

Conception de l'étude de validation initiale

N. Guigues (LNE), B. Lepot (INERIS)
J. Prygiel, C. Halkett, D. Bolzan (AEAP)

Validation initiale : estimation une fois des composantes de l'incertitude de mesure en conditions de routine

5 étapes :

1. Définir les exigences sur la qualité de mesure (incertitude maximale acceptable)
2. Analyser le processus de mesure et identifier les points critiques
3. Concevoir et réaliser une étude de validation initiale
4. Estimer l'incertitude de mesure incluant le prélèvement
5. Juger de la pertinence et de l'adéquation des protocoles de mesure mis en place (est-ce que l'incertitude de mesure estimée est plus faible que l'incertitude maximale acceptable ?)

Etape 1

Définir les exigences sur la qualité de mesure :
incertitude maximale acceptable

Question posée : les protocoles mis en œuvre permettent-ils
d'observer les variations de la qualité de l'eau sur le bassin
Artois Picardie ?

Objectif fixé :

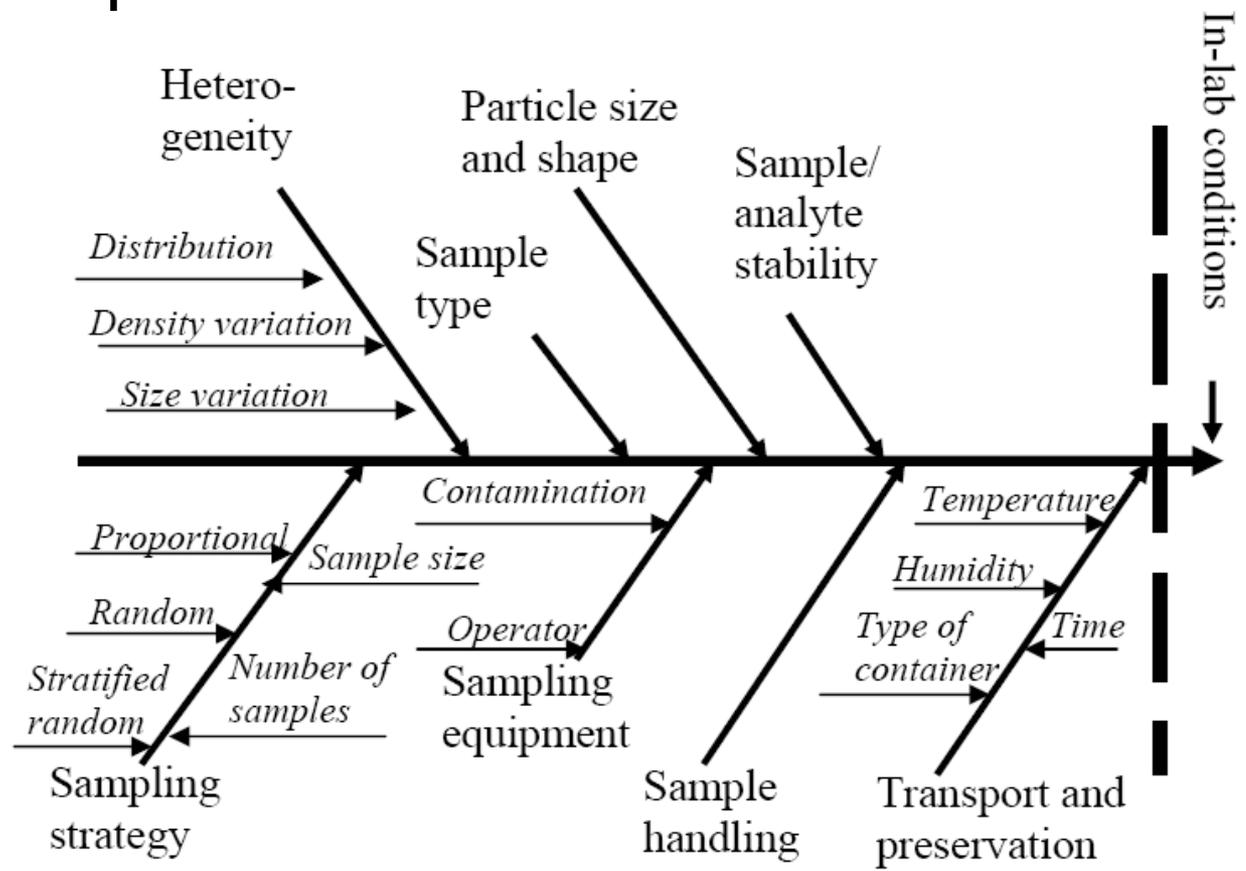
variance mesure $< 20 \%$ variance totale



