

# PROPOSITION POUR LA MISE EN PLACE D'UN PLAN D'ASSURANCE QUALITE ET DE CONTROLES QUALITE POUR LA MAITRISE DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS DANS LE CADRE DES PROGRAMMES DE SURVEILLANCE DCE

Action I A-03 : amélioration des pratiques intégrées des  
opérateurs en prélèvement et d'analyses chimiques

**GUIGUES N., LEPOT B., GHESTEM J.P**  
Février 2012

Programme scientifique et technique  
Année 2011

Document final



En partenariat avec



Avec l'approbation de



et le soutien de



## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2011.

Auteur (s) :

*Nathalie Guigues*  
LNE  
[Nathalie.guigues@lne.fr](mailto:Nathalie.guigues@lne.fr)

*Bénédicte Lepot*  
INERIS  
[Benedicte.lepot@ineris.fr](mailto:Benedicte.lepot@ineris.fr)

*Jean Philippe Ghestem*  
BRGM  
[Jp.ghestem@brgm.fr](mailto:Jp.ghestem@brgm.fr)

---

Vérification du document :

*Fabrizio Botta*  
INERIS  
[fabrizio.botta@ineris.fr](mailto:fabrizio.botta@ineris.fr)

## Les correspondants

---

Onema : Christian Jourdan, [christian.jourdan@onema.fr](mailto:christian.jourdan@onema.fr)  
Emilie Breugnot, [emilie.breugnot@onema.fr](mailto:emilie.breugnot@onema.fr)

Etablissement : Jacques Lachenal, [jacques.lachenal@lne.fr](mailto:jacques.lachenal@lne.fr)

Référence du document : Guigues N., Lepot B., Ghestem J.P. - Propositions pour la mise en place d'un plan d'assurance qualité et de contrôles qualité pour la maîtrise des opérations de prélèvements dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Rapport AQUAREF 2011 - 29 pages.

2011LNE5\_propositions\_plan\_QAQC\_prelevement\_surveillanceDCE

Convention ONEMA-LNE n° 1187/11

<b>Droits d'usage :</b>	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>National</i>
Niveau géographique :	
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

SOMMAIRE

---

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>7</b>
<b>1 ASSURANCE QUALITE POUR LES PRELEVEMENTS D'EAU EN VUE D'ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES .....</b>	<b>8</b>
1.1 Définition des objectifs de qualité .....	8
1.2 Validation du plan d'échantillonnage et contrôle qualité.....	9
1.2.1 Validation initiale .....	9
1.2.2 Contrôle qualité .....	10
<b>2 DEMARCHE POUR ESTIMER L'INCERTITUDE TOTALE .....</b>	<b>11</b>
2.1 Généralités .....	11
2.2 Méthodologie.....	12
<b>3 APPLICATION AUX PROGRAMMES DE SURVEILLANCE DCE .....</b>	<b>14</b>
3.1 Principes généraux des contrôles qualité .....	14
3.1.1 Blancs (ISO 5667-14) .....	15
3.1.2 Doubles (ISO 5667-14).....	16
3.1.3 Dopages (ISO 5667-14) .....	18
3.2 Exemple d'application à l'étude prospective eaux de surface 2012.....	18
3.2.1 Objectifs de l'étude prospective 2012 .....	18
3.2.2 Sélection des substances .....	19
3.2.3 Sélection des stations.....	20
3.2.4 QC pour les prélèvements d'eaux de surface .....	20
3.2.4.1 Blancs .....	20
3.2.4.2 Doubles .....	21
3.2.5 QC pour les prélèvements de sédiments .....	22
3.2.6 Synthèse .....	22
3.2.7 Données complémentaires pour l'interprétation des résultats .....	24
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>26</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>27</b>

**TITRE** Propositions pour la mise en place d'un plan d'assurance qualité et de contrôles qualité pour la maîtrise des opérations de prélèvements dans le cadre des programmes de surveillance DCE

**AUTEURS** Guigues N. (LNE), Lepot B. (INERIS), Ghestem J.P. (BRGM)

## RESUME

Afin d'assurer la maîtrise des opérations de prélèvements lors des programmes de surveillance DCE, la mise en œuvre d'un plan d'assurance qualité et de contrôles qualité (QA/QC) pour le prélèvement, le conditionnement et le transport des échantillons est proposé.

L'objectif d'un tel plan est de disposer d'informations objectives permettant de garantir la qualité des données intégrant la totalité de la chaîne d'acquisition depuis l'échantillonnage jusqu'à la restitution de la donnée issue du résultat d'analyse. Ce rapport s'attache de façon spécifique à la maîtrise des opérations de terrain. Il s'agit d'identifier les pratiques des opérateurs de terrain et les substances qui ne posent pas de problème particulier et offrent une très faible variabilité, afin de réserver des actions concrètes pour celles qui actuellement apportent la plus grande variabilité, et obtenir un rapport dépenses QA/QC versus validité de la donnée (comparabilité) le plus pertinent, en fonction du programme de surveillance voulu.

Ce plan QA/QC repose principalement sur l'utilisation de contrôles qualité tels que les blancs et les doubles prélèvements. Les blancs ont pour objectif d'identifier les sources de contamination pouvant intervenir pendant la succession des opérations d'échantillonnage. Les échantillonnages en double permettent d'estimer la variabilité associée aux différentes étapes du prélèvement.

Ce rapport rappelle brièvement, les principaux concepts de l'assurance qualité pour l'échantillonnage ainsi que la démarche pour estimer la variabilité des opérations d'échantillonnage. Enfin, le choix et le dimensionnement des contrôles qualité à mettre en œuvre lors de l'étude prospective 2012 à partir des hypothèses retenues sont présentés.

### Mots clés (thématique et géographique) :

QA/QC, échantillonnage d'eaux, échantillonnage de sédiments, incertitude de mesure, blanc, double prélèvement, dopage

***TITLE* Proposals for the implementation of a quality assurance/quality control plan for the control of sampling operations within WFD monitoring programs**

***AUTHORS* Guigues N. (LNE), Lepot B. (INERIS), Ghestem J.P. (BRGM)**

ABSTRACT

In order to ensure control over sampling operations during the surveillance monitoring programs, implementation of a quality assurance/quality control plan (QA/QC) is put forward for the sampling, as well as for sample conditioning and transport.

This plan aims at making sure that the information collected is objective, which will guarantee data quality integrating the entire acquisition chain, from sampling to final data restitution. The present report specifically addresses control over field operations, in order to identify field operator practices as well as substances posing no particular problem and with low variability. As a consequence, concrete actions may be reserved for substances currently providing the highest variability. In addition, and according to the monitoring program selected, this will allow for a QA/QC cost versus validity (comparability) of data ratio as relevant as possible.

This QA/QC plan mainly relies on the use of quality checks such as blanks and duplicates. Blanks aim at identifying contamination sources that may occur along the successive sampling operations. Duplicates allow for an assessment of variability at the various sampling stages.

The present report briefly reviews the main concepts of quality assurance in sampling, as well as the approach for assessing variability of sampling operations. Finally, the report presents a choice of quality controls and their sizing to be implemented within the 2012 prospective study based on the assumptions made for the design of this study.

**Keywords (thematic and geographic):**

**QA/QC, water sampling, sediment sampling, measurement uncertainty, blanks, duplicates, doping**

## INTRODUCTION

Afin d'assurer la maîtrise des opérations de prélèvements lors des programmes de surveillance DCE, la mise en œuvre d'un plan d'Assurance Qualité (QA) et de Contrôle Qualité (QC) pour le prélèvement, le conditionnement et le transport des échantillons est proposé. L'objectif d'un tel plan est de disposer d'informations objectives permettant de garantir la qualité des données de l'étude prospective intégrant la totalité de la chaîne d'acquisition depuis l'échantillonnage jusqu'à la restitution de la donnée. Ce rapport s'attache de façon spécifique à la maîtrise des opérations de terrain. Il s'agit d'identifier les pratiques des opérateurs de terrain, de mettre en évidence les substances apportant la plus grande variabilité de celles offrant une très faible variabilité afin de leur réserver des actions concrètes, et obtenir un rapport dépenses QA/QC versus validité de la donnée (comparabilité) le plus pertinent, en fonction du programme de surveillance voulu.

