

ESSAI COLLABORATIF SUR LES MESURES *IN SITU*

LA REUNION

Thème C « Améliorer les opérations d'échantillonnage »

F. BOTTA, C. FERRET, B. LEHOT
Mai 2016

Programme scientifique et technique
Année 2015

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 2015 (Action C - Améliorer les opérations d'échantillonnage) dans le cadre du partenariat ONEMA - INERIS 2015, 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

Référence du document : Fabrizio Botta, Céline Ferret et Bénédicte Lepot - Essai collaboratif sur les mesures in situ - la Réunion. Note de synthèse AQUAREF 2015 - 28 p.

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

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	5
2. METHODOLOGIE ESSAI COLLABORATIF SUR LES MESURES <i>IN SITU</i>	5
2.1 Informations Collectées	5
2.2 Type d'appareillage	5
2.2.1 Accréditation pour les mesures in situ	6
2.2.2 Pratiques d'étalonnage et de vérification des appareils	7
2.3 Déroulement des mesures in situ	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.....	13
3.6 Résultats des mesures d'Oxygène	14
3.7 Synthèse des résultats obtenus pour les mesures in situ.....	17
4. CONCLUSION	19

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 22 et le 26 juin 2015 à La Réunion¹ auprès des organismes de prélèvement 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. 6 équipes (de 5 organismes différents) 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 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 d'ajustage des appareils,
- le volume de solutions étalons nécessaire pour réaliser les ajustages.

2.2 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 à la Réunion.

¹ Compte rendu des journées de sensibilisation sur les opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau « La Réunion » - DRC-15-136902-06911A

Tableau 1 : Appareils 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 Multiparamètre 3430	Sentix 980	Tetra cond 925	Sonde optique FDO	Tetra cond 925
2	YSI	PRO PLUS YSI 1003	PRO PLUS YSI 1030	Sonde optique PRO ODO	PRO PLUS
3	Ponsel	Odéon Tripod* 2024 Multiparamètre	Odéon Tripod* 2024 Multiparamètre	Odéon Tripod* 2024 Multiparamètre Sonde optique	Odéon Tripod* 2024 Multiparamètre
4	Ponsel	Odéon Tripod* 2024 Multiparamètre	Odéon Tripod* 2024 Multiparamètre	Odéon Tripod* 2024 Multiparamètre Sonde optique	Odéon Tripod* 2024 Multiparamètre
5	Ponsel	Odéon SN-PPHRA -0250	Odéon SN-PC4EA -0271	-	Odéon SN-PC4EA -0271
6	Ponsel	Odéon SN-PPHRA -0987	Odéon SN-PC4EA -0278	Odéon SN-PODOA -3029 Sonde optique	Odéon SN-PC4EA -0274

Lors de cet essai, sur les 6 préleveurs, 4 ont utilisé du matériel de marque Ponsel et 2 préleveurs ont utilisé d'autres marques de sondes (WTW et YSI).

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). Au moment de l'enquête réalisée en Février 2015, 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 février 2015

	pH	Conductivité	Oxygène dissous	Température	Autres
P1*	oui	oui	oui	oui	oui
P2	non	non	non	non	non
P3	oui	non	non	non	non
P4	non	non	non	non	non
P5	non	non	non	non	non
P6	non	non	non	non	non

*organisme accrédité sur les mesures *in situ* en France métropolitaine mais pas pour l'agence à la Réunion

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

2.2.2 Pratiques d'étalonnage et de vérification des appareils

Sur les 6 organismes ayant participé à la CIL, seulement 3 (P1, P4 et P6) d'entre eux ont répondu à l'enquête.

Les 3 enquêtes restituées mettent en évidence que 2 organismes sur 3 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 et P4. De plus, ils déclarent que ces procédures sont facilement accessibles aux préleveurs sur le site.

En parallèle, l'Office de l'eau annonce disposer de procédures d'étalonnage et/ou de vérification pour les appareillages de mesures, toutefois ces documents sont peu accessibles et peu utilisés par les opérateurs.

2.3 DEROULEMENT DES MESURES IN SITU

L'évaluation métrologique des appareils de mesures des paramètres *in situ* a été réalisée le 26/06/2015 matin. Le programme s'est déroulé en 4 étapes :

- étape 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 :
 - 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 .
- étape 2 réalisée dans un volume commun (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.
- étape 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 :
 - o Solution pH $4,005 \pm 0,010$ à 25°C (traçabilité S.I.),
 - o Solution pH $7,000 \pm 0,010$ à 25°C (traçabilité S.I.),
 - o Solution pH $10,012 \pm 0,010$ à 25°C (traçabilité S.I.),
 - o Solution de conductivité : $1408\ \mu\text{S}/\text{cm} \pm 0,5\%$ à 25°C (traçabilité S.I.).
- étape 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.

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, 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. 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 et utilisé lors de l'organisation de comparaisons interlaboratoires analytiques. Ce logiciel est basé sur une analyse robuste des données telle que décrite dans la norme NF ISO 5725-5.

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	0,6%	-0,4%	0,2%
P2	0,0%	0,3%	1,5%
P3	11,9%	-4,5%	0,4%
P4	-0,3%	0,3%	-1,3%
P5	-1,9%	-4,7%	2,9%
P6	-26,3%	0,9%	1,2%

La vérification des sondes de pH réalisée le jour de l'essai (étape 1), met en évidence des écarts relativement importants par rapport aux solutions étalons pour 3 participants (P3, P5 et P6), avec des valeurs extrêmement élevées pour ce dernier.

