

ESSAI COLLABORATIF SUR LES MESURES *IN SITU*

GUADELOUPE

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 - Guadeloupe. Note de synthèse AQUAREF 2014 - DRC-15-136902-01859A - 30 p.

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

SOMMAIRE

| | |
|---|--------|
| 1. INTRODUCTION | - 5 - |
| 2. METHODOLOGIE ESSAI COLLABORATIF SUR LES MESURES <i>IN SITU</i> | - 5 - |
| 2.1 Informations Collectées..... | - 5 - |
| 2.1.1 Type d'appareillage..... | - 5 - |
| 2.1.2 Accréditation pour les mesures <i>in situ</i> | - 6 - |
| 2.1.3 Pratiques d'étalonnage et de vérification des appareils | - 7 - |
| 2.2 Déroulement des mesures <i>in situ</i> | - 7 - |
| 3. RESULTATS 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..... | - 10 - |
| 3.4 Résultats des mesures de conductivité | - 11 - |
| 3.5 Résultats des mesures de pH | - 14 - |
| 3.6 Résultats des mesures d'Oxygène..... | - 15 - |
| 3.7 Synthèse des résultats obtenus pour les mesures <i>in situ</i> | - 19 - |
| 4. CONCLUSION..... | - 21 - |

1. INTRODUCTION

Lors de la première mission d'AQUAREF en 2012 dans les DOM, 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 12 et le 18 décembre 2014 en Guadeloupe¹ auprès des organismes de prélèvements travaillant dans le cadre des programmes de surveillance et d'enquêtes de la DCE. Les organismes de prélèvement ont été sélectionnés par l'office de l'eau. 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. 5 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 COLLECTEES

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.

2.1.1 TYPE D'APPAREILLAGE

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

- 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 Guadeloupe.

¹ Compte rendu des journées de sensibilisation sur les opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau « Guadeloupe » - DRC-15-136902-00121A

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 | HACH | HQD40D | CDC 401 | HQD40D | HQD40D |
| 2 | WTW Multiparamètre 340 i | WTW 41 | Tetracon 325 | Oxi 3210 - cell 325 | Sonde associée |
| 3 | VWR International | pH 110 | - | - | pH 110 |
| 4 | Ponsel – Odéon Tripod* | - | SN-PC4EB- 0218 | SN-PODOA- 2524 | - |
| 5 | WTW Multiparamètre 3430 | Sentix 940 | IDS Tetracon 925 | IDS FDO 925 | Sonde associée |

*sonde neuve n'ayant jamais été utilisée.

Lors de cet essai, sur les 5 préleveurs, 2 ont utilisé du matériel de marque WTW et 3 préleveurs ont utilisé d'autres marques de sondes (HACH, Ponsel,...).

2.1.2 ACCREDITATION 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).

Au moment de l'enquête réalisée en novembre 2014, un participant était accrédité sur la mesure du pH et de la température *in situ* ; aucun n'était accrédité sur les autres mesures. Le détail est présenté dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Reconnaissances des organismes sur les mesures *in situ* en date de novembre 2014

| | pH | Conductivité | Oxygène dissous | Température | Autres |
|-----|------------|--------------|-----------------|-------------|--------|
| P1 | Non | Non | Non | Non | Non |
| P2* | Non | Non | Non | Non | Non |
| P3 | Oui | Non | Non | Oui | Non |
| P4 | Non | Non | Non | Non | Non |
| P5 | Non | Non | Non | Non | Non |

*organisme accrédité sur les mesures *in situ* en France métropolitaine mais non en Guadeloupe

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

2.1.3 PRATIQUES D'ETALONNAGE ET DE VERIFICATION DES APPAREILS

Les enquêtes mettent en évidence que trois organismes sur cinq disposent de :

- procédures d'étalonnage et/ou de vérification pour les appareillages de mesures (pH, conductivité, température),
- procédures de maintenance pour l'ensemble des appareillages de mesures.

Il s'agit des participants P1, P2 et P3. De plus, ils déclarent que ces procédures sont facilement accessibles aux préleveurs sur le site.

2.2 DEROULEMENT DES MESURES *IN SITU*

L'évaluation métrologique des appareils de mesures des paramètres *in situ* a été réalisée le 17/12/2014, entre 09:00 et 11:00. Le programme s'est déroulé en 5 étapes :

- Etape 1 réalisée sur une zone de travail 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 :
 - Solution pH $4,65 \pm 0,02$ à 25°C et pH $9,23 \pm 0,02$ à 25°C ;
 - Solution de conductivité : $146,9 \mu\text{S}/\text{cm} \pm 2,5\%$ à 25°C .
- Etape 2 réalisée dans un volume commun (seau, Figure 2): chaque participant a réalisé 5 mesures distinctes de température, de pH, de conductivité et d'oxygène dans le volume commun avec ses propres sondes. L'eau du volume commun a été renouvelée entre chaque mesure distincte.
- Etape 3 réalisée sur une zone de travail proche du cours d'eau (Figure 1) : chaque participant a ajusté⁴ ses appareils de terrain à partir de solutions étalons fabriquées par Radiometer et fournies par l'INERIS :
 - Solution pH $4,005 \pm 0,010$ à 25°C (traçabilité S.I.)
 - Solution pH $7,000 \pm 0,010$ à 25°C (traçabilité S.I.)
 - Solution pH $10,012 \pm 0,010$ à 25°C (traçabilité S.I.)
 - Solution de conductivité : $1408 \mu\text{S}/\text{cm} \pm 0,5\%$ à 25°C (traçabilité S.I.).
- Etape 4 réalisée dans un volume commun : chaque participant a réalisé 5 mesures distinctes de température, de pH, de conductivité et d'oxygène dans le volume commun avec ses propres sondes. L'eau du volume commun a été renouvelée entre chaque mesure distincte.
- Etape 5 : Face à la variabilité du milieu observé durant l'étape 4 sur le paramètre conductivité, il a également été demandé aux participants de réaliser 5 mesures distinctes dans le même volume commun (sans renouvellement de l'eau). L'objectif de cette 5^{ème} étape était de s'affranchir de la variabilité du milieu pour évaluer uniquement la variabilité de l'opérateur et de ses instruments.

