

ESSAI COLLABORATIF SUR LES MESURES *IN SITU*

GUYANE

Thème C « Améliorer les opérations d'échantillonnage »

**Auteurs : Fabrizio BOTTA, Céline FERRET et
Bénédicte LEPOT**

Juin 2015

Programme scientifique et technique
Année 2014

Note de synthèse

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2014 (Action C- Améliorer les opérations d'échantillonnage) dans le cadre du partenariat ONEMA – INERIS 2014, au titre de l'action C 3b (Formation échantillonnage).

Auteur (s) :

Fabrizio BOTTA
INERIS
Fabrizio.botta@ineris.fr

Bénédicte LEPOT
INERIS
Benedicte.lepot@ineris.fr

Céline FERRET
INERIS
Celine.ferret@ineris.fr

Vérification du document :

Nathalie Guigues
LNE
nathalie.guigues@lne.fr

Les correspondants

ONEMA : Isabelle BARTHE-FRANQUIN, isabelle.barthe-franquin@onema.fr

Etablissement : INERIS

Référence du document : F.Botta, C.Ferret et B.Lepot - Essai collaboratif sur les mesures in situ - La Guyane. DRC-14-136902-10601A Note de synthèse AQUAREF 2014 – 28 p.

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

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION	- 5 -
2. METHODOLOGIE ESSAI COLLABORATIF SUR LES MESURES IN SITU	- 5 -
2.1 Informations Collectées.....	- 5 -
2.2 Type d'appareillage.....	- 6 -
2.2.1 Accréditation pour les mesures <i>in situ</i>	- 6 -
2.2.2 Pratiques d'étalonnage et de vérification des appareils.....	- 7 -
2.3 Déroulement des mesures in situ	- 7 -
3. RÉSULTATS DES MESURES <i>IN SITU</i>	- 9 -
3.1 Objectif.....	- 9 -
3.2 Réalisation des ajustages pour pH et conductivité par les participants.....	- 9 -
3.3 Résultats des mesures de température.....	- 9 -
3.4 Résultats des mesures de conductivité	- 11 -
3.5 Résultats des mesures de pH	- 13 -
3.6 Résultats des mesures d'Oxygène.....	- 15 -
3.7 Résultats des mesures de turbidité	- 19 -
3.8 Synthèse des résultats obtenus pour les mesures <i>in situ</i>	- 20 -
4. CONCLUSION.....	- 23 -

1. INTRODUCTION

Lors de la première mission d'AQUAREF dans les DOM (2012 en Guyane, Martinique et Guadeloupe), le besoin d'organiser des journées techniques dédiées aux opérations d'échantillonnage est apparu. Des journées techniques sur les opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau ont été organisées entre le 20 et le 30 août 2014 en Guyane¹ auprès des organismes de prélèvements travaillant dans le cadre des programmes de surveillance, d'enquêtes de la DCE.

Les organismes de prélèvement ont été sélectionnés par les offices de l'eau et DEAL. Ces journées techniques ont été l'occasion d'échanger sur les meilleures pratiques d'échantillonnage en eau de surface et également de rappeler les exigences concernant les mesures *in situ* (pH ; conductivité...). A l'issue de ces journées techniques, un essai collaboratif sur les mesures *in situ* (pH, conductivité, O₂, température, ...) a été réalisé. 6 équipes de préleveurs ont participé à cet essai.

Cette note présente la méthodologie de mise en œuvre de l'essai, ainsi que les principaux résultats observés. Quelques recommandations ont pu être émises à partir du croisement des observations terrain avec les résultats de l'essai.

2. METHODOLOGIE ESSAI COLLABORATIF SUR LES MESURES IN SITU

2.1 INFORMATIONS COLLECTÉES

En amont de l'essai collaboratif des mesures *in situ*, un questionnaire a été fourni à l'ensemble des organismes de prélèvement (Annexe 1). Il porte sur la mesure des paramètres physico-chimiques.

Ce questionnaire a permis de faire un bilan sur :

- l'appareillage utilisé,
- l'accréditation des participants,
- les conditions de l'ajustage des appareils,
- le volume nécessaire de solutions étalons pour réaliser les ajustages.

Seulement 3 questionnaires sur les 6 nous ont été restitués quelques semaines voire quelques jours avant l'essai collaboratif. En absence de la totalité des informations, l'organisateur a du estimé au mieux la quantité nécessaire de solutions étalons pour cet essai collaboratif.

¹ Compte rendu des journées de sensibilisation sur les opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau « Guyane »

2.2 TYPE D'APPAREILLAGE

Conformément à la méthodologie présentée lors de l'essai collaboratif, les participants ont mesuré :

- La température : résultat à donner avec 1 chiffre après la virgule,
- La conductivité corrigée à 25°C : en $\mu\text{S/cm}$, résultat à donner avec 1 chiffre après la virgule,
- Le pH : en unité pH, résultat à donner avec 2 chiffres après la virgule.
- L'oxygène : en unité % et en mg/L, résultat à donner avec 2 chiffres après la virgule.

Le Tableau 1 ci-après fait le bilan des appareils utilisés par les participants lors de l'essai collaboratif en Guyane.

Tableau 1 : Appareillage de mesure de pH, de conductivité et de température mis en œuvre lors de l'essai

Participants	Marques	Type de sonde			
		pH	Conductivité	Oxymètre	Température
1	WTW et YSI (oxymètre)	Sentix 41	Tétracon 325	ODO	Combiné sentix 41
2	YSI	-	PRO 2030	PRO 2030	PRO 2030
3	Hanna et WTW (cond)	HI7609829-1	07440755	HI7609829-2	HI7609829
4	Hanna	HI 769828-1	HI 769828-3	HI 769828-2	HI 769828-1
5	Hanna	HI 769828-1	HI 769828-3	HI 769828-2	HI 769828-1
6	Hach	PHC 101	-	LDO	Combiné Oxy et pH

Lors de cet essai, sur les 6 préleveurs, 2 ont utilisé du matériel de marque WTW et 4 préleveurs ont utilisé des sondes multi-paramètres.

Une comparaison sur la turbidité a également pu être réalisée avec les 3 participants ayant un turbidimètre à leur disposition.

2.2.1 ACCRÉDITATION POUR LES MESURES *IN SITU*

L'accréditation des organismes de prélèvement pour les mesures *in situ* n'était pas une obligation jusqu'en 2011. Toutefois, depuis la transcription de la directive 2009/90/CE² en droit français (arrêté du 27 octobre 2011³), toutes les analyses doivent être faites sous couvert de l'accréditation (y compris les mesures *in situ*) si les organismes travaillent pour le compte d'organismes publics (DEAL, AE, ODE).

² 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

³ Arrêté du 27 octobre 2011 portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement

Au moment de l'enquête réalisée en juin 2014 et des journées de sensibilisation, aucun participant n'était accrédité.

2.2.2 PRATIQUES D'ÉTALONNAGE ET DE VÉRIFICATION DES APPAREILS

Sur les 3 enquêtes restituées, les 3 organismes disposent de procédures d'étalonnage et/ou de vérification pour les appareillages de mesures :

- Les 3 organismes identifiés P1, P4 et P5 ont déclaré qu'elles sont facilement accessibles au préleveur sur le site ;
- Les 3 organismes identifiés P1, P4 et P5 disposent de procédures de maintenance pour l'ensemble des appareillages de mesures.

