

ANALYSES COMPARATIVES INTERLABORATOIRES

CAMPAGNE 1983

PAR

PAUL BLANC

STATION D'HYDROBIOLOGIE LACUSTRE (INRA) THONON

RESUME

Au cours de l'année 1983, deux analyses interlaboratoires ont été effectuées par sept laboratoires travaillant au sein de la Commission internationale pour la protection des eaux du Léman. Les résultats obtenus confirment la bonne qualité des analyses fournies par les laboratoires. L'incertitude relevée les années passées concernant le dosage de l'azote nitrique a été levée et les laboratoires donnent maintenant des résultats tout à fait concordants.

LABORATOIRES AYANT PARTICIPE AUX ANALYSES CIRCULAIRES

- . Laboratoire des Services industriels de Genève
- . Laboratoire du service cantonal de la protection de l'environnement, Sion
- . Institut d'Hygiène, service d'hydrobiologie, Genève
- . Office cantonal pour la protection des eaux (OCPE), Epalinges (VD),
- . Laboratoire cantonal de chimie, Sion (VS),
- . Centre de Recherches Géodynamiques, Thonon
- . Station d'Hydrobiologie Lacustre (INRA), Thonon.

Comme en 1981 et 1982, la participation de laboratoires non engagés dans le programme d'auscultation du Léman et l'étude des apports par les rivières a été motivée par la nécessité de disposer d'un nombre suffisant de laboratoires pour l'interprétation statistique des résultats.

DEROULEMENT DES ANALYSES

ECHANTILLONS

Chaque série d'analyses a porté sur des échantillons d'eau du Léman prélevés au pompage de la Station d'Hydrobiologie Lacustre de l'INRA, Thonon.

La prise d'eau se situe à une profondeur de 38 m. Les laboratoires ont reçu pour chaque série trois flacons de deux litres d'eau prélevés le matin même du jour de la distribution.

ANALYSES

Elles ont débuté le jour même ou le lendemain de la distribution des échantillons et ont porté sur les éléments et composés consignés dans les tableaux 1 et 2.

RESULTATS

Les laboratoires ont donné chaque fois trois valeurs pour chaque élément dosé.

Les figures 1 à 16 donnent une représentation graphique de l'ensemble de résultats :

- . valeurs extrêmes et moyennes de chaque laboratoire,
- . médiane \bar{m} et moyenne \bar{M} générales.

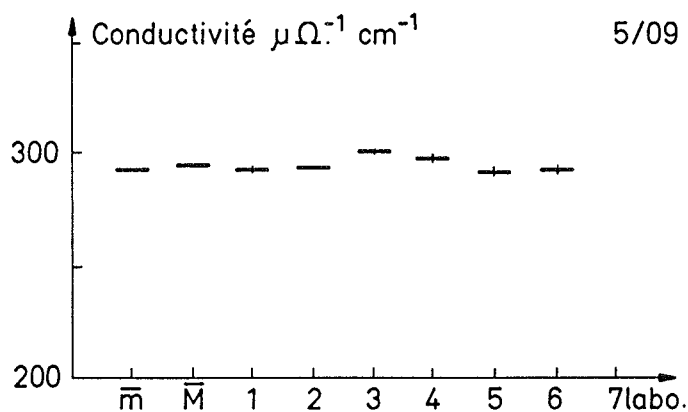
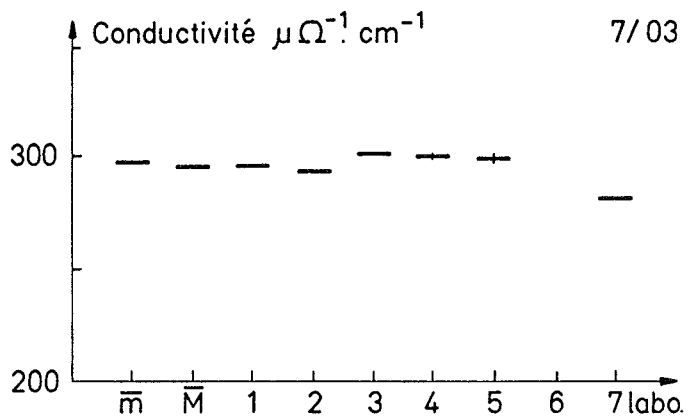
Les tableaux 1 et 2 donnent pour chaque élément les résultats de l'exploitation statistique des moyennes de tous les laboratoires.

