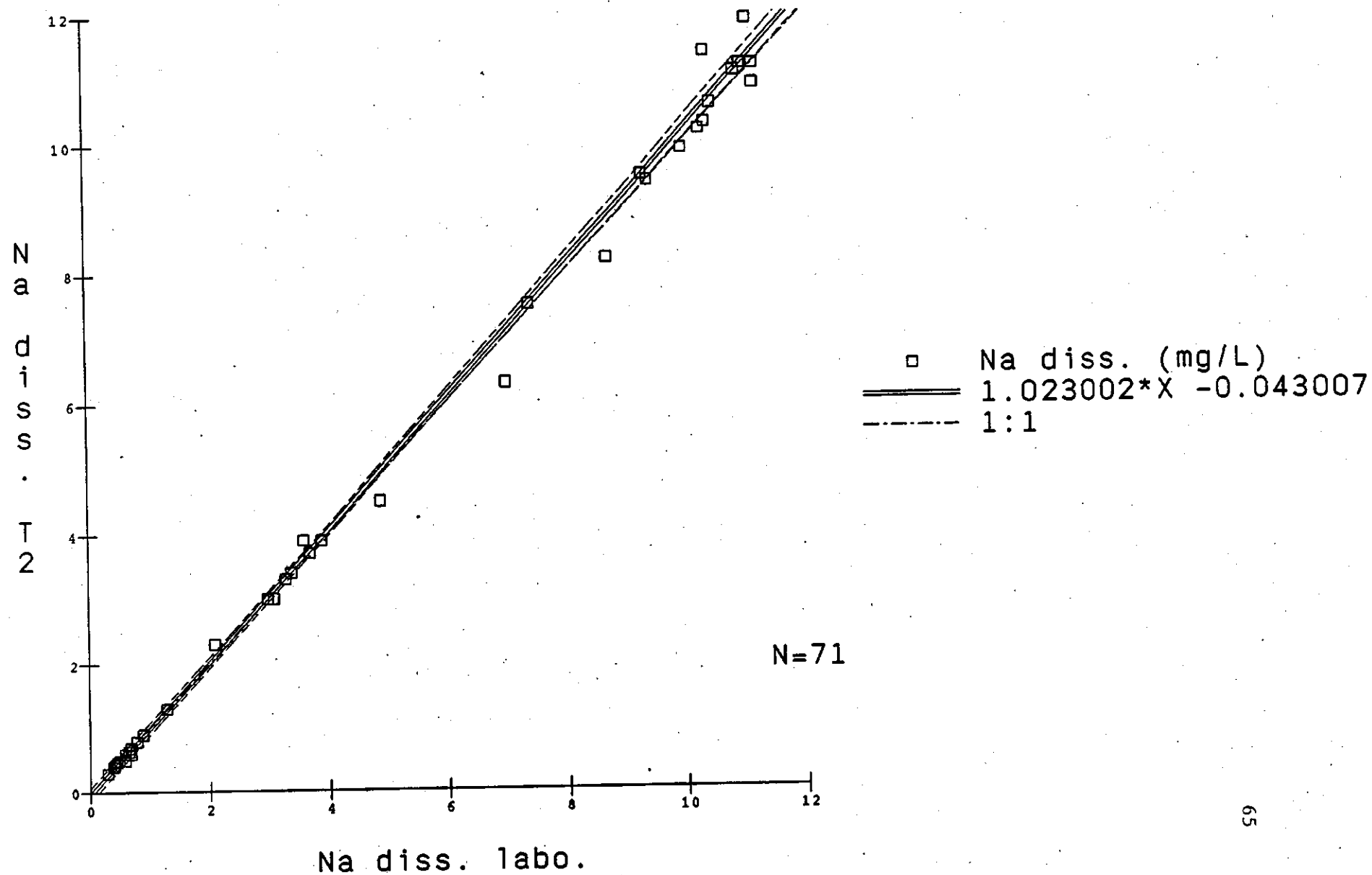


Fig.47 Comparaison du sodium dissous mesure en laboratoire vs celui du temoin 2.

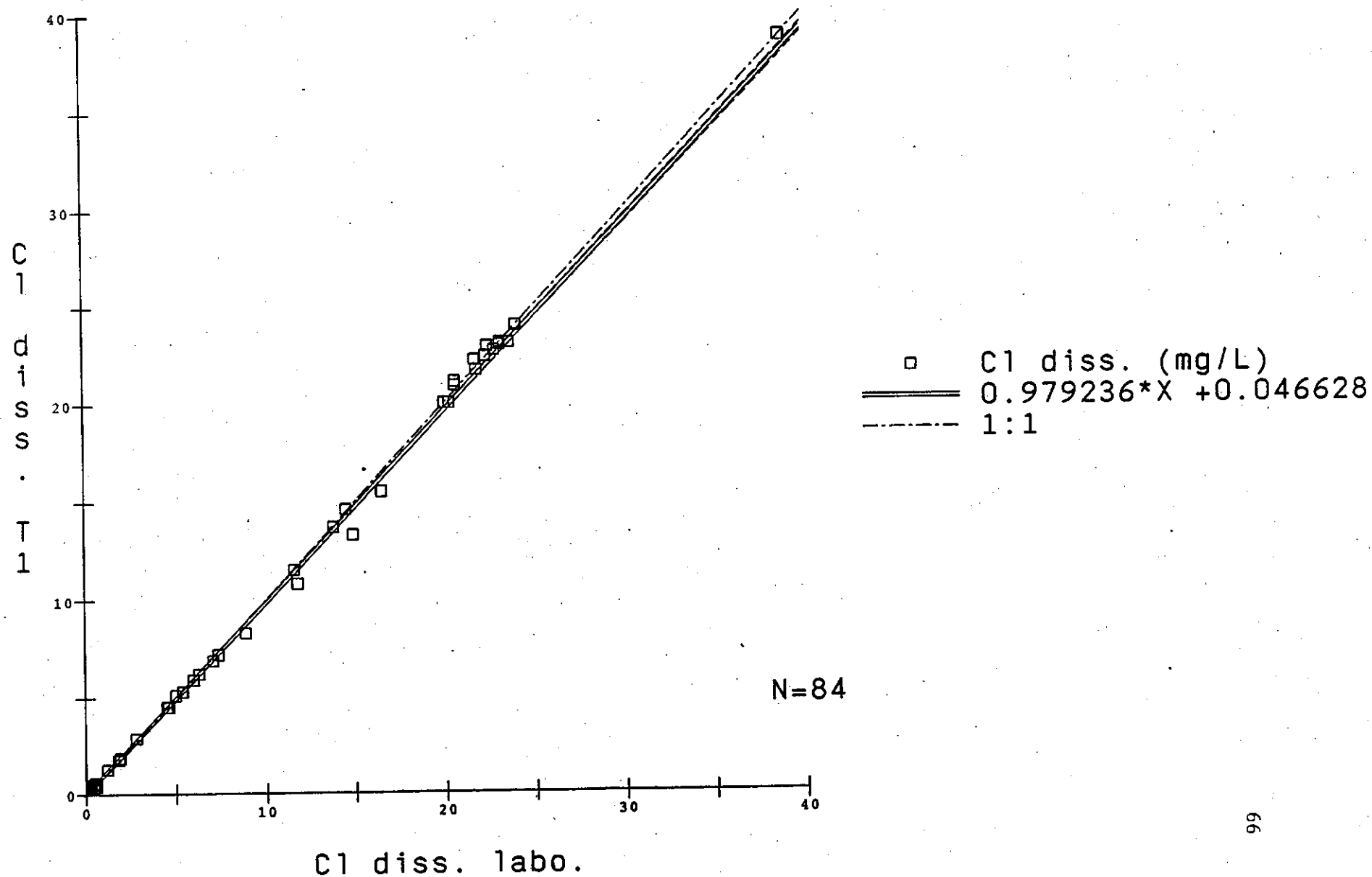


Fig.48 Comparaison des chlorures dissous mesures en laboratoire vs ceux du temoin 1.