2.3 DÉROULEMENT DES MESURES IN SITU

L'évaluation métrologique des appareils de mesures des paramètres *in situ* a été réalisée le 28/08/2014, entre 15:00 et 17:00. Le programme s'est déroulé en 4 étapes :

- Etape 1 réalisée sur la berge proche du cours d'eau (Figure 1): chaque participant a vérifié ses appareils de terrain à partir de solutions étalons fabriquées par Radiometer et fournies par l'INERIS :
 - o Solution pH $4,65 \pm 0,02$ à 25°C et pH $9,23 \pm 0,02$ à 25°C;
 - o Solution de conductivité : $146,9 \mu\text{S}/\text{cm} \pm 2,5\%$ à 25°C .
- Etape 2 réalisée directement dans le cours d'eau (Figure 2) : chaque participant a réalisé 5 mesures distinctes de température, de pH, de conductivité et d'oxygène dans le cours d'eau avec ses propres sondes ;
- Etape 3 réalisée sur une table de travail proche du cours d'eau : chaque participant a ajusté⁴ ses appareils de terrain à partir de solutions étalons fabriquées par Radiometer et fournies par l'INERIS :
 - o Solution pH $4,005 \pm 0,010$ à 25°C (traçabilité SI)
 - o Solution pH $7,000 \pm 0,010$ à 25°C (traçabilité SI)
 - o Solution pH $10,012 \pm 0,010$ à 25°C (traçabilité SI)
 - o Solution de conductivité : $1408 \mu\text{S}/\text{cm} \pm 0,5\%$ à 25°C (traçabilité SI).
- Etape 4 réalisée directement dans le cours d'eau (même que pour l'étape 2) (Figure 2): chaque participant a réalisé 5 mesures distinctes de température, de pH, de conductivité et d'oxygène dans le cours d'eau avec ces propres sondes et selon ses propres procédures.

⁴ Pour l'oxygène dissous, aucune solution étalon n'a été fournie par l'INERIS, l'ajustage a été réalisé par chaque participant selon sa propre procédure (100% dans l'air humide) ; de même, il n'y a pas eu d'ajustage pour la température car l'organisateur n'a pas fourni de thermomètre étalon.



Figure 1 : Opérations d'ajustage des appareils de mesures (étapes 1 et 3)



Figure 2 : Mesures dans le cours d'eau (étapes 2 et 4)

Les différentes étapes devaient permettre d'évaluer la répétabilité et la justesse des mesures des participants, et de raccorder ces mesures à des étalons traçables. Une incertitude de mesure issue de la reproductibilité obtenue à partir des mesures de tous les participants a pu ensuite être calculée.

3. RÉSULTATS DES MESURES *IN SITU*

3.1 OBJECTIF

Les paramètres pH, conductivité, température et oxygène sont des paramètres non conservatifs. Ils sont de préférence mesurés sur le terrain. Cette partie de l'essai devait permettre de faire un bilan de l'application des procédures mises en œuvre par les opérateurs sur le terrain et d'étudier l'exactitude des analyses effectuées *in situ* pour ces paramètres. Les résultats sont présentés sous la forme d'un graphique et d'un tableau, dont un exemple type est donné en Annexe 2.

L'exploitation statistique des résultats a été effectuée à l'aide du logiciel Analyse statistique version 3.5 développé à l'INERIS pour le traitement statistique des essais inter laboratoires analytiques.

Le traitement statistique et l'interprétation des données ont été réalisés selon la norme NF ISO 5725-5. L'incertitude ($k=2$) a été estimée à partir de l'écart type de reproductibilité (2 fois l'écart type de reproductibilité).

3.2 RÉALISATION DES AJUSTAGES POUR pH ET CONDUCTIVITÉ PAR LES PARTICIPANTS

Habituellement, les participants réalisent l'ajustage de leur appareil au laboratoire. Afin d'estimer la justesse de leur mesure de pH et de conductivité pour cet essai, des vérifications et des ajustages ont été entrepris sur site. Tous les participants ont utilisé les mêmes solutions étalons de pH et de conductivité dans les mêmes conditions et selon leur procédure habituelle. Le Tableau 2 résume les écarts relatifs observés entre la valeur nominale des solutions étalons et la valeur mesurée par les participants.

Tableau 2: Ecart relatifs entre la valeur nominale des solutions étalons et la valeur mesurée par les participants pour le pH et la conductivité

	Etape 1 : vérification des sondes		
Participant	$\Delta/\text{pH (4,65)}$	$\Delta/\text{pH (9,23)}$	$\Delta/146,9 \mu\text{S/cm}$
P1	0,1%	0,0%	0,1%
P2	Non analysé	Non analysé	0,6%
P3	0,1%	0,05%	Non analysé
P4	0,8%	0,3%	0,5%
P5	0,2%	0,1%	9,3%
P6	0,1%	0,1%	Non analysé

La vérification des sondes de pH et de conductivité réalisée le jour de l'essai (étape 1), met en évidence des écarts relativement faibles par rapport à la solution étalon. Les écarts plus importants sont observés pour le participant P5 pour la sonde de conductivité.

Pour chacun des paramètres, les mesures effectuées dans le cours d'eau, avant et après ajustage, sont comparées dans les sous-chapitres suivants.

3.3 RÉSULTATS DES MESURES DE TEMPÉRATURE

Pour la température, aucun étalon de référence n'a été fourni par l'organisateur, les résultats montrent uniquement les variances de répétabilité et de reproductibilité à partir des mesures des participants (étape 2 et 4).

Une très faible variabilité entre les mesures effectuées par chaque préleveur a été observée (Figure 3).

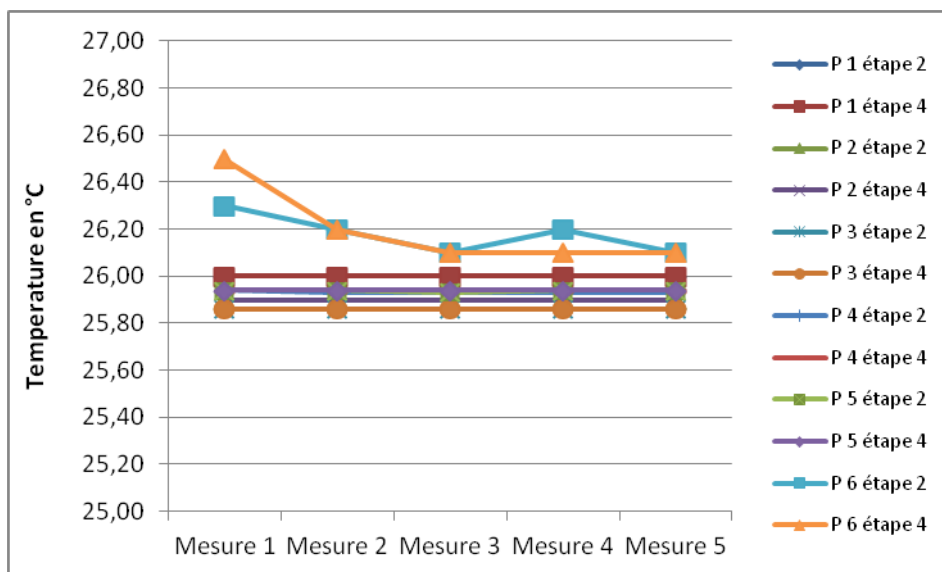


Figure 3: Résultats des mesures de température des participants dans le cours d'eau

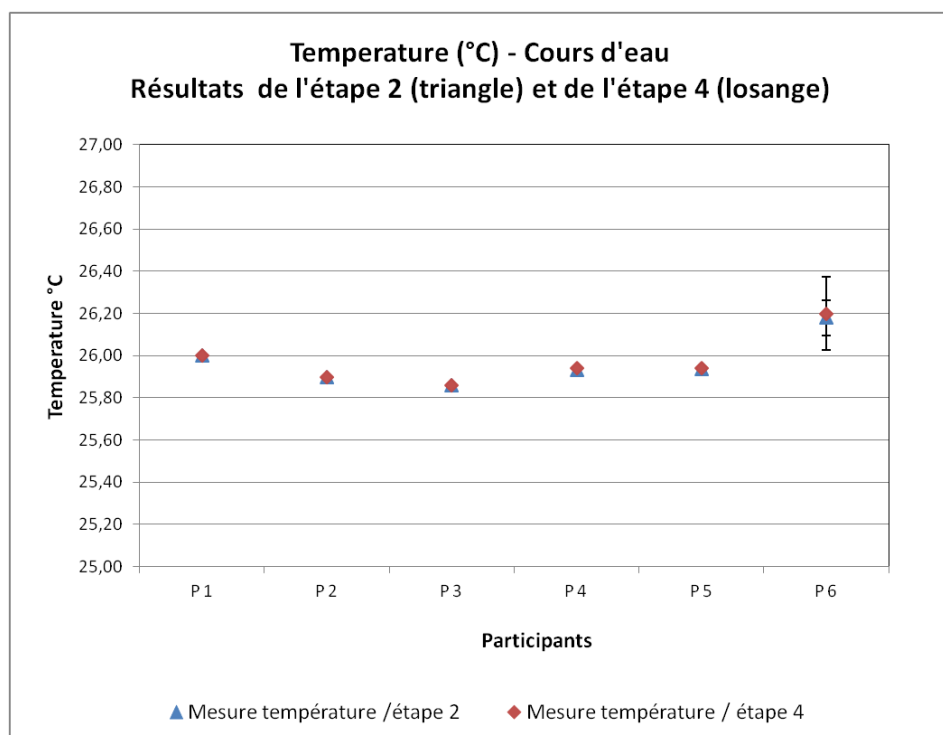


Figure 4: Valeur moyenne $\pm$ écart type de chaque participant dans les cours d'eau

La Figure 4 représente graphiquement les résultats des mesures de température de l'eau observés dans le cours d'eau.