INTERPRETATION DES RESULTATS

L'examen des figures et tableaux permet pour chaque détermination de faire les observations suivantes :

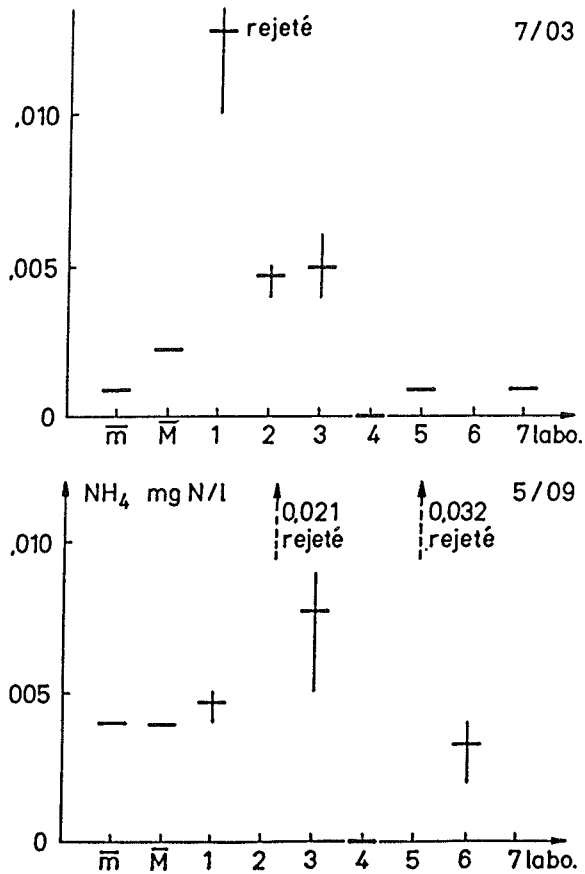
- . CONDUCTIVITE (figure 1)

La concordance entre les laboratoires est bonne.



AZOTE AMMONIACAL (figure 2)

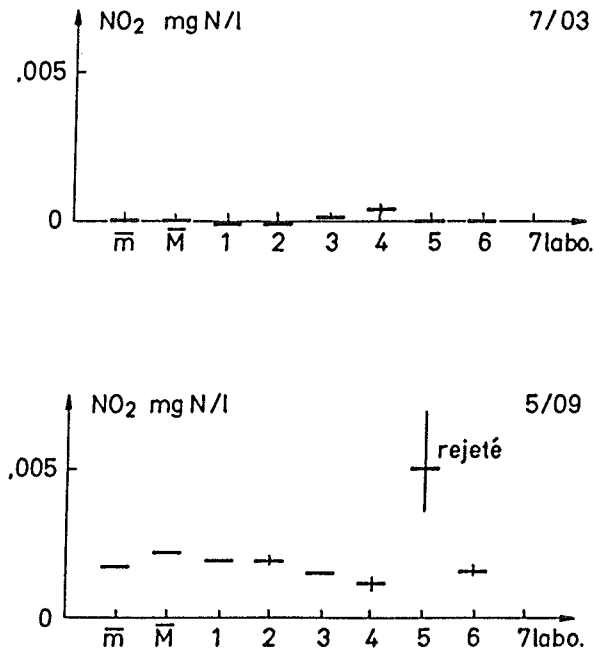
Comme lors des analyses antérieures, les écarts sont très sensibles mais expliquables par le fait que nous sommes près des limites de détection des méthodes.