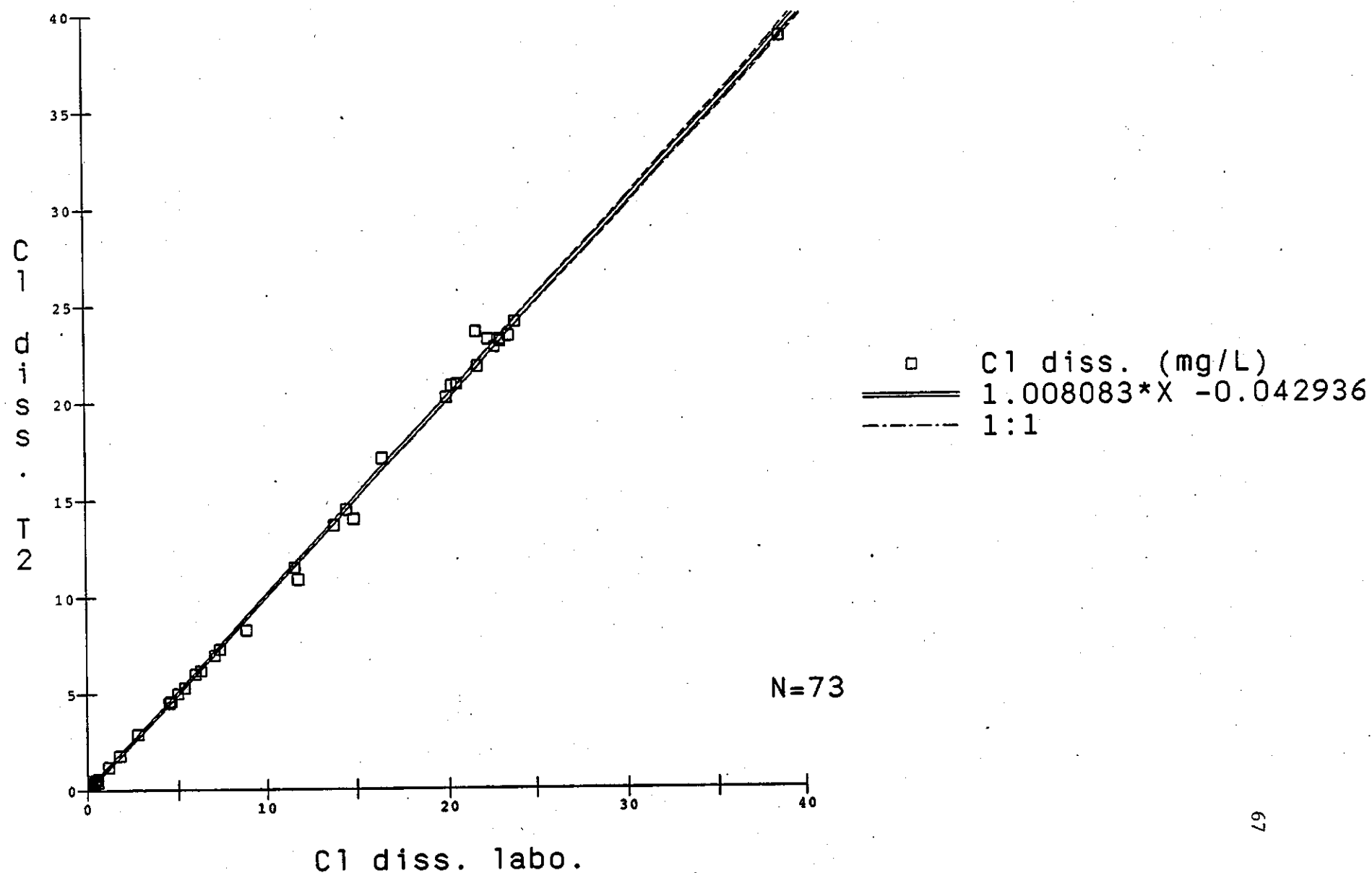


Fig.49 Comparaison des chlorures dissous mesures en laboratoire vs ceux du témoin 2.

La comparaison des valeurs de laboratoire des sulfates dissous avec les deux témoins montre une corrélation élevée entre les échantillons pairés (fig.50 et 51). Les différences observées entre les valeurs sont non significatives, mais quelques points s'éloignent de la droite de régression: l'analyse des autres paramètres mesurés lors de ces observations ne dévoile aucune instabilité due à un manque d'homogénéité de l'eau échantillonnée. Selon Arseneault (1989), une contamination des contenants par les acides et/ou les alcalis utilisés pour le lavage se remarque par des écarts importants de certains paramètres. L'étude des données nous indique que cette dernière hypothèse est à retenir dans l'explication de la variabilité. L'échantillonnage en triplicata doit se poursuivre occasionnellement. L'égalité des médianes des paires d'échantillons n'est pas démontrée.

3.2.5 Métaux

Parmi les métaux, il nous a été possible d'étudier les triplicata au niveau du fer et du manganèse seulement, les autres paramètres comportant des effectifs nettement insuffisants pour être statistiquement valable.

Les courbes de régression entre les triplicata pour le fer total démontre la grande variabilité et la difficulté de reproductibilité de la méthode (fig.52 et 53). La précision de la méthode atteint 0,001 mg/L (tableau 2). Les écarts sont non significatifs, mais la variabilité est élevée. L'hypothèse de l'hétéroscédasticité est envisageable. L'échantillonnage en triplicata doit se poursuivre. Plusieurs valeurs sont identiques au niveau des triplicata. Les médianes des séries de valeurs ne sont pas prouvées statistiquement égales. En définitive, la variabilité du fer est facilement remarquable.

Les courbes de régression des triplicata du manganèse auquel le fer est habituellement associé, permettent de constater que la plupart des mesures de ce paramètre sont inférieures à 0,05 mg/L (fig.54 et 55). La limite de détection de la méthode est de 0,002 mg/L (tableau 2). Les différences sont non significatives, mais la variabilité est prononcée et semble augmenter (en valeur relative) alors que les valeurs diminuent. Les triplicata doivent être continués. L'égalité des médianes n'a pu être démontrée statistiquement.

En résumé, les causes potentielles d'écarts entre les valeurs des triplicata sont attribuables à des contaminations des contenants d'échantillonnage par les agents de lavage et à l'hétérogénéité naturelle ou de source anthropique des masses d'eau. Les erreurs humaines commises lors de la compilation informatique des données sont aussi à considérer sérieusement, car elles sont assez fréquentes. Il ne faut pas négliger les effets de mauvaises manipulations des échantillons par les observateurs autres que ceux de la Direction des eaux intérieures, dont les connaissances des procédures d'échantillonnage devraient être rafraîchies et clairement établies régulièrement. D'ailleurs, le contrôle de la qualité est très

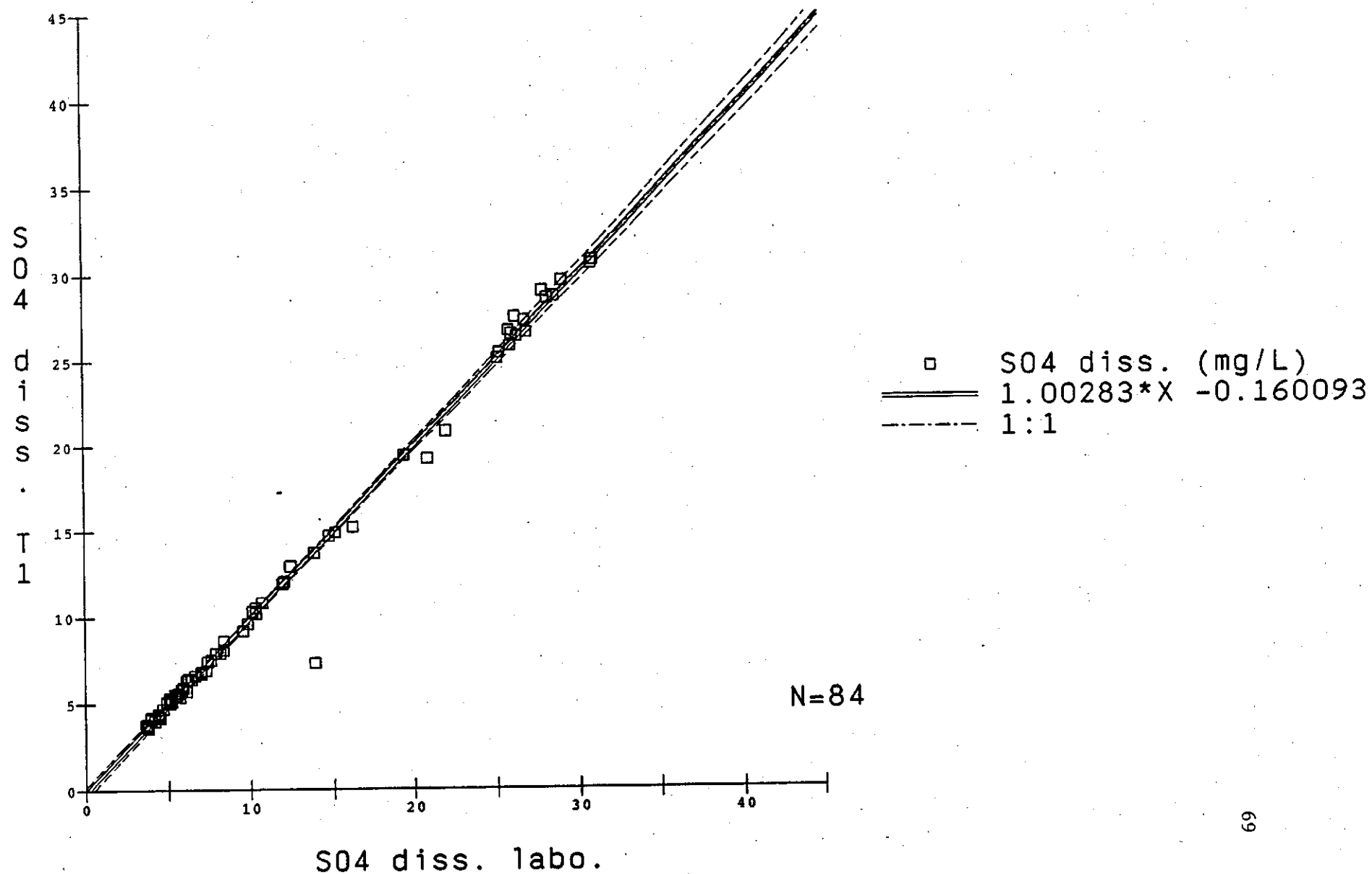


Fig.50 Comparaison des sulfates dissous mesures en laboratoire vs ceux du temoin 1.