Par ailleurs, les contrôles qualité mis en place apporteront des connaissances supplémentaires sur les incertitudes liées au prélèvement en situation de routine. En effet, le principal objectif de la plupart des mesures qui sont réalisées est de permettre de prendre une décision. La crédibilité de ces décisions dépend fortement de la connaissance de l'incertitude associée aux mesures. Or les deux contributions principales de l'incertitude de mesure sont schématiquement l'incertitude résultant du prélèvement et celle issue du protocole analytique. Autant les incertitudes analytiques tendent à être bien renseignées et maîtrisées, autant les incertitudes liées au prélèvement sont mal connues et souvent non estimées.

Enfin, les résultats issus de la mise en place d'un plan QA/QC pour cette étude prospective devraient aussi permettre de compléter les recommandations pour une meilleure maîtrise du prélèvement (problématique des blancs par exemple); recommandations qui seront à inclure dans le guide des prescriptions techniques pour la surveillance physico-chimique des milieux aquatiques.

Ce rapport rappelle brièvement, les principaux concepts de l'assurance qualité pour l'échantillonnage ainsi que la démarche pour estimer la variabilité des opérations d'échantillonnage. Enfin, le choix et le dimensionnement des contrôles qualité à mettre en œuvre lors du programme envisagé pour l'étude prospective que la Direction de l'Eau et de la Biodiversité (DEB) organise en 2012 sont présentés.

## **1 ASSURANCE QUALITE POUR LES PRELEVEMENTS D'EAU EN VUE D'ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES**

L'assurance qualité correspond à l'ensemble des activités préétablies et systématiques nécessaires pour donner la confiance appropriée à ce qu'un produit ou un service satisfera aux exigences données relatives à la qualité.

L'échantillonnage est défini dans la norme ISO 5667-1 (2007) comme étant le processus permettant de prélever une partie, la plus représentative, d'un milieu ou d'une masse d'eau pour la détermination de caractéristiques diverses et variées.

L'échantillonnage d'une masse d'eau suit un processus qui se décompose généralement en plusieurs étapes quel que soit le milieu considéré : le prélèvement d'un échantillon, le conditionnement en sous échantillons incluant éventuellement un prétraitement quand celui-ci doit être impérativement réalisé sur site, le transport vers le laboratoire et enfin l'analyse au laboratoire des composés ciblés. Chaque étape de ce processus contribue plus ou moins de manière importante à l'incertitude de mesure.

Le rapport sur l'état des lieux de l'assurance qualité sur le prélèvement (Ghestem, 2008) mentionne que l'application des concepts d'assurance qualité pour les étapes de prélèvement est peu répandue. Ce rapport dresse un état des lieux de l'assurance qualité sur l'échantillonnage et le prélèvement en France, ainsi que dans certains pays européens. Il résulte que, quelque-soit le système d'assurance qualité mis en place, parmi les exigences indispensables à prendre en compte et à renforcer se trouvent les contrôles qualité sur le terrain. Ces contrôles permettent d'assurer un suivi régulier de la qualité des pratiques sur le terrain.

En premier lieu, la démarche consiste à mener une analyse critique de la procédure complète d'échantillonnage, notamment au regard de son adéquation par rapport aux objectifs fixés. Dans un deuxième temps, le choix de la technique de prélèvement, la localisation des stations de prélèvement, le nombre et le type d'échantillons prélevés, la formation du personnel effectuant les prélèvements, le transport, le conditionnement et le stockage des échantillons sont à considérer. Enfin l'ensemble des procédures doivent être bien documentées et la traçabilité documentaire assurée.

### **1.1 DEFINITION DES OBJECTIFS DE QUALITE**

De l'objectif de la donnée vont découler des exigences de performances sur le processus de mesure dans son ensemble. Ainsi, il est nécessaire de définir avec quel degré de certitude une décision sera prise, et de contrôler que ce degré de certitude est atteint au moyen de l'estimation de l'incertitude incluant l'ensemble des étapes du processus d'échantillonnage. Sur cette base, des exigences de performances peuvent être définies pour répondre aux objectifs fixés (Nordtest, 2007).



Par exemple, dans le cadre de la mise en œuvre de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), un des objectifs de la donnée est la comparaison à des seuils réglementaires (les normes de qualité environnementale).

Dans la directive QA/QC (2009), des exigences générales ont été fixées pour les analyses chimiques mais il est aussi possible en fonction d'objectifs propres à l'étude considérée, de définir d'autres exigences de performance. Par exemple en considérant une limite de quantification de 10% en dessous d'une limite définie, avec un écart type meilleur que 5% et un biais de moins de 20% pour l'ensemble des mesures réalisées dans la gamme de mesure de la méthode utilisée (Nordtest, 2007).

D'une manière générale, ces exigences de performances ne prennent en compte que l'étape d'analyse au laboratoire. Cependant il apparaît important de considérer l'ensemble du processus de mesure afin de s'assurer que la décision qui sera prise le soit avec un degré de certitude suffisant. Cela suppose que des exigences de performances soient aussi définies et appliquées pour le prélèvement.

## **1.2 VALIDATION DU PLAN D'ECHANTILLONNAGE ET CONTROLE QUALITE**

Une fois que les exigences de performances sont définies, l'étape suivante consiste à déterminer le niveau des incertitudes (prélèvement et analyse) qu'il sera nécessaire d'atteindre pour satisfaire à ces exigences.

Ceci peut être réalisé de deux manières complémentaires : la validation du plan d'échantillonnage et la mise en place de contrôle qualité permettant de s'assurer qu'il n'y aura pas d'augmentation de l'incertitude de mesure (prélèvement + analyse) dans le temps.

### **1.2.1 Validation initiale**

L'évaluation du plan d'échantillonnage doit être réalisée afin de s'assurer de sa validité par rapport aux objectifs fixés. Ainsi par exemple, l'hétérogénéité spatiale et temporelle d'une masse d'eau peut être caractérisée afin de valider le choix de la localisation des stations de mesure ainsi que la fréquence et la période de prélèvement optimales. Dans ce contexte il est aussi important de valider le plan d'échantillonnage par rapport à un niveau d'incertitude de mesure acceptable prédéfini.

La validation du protocole de prélèvement permet de démontrer ce qui peut être atteint, si cela répond aux objectifs fixés initialement et si les procédures employées sont adaptées.

Le principal moyen mis en œuvre pour valider ou évaluer un plan d'échantillonnage est de doubler les opérations de prélèvements.

La validation peut se dérouler selon les étapes suivantes (Nordtest, 2007) :

- Détermination de l'incertitude maximale acceptable
- Analyse critique de la procédure complète d'échantillonnage, en considérant le choix de la technique de prélèvement, la localisation des stations de prélèvement, le nombre et le type d'échantillons prélevés, la formation du personnel effectuant les prélèvements, le transport, le conditionnement et le stockage des échantillons. Il s'agit aussi de vérifier que l'ensemble des procédures sont correctement documentées et que la traçabilité documentaire est assurée
- Concevoir et réaliser une campagne de validation à partir d'un minimum de 8 doubles prélèvements (distribué spatialement ou dans le temps selon l'objectif visé)
- Estimation de l'incertitude globale et vérification que celle-ci est bien inférieure à l'incertitude maximale acceptable

Dans le cas où l'incertitude estimée est trop élevée par rapport à l'incertitude maximale acceptable, il est alors nécessaire d'identifier les étapes critiques et d'apporter des améliorations dans le processus d'échantillonnage afin de diminuer leur contribution. Ceci peut être aussi réalisé en dupliquant les échantillons aux étapes clés.

### 1.2.2 Contrôle qualité

Une fois l'estimation de l'incertitude de mesure réalisée lors de la validation du protocole d'échantillonnage, il est important de mettre en place des outils de contrôle qualité interne pour les futures campagnes d'échantillonnage.

Il est important de souligner que les outils de contrôle qualité doivent être idéalement mis en place dans le cadre d'une approche qualité globale.