AZOTE NITREUX (figure 3)

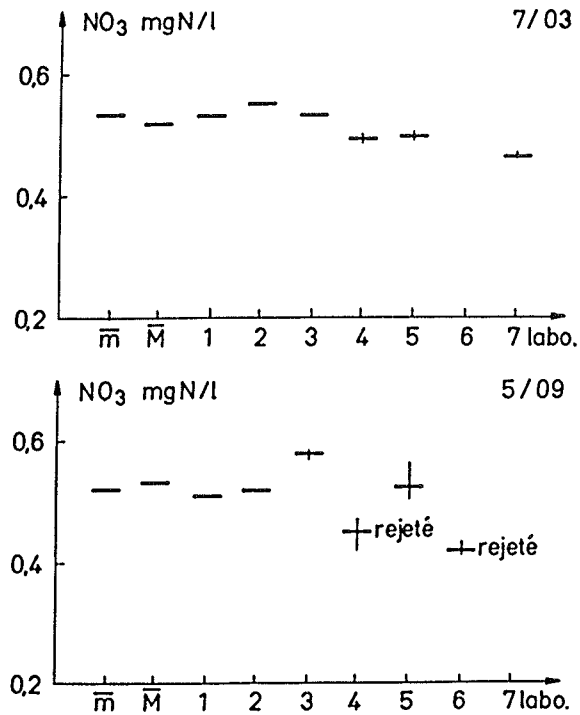
Lors de l'analyse du 7 mars 1983, les teneurs étaient nulles ou voisines de la limite de détection de la méthode, ce qui explique le coefficient de variation de 130 % observé alors que tous les chiffres se situent entre 0.000 et 0.001 mg N/l.

Dès que les teneurs s'élèvent un peu, ce qui est le cas de l'analyse du 5 septembre, la précision s'améliore très nettement.



AZOTE NITRIQUE (figure 4)

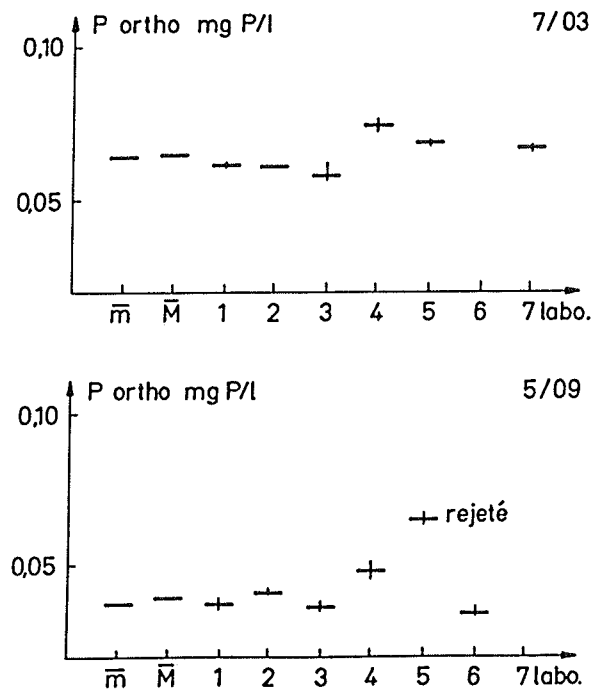
Les résultats sont en nette amélioration sur les années précédentes. Le coefficient de variation a été divisé par deux, ce qui montre que les laboratoires ont su tirer les conséquences des résultats des analyses antérieures effectuées sur solutions étalons.