Nécessite d'estimer la variabilité spatiale et temporelle de
la qualité de l'eau sur le bassin

Etape 2

Analyse du processus de mesure



Etape 3

Conception et réalisation d'une validation initiale

- Comment ?
- Quand ?
- Sur quelles substances ?
- Sur quelles stations ?
- Avec quelles protocoles ?
- Quel coût ?

Comment ?

Méthodes empiriques (Top down)

Basées sur la duplication des mesures

- + facile à mettre en œuvre, coût raisonnable
- pas de quantification des différentes contributions à l'incertitude de mesure

Méthodes de modélisation (Bottom up)

Basées l'identification et l'estimation des différents composants de l'incertitude au travers d'un modèle mathématique ou en utilisant la théorie sur l'échantillonnage de P. Gy

- + budget d'incertitude détaillé
- connaissance préalable des facteurs influents

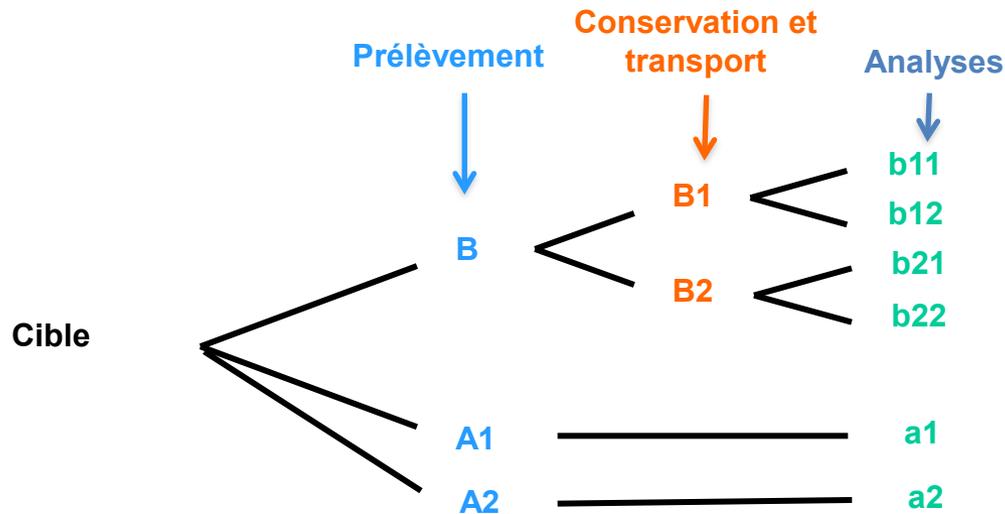
Eurachem 2007

Comment ?

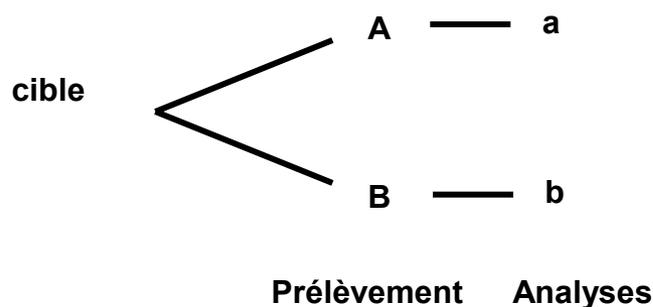
Méthode choisie pour estimer les incertitudes de mesure : méthode empirique des doubles