⁴ Pour l'oxygène dissous, l'ajustage n'a pas été réalisé par des solutions étalons fournies par l'INERIS, l'ajustage a été réalisé par chaque participant selon sa propre procédure (100% dans l'air humide en général) ; de même pas d'ajustement pour la température car pas d'étalon de référence.



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



Figure 2 : Mesures réalisées directement dans le volume commun (étapes 2, 4 et 5)

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. RESULTATS DES MESURES IN SITU

3.1 OBJECTIF

Les paramètres pH, conductivité, température et oxygène sont des paramètres non conservatifs. Ils sont de préférence analysés 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 REALISATION DES AJUSTAGES POUR PH ET CONDUCTIVITE PAR LES PARTICIPANTS

Habituellement, les participants réalisent l'ajustage de leur appareil au laboratoire. Mais afin d'estimer la justesse de leur mesure, des vérifications et des ajustages ont été entreprises 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 3 résume les écarts relatifs observés entre la valeur nominale des solutions étalons et la valeur mesurée par les participants.

Tableau 3: 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 | Non analysé | Non analysé | 0,37% |
| P2 | 0,2% | 0,08% | 0,00% |
| P3 | 0,2% | 0,63% | Non analysé |
| P4 | 1,0% | 0,23% | 0,42% |
| P5 | 0,0% | 0,04% | 4,37% |

La vérification des sondes de pH et de conductivité réalisée le jour de l'essai (étape 1), met en évidence des écarts relativement faibles (<1%) par rapport aux solutions étalons pour les participants P1, P2 et P3. Les écarts plus importants sont observés pour :

- le participant P4 sur la mesure du pH (+1% sur la solution pH 4,65)
- le participant P5 sur la mesure de la conductivité (+4,37%)

3.3 RESULTATS DES MESURES DE TEMPERATURE

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 obtenues à partir des mesures des participants (étape 2 et 4).

Une variabilité moyenne entre les mesures effectuées par chaque préleveur a été observé (Figure 3).

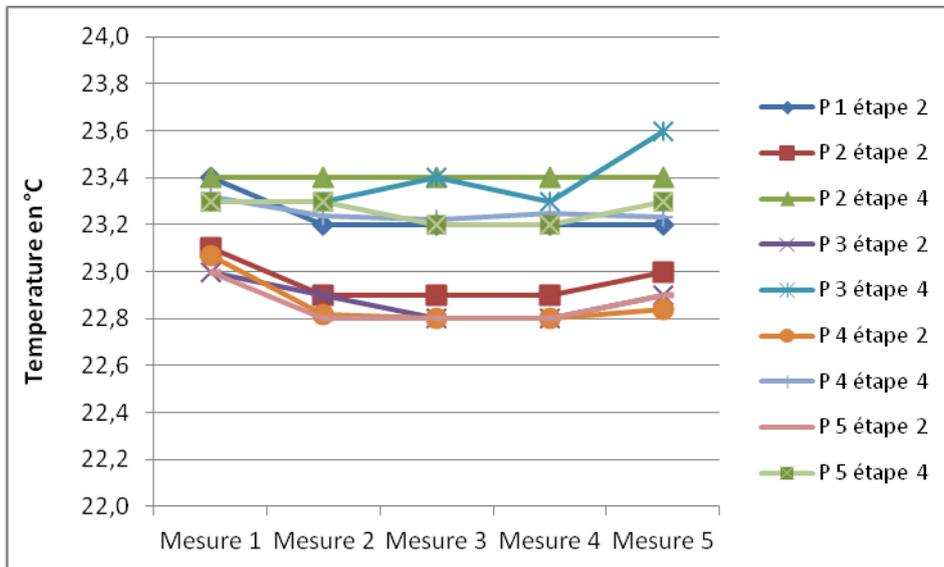


Figure 3: Résultats des mesures de température des participants dans le volume commun

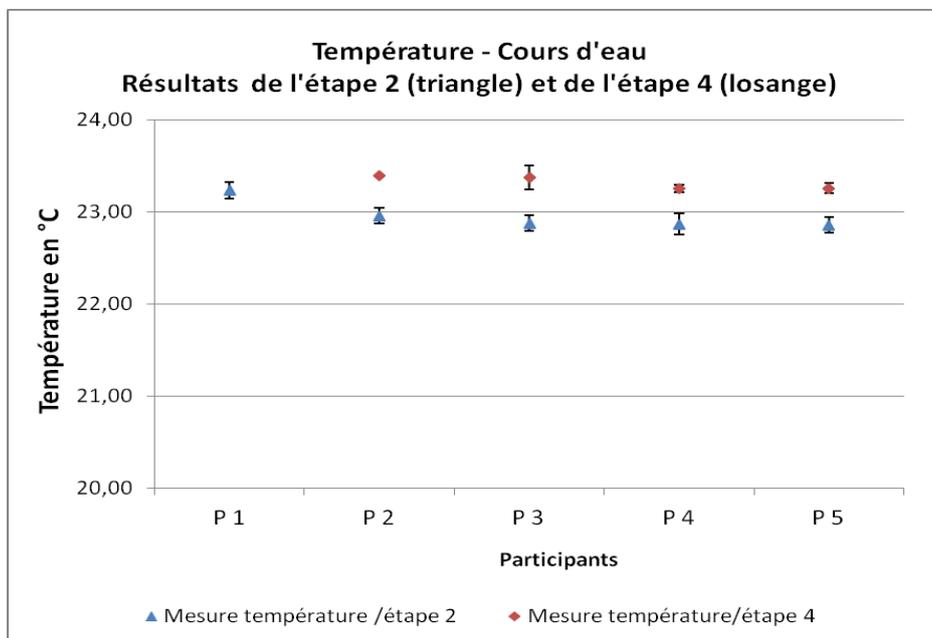


Figure 4: Valeurs moyennes ± écart type de chaque participant dans le volume commun

La Figure 4 représente graphiquement les résultats des mesures de température de l'eau observés dans le volume commun (seau).

Dans tous les cas, les traitements statistiques ont mis en évidence que les résultats obtenus par le préleveur P3 lors de l'étape 4 sont considérés aberrants par le Test de Cochran (problème de dispersion). En effet, les valeurs oscillent entre 22,8°C et 23,6°C. L'instabilité peut être due à un temps d'attente variable d'une mesure à une autre ou être liée au matériel.