FORMES DU PHOSPHORE

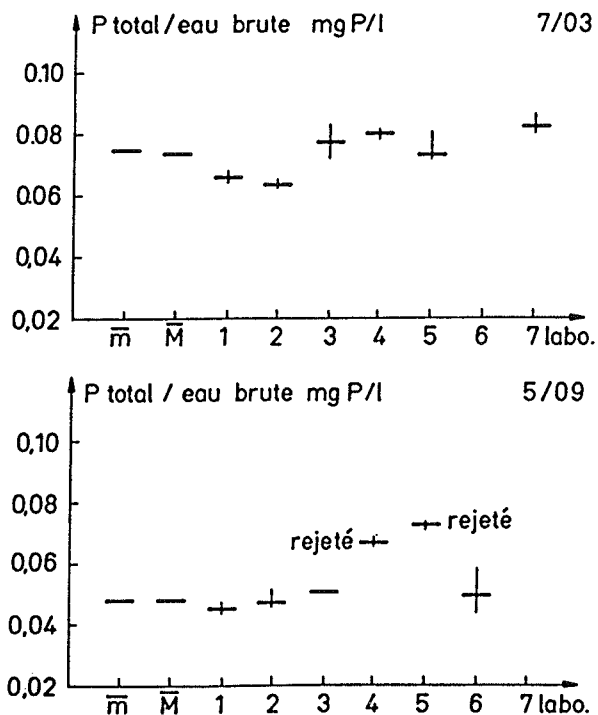
- Orthophosphates (figure 5)

Les coefficients de variations restent voisins de 10 % et devraient être améliorés en veillant impérativement à la propreté de la verrerie utilisée. En effet les valeurs les plus divergentes sont en général plus fortes ce qui est peut-être dû à des phénomènes de contaminations.



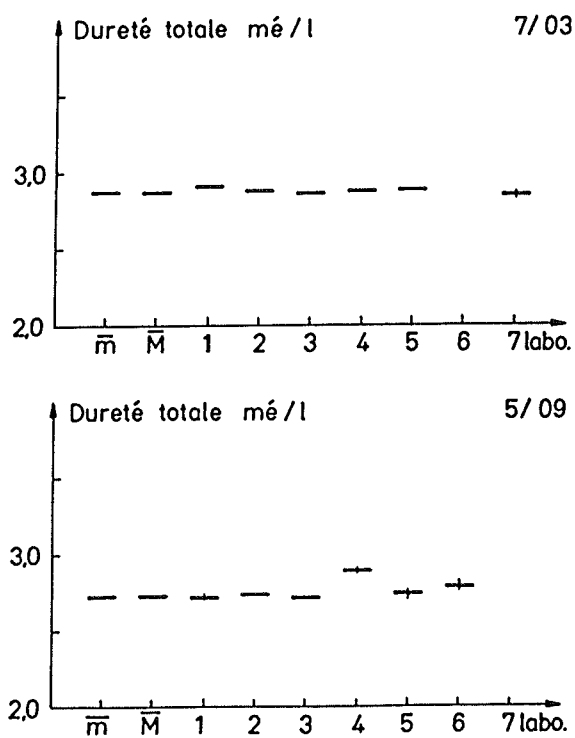
- Phosphore total sur eau brute (figure 6)

La remarque faite au sujet des orthophosphates s'applique au phosphore total.



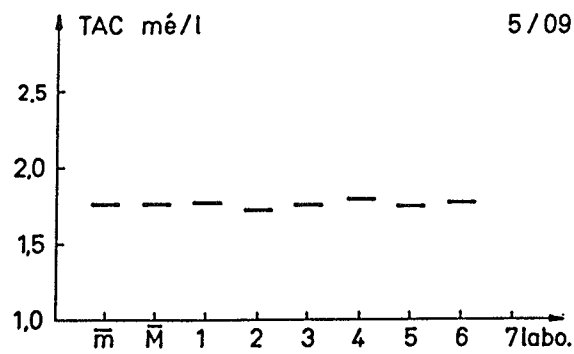
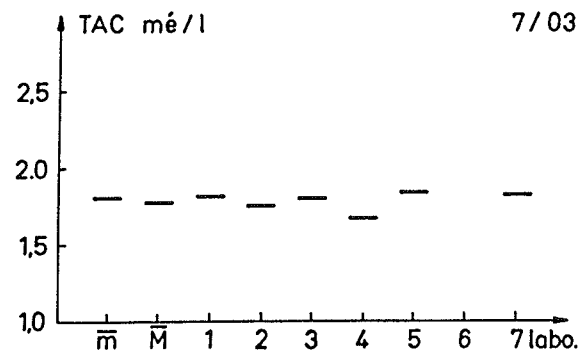
DURETE TOTALE (figure 7)

Les résultats sont excellents le 7 mars et très bons le 5 septembre.