Les contrôles qualité (QC) permettent de répondre à plusieurs objectifs comme (ISO 5667-14, 1998 ; Nordtest, 2007) :

- Détecter et surveiller les sources d'erreurs (et par conséquent rejeter les échantillons non conforme ou les données erronées résultantes)
- Démontrer que les sources d'erreurs sont contrôlées
- Démontrer l'efficacité de la procédure d'échantillonnage / prélèvement
- Evaluer la contribution de l'échantillonnage à l'incertitude totale du résultat

## **2 DEMARCHE POUR ESTIMER L'INCERTITUDE TOTALE**

### **2.1 GENERALITES**

L'incertitude de mesure est une donnée fondamentale qui permet de caractériser la fiabilité d'un résultat de mesure. Son estimation est indispensable quand il s'agit de comparer les résultats entre eux, ou encore par rapport à des valeurs seuils réglementaires.

Le prélèvement, le pré-traitement, la conservation, le transport du site de prélèvement au laboratoire ainsi que l'analyse au laboratoire sont les étapes principales du processus d'acquisition de la mesure. Autant les incertitudes analytiques sont relativement bien estimées à l'heure actuelle (exigence COFRAC), autant l'incertitude associée à l'étape de prélèvement et de conservation des échantillons est très souvent non connue, non évaluée. Cette dernière incertitude nécessite pour être évaluée, un effort important et des plans d'essais conséquents.

Une synthèse bibliographique a été réalisée dans le cadre d'AQUAREF, sur les méthodes existantes pour estimer l'incertitude associée à l'échantillonnage et au prélèvement d'eau (Ghestem et Lachenal, 2008).

Il ressort que l'approche empirique (top down), afin d'estimer la variabilité du milieu et l'incertitude de mesure (prélèvement + analyse), est la plus couramment citée dans la littérature. Cette approche permet d'estimer les différentes sources d'incertitude dans leur ensemble. Elle apparaît comme la mieux adaptée pour estimer l'incertitude liée au prélèvement car elle est relativement simple à mettre en œuvre et son coût associé limité (Eurachem/CITAC, 2007 ; Ghestem et Lachenal, 2008).

Quatre types de méthodes peuvent être utilisés pour estimer l'incertitude associée au prélèvement par l'approche empirique :

1. un préleveur / un protocole
2. un préleveur / plusieurs protocoles
3. plusieurs préleveurs / un protocole = essai collaboratif
4. plusieurs préleveurs / plusieurs protocoles = essai d'aptitude

Ces quatre méthodes sont décrites en détails et comparées entre elles par Ramsey et al. (1997). Par ailleurs, différents exemples d'application de ces méthodes se trouvent dans le guide Eurachem/CITAC (2007), le rapport technique Nordtest (2007) ou encore Argyraky & al. (1995), Ramsey et al. (1995a et 1995b), Squire et Ramsey (2001), Roy et Fouillac (2004), Lepot (2007), Gluschke (2008), Ghestem et al. (2008), Ghestem (2009a), Botta et al. (2010).

A noter que lors des différents essais collaboratifs de prélèvement sur les eaux de surface et eau souterraine réalisés en France depuis 2007, c'est la méthode 4 qui a été mise en œuvre (Lepot, 2007 ; Ghestem et al., 2008 ; Botta et al., 2010).

## 2.2 METHODOLOGIE

La méthode proposée dans le cadre de ce rapport pour estimer l'incertitude totale dans le cadre des programmes de surveillance DCE est celle basée sur la répétition des prélèvements. Elle permet d'estimer l'incertitude liée à la fidélité de prélèvement et à la fidélité des méthodes analytiques. L'incertitude liée à l'analyse (incluant les composantes majoritaires que sont la fidélité et la justesse) peut par ailleurs être estimée par le laboratoire pour l'ensemble du domaine d'application de chaque méthode. Par contre cette méthode ne permet pas d'estimer le biais dû au prélèvement. La participation à des essais inter-laboratoires est nécessaire pour pallier ce manque, mais pour le moment, ces essais inter-laboratoires sur site ne sont pas organisés en routine.

Cette méthode se décompose en plusieurs étapes décrites ci-dessous :

### 1. Définition du mesurande et de la cible

- Quoi (paramètre, nature de la valeur mesurée (concentration, % masse sèche etc.) et unité)
- Pourquoi (objectif : comparaison avec une norme de qualité environnementale, tendances dans le temps, distribution spatiale)
- Où (localisation)
- Quand (temps)
- Comment (protocole)
- Niveau d'incertitude attendu par rapport aux objectifs

### 2. Identification des sources d'incertitude (diagramme des 5M ou en arête de poisson)

- Hétérogénéité du milieu
- Méthodologie d'échantillonnage (aléatoire, systématique, stratifié, proportionnel, nb d'échantillon, volume d'échantillon etc.)
- Environnement (température, pression, polluants dans l'air, pluie)
- Technique de prélèvement (contamination par le matériel, dégradation des composés, prélèvement sélectif des phases solide, liquide et gazeuse)
- Conservation (nature et remplissage des flacons, réactifs) et transport (température, obscurité, mélange, chocs, temps)
- Prétraitement des échantillons (filtration, tamisage etc.)
- Homogénéité des échantillons
- Qualification du personnel

### 3. Estimation de l'incertitude associée à la mesure par la méthode des doubles prélèvements

Le prélèvement et l'analyse contribuent à l'incertitude de mesure ( $u_{\text{mesure}}$ ). L'incertitude liée à la préparation physique de l'échantillon, au stockage et au transport peut soit faire partie de l'incertitude de prélèvement, soit de l'incertitude d'analyse ( $u_{\text{analytique}}$ ). Les équations suivantes ( $u^2$  étant la variance) permettent de comparer l'importance de l'incertitude de mesure par rapport à la

variabilité du milieu ( $u_{\text{variabilité milieu}}$ ), ainsi que la part de l'incertitude liée au prélèvement ( $u_{\text{prélèvement}}$ ) dans l'incertitude de mesure :

$$u_{\text{globale}}^2 = u_{\text{mesure}}^2 + u_{\text{variabilité milieu}}^2$$

$$\text{avec } u_{\text{mesure}}^2 = u_{\text{prélèvement}}^2 + u_{\text{analytique}}^2$$

Dans l'idée de réduire une des composantes de l'incertitude afin d'améliorer l'incertitude de mesure, une étude d'investigation des sources peut être réalisée, notamment pour la contribution de l'étape de prélèvement (prélèvement, filtration, conditionnement, stabilisation, transport) en utilisant la méthode des doubles échantillons.

$$u_{\text{mesure}}^2 = u_{\text{prélèvement}}^2 + u_{\text{conservation-transport}}^2 + u_{\text{analytique}}^2$$

Remarques :

- La variabilité du milieu peut être spatiale et/ou temporelle. Les 2 composantes peuvent être séparées et leur contribution respective estimée si le plan d'expérience est répété dans le temps (totalement ou partiellement)
- l'hétérogénéité spatiale locale peut être incluse en effectuant le 2<sup>ème</sup> prélèvement à 30-50 cm de distance du 1<sup>er</sup> (de manière aléatoire sur l'ensemble des stations)
- la campagne de prélèvement peut impliquer plusieurs équipes qui se répartissent les prélèvements. Dans ce cas, il faut nécessairement tester l'effet préleveur-instrumentation au préalable des campagnes afin de maîtriser les conclusions. En effet, si de potentiels facteurs d'influence ont été oubliés, il est possible d'attribuer, a posteriori de l'étude des différences dans les chiffres à des causes erronées
- les analyses au laboratoire doivent être réalisées dans des conditions de répétabilité (même série) et de manière aléatoire (notamment pour la répartition des doubles dans la série)

#### 4. Analyse statistique des données

- Tests préalables :
  - Vérification de l'hypothèse de distribution selon la loi normale
  - Vérification qu'il n'y a pas de facteurs confondus avec le facteur prélèvement, tel un facteur préleveur-instrumentation (pour cela, sur le même site, réaliser entre 7 et 15 prélèvements indépendants par préleveur)
- Analyse de variance classique - ANOVA sur le facteur cible avec test d'homogénéité des variances (ex. Test de Cochran ou de Levene) et élimination des valeurs aberrantes (ex. Test de Grubbs)

### 5. Expression de l'incertitude

L'incertitude élargie (avec un facteur d'élargissement  $k=2$ ) est calculée comme suit :

$$U = 2 u$$

Et  $Y = y \pm U$ ,  $y$  étant la valeur estimée du mesurande  $Y$  avec un intervalle de confiance de 95 % (sous hypothèse de normalité).