Doubler les opérations d'échantillonnage et d'analyse

Estimer les variances de tout ou partie de la chaîne de mesure

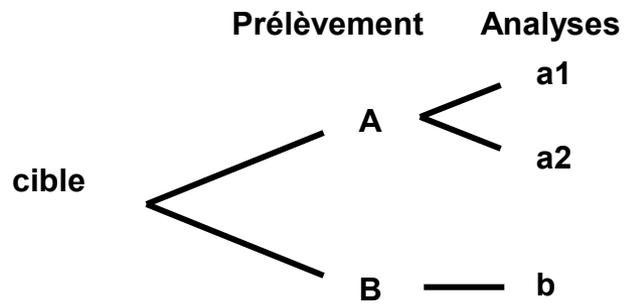


Différentes déclinaisons possibles pour la méthode des doubles échantillons :



plan A

2/3 des stations



plan B

1/3 des stations

Quand ?

Septembre 2014 à août 2015

Intégrer la variabilité spatiale et temporelle de la qualité des cours d'eau du bassin Artois Picardie

- 2 campagnes spatiales (moyennes-hautes eaux et basses eaux)
- 3 campagnes temporelles (variabilité hydrologique et saisonnière)

Quelles substances ?

Critère de sélection des substances :

- Majeurs : paramètres supportant la biologie et paramètres constitutifs

% d'occurrence > 50% entre 2008 et 2011

- Micropolluants : état chimique et substances de l'état écologique

% d'occurrence > 20 % en 2011

Sélection finale des substances :

- Paramètres physico-chimiques

pH, T, O₂, cond, Turb, MES, DBO₅, DCO, NKjd, P_{tot}, COT, NH₄, NO₂, NO₃, SiO₂, PO₄, Ca, Mg, Na, K, Cl, SO₄, HCO₃, chlorophylle a et phéopigments.

- Micropolluants : état chimique et substances de l'état écologique

HAP (BaP, Fluoranthène, naphtalène)

métaux (Ni, Cu, Zn, As, Pb, Cd)

pesticides (2,4-D, 2,4-MPCA, diuron, isoproturon, chlortoluron)

Quelles stations ?

Combien ?

Recommandation : 8-12 % pour une étude de validation initiale avec un minimum de 8 (Eurachem 2007)

Lesquelles ?

Groupement des stations en considérant la composition chimique et la distribution des micropolluants

 **Utilisation de la classification ascendante hiérarchique (CAH) pour grouper les stations**

Choisies parmi des groupes pré-définis, en collaboration avec l'Agence Artois Picardie

Données historiques :