Dans tous les cas, les observations principales sont les suivantes :

- o Les résultats obtenus dans l'étape 2 par le préleveur P6 sont considérés aberrants par le Test de Cochran (problème de dispersion). En effet, les résultats oscillent entre 25,6°C et 25,9°C tandis que les résultats des autres participants sont stables.

- o Les résultats obtenus à l'étape 4 présentent toujours une dispersion plus importante pour le participant P6.

De ce fait, c'est le seul participant qui a observé dans le cours d'eau, une variation de la température sur les 5 mesures effectuées.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 met en évidence que la répétabilité et la reproductibilité des mesures sont identiques à l'étape 4 et à l'étape 2 ainsi que l'incertitude (Tableau 3).

Tableau 3 : Ecart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures de température réalisées dans le cours d'eau

	Mesure (Température)	
	Etape 2	Etape 4
Ecart-type de répétabilité (°C)	0,00	0,00
Ecart-type de reproductibilité (°C)	0,09	0,09
Incertitude (k=2) en %	0,9	0,9

3.4 RÉSULTATS DES MESURES DE CONDUCTIVITÉ

Quatre organismes ont restitué des mesures de conductivité sur les 6 présents. Les deux autres organismes n'étaient pas équipés de sonde de conductivité. Pour ces deux organismes, cette mesure n'est pas exigée, lors des opérations d'échantillonnage, par le client (client autre que l'ODE).

Les valeurs mesurées à l'étape 2 oscillent entre 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (P5) et 25,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (P2) avec une moyenne de 22,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figure 5). Celles mesurées à l'étape 4 sont quant à elles comprises dans cette étendue : 21 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (P5) et 23,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (P1), moyenne 22,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

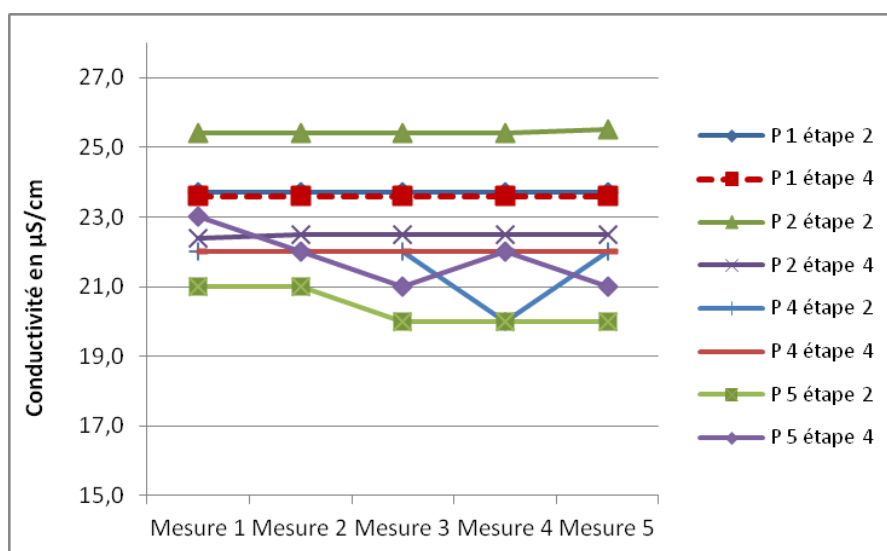


Figure 5 : Résultats des mesures de conductivité des participants dans le cours d'eau

Les résultats de la mesure de la conductivité réalisée directement dans le cours d'eau sont présentés sur la Figure 6.

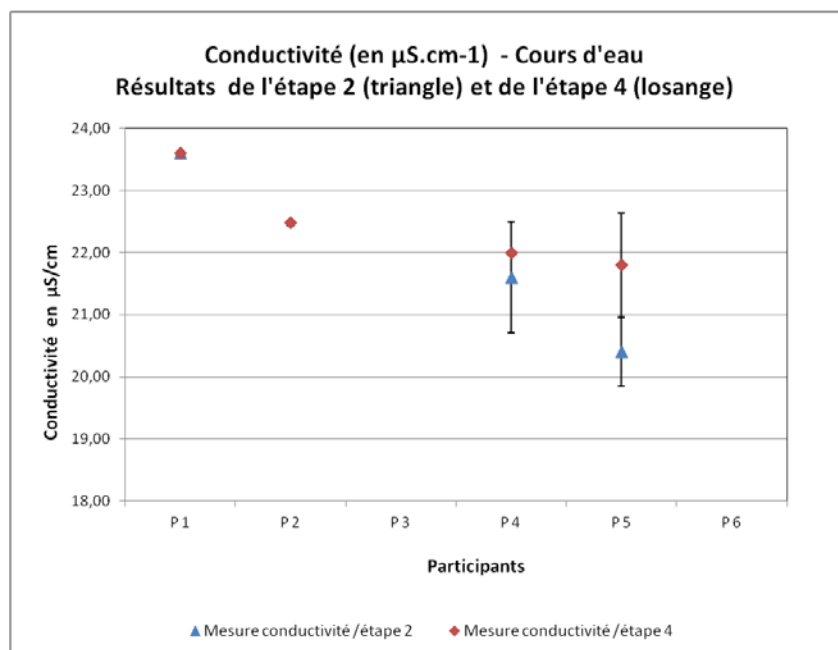


Figure 6 : Valeur moyenne $\pm$ écart type des mesures de conductivité (exprimé en $\mu\text{S/cm}$) de chaque participant dans le cours d'eau

Les tests statistiques appliqués mettent en évidence que :

- o les valeurs obtenues par les préleveurs P4 et P5 à l'étape 2 présentent une dispersion plus importante que le reste des participants, (4,1% pour P4 et 2,7% pour P5 contre 0,1% pour les autres).
- o Le participant P5 présente toujours les plus fortes valeurs de dispersion à l'étape 4. L'ajustage de la conductivité *in situ* a permis de réduire la dispersion des mesures du participant P4 qui ne présente plus de dispersion par rapport aux valeurs des autres participants à l'étape 4.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 met en évidence que l'écart type de la répétabilité et de la reproductibilité des mesures est meilleure après ajustage (étape 4). Ce qui conduit à une incertitude ($k=2$) sur la valeur mesurée de l'ordre de 13% après ajustage (étape 4) contre 36% avant ajustage (étape 2) (Tableau 4).

Tableau 4: Ecart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures de conductivité réalisées directement dans le cours d'eau

	Mesure (Conductivité)	
	Etape 2	Etape 4
Ecart-type de répétabilité ($\mu\text{S/cm}$)	0,58	0,05
Ecart-type de reproductibilité ($\mu\text{S/cm}$)	2,56	0,91
Incetitude ($k=2$) en %	36	13

L'étape 3 a permis aux participants P4 et P5 de se rapprocher des résultats mesurés par les autres participants de l'essai, ce qui conduit à une amélioration de l'incertitude globale à l'étape 4. Toutefois, l'incertitude de 13% peut paraître élevée mais il faut avoir à l'esprit que la teneur mesurée dans le cours d'eau est très faible (23 $\mu\text{S/cm}$). En général, l'incertitude est de l'ordre de 5% à une concentration de 2 mS/cm.