## **3 APPLICATION AUX PROGRAMMES DE SURVEILLANCE DCE**

Différents types de contrôle qualité (QC) peuvent être mis en place dans le cadre des programmes de surveillance. Il s'agit des blancs, des doubles échantillons et des dopages.

Ces contrôles qualité permettront de :

- Détecter et surveiller les sources d'erreurs (et par conséquent rejeter les échantillons non conforme ou les données erronées résultantes)
- Démontrer que les sources d'erreurs sont contrôlées
- Démontrer l'efficacité de la procédure d'échantillonnage / prélèvement
- Evaluer la contribution de l'échantillonnage à l'incertitude totale du résultat

Après un rappel des principes généraux des différents contrôles qualité possibles (blancs, doubles, dopages), une stratégie est ensuite détaillée pour les QC dans le cas particulier de l'étude prospective des eaux de surface 2012.

### **3.1 PRINCIPES GENERAUX DES CONTROLES QUALITE**

Les différents QC qu'il est possible de mettre en place pour l'étape de prélèvement sont :

- Les blancs afin de suivre les sources potentielles de contamination des échantillons
- Le prélèvement d'un double échantillon afin de contrôler la fidélité de l'échantillonnage
- Le dopage d'échantillon qui permet de s'assurer de la stabilité des échantillons durant leur transport et leur stockage

Remarque : il est important que les doubles puissent être utilisés à la fois lors de la validation et comme QC. Cependant il faut garder à l'esprit que lors de la validation, il est souvent nécessaire de considérer un nombre assez important d'échantillons doublés afin d'avoir une bonne estimation de l'incertitude globale, alors que dans le cas des QC, le nombre d'échantillons doublés est plus faible du fait qu'il s'agit surtout de vérifier qu'il n'y a pas eu de déviation par rapport aux conditions dans lesquelles s'est déroulée la validation.

Différentes propositions ont été faites dans le cadre des travaux réalisés au sein du consortium Aquaref. Ainsi, Ghestem (2009b) préconise d'intégrer en priorité les

blancs comme outils de contrôle qualité, et de réaliser ces blancs de manière régulière pour des substances bien ciblées et sujettes à contamination. Des doubles échantillons peuvent aussi être envisagés à court et moyen terme afin de disposer de données sur la variabilité globale des mesures. Enfin, la participation à des essais d'inter-comparaison pour le prélèvement est fortement encouragée quand ceux-ci sont organisés.

Dans le guide des prescriptions techniques Agences (Aquaref, 2011), seule la notion de blancs est décrite (blanc de filtration ou blanc de matériel de prélèvement) pour lesquels la fréquence est à définir par le prestataire.

Enfin, d'après la norme ISO 5667-14 (1998), il est recommandé de consacrer au minimum 2 % du budget d'analyse aux QC pour le prélèvement. Un budget global des QC pour le prélèvement générant une augmentation de 4 % du budget total incluant le prélèvement et les analyses en laboratoire reste raisonnable au regard de l'information sur la qualité des prélèvements apportés par ces QC. Par ailleurs, le coût additionnel des QC prélèvement correspond principalement au surcoût analytique, le surcoût du prélèvement étant normalement chiffré en temps passé supplémentaire pour le double prélèvement (le temps de transport et de préparation du matériel étant déjà inclus dans l'étape de prélèvement).

### 3.1.1 Blancs (ISO 5667-14)

Les blancs ont pour objectif d'identifier les sources de contamination pouvant intervenir pendant la succession d'étapes lors du prélèvement.

La Figure 1 décrit la procédure à suivre pour réaliser un blanc sur le terrain. A noter que de l'eau minérale (type Evian, Vittel) peut aussi être utilisée si elle est exempte des molécules recherchées.

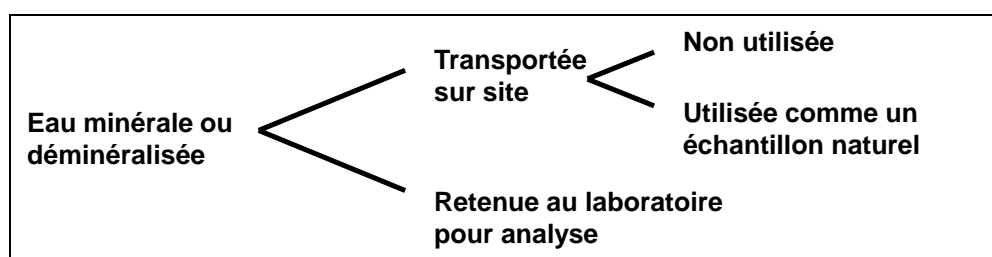


Figure 1 : Procédure type pour réaliser un blanc terrain

Différents blancs peuvent être considérés selon que les sources de contamination de l'ensemble du processus d'échantillonnage ou d'une étape particulière sont recherchées. Parmi ces blancs, se trouvent les blancs de transport, les blancs de filtration, les blancs de matériel d'échantillonnage, les blancs de conditionnement etc.

Par exemple, 1 blanc toutes les x tournées par type d'eau et par équipe de préleveurs peut être envisagé.

Le nombre x peut dépendre des facteurs suivants :

- type d'eau (cours d'eau, plan d'eau, eau souterraine)
- nombre moyen de stations par tournée en fonction du type d'eau
- nombre d'équipes de préleveurs
- nombre de tournées nécessaires pour couvrir l'ensemble des stations

Il est important de noter que pour la réalisation d'un blanc, il est nécessaire de faire 3 analyses au laboratoire : l'eau minérale ou déminéralisée retenue au laboratoire et non utilisée, transportée sur site et non utilisée, transportée sur site et utilisée comme un échantillon naturel. Si plusieurs blancs (de types différents ou d'un même type) sont mis en place simultanément, ce nombre peut être réduit à 2, l'analyse du blanc retenu au laboratoire étant commune à l'ensemble des blancs.

### 3.1.2 Doubles (ISO 5667-14)

Les prélèvements en doubles permettent d'estimer la fidélité (composante aléatoire de l'erreur) associée aux différentes étapes du prélèvement. Ils intègrent une micro-variabilité du milieu, spatiale et/ou temporelle.

Comme illustré dans la Figure 2, il est possible, en effectuant des doubles, d'évaluer les variances liées aux étapes suivantes :

- prélèvement
- pré-traitement sur site (par ex. filtration), conditionnement et stabilisation (par ex. flacons, ajout de réactifs, température) et transport
- analyse au laboratoire

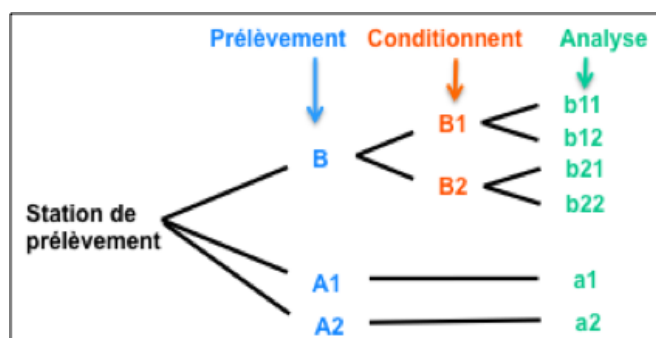


Figure 2 : Exemple de scénario basé sur la technique des doubles permettant d'évaluer les variances liées aux étapes de prélèvement, conditionnement et analyse

Plusieurs scénarii sont possibles, selon le degré de confiance recherché pour estimer l'incertitude, le surcoût engendré et la prise en compte des estimations de l'incertitude analytique effectuée par le laboratoire.