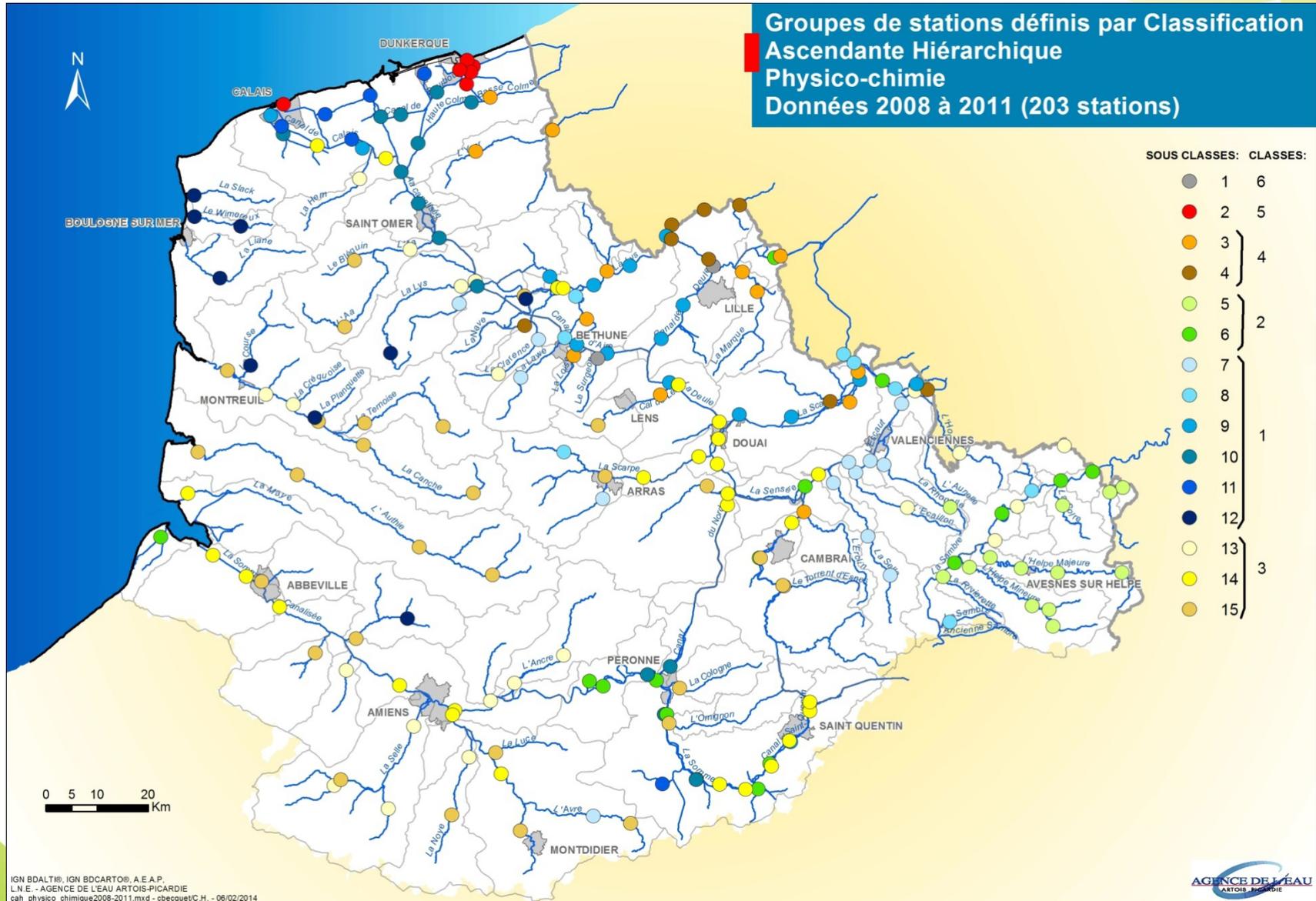
– Majeurs : données 2008-2011

- 203 stations réparties sur le bassin
- Entre 2 à 12 prélèvements par an selon les paramètres et les stations