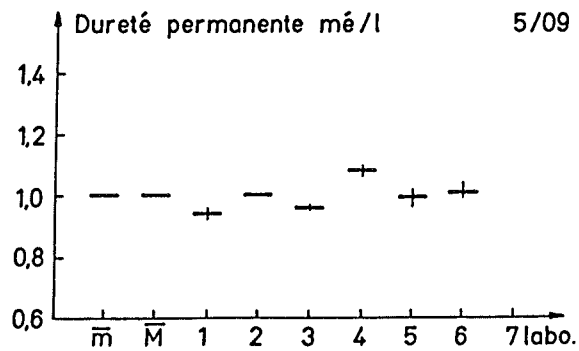
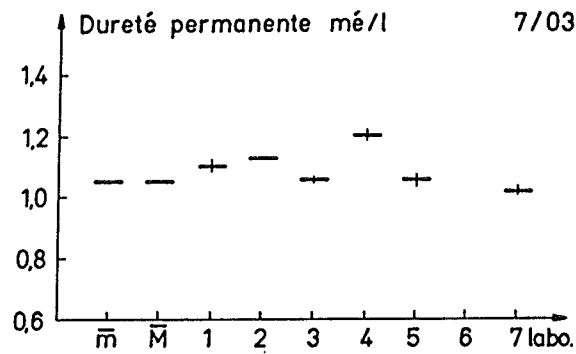
ALCALINITE (TAC) (figure 8)

Résultats très bons.



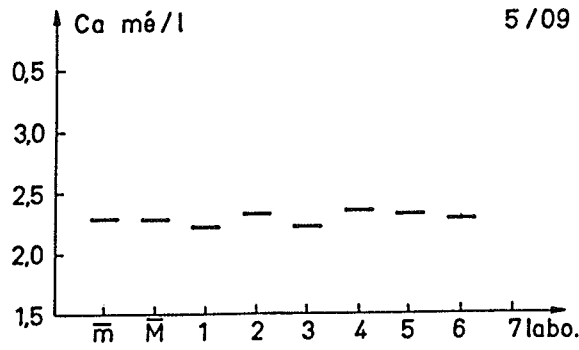
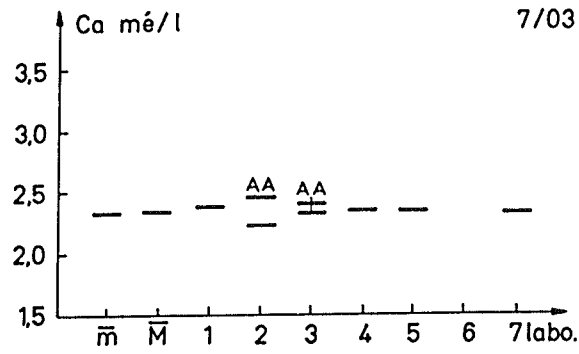
DURETE PERMANENTE (figure 9)

Ce paramètre étant obtenu par différence entre la dureté totale et l'alcalinité, il subit les fluctuations de ces deux derniers et les coefficients de variation s'en trouvent amplifiés.



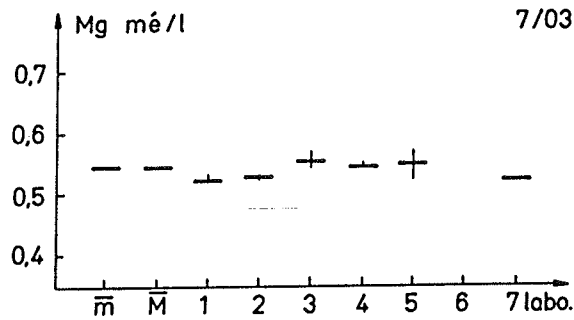
CALCIUM (figure 10)

Résultats excellents.