Selon l'objectif visé et les moyens associés deux types de plans peuvent être mis en œuvre : les plans complets ou les plans simplifiés



**Plan complet vs plan simplifié**

Plan complet (Figures 3 et 4 à gauche) : niveau d'information élevé, analyse statistique classique, coût élevé (car nombre maximal d'échantillons et d'analyses supplémentaires)

Plan simplifié (Figures 3 et 4 à droite): niveau d'information plus faible, analyse statistique plus complexe, coût plus faible (car optimisation du nombre d'échantillons et d'analyses supplémentaires)

Pour un même niveau de coût, le plan simplifié permet d'augmenter le nombre de stations sur lesquelles des prélèvements en doubles seront réalisés et ainsi augmenter la fiabilité de l'estimation de l'incertitude totale.

**Variabilité analytique vs variabilité prélèvement**

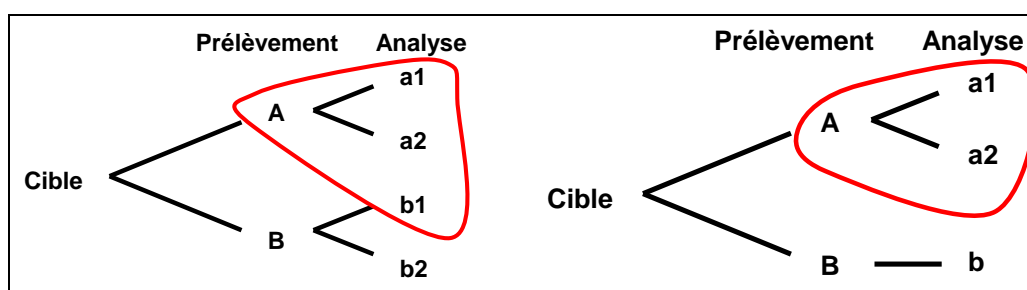


Figure 3 : Scénarii possibles permettant d'estimer la variabilité analytique et la variabilité due au prélèvement (incluant le conditionnement, la conservation et le transport).

Pour les scénarii de la Figure 3, 4 analyses sont nécessaires dont 3 supplémentaires pour le plan complet (à gauche), alors que pour le plan simplifié (à droite) 3 analyses sont nécessaires dont 2 supplémentaires.

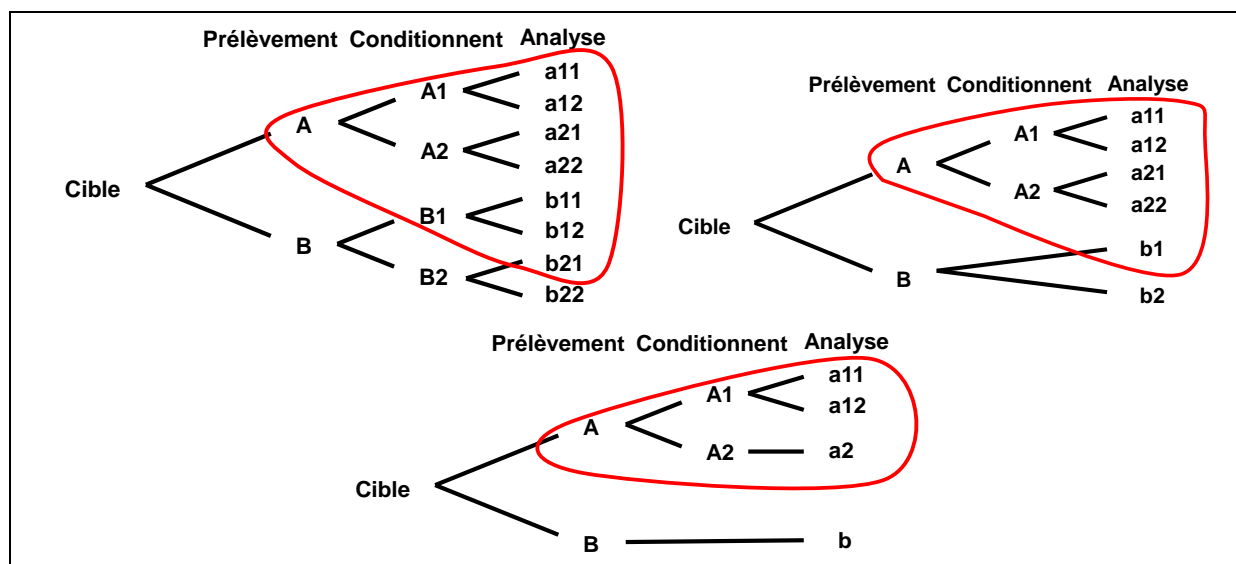


Figure 4 : Scénarii possibles permettant d'estimer la variabilité analytique (en condition de répétabilité), la variabilité due au conditionnement (incluant la conservation et le transport) et la variabilité due au prélèvement.

Dans le cas des scénarii de la Figure 4, le plan complet (à gauche) comprend 8 analyses dont 7 supplémentaires (encadrées en rouge) alors que le plan semi-complet (à droite) nécessite seulement 6 analyses dont 5 supplémentaires (encadrées en rouge) et que le plan simplifié (au centre) impose de ne réaliser que 4 analyses dont 3 supplémentaires (encadrées en rouge).

Quel que soit le scénario retenu, l'objectif d'évaluer la variabilité analytique vis à vis de la variabilité prélèvement sera atteint.

### 3.1.3 Dopages (ISO 5667-14)

Cette technique peut être utilisée pour mettre en évidence des écarts de justesse lors du processus de prélèvement (Figure 5). Elle permet notamment d'identifier les erreurs dues à l'instabilité des échantillons (incluant notamment les pertes par volatilisation ou adsorption, l'influence des facteurs biologiques etc.).

Il existe deux grands types de dopage : dopage sur eau déminéralisée (ou eau minérale) et dopage sur échantillon naturel. Idéalement le dopage devrait se faire sur site. Cependant, comme la technique du dopage nécessite une bonne compétence et une expertise de la part du préleveur, cette technique est difficilement applicable en routine, mais plutôt dans des études prospectives ou de Recherche et de Développement.

Du fait de l'applicabilité difficile dans le cadre des programmes de surveillance, ce type de contrôle qualité n'est pas retenu.

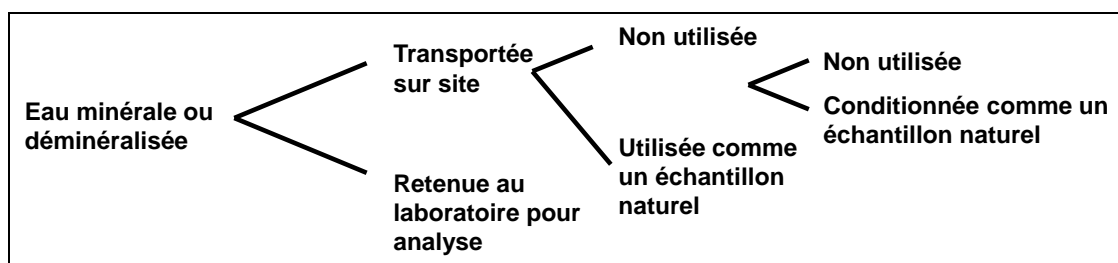


Figure 5 : Procédure type pour réaliser un dopage sur le terrain

## 3.2 EXEMPLE D'APPLICATION A L'ETUDE PROSPECTIVE EAUX DE SURFACE 2012

Après un rappel des objectifs de l'étude prospective, de la sélection des substances et des stations de mesure ; les différents contrôles qualité pour les prélèvements d'eau et de sédiments qu'il serait opportun de mettre en place lors d'une telle étude prospective sont décrits.

### 3.2.1 Objectifs de l'étude prospective 2012

L'objectif de l'étude prospective eaux de surface 2012 est de contribuer à la réflexion qui devra être menée pour mettre à jour la liste des substances pertinentes à surveiller pour la révision des programmes de surveillance en 2014. Il s'agit aussi de valoriser les méthodes analytiques développées par des laboratoires

experts, et ainsi favoriser leur développement (DAE, 2011a et 2011b; Desbois, 2011).

Les substances qui seront recherchées seront des substances émergentes non analysées actuellement en routine et/ou des substances actuellement analysées mais dans une matrice, ou avec une limite de quantification non adaptée.