– Micropolluants : données 2011

- 83 stations
- 11-12 prélèvements en 2011

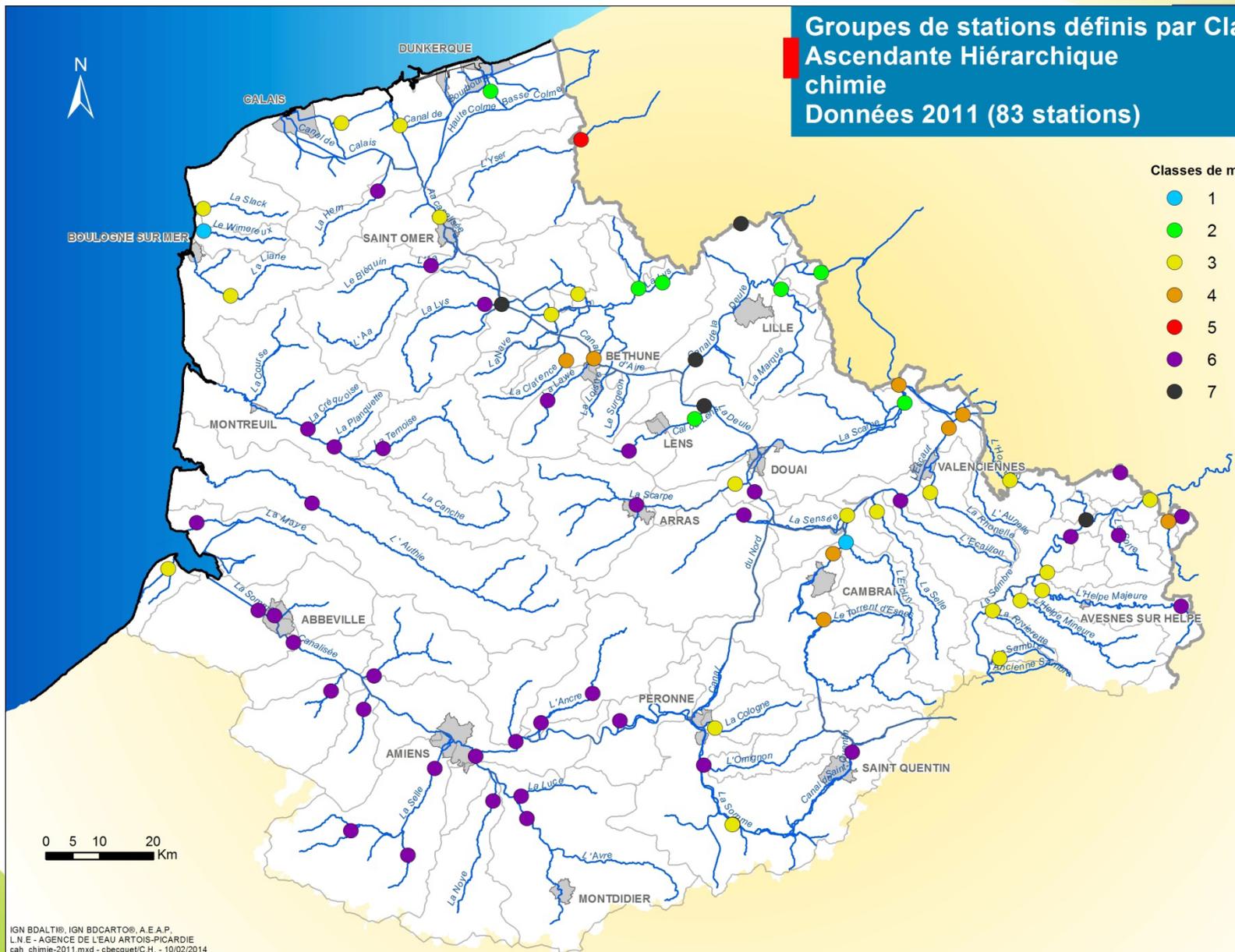
Groupes de stations définis par Classification Ascendante Hiérarchique Physico-chimie Données 2008 à 2011 (203 stations)



0 5 10 20 Km

IGN BDALTI®, IGN BDCARTO®, A.E.A.P.
L.N.E. - AGENCE DE L'EAU ARTOIS-PICARDIE
cah_physico_chimie2008-2011.mxd - cbequet/C.H. - 06/02/2014

Groupes de stations définis par Classification Ascendante Hiérarchique chimie
Données 2011 (83 stations)



IGN BDALTI®, IGN BD CARTO®, A.E.A.P.
L.N.E - AGENCE DE L'EAU ARTOIS-PICARDIE
cah_chimie-2011.mxd - cbecquet/C.H. - 10/02/2014

2 options possibles :

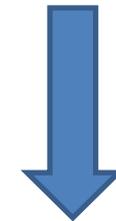
- Liste de 30 stations pour les paramètres physico-chimiques : 2 stations par classe CAH
- Liste de 10 – 15 stations pour chaque famille de micropolluants (métaux, HAP, pesticides)



+ Optimisation du coût analytique

- Mise en œuvre complexe

- Liste de 30 stations pour les paramètres physico-chimiques et toutes les familles de micropolluants : 2 stations par classe CAH