C'est le seul participant qui observe dans le volume commun, une variation de la température sur les 5 mesures distinctes effectuées.

Quant au participant P1, il n'a pas restitué de valeurs de température à l'étape 4. Aucune explication n'a été donnée sur le terrain ni sur la feuille de restitution des données.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 met en évidence que la répétabilité et la reproductibilité des mesures lors de l'étape 4 est meilleure que pour les mesures obtenues lors de l'étape 2 (Tableau 4). Toutefois, aucun ajustage de la température n'a été réalisé entre l'étape 2 et l'étape 4.

Tableau 4 : Ecarts-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures de température réalisées dans le volume commun

| | Mesure Température | |
|--|--------------------|---------|
| | Etape 2 | Etape 4 |
| Ecart-type de répétabilité (°C) | 0,10 | 0,08 |
| Ecart-type de reproductibilité (°C) | 0,17 | 0,11 |
| Incertitude (k=2) en % | 2,0 | 1,6 |

3.4 RESULTATS DES MESURES DE CONDUCTIVITE

Quatre organismes ont restitué des mesures de conductivité sur les 5 présents. Le participant P3 n'était pas équipé de sonde de conductivité. Ceci s'explique par le fait que cette mesure n'est pas exigée par ses clients lors des opérations d'échantillonnage (client autre que l'ODE). Le participant P1 n'a réalisé la mesure de la conductivité que lors de l'étape 2. Aucun résultat n'a été fourni pour les 3 autres étapes. Aucune raison n'a été fournie.

Les valeurs de conductivité obtenues par les participants sont extrêmement élevées pour un cours d'eau guadeloupéen (valeurs oscillant entre 3 mS/cm et 6 mS/cm). Les valeurs généralement observées dans ce département sont comprises entre 30 µS/cm et 300 µS/cm. L'influence de l'océan Atlantique mais également la présence de rejets sauvages dans le cours d'eau peuvent expliquer la forte teneur en conductivité.

Au regard de la forte variabilité observée (Figure 5, étape 4), variabilité provenant essentiellement du milieu (présence visuelle de nappes de pollution en surface), il a été décidé de s'affranchir de cette variabilité du milieu en réalisant 5 mesures distinctes dans le même volume commun (c'est-à-dire sans renouvellement de l'eau, Figure 5, étape 5). Dans ce cas bien précis, on observe que la variabilité de la mesure de la conductivité par les participants est plus faible. Les valeurs mesurées oscillent entre 5,1 mS/cm (P5) et 5,3 mS/cm (P4) avec une moyenne de 5,2 mS/cm, contre 4,6 mS/cm (P5) et 5,6 mS/cm (P2) lors de l'étape 4.