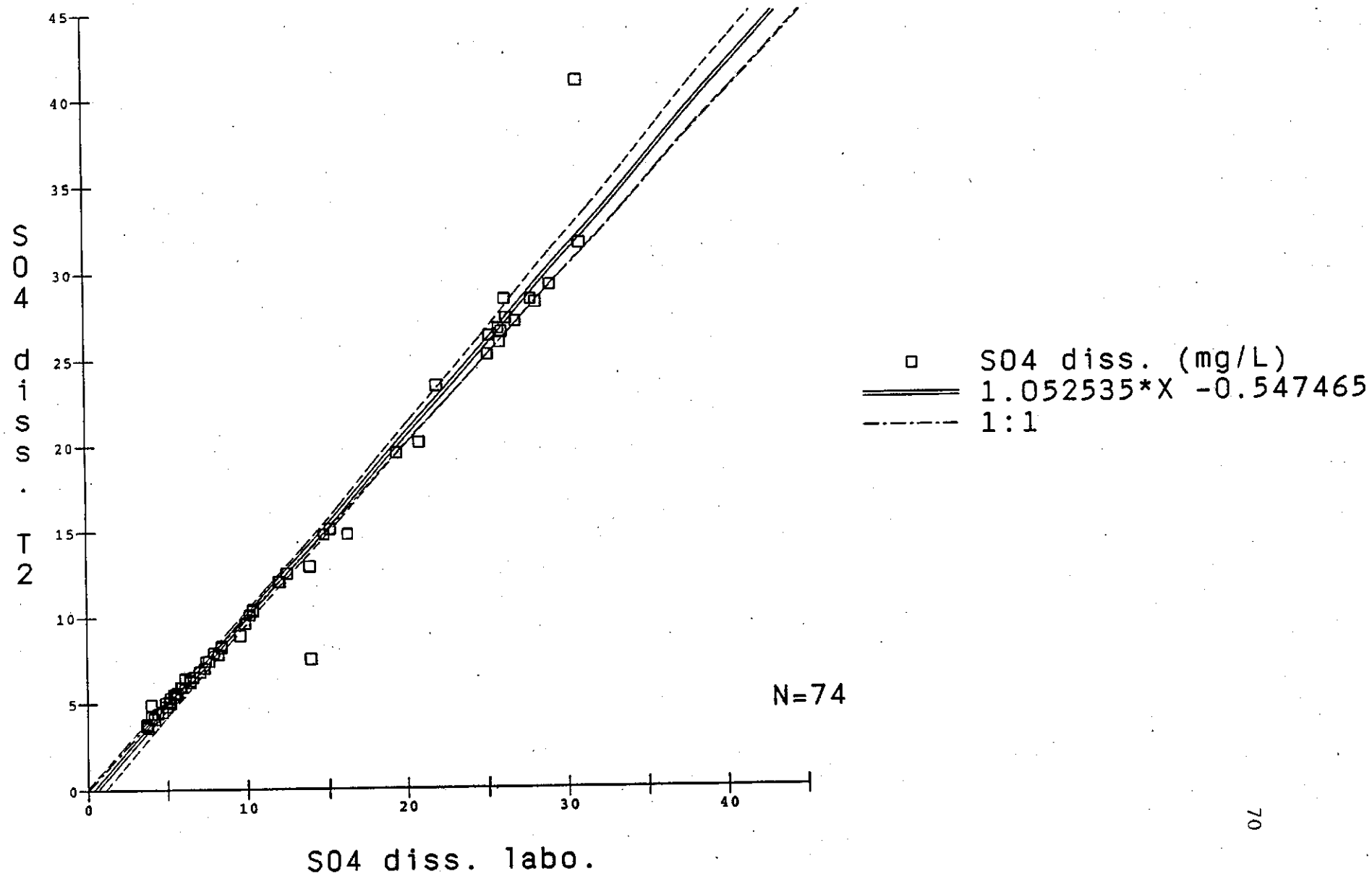


Fig.51 Comparaison des sulfates dissous mesures en laboratoire vs ceux du temoin 2.

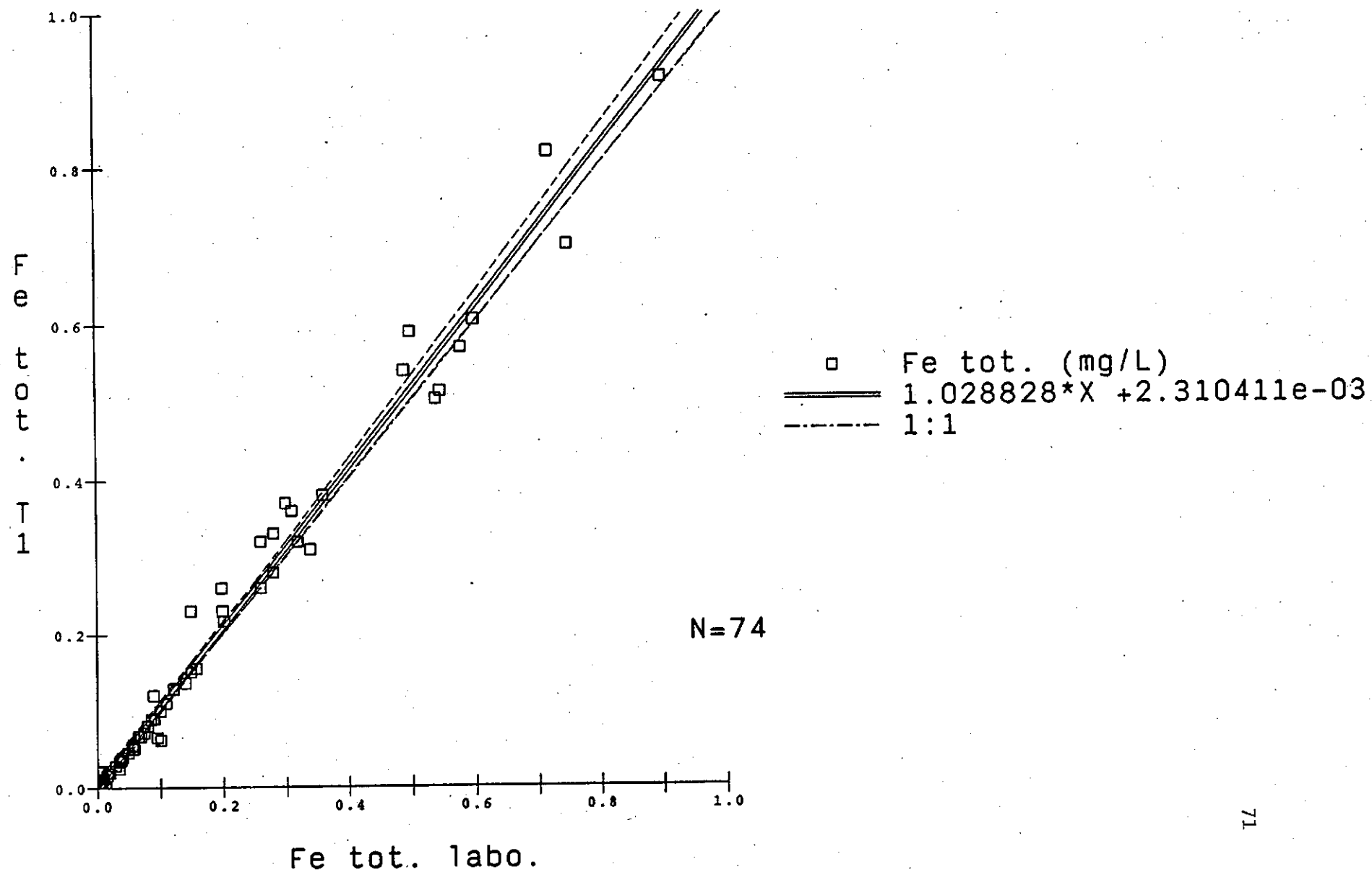


Fig.52 Comparaison du fer total mesure en laboratoire vs celui du temoin 1.