3.5 RÉSULTATS DES MESURES DE pH

Cinq organismes ont restitué des mesures de pH sur les 6 présents. Le 6^{ème} n'était pas équipé de sonde de pH. Les valeurs mesurées à l'étape 2 oscillent entre 3,29 unité pH (P4) et 5,17 unité pH (P6) avec une moyenne de 4,62 unité pH (Figure 7). Celles mesurées à l'étape 4 sont comprises entre 3,32 unités pH (P4) et 5,53 unités pH (P3), moyenne 4,58 unités pH.

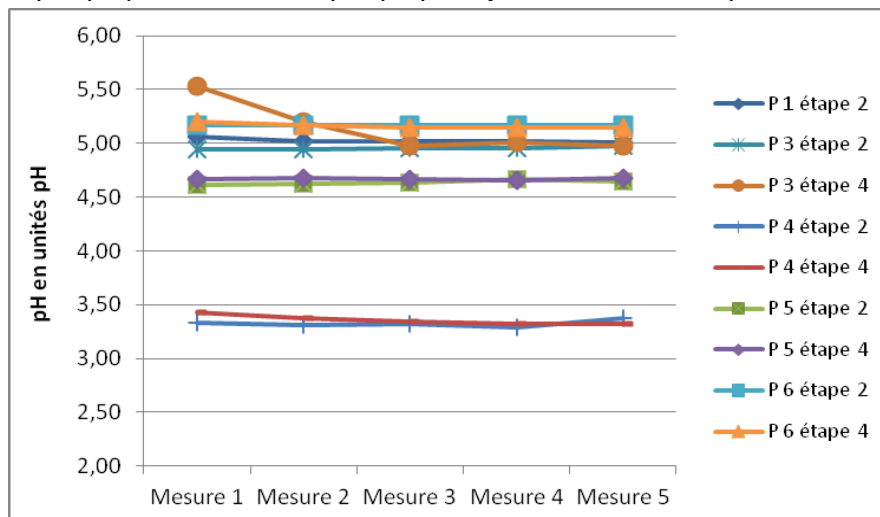


Figure 7 : Résultats des mesures de pH des participants dans le cours d'eau

Le participant (P1) n'a pas pu réaliser l'étape 3 (ajustage à l'aide de solutions étalons fournies par l'organisateur) du fait du blocage volontaire de cette fonction sur son pHmètre. Cet organisme interdit à ses opérateurs tout étalonnage sur site et dans une plage différente de 5-25°C. Ce qui se traduit sur la figure 7, par la restitution uniquement des mesures liées à l'étape 2.

La Figure 8 regroupe les résultats des mesures de pH réalisées directement dans le cours d'eau par les participants.

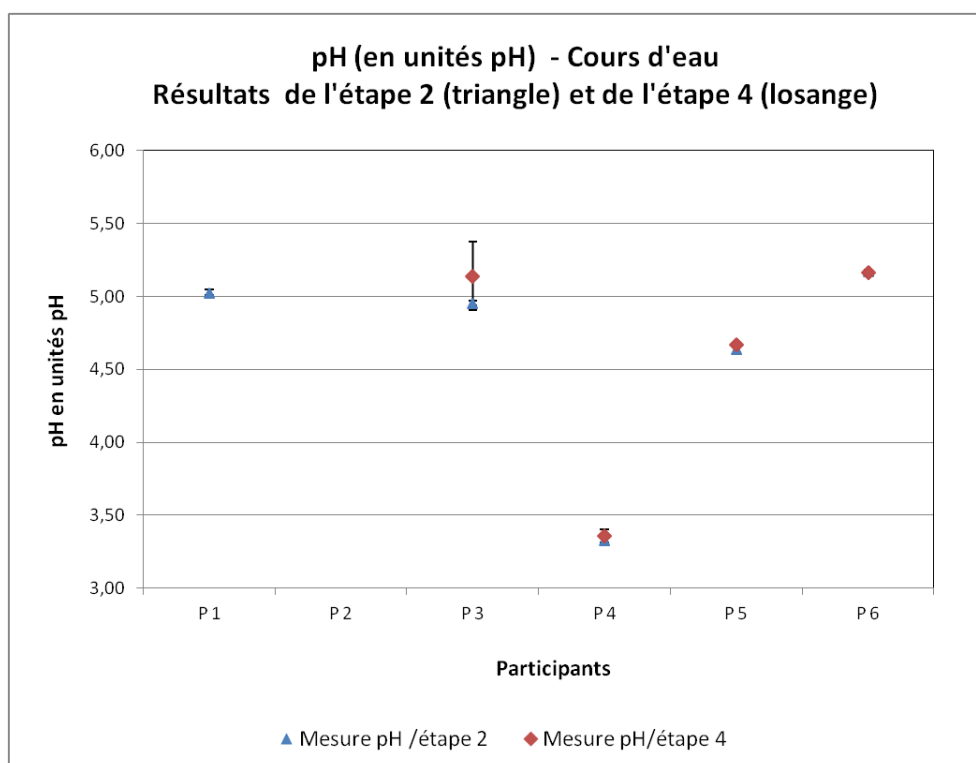


Figure 8 : Valeur moyenne $\pm$ écart type des mesures de pH (exprimé en unités pH) de chaque participant dans le cours d'eau

Les tests statistiques appliqués mettent en évidence que :

- o les valeurs obtenues par le préleveur P3 présentent une dispersion plus importante que le reste des participants (4,6% pour P3 contre 0,7% en moyenne pour les autres).
- o les valeurs obtenues par le participant P4 sont toujours éloignées des valeurs mesurées par l'ensemble des participants. Ce participant présentait des écarts relatifs (< 1%) par rapport aux valeurs nominales des solutions étalons (§ 3.2).

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 met en évidence que la répétabilité des mesures n'est pas meilleure après ajustage (étape 4). De plus, l'écart type de reproductibilité des mesures après ajustage est plus élevé. Ce qui conduit à une incertitude (k=2) de l'ordre de 66% après ajustage contre 41% avant ajustage (étape 2) (Tableau 5).

Tableau 5: Ecart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures de pH réalisées directement dans le cours d'eau

	Mesure (pH)		
	Etape 2 (<u>avec</u> participant P1)	Etape 2 (<u>sans</u> participant P1)	Etape 4
Ecart-type de répétabilité (unité pH)	0,02	0,02	0,06
Ecart-type de reproductibilité (unité pH)	0,71	0,94	0,96
Incertitude (k=2) en %	42	66	67

Les rayons directs du soleil ont pu avoir un impact direct sur les solutions étalons (réchauffement possible de la solution étalon durant l'étape 3), ce qui pourrait expliquer les écarts observés entre les résultats avant ajustage et après ajustage. De plus, lors de l'essai les conditions météorologiques étaient extrêmes (température de l'air supérieure à 30°C), ce qui a pu conduire à un réchauffement des solutions étalons pour lesquelles la plage de température de travail conseillée est comprise entre 5 et 25°C. Pour finir, le participant P1 n'a pas pu réaliser la mesure à l'étape 4 du fait du blocage de son pH-mètre lors de l'étape d'ajustage sur le terrain ce qui réduit le nombre de participants à cet essai à 4 participants contre 5 participants lors de l'étape 2.

Si l'on réalise l'analyse robuste en excluant le participant P1, on remarque que l'incertitude de mesure est identique à l'étape 2 et à l'étape 4, c'est-à-dire que l'ajustage ne joue aucun rôle sur la dispersion et la justesse des résultats.

Les résultats du participant P4 sont difficilement explicables. Nous avons observé que la sonde pH reconnaissait les solutions étalons (pH 4, pH 7 et pH 10) et qu'elle était en mesure de restituer des valeurs proches des solutions de vérification (§ 3.2), ce qui indique que l'électrode fonctionne correctement en milieu ionisé (solutions étalons dont les teneurs en ions sont relativement importantes). L'hypothèse émise est que cette électrode ne semble pas convenir aux échantillons aqueux à faible teneur en ions (teneur en conductivité du cours d'eau est d'environ 20µS/cm). Une électrode spécifique à ce milieu est à choisir. Une alternative aurait été de rajouter du chlorure de sodium dans l'échantillon afin d'augmenter la force ionique et donc de minimiser l'écart de justesse dû au potentiel de jonction qui était différent entre les étalons et l'échantillon à mesurer.