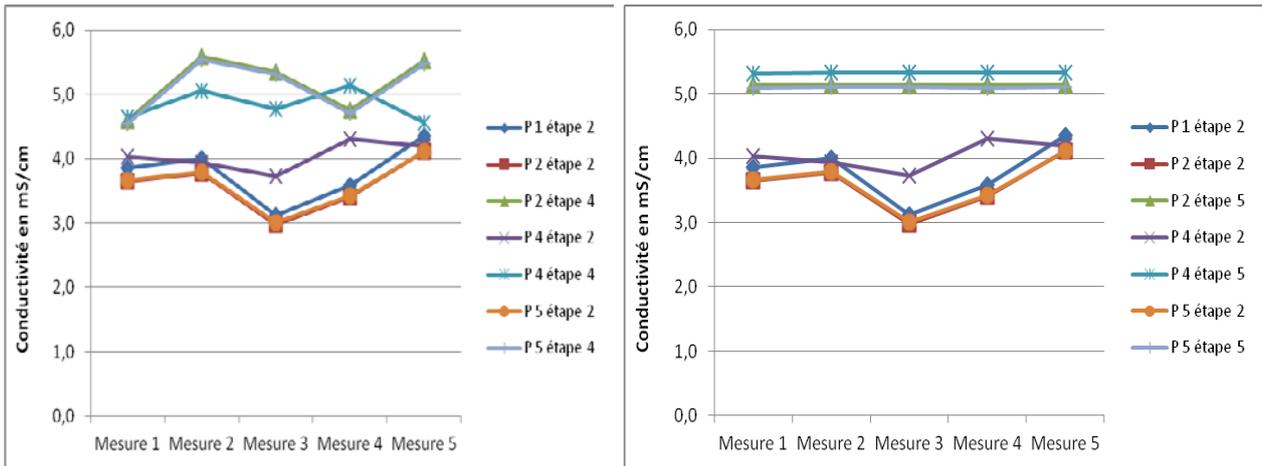
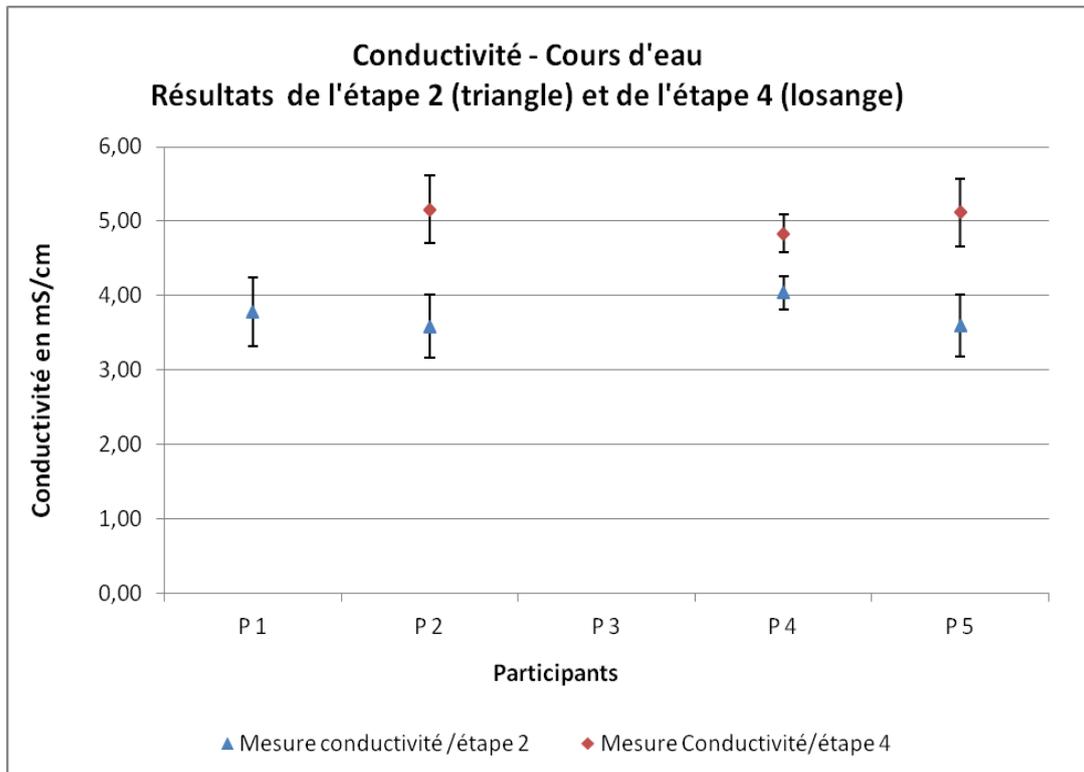
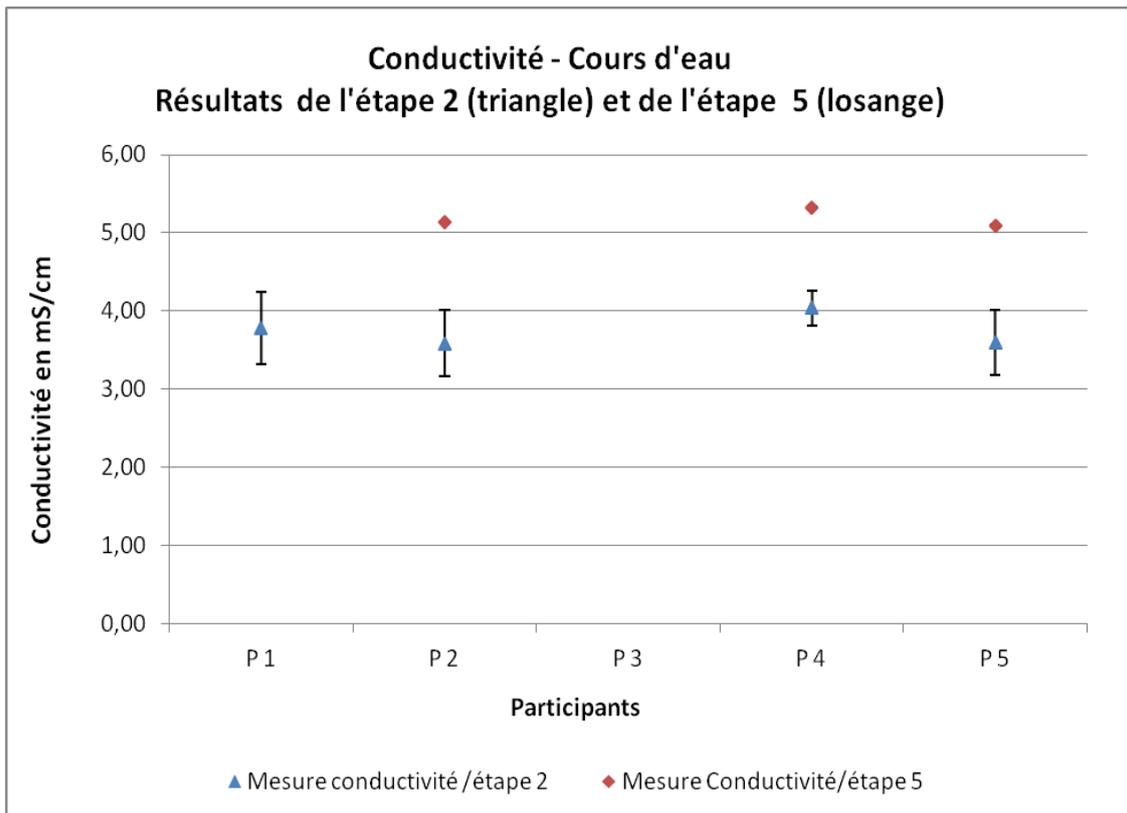


Figure 5 : Résultats des mesures de conductivité des participants dans le volume commun

Les résultats de la mesure de la conductivité réalisée directement dans le volume commun sont présentés sur la Figure 6.



Etape 4 : volume commun renouvelé



Etape 5 : volume commun non renouvelé

Figure 6 : Valeur moyenne \pm écart type des mesures de conductivité (exprimée en mS/cm) de chaque participant dans le volume commun

Les tests statistiques de recherche de valeurs suspectes ou aberrantes n'ont rien mis en évidence. L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 met clairement en évidence que les écarts types de répétabilité et de reproductibilité sont très importants à ce niveau de concentration lors des étapes 2 et 4. L'ajustage ne permet pas d'obtenir des écarts types moindres. L'incertitude observée (38%) à l'étape 2 et 4 intègre dans ce cas bien précis la variabilité liée à l'opérateur mais surtout la variabilité liée au milieu. En s'affranchissant de la variabilité du milieu (étape 5), les écarts types et de ce fait l'incertitude est nettement plus faible (11,6%). Cette incertitude représente la variabilité liée à l'opérateur (Tableau 5).

Tableau 5: Ecarts-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures de conductivité réalisées directement dans le volume commun

| | Mesure Conductivité | | |
|---|---------------------|---------|---------|
| | Etape 2 | Etape 4 | Etape 5 |
| Ecart-type de répétabilité (mS/cm) | 0,43 | 0,44 | 0,00 |
| Ecart-type de reproductibilité (mS/cm) | 0,45 | 0,44 | 0,14 |
| Incetitude (k=2) en % | 38 | 38 | 12 |

3.5 RESULTATS DES MESURES DE PH

Quatre organismes ont restitué des mesures de pH sur les 5 présents. Le 5^{ème} possédait une sonde de pH défectueuse (P1). Les valeurs mesurées à l'étape 2 oscillent entre 7,4 unités pH (P2 et P3) et 7,7 unités pH (P4) avec une moyenne de 7,5 unités pH (Figure 7). Celles mesurées à l'étape 4 sont comprises entre 7,4 unités pH (P5) et 8 unités pH (P4) avec une moyenne de 7,6 unités pH.