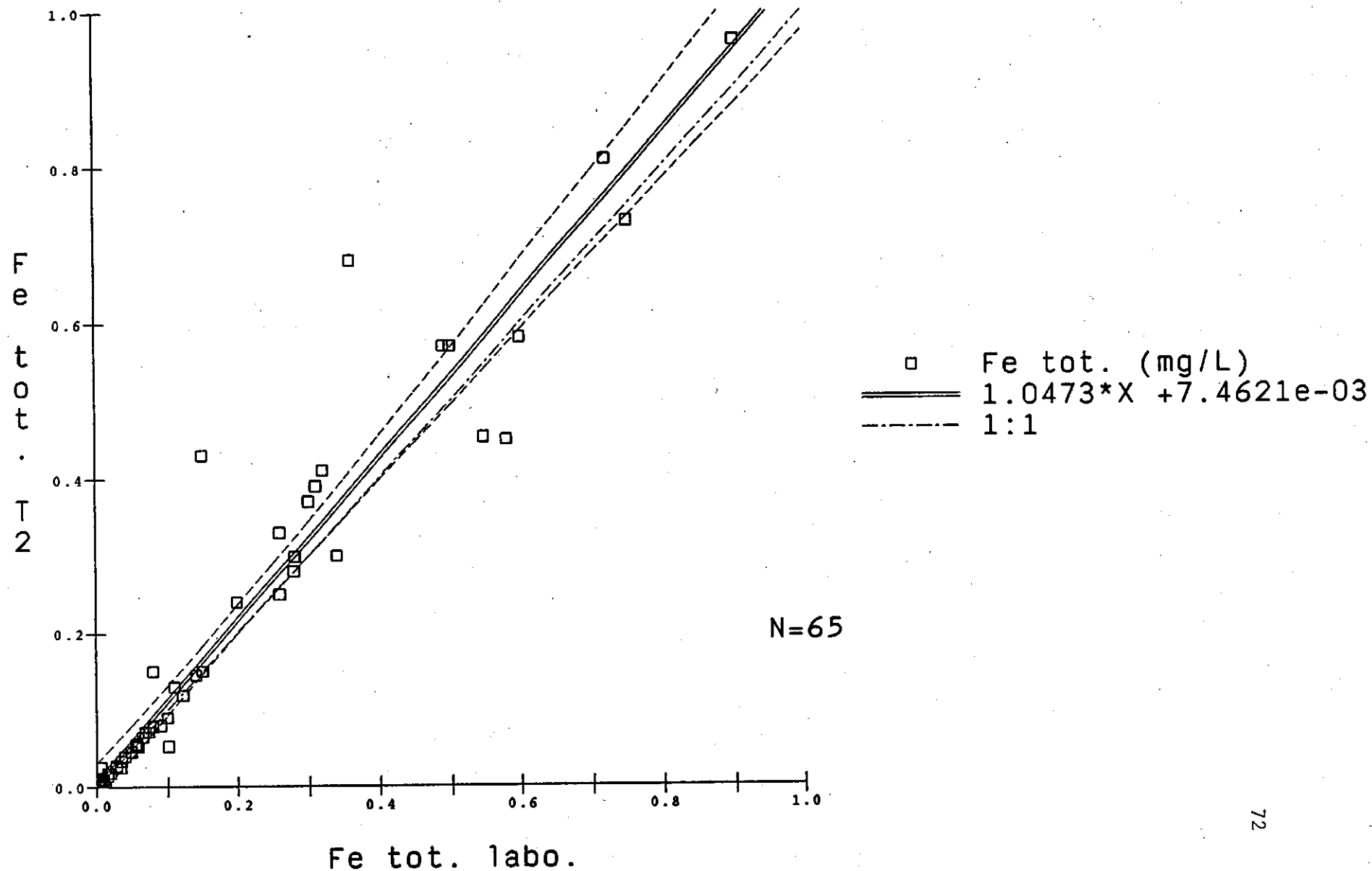


Fig.53 Comparaison du fer total mesure en laboratoire vs celui du temoin 2.

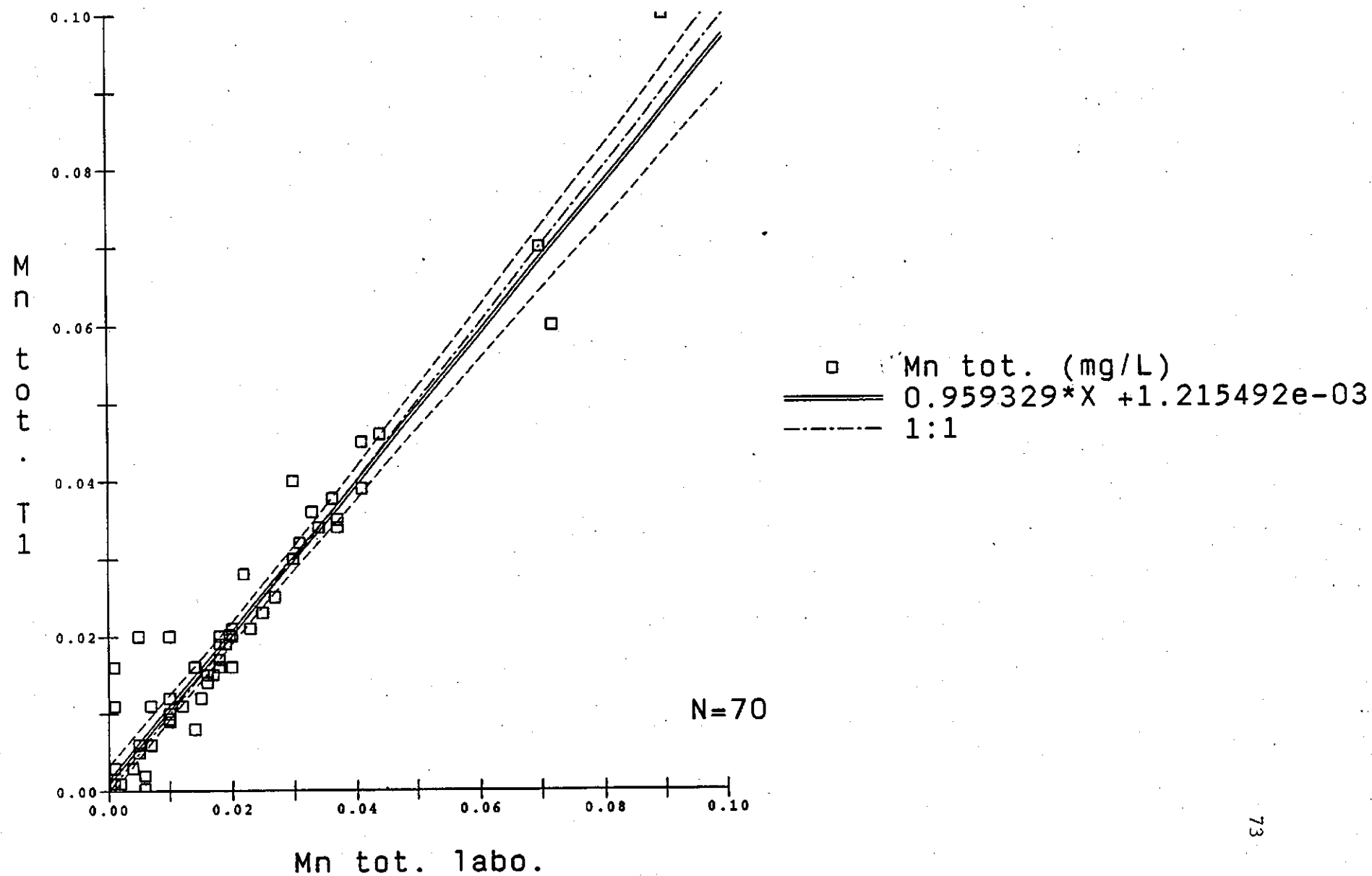


Fig.54 Comparaison du manganese total mesure en laboratoire vs celui du temoin 1.