En écartant les données du participant P4 de l'ensemble des participants (Tableau 7), comme nous le pensions l'incertitude de mesure sur le pH est plus faible. Elle est de l'ordre de 28%.

Tableau 6: Ecart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures de pH réalisées directement dans le cours d'eau (exclusion du participant P4)

	Mesure (pH) <u>sans</u> participant P4	
	Etape 2	Etape 4
Ecart-type de répétabilité (unité pH)	0,02	0,15
Ecart-type de reproductibilité (unité pH)	0,31	0,34
Incertitude (k=2) en %	27	29

3.6 RÉSULTATS DES MESURES D'OXYGÈNE

• Résultats en % d'oxygène

Pour ce paramètre, l'organisateur a demandé aux participants de restituer les données sous les 2 unités de mesure (mg/L et %), comme le demande les commanditaires pour la surveillance du milieu aquatique.

Tous les participants ont restitué des données sur le paramètre Oxygène dissous mais certains ont restitué des données en mg/L et en %, tandis que d'autres ont restitué des données selon l'une ou l'autre des unités de mesures.

Le pourcentage de saturation exprime la quantité d'oxygène présente dans l'eau par rapport à la quantité totale d'oxygène que l'eau peut contenir à une température donnée. Le pourcentage de saturation est une mesure permettant de comparer plus facilement les données entre différents sites ou à différentes dates. Les valeurs en mg/L ou en % ont été recalculées selon Aminot A., Kérouel R. (2004), Hydrologie des écosystèmes marins.

Les valeurs mesurées lors de l'étape 2 oscillent entre 17 % (P5) et 78,7 % (P1) avec une moyenne de 63,9 % (Figure 9). Celles mesurées lors de l'étape 4 sont comprises entre 20 % (P5) et 78,3 % (P1), avec une moyenne de 63,9 %.

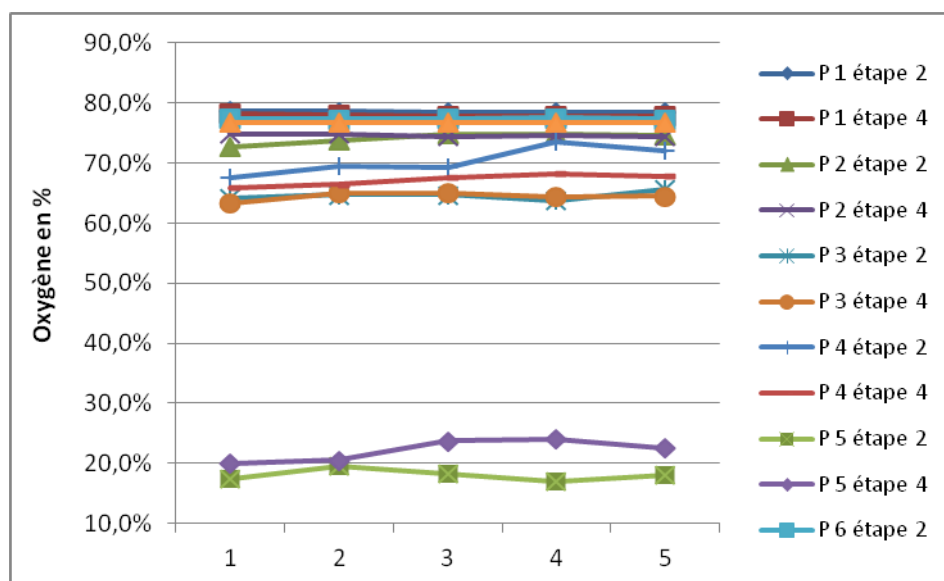


Figure 9 : Résultats des mesures d'Oxygène (mesuré en %) des participants dans le cours d'eau

La Figure 10 regroupe les résultats des mesures d'oxygène réalisées directement dans le cours d'eau par les participants (exprimée en %).

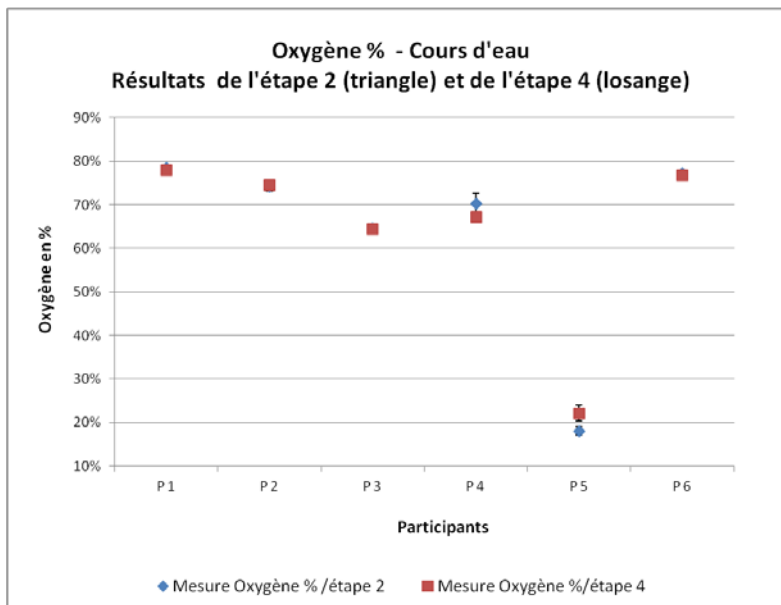


Figure 10 : Valeur moyenne $\pm$ écart type des mesures d'oxygène (exprimé en %) de chaque participant dans le cours d'eau

Dans tous les cas, les tests statistiques appliqués mettent en évidence que :

- o Les valeurs obtenues par le préleveur P4, lors de l'étape 2, présentent une dispersion plus importante que les valeurs obtenues par les autres participants.
- o Les valeurs obtenues par le préleveur P4, lors de l'étape 4, présentent une dispersion plus importante que les valeurs obtenues par les autres participants.
- o Les résultats du participant P5 sont identifiés comme éloignés des autres résultats à l'étape 2 et 4. Lors des journées techniques réalisées en amont à cet essai collaboratif, la sonde d'oxygène avait été identifiée par les organisateurs comme défectueuse (membrane sèche et recouverte d'une pellicule blanche). De ce fait, les résultats obtenus par ce participant ne sont pas surprenants.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 met en évidence que la répétabilité et la reproductibilité des mesures n'est pas meilleure à l'étape 4. Ce qui conduit à une incertitude ($k=2$) de l'ordre de 41% après ajustage (étape 4) contre 38% avant ajustage (étape 2) (Tableau 7).

Tableau 7: Ecart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures d'oxygène réalisées directement dans le cours d'eau

	Mesure (Oxygène %)	
	Etape 2	Etape 4
Ecart-type de répétabilité (%)	0,01	0,01
Ecart-type de reproductibilité (%)	0,10	0,11
Incertitude ($k=2$) en %	38	41

En écartant les données du participant P5 de l'ensemble des participants (Tableau 8), l'incertitude ($k=2$) est nettement plus faible (25% contre 40% avec les résultats du participant P5).

Tableau 8: Ecart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures d'oxygène réalisées directement dans le cours d'eau (exclusion du participant P5)

	Mesure <u>sans</u> participant P5 Oxygène en %	
	Etape 2	Etape 4
Ecart-type de répétabilité (unité pH)	0,01	0,003
Ecart-type de reproductibilité (unité pH)	0,06	0,07
Incertitude (k=2) en %	25	26

• Résultats en mg/L d'oxygène

Si l'on compare maintenant les résultats d'oxygène restitués en mg/L, les valeurs mesurées lors de l'étape 2 oscillent entre 1,38 mg/L (P5) et 6,39 mg/L (P1) avec une moyenne de 5,19 mg/L (Figure 11). Celles mesurées lors de l'étape 4 sont comprises entre 1,62 mg/L (P5) et 6,35 mg/L (P1), moyenne 5,18 mg/L.