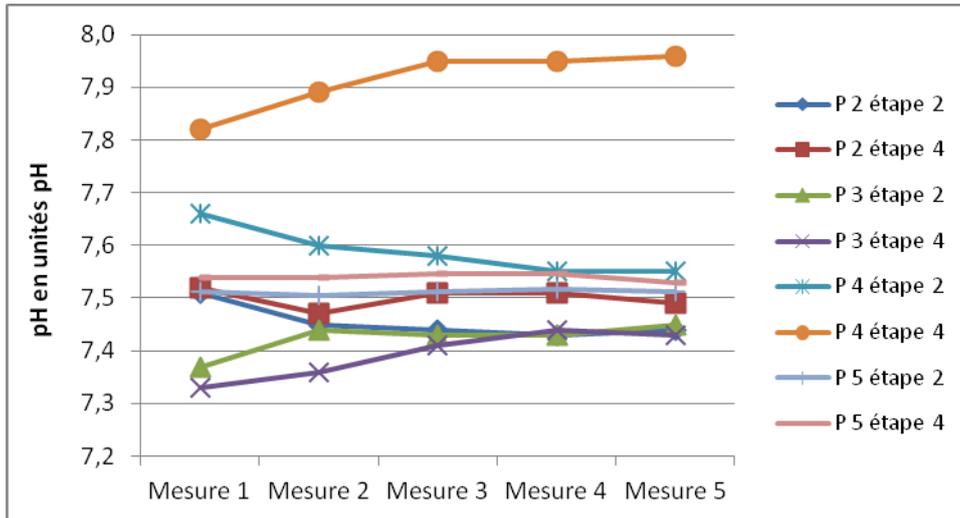


Figure 7 : Résultats des mesures de pH des participants dans le volume commun

Les résultats individuels présentés ci-dessus montrent que la stabilité des mesures de pH est atteinte seulement après la réalisation des 3 mesures pour la majorité des participants à l'exception de P5 pour lequel les valeurs sont stables dès le début ; le critère de stabilité défini sur les pH-mètres est donc peut-être trop large ou les sondes ont un temps de réponse trop long.

La Figure 8 regroupe les résultats des mesures de pH réalisées directement dans le volume commun par les participants.

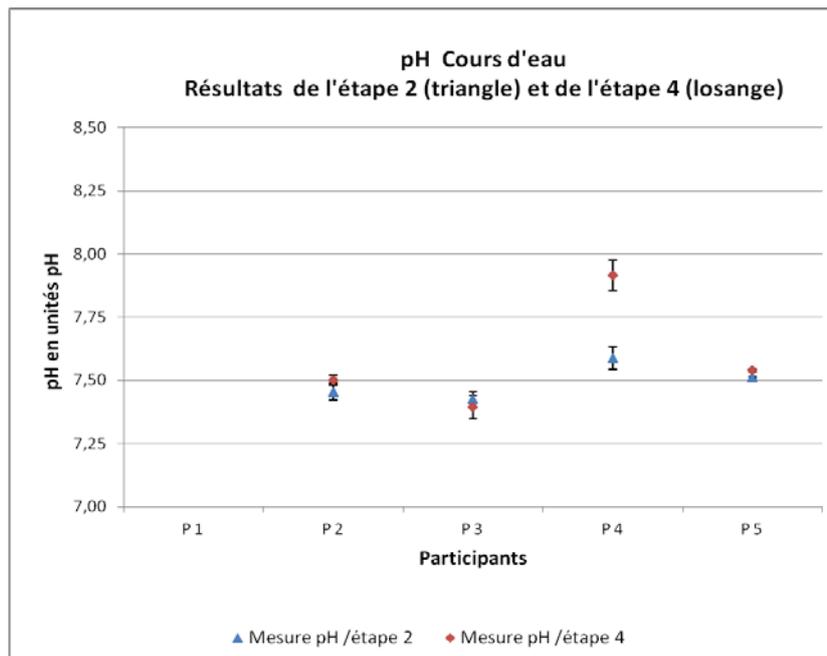


Figure 8 : Valeur moyenne \pm écart type des mesures de pH (exprimée en unités pH) de chaque participant dans le volume commun

Les tests statistiques de recherche de valeurs suspectes ou aberrantes n'ont rien mis en évidence. Toutefois, le participant (P4) a rencontré des difficultés lors de l'étalonnage de la sonde pH (Figure 7, Figure 8). Il a dû s'y prendre à plusieurs reprises afin que l'étalonnage soit accepté. Les messages délivrés par son appareil de mesure étaient « étalonnage et offset : valeur hors fourchette ». Les difficultés observées par ce participant peuvent expliquer en partie les valeurs surestimées lors de l'étape 4.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 met en évidence que la répétabilité des mesures est similaire avant après ajustage. Par contre l'écart type de reproductibilité des mesures après ajustage est plus élevé.

Ce qui conduit à une incertitude ($k=2$) de l'ordre de 11% après ajustage (étape 4) contre 3,7% avant ajustage (étape 2) (Tableau 6). Ceci s'explique par les difficultés rencontrées par le participant (P4) lors de l'étape d'étalonnage. Ces difficultés semblent difficilement liées au réchauffement direct des solutions étalons, car l'étalonnage pour ce type d'appareil nécessitait *a minima* un volume de 500 ml de solution étalon.

L'une des hypothèses émises pourrait être un mauvais rinçage du bol d'étalonnage entre les différentes solutions mesurées, pourtant les solutions tampons ne devraient pas évoluer même avec une légère contamination.

Aucune influence du milieu n'a été observée pour ce paramètre.

Tableau 6: Ecarts-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures de pH réalisées directement dans le volume commun

| | Mesure pH | |
|--|-----------|---------|
| | Etape 2 | Etape 4 |
| Ecart-type de répétabilité (unité pH) | 0,04 | 0,04 |
| Ecart-type de reproductibilité (unité pH) | 0,09 | 0,26 |
| Incertitude ($k=2$) en % | 3,7 | 10,9 |

3.6 RESULTATS DES MESURES D'OXYGENE

- **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.