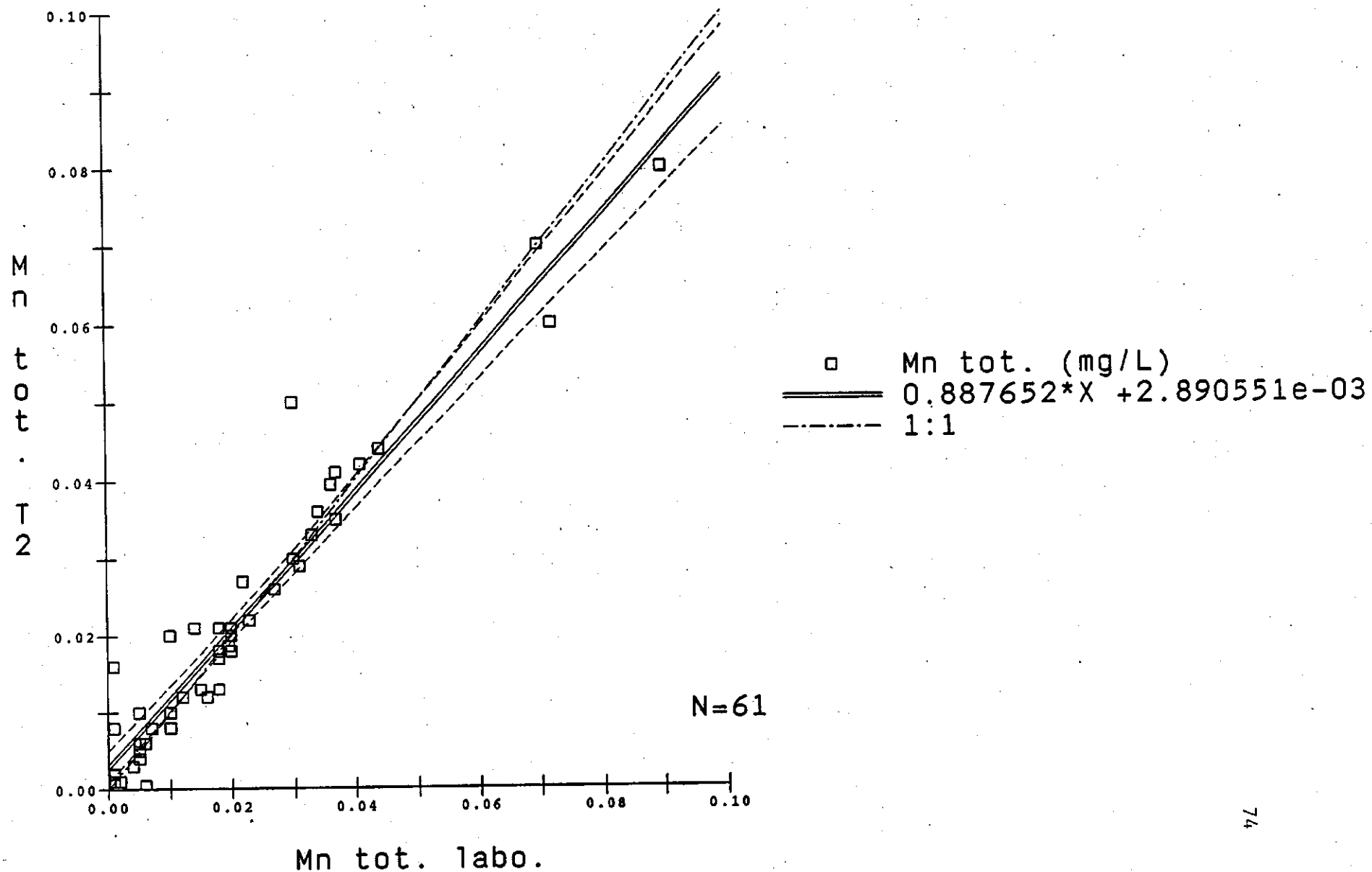


Fig.55 Comparaison du manganese total mesure en laboratoire vs celui du temoin 2.

strict en laboratoire alors que sur le terrain, on n'a aucun moyen de contrôle des manipulations. Une préservation inadéquate ou un mélange des échantillons peuvent aussi engendrer des écarts. De plus, des différences peuvent être parfois induites en cas de dépassement des délais d'analyse de ceux prescrits par Environnement Canada (1981, 1988), occasionnés par un retard du service de courrier.

3.3 Contamination

a) témoins de bouteille

Deux ou trois témoins sont analysés pour chaque lot de bouteilles lavées à Longueuil. Ils ont permis de détecter quelques cas de contamination, la référence étant une concentration nulle. Ces données restent à l'intérieur du laboratoire et ne sont pas stockées dans le VAX. Pour ce qui est des bouteilles lavées pour les métaux ou les biphenyles polychlorés et/ou les organo-chlorés (BPC/OC), nous avons envoyé en 1988 quelques témoins pour analyse à Burlington. La région de l'Ontario a fait une étude interne poussée à ce sujet (R. McRae, comm. pers.), dont les conclusions ne nous ont pas encore été transmises.

b) témoin d'échantillonneur (l'appareil)

Comme la méthode d'échantillonnage a peu varié, nous n'avons pas encore fait ce type d'étude. Mais l'échantillonneur multiple utilisé depuis 1986 devrait être évalué comme source de contamination. Des témoins pour les instruments d'échantillonnage devraient être prélevés.

c) témoin d'échantillonneur (l'observateur)

Ce type de contrôle, qui est en fait un contrôle visuel, est réalisé tous les ans pour les étudiants et les observateurs. Une tournée annuelle de prises de témoins devrait être réalisée.

d) témoin d'agent de préservation

Nous avons éprouvé des problèmes avec l'agent de préservation utilisé pour les échantillons analysés pour le mercure en 1987. Une série d'échantillons témoins subdivisés ont été envoyés à Burlington et au laboratoire du MENVIQ à Sainte-Foy. Une autre série, avec l'agent, a été envoyée à Burlington et a confirmé la contamination. Pour éviter de nouveaux problèmes, nous suggérons un changement et une analyse annuelle des agents de préservation. Ce contrôle existe déjà pour les agents qui nous sont envoyés de Burlington. Également, nous soulignons l'importance de ne jamais prélever l'agent à l'aide d'une pipette à même la bouteille, mais plutôt de verser la quantité requise dans un contenant intermédiaire. Également, le transport des agents de préservation doit se faire dans un contenant hermétiquement fermé et non dans un contenant genre distributeur automatisé.

e) témoin de transport

Ce type de témoin n'a jamais été utilisé jusqu'ici, mais une contamination des échantillons du Grand Nord, par le mercure entre autres, a été suspectée suite au transport de ces échantillons en hélicoptère par les techniciens des relevés hydrologiques, à travers un matériel où le mercure est utilisé dans des jauges. Cette hypothèse serait à confirmer.

f) témoin de conservation

Des études des délais de conservation ont été réalisées dans le cadre du réseau du TADPA à Burlington. Aucune étude n'a été réalisée à Longueuil depuis sept ans. Pour l'instant, nous nous fions au tableau des délais d'analyse du Guide des méthodes analytiques, mais ce tableau est incomplet et comporte quelques erreurs. Si aucune information valable n'est disponible pour certains paramètres, on pourrait en aviser les chercheurs en méthodes analytiques à Burlington.

3.4 Comparaison de deux instruments

Ce genre de contrôle n'est pas courant. Nous suggérons qu'il soit appliqué avant chaque tournée, après la calibration des instruments. En 1988, un seul contrôle, entre un pH mètre de terrain et celui du laboratoire, a été effectué à Longueuil, et les mesures concordaient.

3.5 Changement de méthode d'analyse ou de laboratoire

Ce problème a été rencontré récemment lors du passage de l'analyse des métaux de l'absorption atomique (AA) à la méthode d'induction au plasma couplée à l'argon (ICP). Généralement, la limite de détection peut diminuer de dix (tableau 2). En guise de contrôle, nous avons fait un duplicata (subdivision) des 28 échantillons récoltés dans le fleuve au printemps 1988, et de 8 échantillons du réseau transfrontalier. Ces échantillons ont été analysés selon les deux méthodes.

La courbe de régression établissant la corrélation entre les mesures du cuivre total mesuré avec la méthode ICP et le cuivre total mesuré avec la méthode AA (fig.56) permet de constater que les résultats analytiques obtenus sont très semblables. Les différences observées sont non significatives. La mesure du cuivre par la méthode AA est égale 0,95 fois celle obtenue avec ICP. Une surestimation pour les basses concentrations est décelable, mais il est difficile de dire si c'est significatif. Les statistiques établies au tableau 4 indiquent entre autre un coefficient de corrélation multiple (R^2) de 0,92. Le test de F de comparaison des variances démontre l'égalité de ces dernières à un niveau très hautement significatif (1e-25). Les méthodes donnent des résultats fortement comparables pour le cuivre.