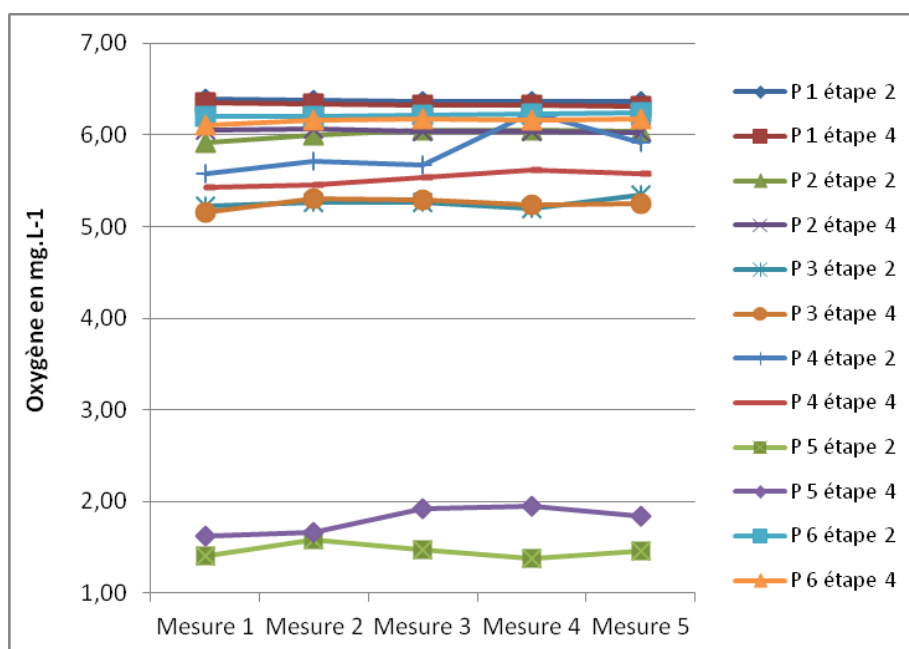


Figure 11 : Résultats des mesures d'oxygène (exprimé en mg.L^{-1}) des participants dans le cours d'eau

La Figure 12 regroupe les résultats des mesures d'oxygène réalisées directement dans le cours d'eau par les participants (exprimée en mg/L).

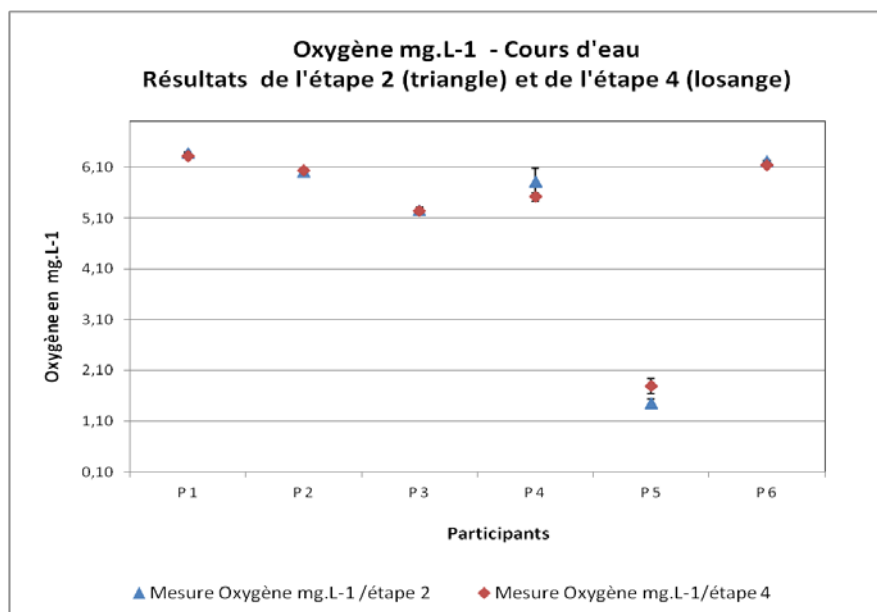


Figure 12 : Valeur moyenne $\pm$ écart type pour les mesures d'oxygène (exprimé en mg.L^{-1}) de chaque participant dans le cours d'eau

- Les tests statistiques appliqués mettent en évidence les mêmes constats que précédemment :
 - Les valeurs obtenues par le participant P4 à l'étape 4 présentent des résultats plus dispersés par rapport aux résultats des autres participants.
 - Par contre, les résultats du participant P5 sont identifiées comme valeurs aberrantes à l'étape 2 et 4, c'est-à-dire qu'il présente des valeurs éloignées des valeurs des autres participants. Lors des journées techniques réalisées en amont à cet essai collaboratif, la sonde d'oxygène avait été identifiée par les organisateurs comme défectueuse (membrane sèche et recouverte d'une pellicule blanche).

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 met en évidence que la répétabilité et la reproductibilité des mesures à l'étape 4 n'est pas meilleure. L'incertitude ($k=2$) est du même ordre de grandeur que celle observée pour le paramètre oxygène exprimé en %. Elle est de l'ordre de 38% après ajustage (étape 4) contre 36% avant ajustage (étape 2) (Tableau 9).

Tableau 9: Ecart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures d'oxygène réalisées directement dans le cours d'eau

	Mesure (Oxygène en mg/L)	
	Etape 2	Etape 4
Ecart-type de répétabilité (mg/L)	0,08	0,07
Ecart-type de reproductibilité (mg/L)	0,80	0,84
Incetitude ($k=2$) en %	36	38

Les observations et les résultats statistiques obtenus pour les mesures d'oxygène que ce soit en % ou en mg/L sont identiques. Ceci est rassurant car les participants utilisent la même sonde pour ces deux formes de restitution. C'est l'oxymètre qui réalise en interne la conversion de la mesure en oxygène dans l'unité demandée. Toutefois, il faut garder à l'esprit que certaines valeurs ont dues être recalculées par l'organisateur car non fournies par le participant.

En écartant les données du participant P5 de l'ensemble des participants (Tableau 10), l'incertitude sur la mesure est plus faible et est du même ordre de grandeur que celle observée pour le paramètre oxygène exprimé en % (en écartant le participant P5).

Tableau 10: Ecart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures d'oxygène réalisées directement dans le cours d'eau (exclusion du participant P5)

	Mesure <u>sans</u> participant P5 Oxygène en mg/L	
	Etape 2	Etape 4
Ecart-type de répétabilité (unité pH)	0,07	0,05
Ecart-type de reproductibilité (unité pH)	0,50	0,52
Incertitude (k=2) en %	23	25

3.7 RÉSULTATS DES MESURES DE TURBIDITÉ

Trois participants, équipés de turbidimètre, ont souhaité s'inter-comparer également dans le cours d'eau pour la mesure de la turbidité. Les résultats oscillent entre 0,59 et 1,61 NTU (Figure 13). La limite de quantification (LQ) annoncée par les participants pour la turbidité est de 1 NTU. Cependant, certaines valeurs lues sont inférieures à la LQ. Elles ont été prises en considération afin de pouvoir réaliser l'intercomparaison.

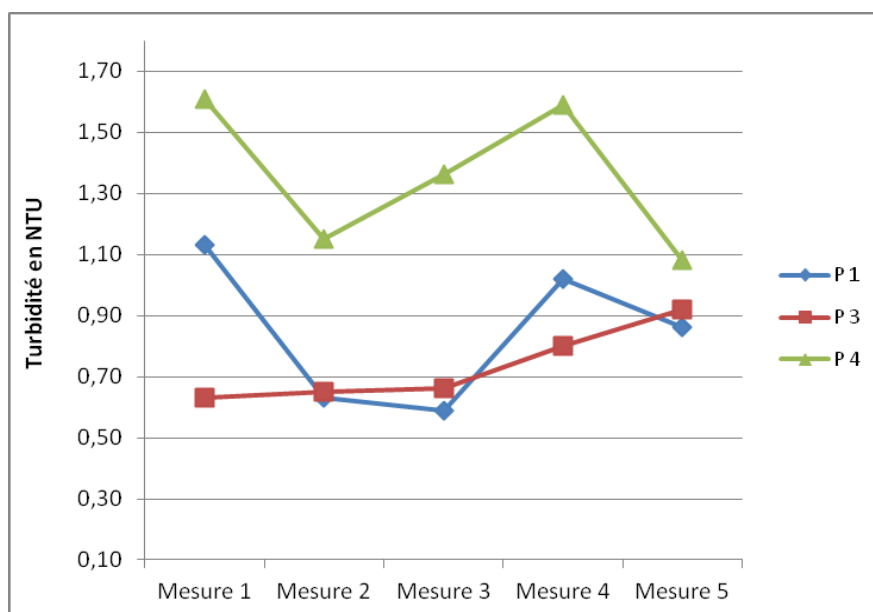


Figure 13 : Résultats des mesures de turbidité (exprimé en NTU) des participants dans le cours d'eau

Le participant P4 a signalé la présence de bulles lors des mesures 1 et 4, ce qui explique les deux valeurs les plus élevées de l'essai. Ceci se traduit par une moyenne plus élevée du participant P4 (Figure 14).