Trois organismes ont restitué des mesures d'oxygène sur les 5 présents. Les deux autres n'étaient pas équipés de sonde d'oxygène. Ceci s'explique par le fait que cette mesure n'est pas exigée par leurs clients lors des opérations d'échantillonnage (client autre que l'ODE).

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 mesurées lors de l'étape 2 oscillent entre 79 % (P5) et 107 % (P2) avec une moyenne de 93 % (Figure 9). Celles mesurées lors de l'étape 4 sont comprises entre 80 % (P4) et 104 % (P5) avec une moyenne de 95 %.

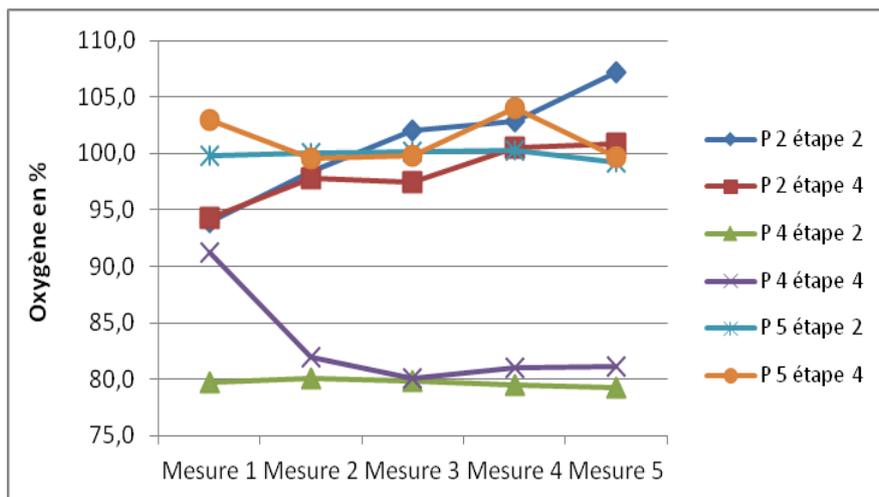


Figure 9 : Résultats des mesures d'Oxygène (mesuré en %) des participants dans le volume commun

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

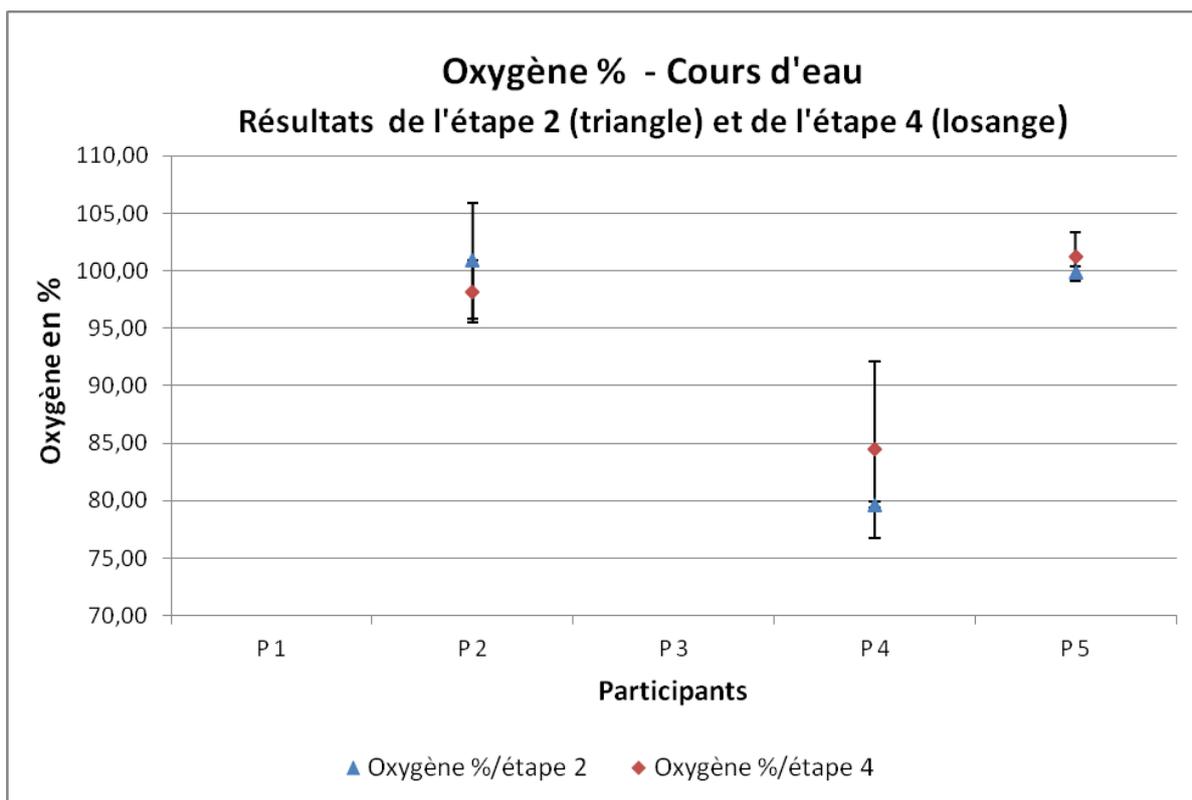


Figure 10 : Valeur moyenne \pm écart type des mesures d'oxygène (exprimé en %) de chaque participant dans le volume commun

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

- Les valeurs obtenues par le préleveur P2, lors de l'étape 2, présentent une dispersion plus importante que les valeurs obtenues par les autres participants (valeurs aberrantes).
- 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 et par rapport à ses valeurs obtenues à l'étape 2. Il a d'ailleurs noté sur le bordereau de restitution des données que sa première mesure d'oxygène (91%) lui semblait étrange au regard des autres mesures (80%) : sur-agitation du volume, sonde partiellement plongée....

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 met en évidence que la répétabilité des mesures est meilleure à l'étape 2 par rapport à l'étape 4. Par contre la reproductibilité est meilleure à l'étape 4. Ce qui conduit à une incertitude (k=2) de l'ordre de 51% après ajustage (étape 4) contre 64% avant ajustage (étape 2) (Tableau 7).

Aucune influence du milieu n'a été observée pour ce paramètre.