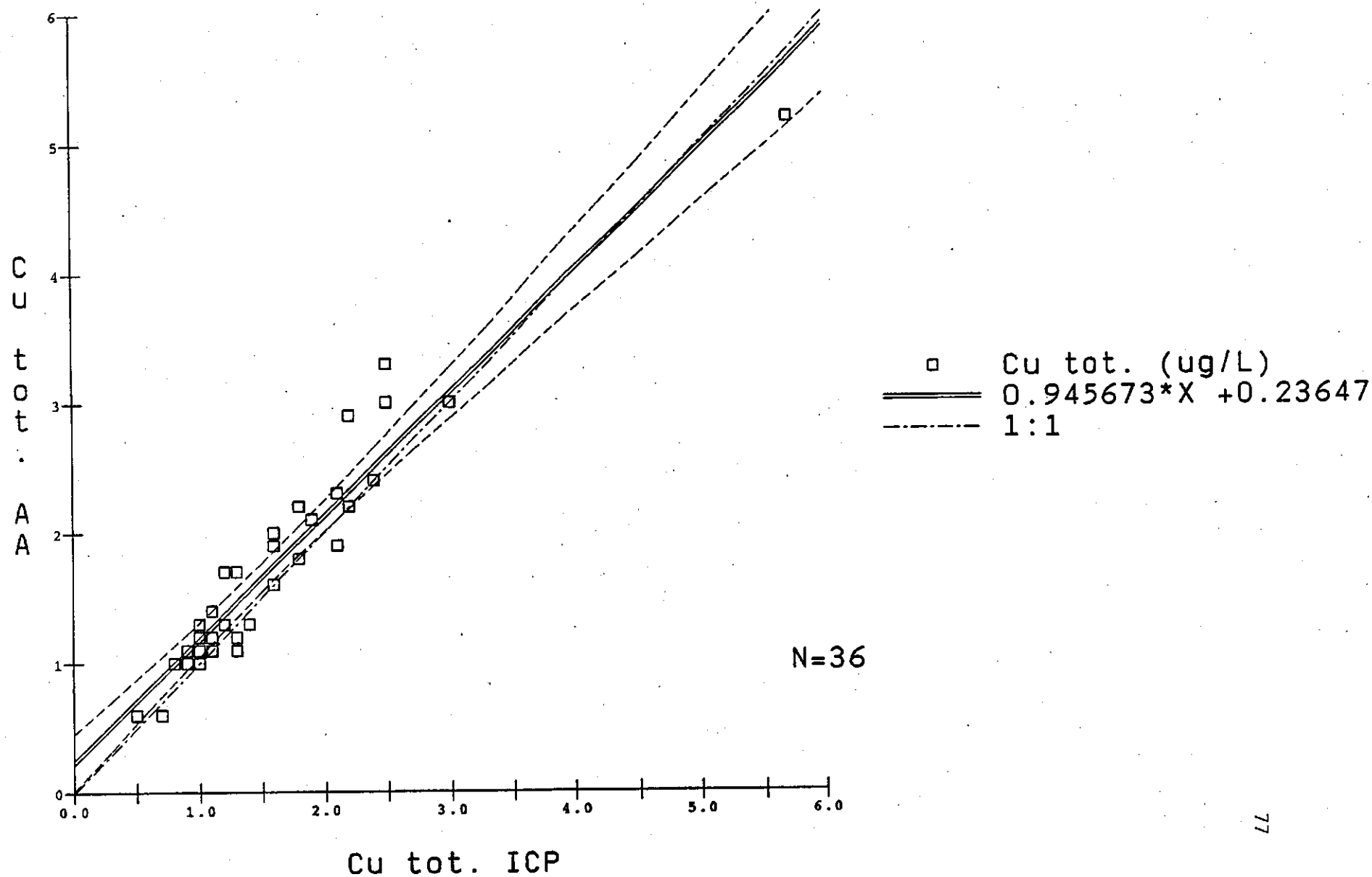


Fig.56 Comparaison du cuivre total mesure par la methode ICP vs celui mesure par AA.

Tableau 4 Calcul de la pente et analyse de variance des échantillons pairs pour la comparaison des méthodes ICP vs AA.

PARAMETRES	N	R ²	F	NIV. SIG.	SOMME CARRES RESIDUS
Cuivre	36	0,92	406,75	1E-25	2,2222
Fer	36	0,99	46283,77	1E-25	0,0161
Manganèse	36	0,99	26383,16	1E-25	24,6126
Nickel	36	0,95	676,19	1E-25	3,8557

La corrélation entre les valeurs du fer total obtenues avec les deux méthodes est nettement meilleure que dans le cas du cuivre (fig.57). Les différences sont non significatives et la variabilité est faible. Le tableau 4 comporte des statistiques révélatrices: le coefficient de corrélation multiple est de 0,99 et le test de F d'égalité des variances est très hautement significatif. Le fer mesuré par la méthode AA est équivalent à 0,95 fois celui de la méthode ICP. L'égalité des médianes des deux séries de mesures n'a pu être déterminée. Pour ce paramètre, les deux méthodes donnent des résultats presque identiques.

Le manganèse total produit des résultats très semblables d'une méthode à l'autre. En effet, la courbe comparant les méthodes ICP et AA font ressortir une très forte corrélation entre les deux séries de mesures (fig.58). Les différences sont non significatives. La méthode AA produit des mesures du manganèse égales à 0,99 fois celles obtenues par ICP. L'égalité des médianes des échantillons paires n'est pas prouvée. Les statistiques du tableau 4 révèlent un coefficient de corrélation multiple de 0,99 avec un test de F très hautement significatif.

Le nickel total (fig.59) mesuré par la méthode AA donne des résultats très semblables à ceux obtenus avec la méthode ICP, la première donnant quelquefois des valeurs 1,02 fois supérieures à celles issues de la seconde. La variabilité est grande au niveau des séries, bien que les différences semblent graphiquement non significatives. Le coefficient de corrélation multiple est de 0,95 avec une valeur du test de F hautement significative (tableau 4). Ces deux méthodes produisent des résultats très facilement comparables pour ces duplicata. Les écarts moyens sont significatifs avec une probabilité d'erreur de type I de 0,05.

En général, on constate que les mesures obtenues à partir de l'absorption atomique sont très légèrement inférieures, sauf pour le nickel, à celles obtenues par l'induction au plasma couplée à l'argon.

Dans le cas du changement de laboratoire, un protocole précis devra être mis sur pied pour estimer les biais engendrés par le déménagement ou le changement de matériel. Les contraintes statistiques sont importantes. Nous suggérons que des séries de 20 mesures soient faites à trois niveaux de concentrations sur des solutions standards avant et après le déménagement ou le changement d'appareil, ce qui permettra un estimé précis du biais potentiel relié au déménagement.

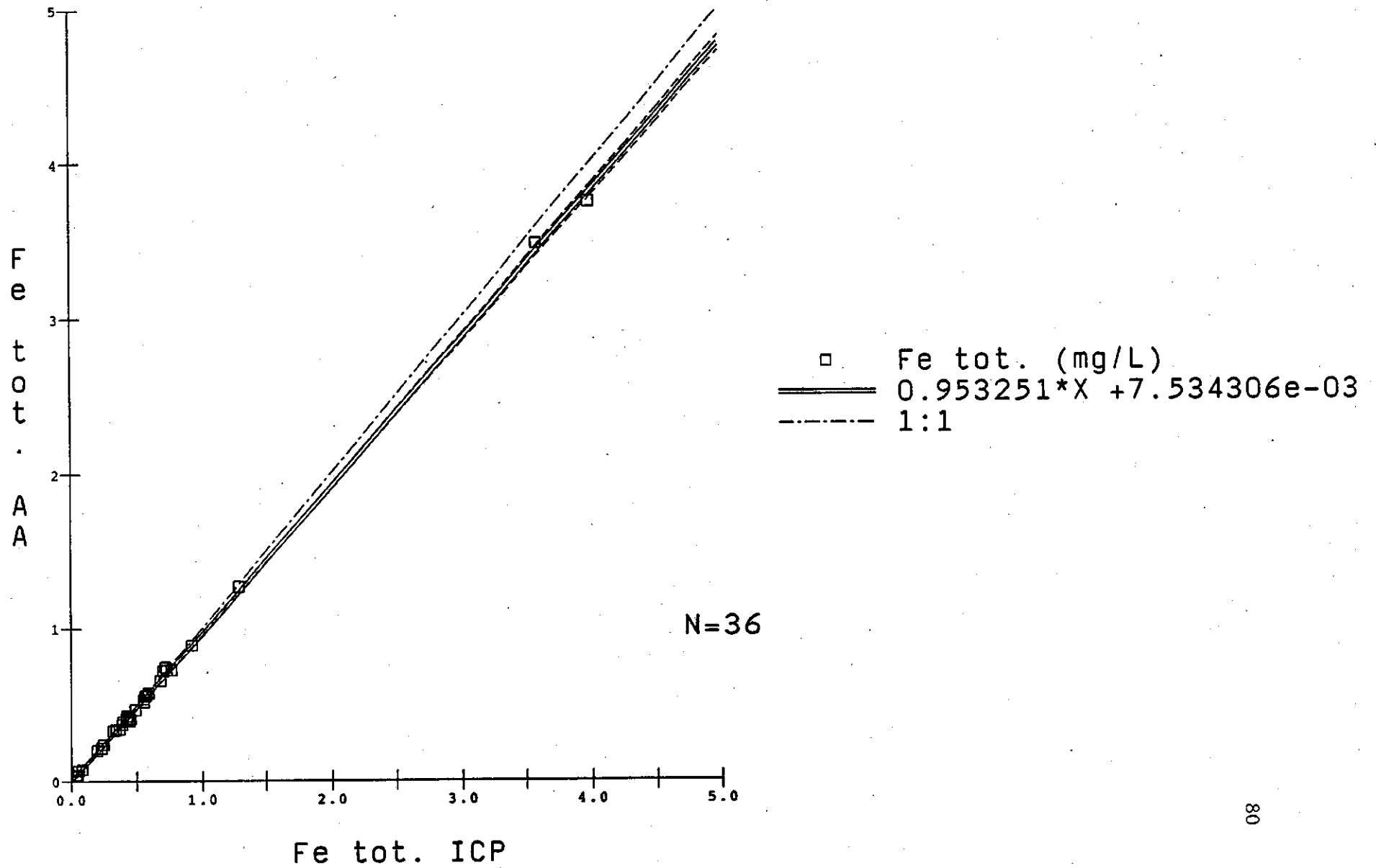


Fig.57 Comparaison du fer total mesure par la methode ICP vs celui mesure par AA.