+ mise en œuvre facilitée

- surcoût analytique

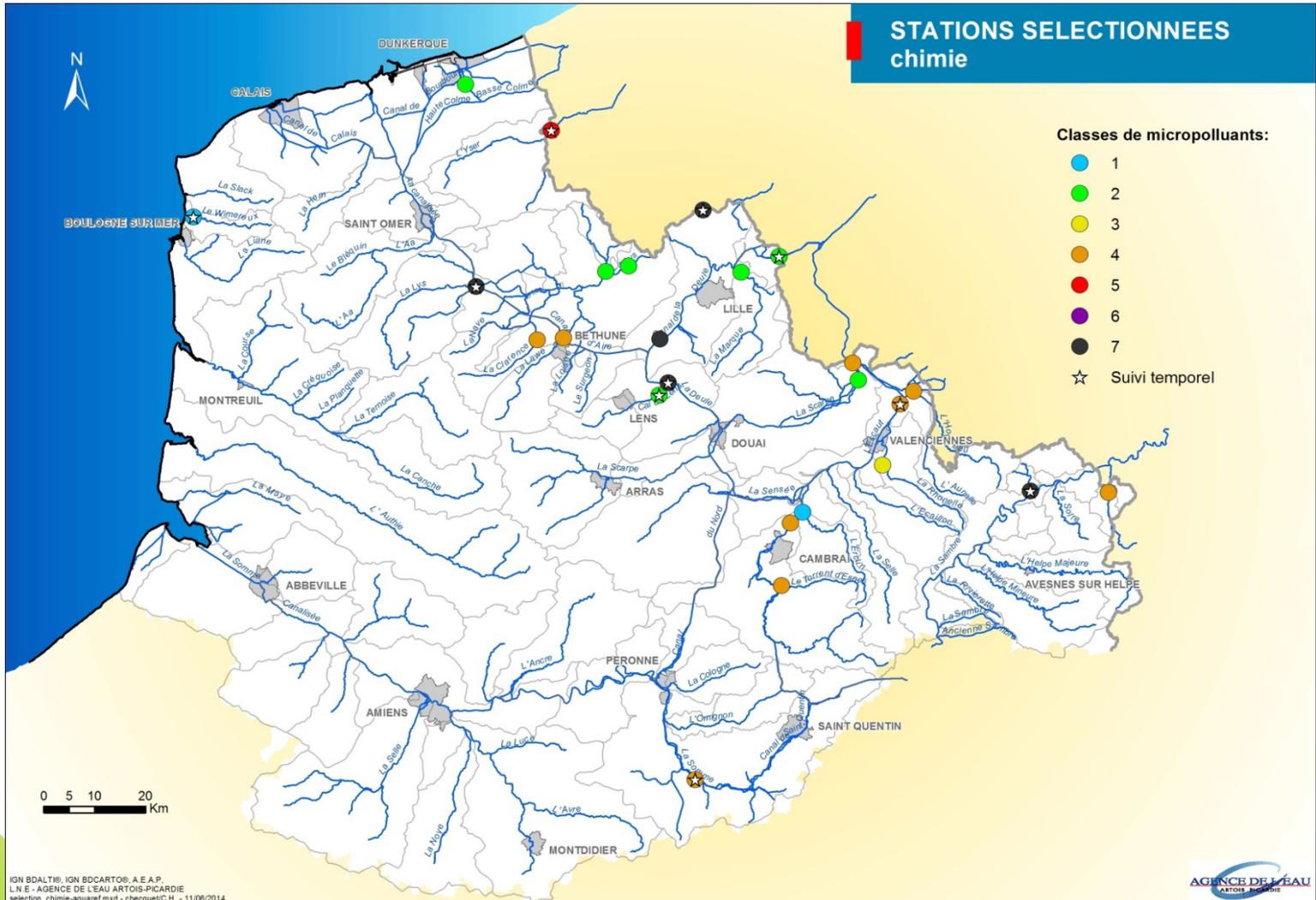
Nombre d'échantillons et d'analyses supplémentaires générés par l'étude de validation :

Paramètres physico-chimiques et micropolluants	Campagnes spatiales	Campagnes temporelles
Nombre de stations	25	12
Fréquence de suivi (nombre de campagnes par an)	2	3
Nombre de stations / plan A	17	8
Nombre d'échantillons supplémentaires	34	24
Nombre d'analyses supplémentaires	34	24
Nombre de stations / plan B	8	4
Nombre d'échantillons supplémentaires	16	12
Nombre d'analyses supplémentaires	32	24
Nombre total d'échantillons supplémentaires	50	36
Nombre total d'analyses supplémentaires	66	48