L'étude prospective concerne en métropole les eaux de surface continentales et les eaux littorales ; dans les DOM, les eaux souterraines, les eaux de surface continentales et les eaux littorales.

### 3.2.2 Sélection des substances

Le nombre de substances retenues pour les eaux de surface continentales est de 180 pour la métropole et de 194 pour les DOM. La liste des substances a été choisie sur la base de la liste proposée par le Comité d'Experts Priorisation (DEB, 2011) et de la faisabilité analytique des laboratoires de recherche (LQ < PNEC).

La démarche mise en œuvre a consisté à catégoriser et à hiérarchiser les substances provenant de la compilation de plusieurs listes de substances. Les substances prioritaires et les substances prioritaires dangereuses, ainsi que les substances spécifiques de l'état écologique pour la France ont été écartées de ces listes. Il en a été de même pour les substances déjà identifiées comme faisant partie de la future liste de substances prioritaires de la DCE.

Famille	Sédiment uniquement	Eau uniquement	Sédiment + eau	Total
Pesticides	24	18	13	55
Anti-salissures	1	3	1	5
Biocides	11	0	2	13
Alkyl-péfluorées	0	0	6	6
Produits domestiques	4	0	0	4
Médicaments	19	9	15	43
Molécules à usage industriels	1	0	1	2
Plastifiants	1	1	4	6
Retardateurs de flamme	11	1	2	14
Produits hygiène personnelle	0	2	2	4
HAP	18	0	1	19
Antioxydants	3	1	1	5
Organoétains	0	0	4	4
<b>Total</b>	<b>93</b>	<b>35</b>	<b>52</b>	<b>180</b>

**Tableau 1 : Nombre de substances par famille sélectionnée pour les supports sédiment et eau pour les eaux de surfaces continentales en métropole (INERIS, présentation du 25 janvier 2012)**

Les critères pris en compte sont la distribution de la substance (pertinence du milieu aquatique, distribution entre les différents compartiments aquatiques), l'intensité de la recherche (à partir des données de surveillance des Agences de l'Eau sur les cours d'eau pour la période 2007-2009) et la performance analytique par rapport à l'objectif de protection.

Dans le Tableau 1, sont résumé le nombre de substances sélectionnées par famille pour les eaux de surfaces en métropole.

### 3.2.3 Sélection des stations

La note rédigée par Botta (2011) sur la sélection des stations de prélèvement, décrit les critères pour le choix des stations et donne une première estimation des points par Agence.

Les substances seront recherchées sur un nombre limité (environ 200 au total) de stations représentatives des différents types de pression (agricole, urbaine et industrielle) ainsi que des sites de référence. La répartition entre les types d'eau est la suivante : 70 % des stations sur cours d'eau, 20 % en eaux côtières et eaux de transitions, et 10 % en plan d'eau (Tableau 2). La répartition en métropole des stations est proportionnelle au nombre de stations du réseau de contrôle de surveillance (RCS) par bassin (Tableau 3). Par ailleurs, un nombre de 25 stations sur les cours d'eau dans les DOM a été choisi afin d'avoir une répartition homogène sur l'ensemble des DOM, ce qui représente 5 stations pour chaque DOM.

Eaux souterraines – DOM	Eaux de surface - DOM	Cours d'Eau – Métropole	Plan d'Eau – Métropole	Eaux Littorales Métropole et DOM
40	25	115	18	10

Tableau 2 : Répartition du nombre de stations par type d'eau

Agence de l'Eau	Nombre de station sur cours d'eau	Nombre de station sur plan d'eau
Artois Picardie	4	0
Rhin Meuse	8	2
Seine Normandie	18	2
Loire Bretagne	30	5
Adour Garonne	26	4
Rhône Méditerranée Corse	31	5

Tableau 3 : Répartition des stations par Bassin pour les cours d'eau et les plans d'eau en métropole

### 3.2.4 QC pour les prélèvements d'eaux de surface

Des blancs ainsi que des prélèvements en double ont été sélectionnés comme contrôle qualité (QC) pour les prélèvements d'eaux de surface lors de l'étude prospective 2012.

#### 3.2.4.1 BLANCS

L'optimum est de réaliser 1 blanc par équipe de préleveurs et par campagne, soit un total de 3 blancs par équipe de préleveurs. Idéalement ces blancs doivent couvrir l'ensemble des protocoles mis en œuvre (par exemple à gué, de la berge, d'un pont).

Toutes les substances de l'étude prospective sont concernées par les blancs.

Afin de rendre compte des différents types de blancs, il est proposé le protocole suivant :

- Campagnes 1 et 3 : blanc équipement ou matériel d'échantillonnage (inclus le blanc environnement et le blanc flacon destiné au laboratoire)
- Campagne 2 : blanc flacon destiné au laboratoire (inclus le blanc environnement)

	Nb Stations Concernées	Nb total d'échantillon supplémentaire	Nb total d'analyse supplémentaire par échantillon (cf § 3.1.1)
Campagne 1	X	X	3
Campagne 2	X	X	3
Campagne 3	X	X	3

**Tableau 4 : Synthèse du nombre d'échantillon et d'analyse supplémentaires par échantillon pour la réalisation des blancs lors du prélèvement de cours d'eau**

Afin de mieux dimensionner les blancs pour chaque mise en application, il est nécessaire de répondre aux questions suivantes :

- Utilisation d'eau minérale (Evian ou Vittel) ou d'eau déminéralisée selon les composés recherchés ?
- Quelle quantité sera nécessaire pour les rinçages et le conditionnement ?
- Combien d'équipe de préleveur au total (pour optimiser le nombre de blanc X par campagne) ?

#### 3.2.4.2 DOUBLES

Les prélèvements en doubles permettent d'estimer la fidélité (composante aléatoire de l'erreur) associée aux différentes étapes du prélèvement. Ils intègrent une micro-variabilité du milieu, spatiale et/ou temporelle.

Ainsi, la sélection de Y stations parmi l'ensemble des stations choisies pour l'étude prospective permettrait d'évaluer la composante spatiale de la variabilité du milieu lors d'une des trois campagnes de prélèvement prévues. Cette composante spatiale peut être évaluée lors de 2 campagnes de prélèvement, en hautes eaux et en basses eaux, afin de rendre compte de l'influence de l'hydrologie sur la variabilité du milieu.

Parmi ces Y stations, la sélection de Z stations permettrait d'évaluer la composante temporelle pendant les 3 campagnes prévues entre avril et octobre pour les prélèvements d'eaux en cours d'eau.

Un total de  $2Y + Z$  échantillons supplémentaires, soit  $4Y + 2Z$  analyses sont à prévoir pour réaliser des prélèvements en double selon un plan simplifié.

En ce qui concerne les plans d'eau, comme une seule campagne de prélèvement est prévue, seule la composante spatiale de la variabilité du milieu est considérée.

	Nb Stations	Nb total d'échantillon supplémentaire	Nb total d'analyse supplémentaire par échantillon – Plan complet	Nb total d'analyse supplémentaire par échantillon – Plan simplifié
Campagne 1	Y	Y	3	2
Campagne 2	Z parmi Y	Z	3	2
Campagne 3	Y	Y	3	2

**Tableau 5 : Synthèse du nombre d'échantillon et d'analyse supplémentaires par échantillon pour la réalisation des prélèvements en double lors du prélèvement en cours d'eaux**

### 3.2.5 QC pour les prélèvements de sédiments

Pour les sédiments, seuls les prélèvements en doubles ont été sélectionnés afin d'intégrer une micro variabilité spatiale lors du prélèvement. Comme une seule campagne est prévue, il faut prévoir Y échantillons supplémentaires et 2Y analyses supplémentaires.

### 3.2.6 Synthèse

Un exemple du dimensionnement des contrôles qualités à mettre en place pour un bassin est illustré dans la Figure 6.