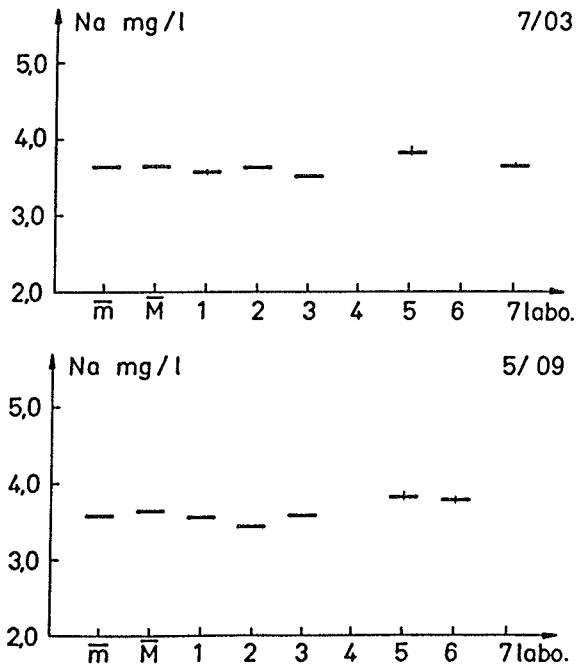
MAGNESIUM (figure 11)

Résultats tout-à-fait convenables si l'on excepte le résultat trop faible d'un laboratoire le 5 septembre.



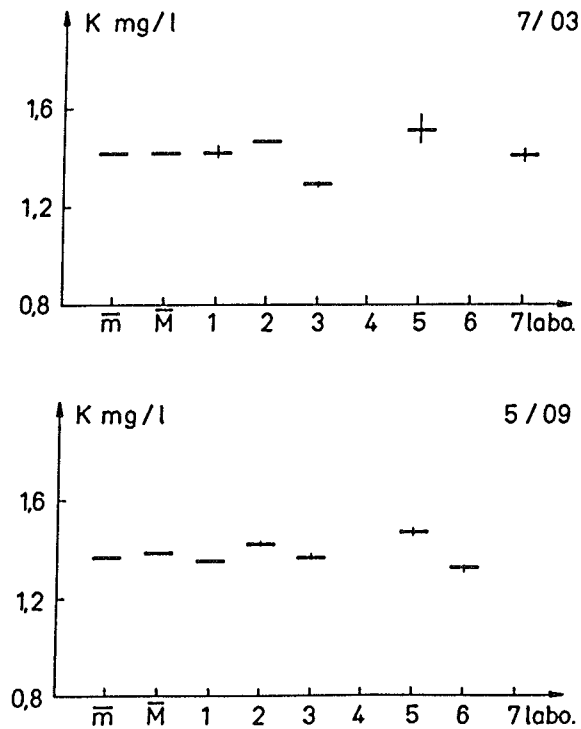
SODIUM (figure 12)

Comme pour les nitrates, les analyses sur étalon des années précédentes ont permis aux laboratoires de corriger leurs erreurs systématiques. On arrive cette année à des résultats excellents pour le niveau de concentrations rencontrées dans le Léman.



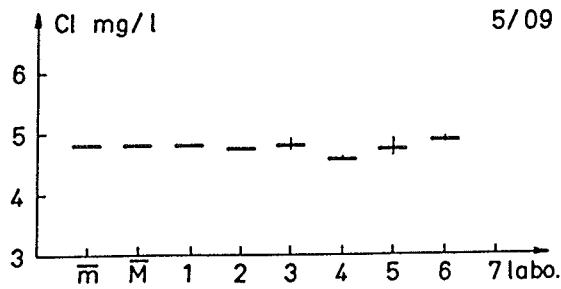
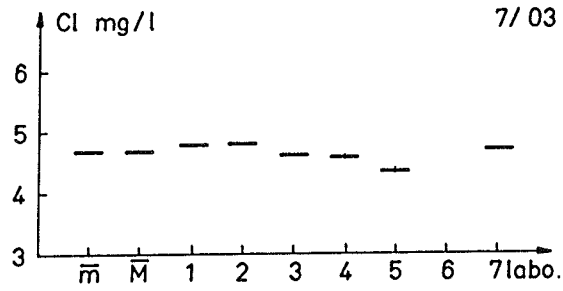
POTASSIUM (figure 13)

Les résultats sont très bons, compte tenu des faibles teneurs analysées.