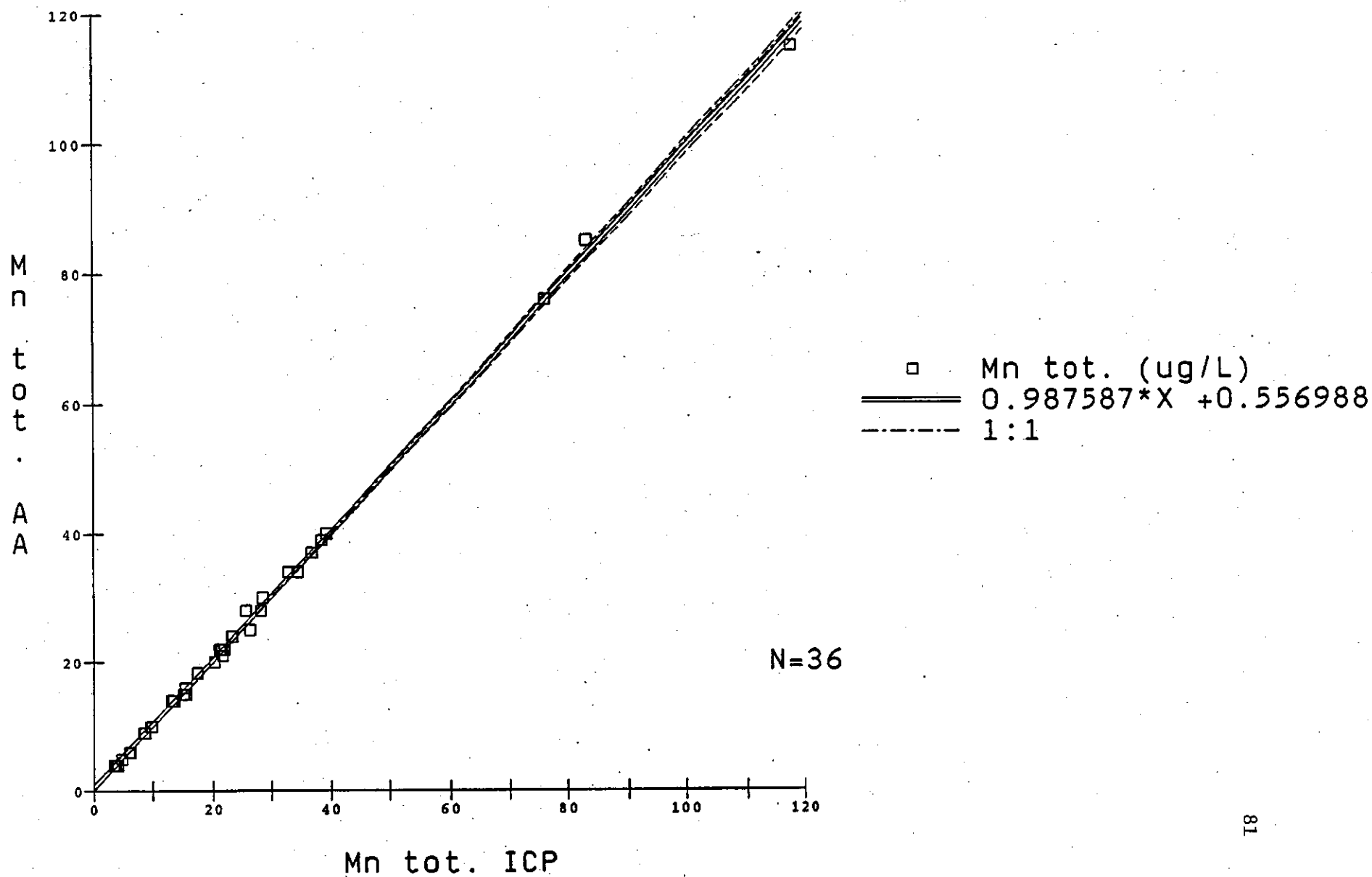


Fig.58 Comparaison du manganese total mesure par la methode ICP vs celui mesure par AA.

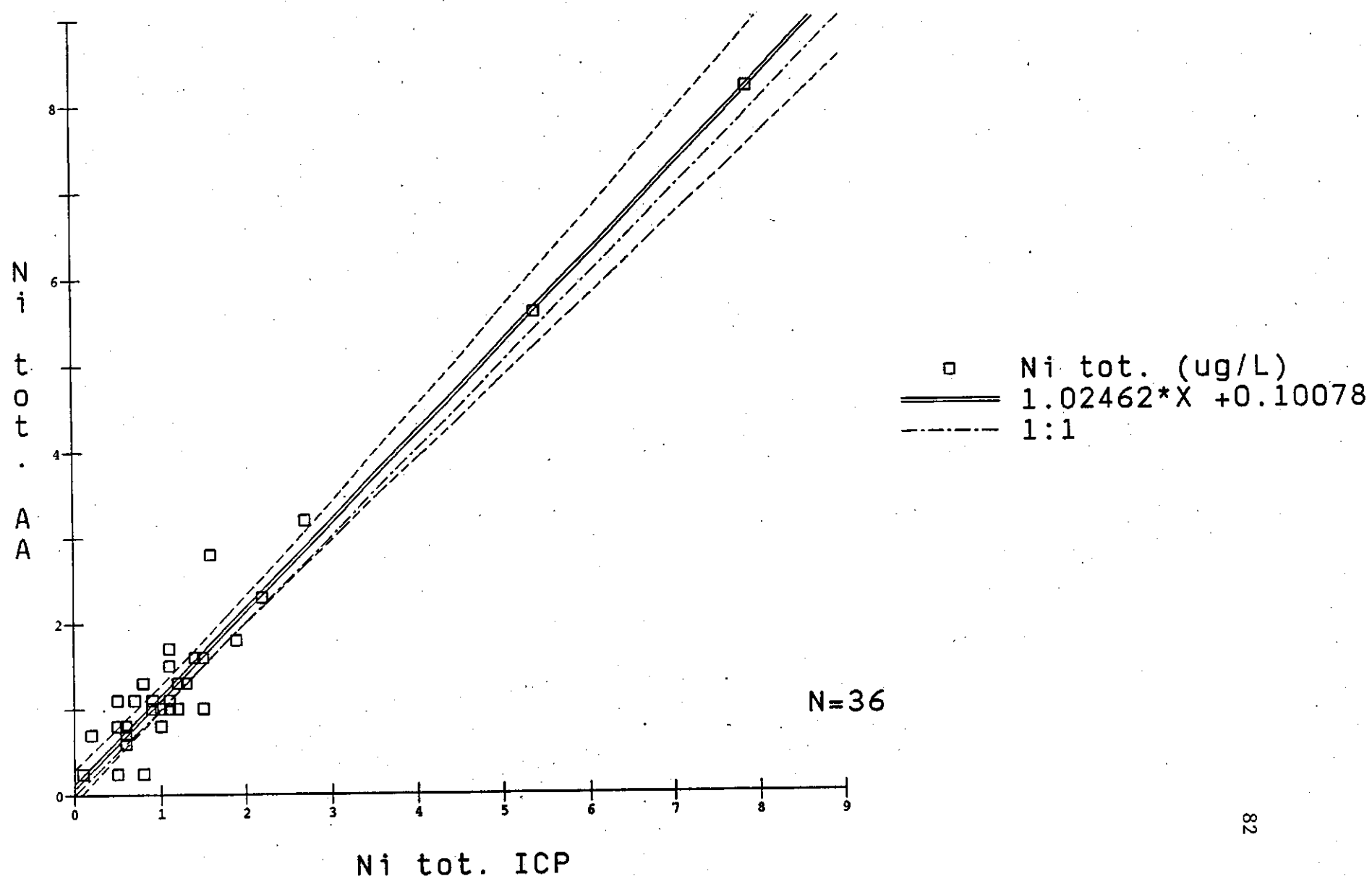


Fig.59 Comparaison du nickel total mesure par la methode ICP vs celui mesure par AA.