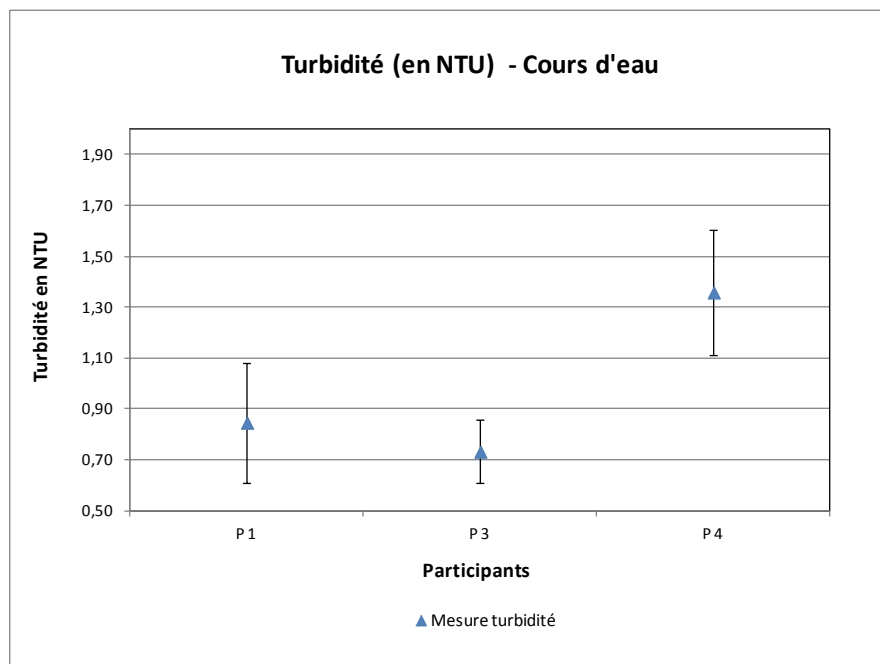


Figure 14 : Valeur moyenne $\pm$ écart type de chaque participant dans les cours d'eau

Au regard de la limite de quantification de ce paramètre (1 NTU) et de l'incertitude de mesure connue à la limite de quantification (50%), les résultats montrent que tous les participants restituent des données similaires, comparables.

3.8 SYNTHÈSE DES RÉSULTATS OBTENUS POUR LES MESURES *IN SITU*

Les ajustages ont permis de calculer les écarts de justesse. La répétition des mesures dans le cours d'eau a permis de calculer les écarts-types de répétabilité et de reproductibilité pour chaque paramètre. Ces écarts-types sont un facteur constituant l'incertitude finale qui a été calculée pour chacun des paramètres (Tableau 11). Les incertitudes observées au cours de cet essai sont relativement élevées au regard des incertitudes observées lors des essais du même type organisés en Martinique et sur des eaux de rejets⁵ en métropole. Les raisons sont un nombre plus restreint de participants (5 participants en Martinique, 6 en Guyane contre 10 lors de l'essai sur des eaux de rejets en Métropole ou en plan d'eau), l'absence d'organismes de prélèvement accrédités sur les mesures *in situ*, une maîtrise partielle des appareils de mesure, des valeurs très faibles pour les paramètres mesurés (pH 5, conductivité 23 μ S/cm), des sondes défectueuses ou non adaptées au milieu étudié.

⁵ B. Lepot, C. Ferret, J.P. Blanquet – Essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement en rejet canalisé pour la mesure des micropolluants - Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses - Rapport AQUAREF 2012 – 200 p. DRC-12-126807-13433A.

Tableau 11: Synthèse des incertitudes observées en fonction du paramètre et de la concentration mesurée

Paramètre	Plage Incertitude (k=2) en % observée lors de cet essai en Guyane (2014)	Plage Incertitude (k=2) en % observée lors de l'essai en Martinique (2014)	Plage Incertitude (k=2) en % observée lors de l'essai sur des eaux de rejets (sortie de Station d'épuration)	Plage Incertitude (k=2) en % observée lors de l'essai collaboratif sur plan d'eau - 2010
Température (°C)	0,92 – 0,93 (pour une température comprise entre 25,9 et 26,5°C)	0,8 – 1,6 (pour une température comprise entre 25,4 et 25,9°C)	2,3 – 2,8 (pour une température comprise entre 10 et 11°C)	1,1 (pour une température de l'ordre de 17,5°C)
pH (unité pH)	27 - 29 (pour un pH compris entre 3,29 et 5,53)	9,0 – 10,5 (pour un pH compris entre 7,05 et 7,82)	1,7 – 5,3 (pour un pH compris entre 6,9 et 7,5)	3,7 (pour un pH de l'ordre de 8,3)
Conductivité (µS/cm)	13 - 36 (pour une conductivité comprise entre 20 et 25,5 µS/cm)	9,5 – 21,5 (pour une conductivité comprise entre 130 et 150 µS/cm)	6,5 – 7,8 (pour une conductivité comprise entre 970 et 1095 µS/cm)	3,7 – 4 (pour une conductivité comprise entre 325 et 343 µS/cm)
Oxygène dissous (%)	25 – 26 (pour une mesure d'oxygène comprise entre 60 et 80 %)	24 – 35 (pour un oxygène compris entre 75,5 et 105 %)	Non évaluée	Non évaluée
Oxygène dissous (mg/L)	23 – 25 (pour une mesure d'oxygène comprise entre 5 et 6,5 mg/L)	24 – 35 (pour un oxygène compris entre 6 et 8,6 mg/L)	Non évaluée	14,5 (pour un oxygène compris entre 9 et 13 mg/L)

On observe toutefois que les ajustages avec les solutions raccordées ne permettent pas de diminuer systématiquement les écarts-types de reproductibilité, ceci peut s'expliquer en partie par la difficulté de réaliser les ajustages sur site, l'utilisation de sondes défectueuses (P5 pour l'oxygène) ou incompatibles avec le milieu étudié (P4, sonde pH). De plus, lors de l'essai les conditions météorologiques étaient extrêmes (température de l'air supérieure à 30°C), conduisant à un réchauffement des solutions étalons pour lesquelles la plage de température conseillée est comprise entre 5 et 25°C.

4. **CONCLUSION**

Cet essai a été un lieu d'échange important pour les préleveurs travaillant en Guyane. Ils ont pu discuter et comparer le matériel utilisé ainsi que les techniques de mesures *in situ*. Certains préleveurs ont mis en évidence des problèmes de leur appareillage ou des problèmes d'ajustage et ont engagé des actions afin d'identifier les origines de ces biais

Les problèmes identifiés au cours de l'essai pour le paramètre oxygène (P5) sont essentiellement liés à une mauvaise maintenance de la sonde oxygène (sonde sèche, aspect blanchâtre). Un remplacement de la membrane et de l'électrolyte suivi d'un ajustage devrait permettre de résoudre les biais observés.

Concernant les problèmes identifiés sur le pH-mètre du participant (P4), l'hypothèse la plus probable semblerait que l'électrode spécifique ne soit pas adaptée au milieu pauvre en ions. La sélection d'une électrode propice à ce milieu devrait corriger le biais observé lors de cet essai.