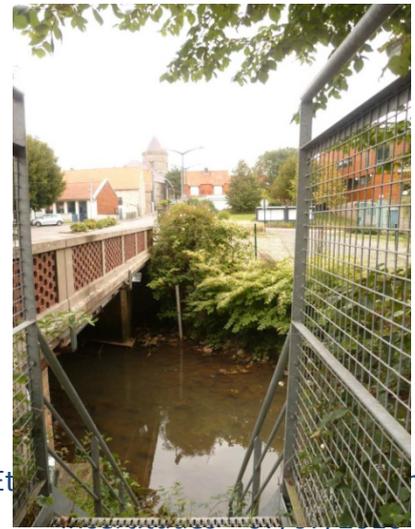
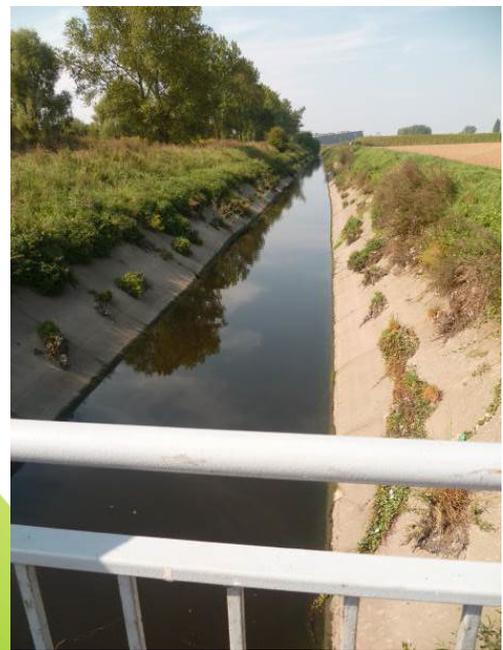
86 échantillons et 114 analyses au total

Carte des 25 stations retenues (12%)

STATIONS SELECTIONNEES chimie



Diversité des stations !



Et ... des

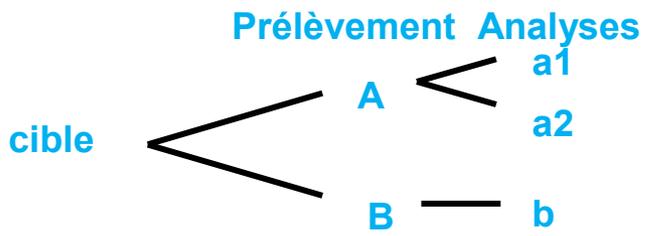
Quels protocoles ?

Protocoles pour doubler les opérations d'échantillonnage (plans A et B)

- 2 prélèvements indépendants
- Selon protocoles FD T90-524
- Analyse des doubles échantillons en conditions de répétabilité

Protocoles pour doubler les opérations d'analyse : plan B

- 1 échantillon sur les 2 est doublé pour la procédure analytique



- Si suffisamment de volume d'échantillon :
 - prendre 2 aliquotes de l'échantillon brut
 - suivre la procédure analytique entièrement pour chaque aliquot, y compris les étapes de préparations et extractions nécessaires (comme la filtration)
- Si tout l'échantillon est utilisé pour l'extraction / minéralisation
 - prendre 2 aliquotes de l'extrait
 - suivre la procédure analytique après l'extraction / minéralisation pour chaque aliquot

Etude réalisée sur 2 années de surveillance

Budget de l'étude :

- Surcoût lié à l'échantillonnage : 3 870 €
- Surcoût analytique : 16 300 €
- Blanc terrain : 260 €

Budget Agence de l'Eau :

- Echantillonnage : 250 000 €
- Analyse : entre 230 000 € (2015) et 460 000 € (2014)
- Surcoût de la surveillance en 2015 pour compenser les analyses non couvertes : 2 880 €

Etape 4

Décomposition de la variance u^2 :

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

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

- Le conditionnement, la conservation et le transport des échantillons jusqu'au laboratoire est incluse dans $u_{\text{prélèvement}}$
- Evaluation de la composante aléatoire uniquement de l'incertitude de mesure

Traitement des données par analyse de variance ANOVA