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

| | Mesure Oxygène | |
|---|----------------|---------|
| | Etape 2 | Etape 4 |
| Ecart-type de répétabilité (%) | 3,18 | 5,33 |
| Ecart-type de reproductibilité (%) | 13,9 | 11,2 |
| Incertitude (k=2) en % | 64% | 51% |

• 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 6,9 mg/L (P4) et 9,3 mg/L (P2) avec une moyenne de 8,1 mg/L (Figure 11). Celles mesurées à l'étape 4 sont comprises entre 7 mg/L (P4) et 8,7 mg/L (P2) avec une moyenne à 8 mg/L. On aurait dû s'attendre à des résultats d'oxygène en % et en mg/l cohérents (même profil de courbe) (Figure 9, Figure 11) vu qu'il ne s'agit que d'une conversion faite par l'oxymètre. Mais une différence notable est observée pour le participant (P4) entre le % et le mg/L. Les explications possibles pourraient peut-être provenir d'une sur-agitation, d'une sonde pas partiellement plongée dans le volume ou d'une mauvaise retranscription de la valeur lors de la mesure n°1. La sonde oxygène du participant P4 est une sonde optique toute neuve, première utilisation lors des journées de sensibilisation.

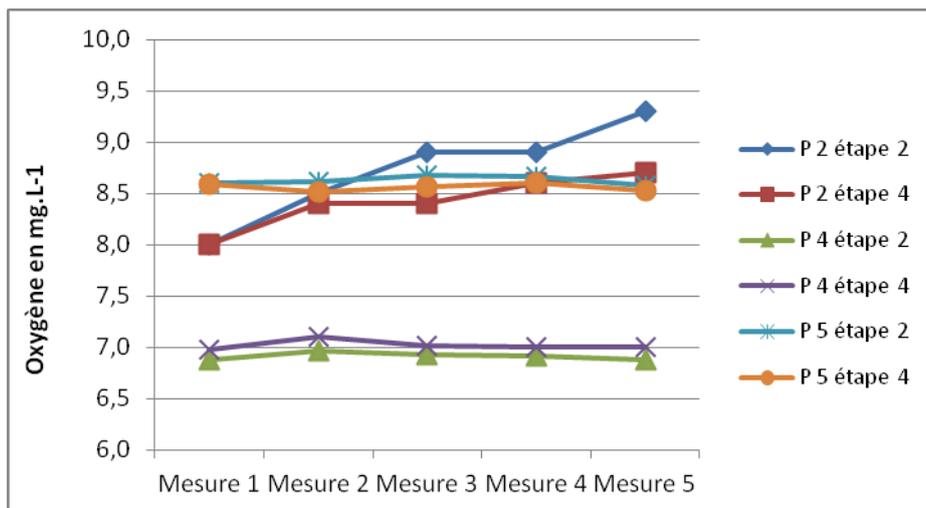


Figure 11 : Résultats des mesures d'oxygène (exprimé en mg.L^{-1}) des participants dans le volume commun

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

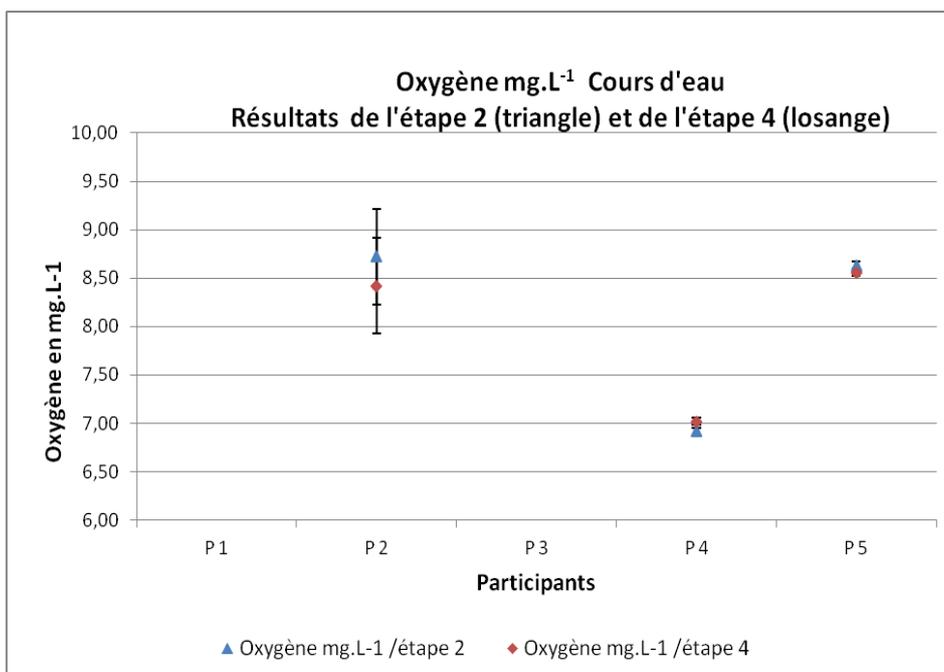


Figure 12 : Valeur moyenne \pm écart type pour les mesures d'oxygène (exprimé en mg.L^{-1}) de chaque participant dans le volume commun

Dans tous les cas, les tests statistiques appliqués mettent en évidence que les valeurs obtenues par le participant P2 à l'étape 2 et à l'étape 4 présentent des résultats plus dispersés par rapport aux résultats des autres participants (même constat pour la restitution de l'oxygène en %). Par contre, le participant (P4) n'est pas identifié comme remettant des résultats dispersés en mg/L lors de l'étape 4 comme précédemment.

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 est 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 53% après ajustage (étape 4) contre 63% avant ajustage (étape 2) (Tableau 8).

Tableau 8: Ecart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures d'oxygène réalisées directement dans le volume commun

| | Mesure Oxygène | |
|--|----------------|---------|
| | Etape 2 | Etape 4 |
| Ecart-type de répétabilité (mg/L) | 0,31 | 0,17 |
| Ecart-type de reproductibilité (mg/L) | 1,19 | 0,98 |
| Incertitude (k=2) en % | 63,2 | 52,6 |

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.