Les journées de sensibilisation réalisées en parallèle ont permis aux opérateurs de prélèvement de manipuler leurs appareillages, de réaliser les opérations d'ajustage et de vérification de leurs appareillage. Il est toutefois important pour les opérateurs de connaître les principes de mesure des appareillages de mesures *in situ* et d'avoir un avis critique sur les valeurs lues par leurs appareillages.

Pour conclure, ce type d'essai gagnerait à être organisé régulièrement par les gestionnaires locaux (ODE, DEAL) avec le soutien d'AQUAREF afin de vérifier l'amélioration des performances des organismes de prélèvement sur les mesures *in situ*.

ANNEXE 1

Questionnaire de sensibilisation des préleveurs

Sensibilisation aux opérations de prélèvement d'eau en cours d'eau		Restitution le : 15 juillet 2014 à Mle FERRET : celine.ferret@ineris.fr	
Identification de l'organisme préleveur			
Nom de l'organisme préleveur :			
Adresse :			
Code postal :			
Ville :			
Nom du correspondant :			
Téléphone :			
Mail :			
Questions	Oui	Non	Commentaires de l'organisme préleveur
Informations générales			
Votre établissement a-t-il une démarche ou un système d'assurance qualité ?			
1. Certification (si oui, préciser l'organisme de certification)			
2. Accréditation (si oui, préciser l'organisme d'accréditation)			
Votre établissement est-il accrédité pour les prélèvements d'eau?			
Si non, envisagez-vous une démarche d'accréditation ?			
Si oui depuis quand ?			
Si oui, pour quels types d'eau ?			
1. Eaux superficielles (cours d'eau),			
2. Eaux superficielles (plan d'eau),			
3. Eaux destinées à la consommation humaine,			
4. Eaux de loisirs naturelles,			
5. Eaux résiduaires			
6. Eaux souterraines			
Votre établissement est-il accrédité pour les mesures in situ?			
1. Température,			
2. pH,			
3. Conductivité,			
4. Oxygène dissous,			
5. Transparence (turbidité),			
6. Autres (si oui, préciser dans commentaires)			
Dans votre établissement, combien d'agents préleveurs sont habilités à réaliser des prélèvements d'eau ?			
Combien de prélèvements d'eau réalisez vous en une année ?			
Dans quels contextes effectuez-vous ces prélèvements (DDASS, Agences de l'eau, Offices de l'eau ...)?			
Votre établissement a-t-il une activité de laboratoire d'analyse chimique des eaux?			
Mesure des paramètres physico-chimiques sur site			
Existe-t-il des procédures d'étalonnage et/ou de vérification pour l'ensemble des appareillages de mesures ? (fournir les références dans commentaires, transmettre les procédures avec le questionnaire et les apporter à la sensibilisation)			
Existe-t-il des procédures de maintenance pour l'ensemble des appareillages de mesures ? (fournir les références dans commentaires, transmettre les procédures avec le questionnaire et les apporter à la sensibilisation)			
Matériel utilisé pour la mesure des paramètres physico-chimiques sur site			
Température			
Marque (préciser s'il s'agit d'une sonde multiparamètres)			
Type de sonde			
pH			
Marque (préciser s'il s'agit d'une sonde multiparamètres)			
Type de sonde			
Volume de solution tampon nécessaire pour l'étalonnage ou la vérification (en ml)			
Conductivité			
Marque (préciser s'il s'agit d'une sonde multiparamètres)			
Type de sonde			
Volume de solution étalon nécessaire pour l'étalonnage ou la vérification (en ml)			
Oxygène dissous			
Marque (préciser s'il s'agit d'une sonde multiparamètres)			
Type de sonde (électrode de Clark, sonde optique)			
Nous vous remercions pour votre implication			

ANNEXE 2

Exploitation des mesures in situ

Les résultats seront présentés sous forme d'un premier graphique (*variabilité intra-préleveur*), dont un exemple type est donné à la figure. Les caractéristiques de ce graphique sont les suivantes :

- En abscisse : codes de la mesure;
- En ordonnée : valeur avec unité de restitution du paramètre ($\mu\text{S}/\text{cm}$, unités pH, $^{\circ}\text{C}$ selon le paramètre).

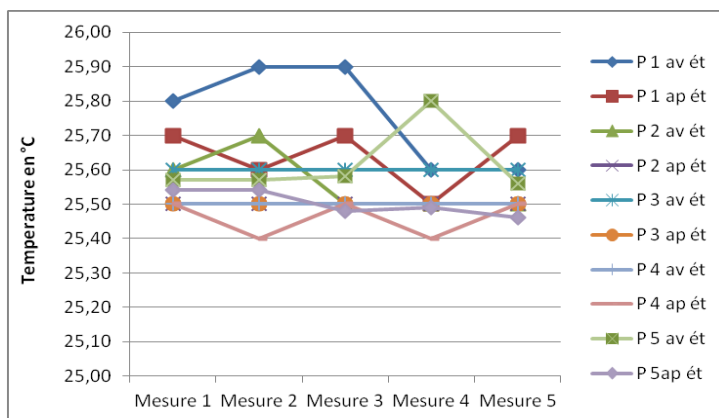


Figure : Exemple de graphique pour les paramètres in situ (*variabilité intra-préleveur*)

Les résultats seront présentés sous forme d'un deuxième graphique (*variabilité inter-préleveur*), dont un exemple type est donné à la figure ci-dessous. Les caractéristiques de ce graphique sont les suivantes :

- En abscisse : codes des participants rangés dans l'ordre croissant ;
- En ordonnée : valeur avec unité de restitution du paramètre ($\mu\text{S}/\text{cm}$, unité pH, $^{\circ}\text{C}$ selon le paramètre).

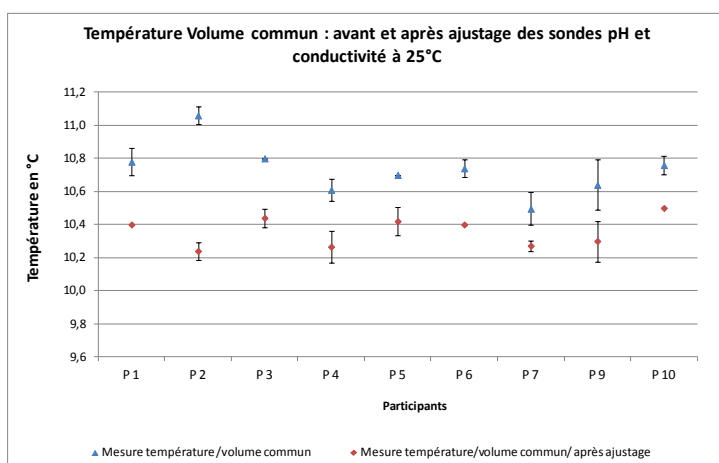


Figure : Exemple de graphique pour les paramètres in situ (*variabilité inter-préleveur*)

- Le triangle bleu : représente la valeur moyenne des 5 mesures réalisées directement dans le cours d'eau par un participant à l'étape 2.
- Le losange rouge représente la valeur moyenne des 5 mesures réalisées dans le même cours d'eau par un participant à l'étape 4.
- La dispersion des mesures identifiée par des barres correspond à l'écart type des 5 mesures d'un participant.

NB. Cinq mesures ont été prises en compte pour le calcul

L'exploitation statistique a été effectuée à l'aide du logiciel Analyse statistique version 3.5 développé à l'INERIS pour le traitement statistique des essais inter laboratoires analytiques.

Le traitement statistique et l'interprétation des données ont été réalisés selon la norme NF ISO 5725-5. L'incertitude ($k=2$) a été estimée à partir de l'écart type de reproductibilité (2 fois l'écart type de reproductibilité).

Les résultats seront présentés sous forme d'un tableau dont un exemple type est donné dans le tableau.

Tableau : Ecart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures de température réalisées dans le volume commun (cours d'eau)

	Mesure	
	Etape 2	Etape 4
Ecart-type de répétabilité (°C)	0,08	0,07
Ecart-type de reproductibilité (°C)	0,15	0,12
Incetitude ($k=2$) en %	2,8%	2,3%