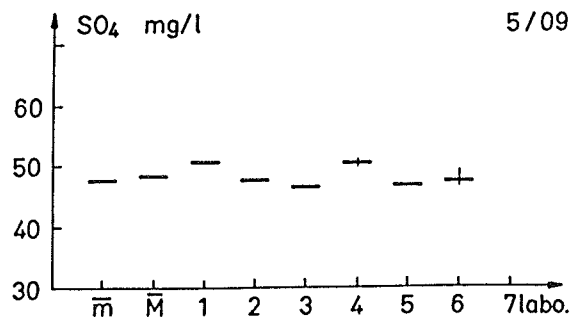
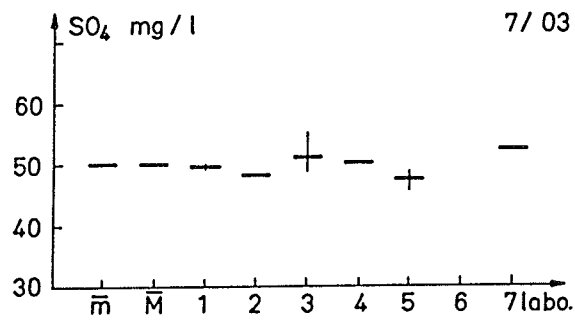
CHLORURES (figure 14)

Ici aussi les analyses sur étalons des années passées ont permis de corriger quelques imperfections et les résultats obtenus cette année sont très bons.



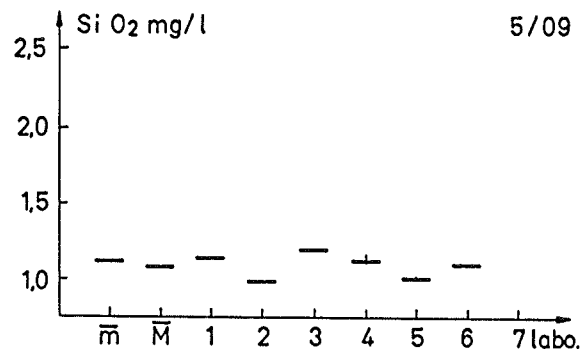
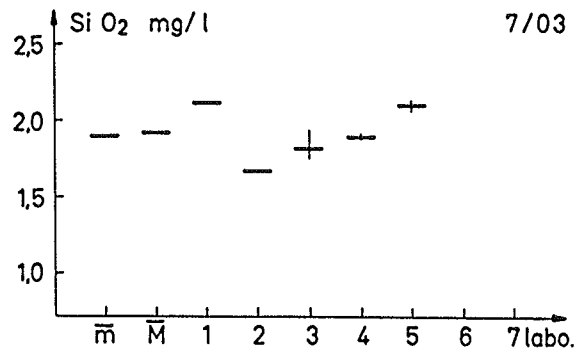
SULFATES (figure 15)

Les résultats sont bons.



SILICE (figure 16)

Les résultats sont moins bons qu'en 1982 notamment ceux de l'analyse du 7 mars.



CONCLUSIONS

Les analyses comparatives interlaboratoires effectuées cette année confirment la validité des résultats analytiques donnés par les laboratoires travaillant au sein de la Commission internationale pour la protection des eaux du Léman.

Les difficultés de dosage de l'azote nitrique semblent avoir été surmontées par les différents laboratoires.

Cependant il convient de rester vigilant et de poursuivre ce type de confrontation en vue de maintenir et si possible d'améliorer la qualité des analyses notamment celles relatives aux différentes formes des nutriments phosphore et azote.

Les quelques résultats rejetés proviennent de laboratoires ne participant pas aux programmes de la Commission.