4. CONCLUSION

Le programme de contrôle de la qualité (QC) est un processus dynamique complexe mais essentiel aux activités de la Direction des eaux intérieures. Ce rapport sert à établir les principes de base fondamentaux de cette activité et à vérifier la validité des résultats analytiques.

La comparaison des mesures in situ de pH et de conductivité avec celles faites en laboratoire permettent de constater que dans le cas du pH, les mesures sont significativement différentes. Le pH-mètre est très sensible aux variations de température et aux mélanges d'air. Il doit être recalibré après chaque mesure, ce qui n'est pas toujours le cas. En laboratoire, ces conditions sont contrôlées. Pour la conductivité, les différences observées sont statistiquement non significatives. Afin de pouvoir établir la comparaison entre les mesures obtenues en laboratoire à 25°C, il faut corriger les conductivités de terrain prises à des températures variables de l'eau.

Les différences entre les mesures des échantillons de certains métaux préservés in situ par rapport à ceux préservés au retour en laboratoire montrent qu'ils sont plus susceptibles à l'oxydation ou à quelque autre altération. Il faudra voir à augmenter l'effectif d'échantillonnage afin de pouvoir se prononcer sur nos conclusions de façon significative.

Les tests de comparaisons d'échantillons appariés nous ont permis d'évaluer la reproductibilité des méthodes analytiques employées pour plusieurs paramètres étudiés. Pour ces derniers, le recours aux triplicata n'est plus nécessaire. Cependant, dans le cas de certains paramètres, l'échantillonnage triple séquentiel (triplicata) doit se poursuivre. En effet, la reproductibilité des méthodes d'analyse pour les sulfates dissous, le manganèse total, le fer total n'a pas été démontrée hors de tout doute. Dans le cas du calcium dissous, la récolte de triplicata peut se restreindre à une seule station sur le lac Saint-François face à l'usine d'épuration de Cornwall.

L'induction couplée à l'argon donnent des résultats très légèrement supérieurs, sauf pour le nickel, à ceux obtenues par l'absorption atomique.

En terminant, nous suggérons une liste de recommandations pour les activités du contrôle de la qualité du réseau de surveillance de la Direction des eaux intérieures:

- 1) Poursuivre le contrôle de la qualité à au moins 10% de l'échantillonnage pour chacune des analyses statistiques des paramètres où des différences significatives au niveau des triplicata ont été observées.
- 2) Étendre contrôle de la qualité à tous les programmes, une fois les résultats connus pour le fleuve, en l'axant sur les contrôles où l'on a retrouvé le plus de variabilité.

- 3) Noter les instruments de terrain utilisés à chaque tournée, car les performances varient de l'un à l'autre et se reflètent dans les tests statistiques.
- 4) Si une variabilité saisonnière est observée dans les performances, il faudrait subdiviser l'analyse en conséquence et augmenter le nombre de données à 30 pour chaque saison.
- 5) Faire quelques analyses pour des témoins d'échantillon.
- 6) Analyser les résultats pour les échantillons subdivisés (Code M de NAQUADAT).
- 7) Entrer les résultats des triplicata pour les métaux et les composés organiques dans RS/1.
- 8) Faire des témoins pour les instruments d'échantillonnage: échantillonneur multiple.
- 9) Développer une procédure de mesures sur le terrain qui soit beaucoup plus stricte (voir Désilets, 1988) et établir un horaire rotationnel des stations pour éviter un biais possible de l'observateur. Les stations les plus facilement accessibles devraient comporter un plus grand % de triplicata pour assurer une évaluation plus rigoureuse du programme d'échantillonnage.
- 10) Faire avant chaque tournée une calibration et une lecture comparative des instruments de terrain pour éviter les erreurs systématiques. Calibrer à chaque utilisation. Effectuer une calibration in situ du pH-mètre avec deux tampons parce qu'une faible variation de la température ou un mélange avec l'air peut occasionner une différence considérable.
- 11) La plus récente technologie en matières d'instrument de terrain a produit un modèle de pH-mètre éprouvé et très efficace au point de vue de la reproductibilité et de l'exactitude des mesures. En outre, l'électrode dont elle est constituée est conçue de manière plus résistante. L'achat de ce type d'appareil est donc recommandé.
- 12) Mettre sur pied un protocole précis pour estimer les biais apportés par le déménagement du laboratoire au Centre Saint-Laurent.
- 13) Vérifier l'homogénéité des échantillons dans les masses d'eau où les concentrations de solides en suspension sont élevées.
- 14) Dès son achat, ou après toute réparation ou utilisation majeure, un instrument de terrain devrait être comparé à son homonyme ou à celui du laboratoire par la mesure de 10 à 30 échantillons subdivisés, pour une gamme de valeurs.

5. BIBLIOGRAPHIE

- Arseneault, R.A., 1989. Evaluation d'un programme d'échantillonnage aqueux triple séquentiel. Thèse de Maîtrise ès Sciences, Faculté des Sciences et de Génie, Université de Moncton, 210 p.
- Arseneault, R.A. et G. Howell, 1987. Review of Present Water Quality Branch Atlantic Region Field Quality Assurance/Quality Control Activities. Environment Canada, Inland Waters Directorate, Water Quality Branch, Atlantic Region, Moncton, N.B. (n.p.)
- Arseneault, R.A. et G. Howell, 1985. Field Quality Control/Quality Assurance Program Results of 1984/1985 Sequential Triplicate Sampling. Environment Canada, Inland Waters Directorate, Water Quality Branch, Atlantic Region, Moncton, N.B. IWD-AR-WQB-85-78. 15 p. + annexes.
- Bureau de normalisation du Québec (BNQ), 1987. Méthodes d'analyse de l'air et de l'eau - vocabulaire.
- Désilets, L. et C. Langlois, 1988. Tendances temporelles de la qualité de l'eau du fleuve Saint-Laurent (tronçon Cornwall-Québec) au cours de la période 1955 à 1986. Can. Water Pollut. Res. J. (soumis pour publication).
- Désilets, L., 1987. Critères de validation des données. Environnement Canada, Direction générale des eaux intérieures, Programme quantité et qualité de l'eau, Longueuil (rapport inédit).
- Désilets, L., 1988. Procédure pour les mesures sur le terrain. Environnement Canada, Centre Saint-Laurent, Division de l'hydrologie et des réseaux, Longueuil. 3 p. (document inédit).
- Désilets, L., 1988. L'art de suivre une bouteille. Environnement Canada, Centre Saint-Laurent, Division de l'hydrologie et des réseaux, Longueuil. 4 p. (document inédit).
- Environnement Canada, 1981. Guides des méthodes analytiques. Laboratoire national de la qualité de l'eau, Burlington.
- Environnement Canada, 1988. Dictionnaire des codes paramétriques NAQUADAT. Section des systèmes informatiques, Direction de la qualité des eaux, Environnement Canada, Ottawa. 378 p.
- Gaskin, J. and E. Watt, 1987. Quality Assurance Guidelines and Principles for Water Quality Sampling. Environment Canada, Inland Waters Directorate, Water Quality branch, Ottawa. 87 p.
- Germain, A., 1986. Procédure de validation.
- Gilbert, R.O. 1987. Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring, Van Nostrand Reinhold Company, New York, U.S.A., 1987. 320 p.

Haemmerli, J., 1988. Réseau TADPA-Québec. Banque de données physico-chimiques 1983-1988. Environnement Canada, Conservation et Protection, Région du Québec, 1988. 24 p. + 1 annexe.

Haemmerli, J., 1986. Évaluation de la conception du réseau TADPA - Québec. Environnement Canada, Direction générale des eaux intérieures, Sainte-Foy. 190 p.

Scherrer, B., 1984. Biostatistique. Gaétan Morin, éd., Chicoutimi, Québec, Canada. 1984. 850 p.

6. GLOSSAIRE

DUPLICATA: Se dit de deux échantillons prélevés au même point à un intervalle de temps donné. Il se désigne souvent par le terme d'"échantillon double séquentiel".

TRIPLICATA: Se dit de trois échantillons recueillis un à la suite de l'autre. Cette collecte se fait généralement pendant une période de 10 à 15 minutes. Le terme "échantillon triple séquentiel" est souvent employé.

ECHANTILLON SUBDIVISE: Un échantillon fractionné en deux ou plusieurs parties, chacune d'entre elles étant représentative de l'échantillon initial.

REPRODUCTIBILITE: Une méthode analytique est dite "reproductible" lorsque les résultats obtenus à partir d'échantillons multiples séquentiels ne présentent pas de différences statistiquement significatives en les comparant entre eux.

(Arseneault, 1989)