Le schéma de la Figure 6 correspond à 50 stations et comprend :

- 5 doubles prélèvements pour estimer les contributions prélèvement et analyse - campagne spatiale
- 2 doubles prélèvements pour estimer les contributions prélèvement + analyse - campagne temporelle
- 1 blanc équipement, avec l'hypothèse de 1 équipe de préleveurs sur le bassin

Pour l'étude prospective, il pourrait être pertinent de mettre en œuvre les CQ suivants :

- 12-14 blancs pour la métropole et 1 blanc par DOM pour les cours d'eau
- 5 blancs pour la métropole pour les plans d'eau
- Environ 10 % des prélèvements à réaliser en double pour les campagnes 1 et 3 pour les cours d'eau (spatiale)
- Environ 5 % des prélèvements à réaliser en double pour la campagne 2 pour les cours d'eau (temporelle)
- Environ 10 % des prélèvements à réaliser en double pour la campagne plan d'eau

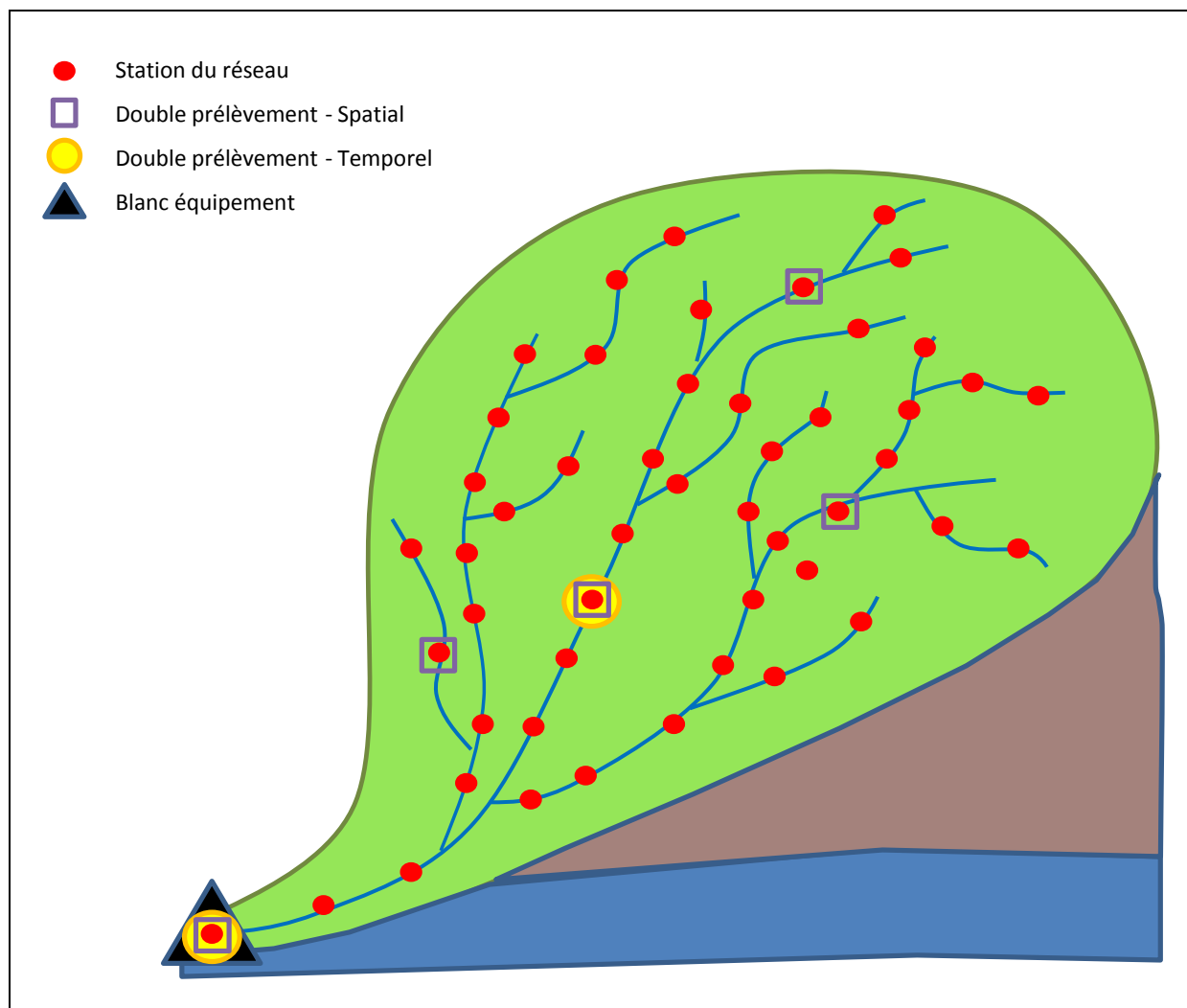


Figure 6 : Exemple de dimensionnement des contrôles qualités à mettre en place pour un bassin comprenant 50 stations

Le choix des stations à prélever en double devrait se faire à partir des connaissances des pressions sur les (115+18) stations présélectionnées pour l'étude prospective eaux de surface continentales (cours d'eau + plans d'eau).

QC Cours d'eau	AEAP	AERM	AESN	AELB	AEAG	AERMC	DOM	Total
Blanc équipement (campagnes 1-3)	1 x 2	1 x 2	2 x 2	3 x 2	3 x 2	3 x 2	5 x 2	18 x 2
Blanc flacon (campagne 2)	1	1	2	3	3	3	5	18
<b>Total Blancs</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>6</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>15</b>	<b>54</b>
Double prélèvement – campagne spatiale (campagnes 1-3)	1 x 2	1 x 2	2 x 2	3 x 2	3 x 2	3 x 2	5 x 2	18 x 2
Double prélèvement – campagne temporelle (campagne 2)	1	1	1	2	2	2	5	14
<b>Total Doubles</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>15</b>	<b>50</b>

Tableau 6 : Synthèse du nombre de QC pour les prélèvements d'eau en cours d'eau

QC Plans d'eau	AEAP	AERM	AESN	AELB	AEAG	AERMC	DOM	Total
Blanc équipement	0	1	1	1	1	1	0	5
Double prélèvement	0	1	1	1	1	1	0	5

Tableau 7 : Synthèse du nombre de QC pour les prélèvements d'eau en plan d'eau

QC Sédiments	AEAP	AERM	AESN	AELB	AEAG	AERMC	DOM	Total
Double prélèvement cours d'eau	1	1	2	3	3	3	5	18
Double prélèvement plan d'eau	0	1	1	1	1	1	0	5
Total Doubles	1	2	3	4	4	4	5	23

Tableau 8 : Synthèse du nombre de QC pour les prélèvements de sédiments (cours d'eau et plan d'eau)

Du fait du découpage en bassin hydrographique, et donc de la structuration différente pour le prélèvement, le nombre total de QC est important au final.

Il est important de noter, que pour les prélèvements d'eau en cours d'eau, le nombre de QC est conséquent si l'objectif est de les mettre en place à chaque campagne. Une option peut être de ne considérer qu'une des trois campagnes pour la mise en place des QC pour ces prélèvements d'eau.

Une synthèse des contrôles qualité est présentée dans le Tableau 9.

Type de QC	Eau Cours d'eau	Eau Plan d'eau	Sédiments Cours d'eau	Sédiments Plan d'eau	TOTAL
Blanc terrain équipement	18 (x 2)	5			23 (+18)
Blanc terrain flacon	18				18
Doubles prélèvements	18 (x 2) + 14	5	18	5	46 (+32)
<b>TOTAL</b>	<b>36 (+ 68)</b>	<b>10</b>	<b>18</b>	<b>5</b>	<b>69 (+68)</b>

Tableau 9 : Synthèse du nombre de QC pour les prélèvements d'eau et de sédiments. Les QC minimaux sont notés en noir, et ceux optionnels en bleu.

Le nombre total d'échantillons prévus pour les eaux de surface est de 438 prélèvements d'eau et 158 prélèvements de sédiments. Le nombre de QC minimaux représente donc 11.6 % des prélèvements au total et 23 % d'analyses supplémentaires (en comptant 2 analyses supplémentaires par QC).

Un affinage par famille de molécules peut aussi être envisagé pour réduire le coût de ces QC, en ne considérant par exemple que certaines familles de substances par type de QC.

### 3.2.7 Données complémentaires pour l'interprétation des résultats

Afin de pouvoir interpréter les résultats obtenus sur les QC, il est nécessaire d'acquérir et ou de recueillir un certain nombre de métadonnées ou d'informations.