TABLEAU 1 - Analyses du 7 mars 1983
Exploitation des moyennes des laboratoires

Paramètres analysés	Nombre de laboratoires n	Médiane \bar{m}	Moyenne \bar{M}	Ecart-type estimé $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{M})^2}{n - 1}}$	Coefficient de variation $\frac{100 \sigma}{\bar{M}}$ %
Conductivité $\mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 25°C	6	297.0	294.7	7.2	2.4
NH_4^+ mg N/l	6 (5)	0.0029 (0.0010)	0.0041 (0.0023)	0.0047 (0.0023)	116 (99)
NO_2^- mg N/l	6	0.0001	0.00013	0.00017	130
NO_3^- mg N/l	7	0.53	0.515	0.032	6.2
P ortho mg P/l	6	0.064	0.065	0.0058	8.9
P total/eau brute mg P/l	6	0.0745	0.0735	0.0077	10.4
Dureté totale mē/l	6	2.87	2.87	0.026	0.9
Alcalinité TAC mē/l	6	1.81	1.78	0.060	3.4
Dureté permanente mē/l	6	1.07	1.09	0.066	6.1
Ca^{++} mē/l	8	2.33	2.33	0.076	3.2
Mg^{++} mē/l	7	0.543	0.542	0.022	4.1
Na^+ mg/l	5	3.62	3.635	0.11	3.1
K^+ mg/l	5	1.417	1.417	0.082	5.8
Cl^- mg/l	7	4.70	4.67	0.178	3.8
SO_4^{--} mg/l	6	49.9	49.8	1.89	3.8
SiO_2 mg/l	5	1.90	1.92	0.188	9.8

Les chiffres entre parenthèses sont ceux obtenus après élimination des résultats aberrants suivant le test de FISHER pour une probabilité de 95 %.

TABLEAU 2 - Analyses du 5 septembre 1983
Exploitation des moyennes des laboratoires

Paramètres analysés	Nombre de laboratoires n	Médiane \bar{m}	Moyenne \bar{M}	Ecart-type estimé	Coefficient de variation $\frac{100 \sigma}{\bar{M}}$ %
				$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{M})^2}{n - 1}}$	
Conductivité $\mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 25°C	6	293.0	294.7	3.91	1.33
NH_4^+ mg N/l	6 (4)	0.0062 (0.0040)	0.0115 (0.0039)	0.0124 (0.0032)	108 (81)
NO_2^- mg N/l	6 (5)	0.0018 (0.0016)	0.0022 (0.0017)	0.0014 (0.0003)	63 (19)
NO_3^- mg N/l	6 (4)	0.515 (0.522)	0.500 (0.533)	0.057 (0.032)	11.4 (5.7)
P ortho mg P/l	6 (5)	0.039 (0.037)	0.0437 (0.0394)	0.012 (0.0055)	26.5 (14.0)
P total eau brute mg P/l	6 (4)	0.050 (0.048)	0.055 (0.048)	0.011 (0.0025)	20.8 (5.1)
Dureté totale mé/l	6	2.73	2.76	0.064	2.3
Alcalinité TAC mé/l	6	1.76	1.76	0.026	1.5
Dureté permanente mé/l	6	1.00	1.00	0.052	5.2
Ca^{++} mé/l	6	2.28	2.27	0.053	2.3
Mg^{++} mé/l	6 (5)	0.515 (0.523)	0.507 (0.523)	0.044 (0.018)	8.7 (3.4)
Na^+ mg/l	5	3.56	3.63	0.167	4.6
K^+ mg/l	5	1.37	1.385	0.060	4.3
Cl^- mg/l	6	4.78	4.76	0.104	2.2
SO_4^{--} mg/l	6	47.4	48.2	1.88	3.9
SiO_2 mg/l	6	1.11	1.09	0.079	7.3

Les chiffres entre parenthèses sont ceux obtenus après élimination des résultats aberrants suivant le test de FISHER pour une probabilité de 95 %.