3.7 SYNTHÈSE DES RESULTATS OBTENUS POUR LES MESURES *IN SITU*

L'ajustement des appareils pour la mesure du pH et de la conductivité effectué sur le terrain a permis de calculer les écarts de justesse. La répétition des mesures dans le volume commun 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 9). Les incertitudes observées au cours de cet essai sont relativement élevées au regard des incertitudes observées lors des essais collaboratifs effectués sur des eaux de rejets⁵ ou des eaux de lac⁶ et par rapport aux autres DOM pour le paramètre oxygène. Les raisons émises sont : un nombre plus restreint de participants (5 participants en Guadeloupe contre une dizaine lors des essais sur des eaux de rejets ou des eaux de lac en Métropole), une maîtrise partielle des appareils de mesure par les participants et un très faible taux d'organismes de prélèvement accrédités sur les mesures *in situ*.

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.

⁶ Botta.F, Blanquet.JP, Champion.R, Ferret.C, Guigues.N, Lazzarotto.J, Lepot.B - Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses - Essai inter comparaison sur le prélèvement en plan d'eau 2010

Tableau 9: Synthèse des incertitudes observées en fonction du paramètre et de la concentration mesurée

| Paramètre | DOM | | | Métropole | |
|-------------------------------|--|--|--|--|--|
| | Plage Incertitude (k=2) en % observée lors de cet essai en Guadeloupe - 2014 | Plage Incertitude (k=2) en % observée lors de l'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 collaboratif sur des eaux de rejets (sortie de Station d'épuration) - 2012 | Plage Incertitude (k=2) en % observée lors de l'essai collaboratif sur plan d'eau - 2010 |
| Température (°C) | 1,56 – 2,02 (pour une température comprise entre 22,8 et 23,6°C) | 0,92 – 0,93 (pour une température comprise entre 25,9 et 26,5°C) | 0,8 – 1,5 (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) | 3,7 – 10,5 (pour un pH compris entre 7,3 et 8) | 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) | 11,6 (pour une conductivité comprise entre 3010 et 5580 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 (%) | 51 – 64 (pour un oxygène compris entre 79 et 107 %) | 25 – 26 (pour une mesure d'oxygène comprise entre 60 et 80 %) | 23,9 – 35,3 (pour un oxygène compris entre 75,5 et 105 %) | Non évaluée | Non évaluée |
| Oxygène dissous (mg/L) | 52 – 64 (pour un oxygène compris entre 6 et 8,6 mg/L) | 23 – 25 (pour une mesure d'oxygène comprise entre 5 et 6,5 mg/L) | 23,6 – 35,2 (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, ce qui peut s'expliquer en partie par la difficulté de réaliser les ajustages sur le terrain (température des solutions étalons, rinçage partiel du bol d'étalonnage (P4, pour la sonde pH)).

4. **CONCLUSION**

Cet essai a été un lieu d'échange important pour les préleveurs travaillant en Guadeloupe. 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 dérive de leur appareillage ou des problèmes d'ajustage et ont engagé des actions afin d'identifier les origines de ces biais.

Le problème identifié au cours de l'essai pour le paramètre conductivité est essentiellement lié à la variabilité du milieu durant l'essai. Afin de s'affranchir de cette variabilité, l'organisateur a intégré une étape supplémentaire afin d'identifier la variabilité liée la mesure par les opérateurs (11,6% pour une concentration de l'ordre de 5 mS/cm) et non celle englobant le milieu et la mesure par les opérateurs (38% pour une concentration du même ordre).

Concernant les problèmes identifiés sur le pH-mètre du participant (P4), l'hypothèse la plus probable semblerait due à un mauvais rinçage du bol d'étalonnage lors de l'étape d'ajustage.

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) avec le soutien d'AQUAREF afin de vérifier l'amélioration des performances des organismes de d'échantillonnage sur les mesures *in situ*.

ANNEXE 1

Questionnaire de sensibilisation des préleveurs

**Sensibilisation aux opérations d'échantillonnage d'eau
en cours d'eau du 12 au 19 décembre 2014**

Restitution le : **1er décembre 2014**
à **sophie.kanor@office-eauguadeloupe**

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).

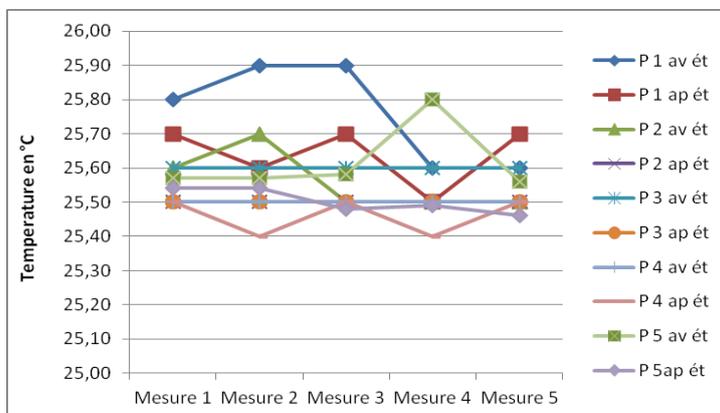


Figure : Exemple de graphique pour les paramètres in situ (*variabilité intra-préleveur*)

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).

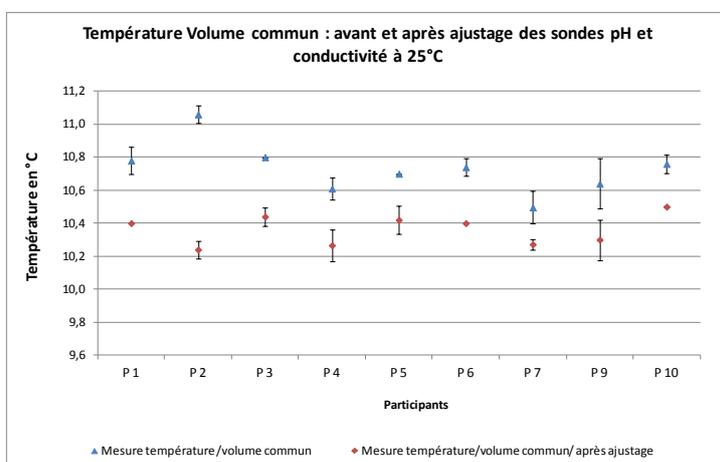


Figure : Exemple de graphique pour les paramètres in situ (*variabilité inter-préleveur*)

- 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 |