Ainsi pour les blancs, les métadonnées utiles sont les protocoles de prélèvements mis en œuvre, le type d'équipement utilisé pour le prélèvement, le type de flacons employé. L'accent sera mis sur la nature des matériaux en contact direct avec l'échantillon.

Par ailleurs, pour les doubles prélèvements d'eau, la connaissance de paramètres physico-chimiques tels que le pH, la conductivité, la température, l'oxygène dissous, la teneur en matière en suspension (ou la turbidité), les teneurs en carbone organique dissous et en calcium ainsi que le débit, permettra de déterminer si ces paramètres influent sur les écarts observés entre les doubles prélèvements.

Pour les sédiments, le taux de matière sèche, la distribution granulométrie et/ou le pourcentage < 63  $\mu\text{m}$  et la teneur en carbone organique total sont nécessaires à l'interprétation des données.

## CONCLUSION

Afin d'assurer la maîtrise des opérations de prélèvements (jusqu'au laboratoire d'analyse) pour un programme de surveillance DCE ou une étude prospective, la mise en œuvre d'un plan QA/QC pour le prélèvement, le conditionnement et le transport des échantillons a été proposé. Ce plan QA/QC repose principalement sur l'utilisation de contrôles qualité tels que les blancs et les doubles prélèvements. Les objectifs sont de détecter et surveiller les sources d'erreurs (contamination, perte par absorption etc.). Les blancs ont pour objectif d'identifier les sources de contamination pouvant intervenir pendant la succession d'étapes lors du prélèvement. Les prélèvements en doubles permettent d'estimer la fidélité (composante aléatoire de l'erreur) associée aux différentes étapes du prélèvement. Ils intègrent une micro-variabilité du milieu, spatiale et/ou temporelle. Les dopages, qui permettent notamment d'identifier les erreurs dues à l'instabilité des échantillons (incluant notamment les pertes par volatilisation ou adsorption, l'influence des facteurs biologiques etc.) ont été écartés car ce type de contrôle a été jugé trop complexe à mettre en œuvre sur le terrain.

L'exemple de l'étude prospective nationale 2012, a été traité et une synthèse des contrôles qualité qu'il serait opportun de mettre en place lors de cette étude est présentée ci-dessous. Les QC minimaux sont notés en noir, et ceux optionnels en bleu.

Type de QC	Eau Cours d'eau	Eau Plan d'eau	Sédiments Cours d'eau	Sédiments Plan d'eau	TOTAL
Blanc terrain équipement	18 (x 2)	5			<b>23 (+18)</b>
Blanc terrain flacon	18				<b>18</b>
Doubles prélèvements	18 (x 2) + 14	5	18	5	<b>46 (+32)</b>
<b>TOTAL</b>	<b>36 (+ 68)</b>	<b>10</b>	<b>18</b>	<b>5</b>	<b>69 (+68)</b>

Le nombre total d'échantillons pour les eaux de surface est de 438 prélèvements d'eau et 158 prélèvements de sédiments. Pour les prélèvements d'eau, le nombre de QC minimaux représente 10.5 % de prélèvements eaux supplémentaires, et le nombre d'analyses supplémentaires représente pour ces QC 21 % d'analyses d'eaux (en comptant 2 analyses supplémentaires par QC). Pour les sédiments, le nombre de QC représente 14.5 % de prélèvements sédiments supplémentaires, et le nombre d'analyses supplémentaires pour ces QC représente 29 % des analyses de sédiments.

Un affinage par famille de molécules peut aussi être envisagé afin de réduire le coût des QC en ne considérant par exemple que certaines familles par type de QC.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Aquaref (2011) Guide des prescriptions techniques pour la surveillance physico-chimique des milieux aquatiques, 6p

Argyrary & al. (1995), Proficiency testing in sampling: pilot study on contaminated land, Analyst, 120: 2799-2804.

Botta F. (2011) Etude prospective : Critères pour le choix des stations et première estimation des points par Bassin des Agences, 5 p.

Botta.F, Blanquet.JP, Champion.R, Ferret.C, Guigues.N, Lazzarotto.J, Lepot.B (2010) Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses - Essai inter comparaison sur le prélèvement en plan d'eau 2010 - Rapport AQUAREF 2010 - 122p.

Botta F (2012), GT Analyse Etude prospective 2012, présentation du 25 janvier 2012

DEB (2011), Proposition par le Comité d'Experts Priorisation de la liste priorisée de substances pour l'étude prospective 2012 eaux de surface continentale en métropole, Version du 28 juillet 2011 (GR3/TD/DEB)

DEB (2011a) Projet de relevé de décision de la réunion du 22 novembre 2011 du COPIL métropole de l'étude prospective micropolluants 2012 (GR3/TD/DEB)

DEB (2011b) Projet de relevé de décision de la réunion du 22 novembre 2011 du COPIL DOM de l'étude prospective micropolluants 2012 (GR3/TD/DEB)

DAE (2011a) Note de cadrage de l'étude prospective micropolluants 2012 du 16 novembre 2011, 2011 494 GR3 TD

DAE (2011b) Note sur l'avancement étude prospective micropolluants 2012 du 8 décembre 2011, 2011 494 GR3 TD

Desbois T. (2011) GT Analyse Etude prospective 2012, présentation de l'étude prospective du 8 septembre 2011

Directive 2009/90/CE de la commission du 31 juillet 2009 établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux

EURACHEM/CITAC Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Second Edition (2000), Editors: S L R Ellison (LGC, UK) M Rosslein (EMPA, Switzerland) A Williams (UK).

EURACHEM/CITAC (2007) Measurement uncertainty arising from sampling.

Ghestem J.P. (2009a), Incertitudes liées à l'échantillonnage : exemples d'estimation sur eau de surface et eau souterraine, BRGM/RP-57922-FR, 81 p

Ghestem J.P. (2009b) - Contrôle qualité pour les opérations d'échantillonnage des eaux - Note de synthèse et propositions, BRGM-RP-58167-FR, 31 pages

Ghestem J.P., Fisticaro P., Champion R. (2009) - Essai collaboratif sur l'échantillonnage en eau souterraine. BRGM/RP-57687-FR

Ghestem J.P. et Lachenal J. (2008) Incertitude sur l'échantillonnage et le prélèvement d'eaux : synthèse bibliographique, BRGM/RP-56885-FR, 58p.

Ghestem J.P, avec la collaboration de Lachenal J. (2008) L'assurance qualité pour les prélèvements dans les milieux aquatiques en vue d'analyses physico chimiques : état des lieux 2008, BRGM/RP-56859-FR, 63p

Gluschke M. (2008), Collaborative Sampling Trial in the context of quality Assurance in the german marine monitoring programme for the North sea and the Baltic Sea, Accred Qual Assur, 13: 101-107.

ISO 5667-1 (2007) Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 1 : Lignes directrices pour la conception des programmes et des techniques d'échantillonnage

ISO 5667-14 (1998) Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 14 : Lignes directrices pour le contrôle de la qualité dans l'échantillonnage et la manutention des eaux environnementales

Lepot B. (2007) Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses - Essai national sur site du 26 juin 2007- INERIS-DRC-07-86076-16167B.

Nordtest (2007) Uncertainty from sampling - A nordtest handbook for sampling planners on sampling quality assurance and uncertainty estimation. TR-604

Ramsey & al. (1995a), Estimation of sampling bias between different protocols on contaminated land. Analyst, 120: 1353-1356.

Ramsey & al. (1995b) On the collaborative trial in sampling, Analyst, 120: 2309-2317

Ramsey & al. (1997) Estimation of measurement uncertainty from field sampling: implications for the classification of contaminated land. The Science of the Total Environment, 198, p. 243-257.

Ramsey & al. (2007) Uncertainty from sampling, in the context of fitness for purpose. Accred. Qual. Assur., 12, p. 503-513.

Roy S., Fouillac A.-M. (2004), Uncertainties related to sampling and their impact on the chemical analysis of groundwater, TrAC, Vol 23, n° 3, 185-193.

Squire S. et Ramsey M. (2001), Inter-organisational sampling trials for the uncertainty estimation of landfill gas measurements, J. Environ. Monit., 3: 288-294