La vérification des sondes de conductivité réalisée le jour de l'essai (étape 1), met en évidence des écarts relativement importants ($>1\%$) par rapport aux solutions étalons pour les participants P2, P4, P5 et P6.

Les écarts les plus importants sont observés pour :

- les participants P6 sur la mesure du pH (écart relatif de -26,3 % sur la solution pH 4,65) et P3 (écart relatif de 11,9 % sur la solution pH 4,65),
- le participant P5 sur la mesure du pH (écart relatif de -4,7 % sur la solution pH 9,23),
- le participant P5 (écart relatif de 2,9 % sur la solution 146,9 $\mu\text{S/cm}$) sur la mesure de la conductivité.

Globalement, le participant P3 présente des difficultés sur la gamme de pH entre 4,65 et 9,23 unités pH.

Les participants identifiés ci-dessus comme ayant des écarts relatifs importants risquent d'avoir les mêmes écarts lors des mesures réalisées dans le volume commun (étape 2) avant ajustage.

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).

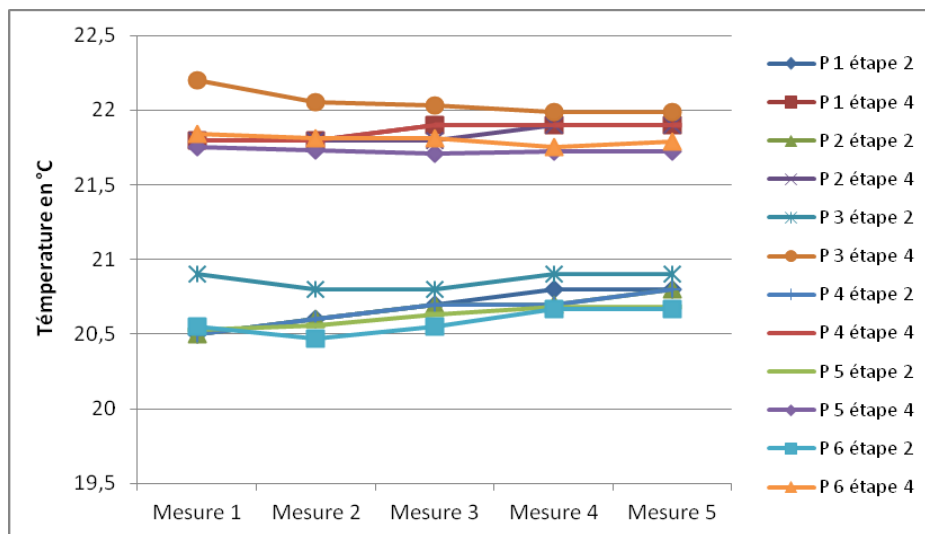


Figure 3: Résultats des mesures de température des participants dans le volume commun

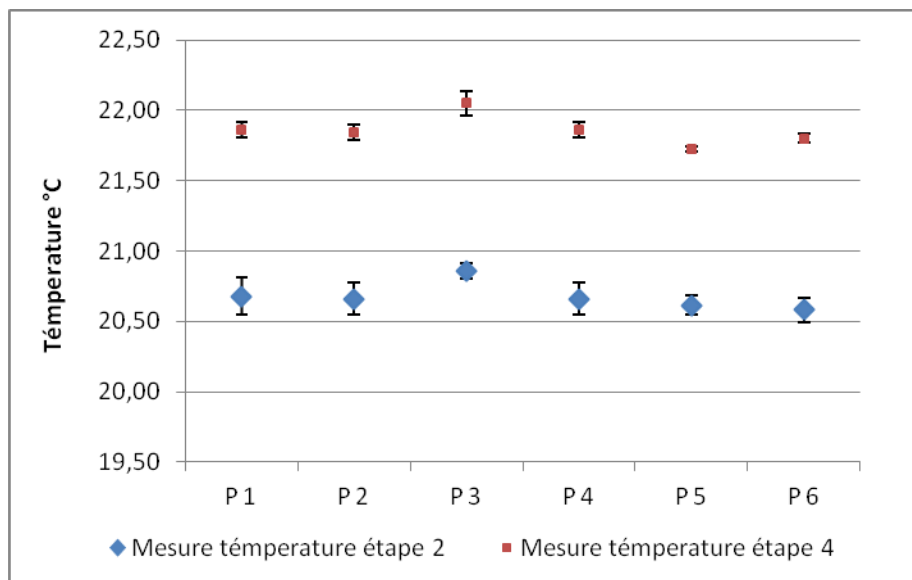


Figure 4: Valeurs moyennes ± écart type de chaque participant dans le volume commun

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

Les traitements statistiques n'ont pas mis en évidence des résultats aberrants par le Test de Cochran (problème de dispersion).

L'analyste 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 similaire aux mesures obtenues lors de l'étape 2 (Tableau 4). Ceci est normal car 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)	0,11	0,06
Ecart-type de reproductibilité (°C)	0,12	0,12
Incertitude (k=2) en %	1,5	1,4

3.4 RESULTATS DES MESURES DE CONDUCTIVITE

Tous les organismes présents ont restitué des mesures de conductivité.

Les valeurs de conductivité obtenues par les participants lors de cet essai montrent des valeurs oscillant entre 113 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et 117 $\mu\text{S}/\text{cm}$ environ.

On observe que la variabilité sur la mesure de conductivité est faible. Les valeurs mesurées oscillent entre 113,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (P3) et 116,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (P6) avec une moyenne de 115,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour l'étape 2, contre 113,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (P3) et 117,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (P1) lors de l'étape 4. Les résultats de la mesure de la conductivité réalisée directement dans le volume commun sont présentés sur les Figure 6.

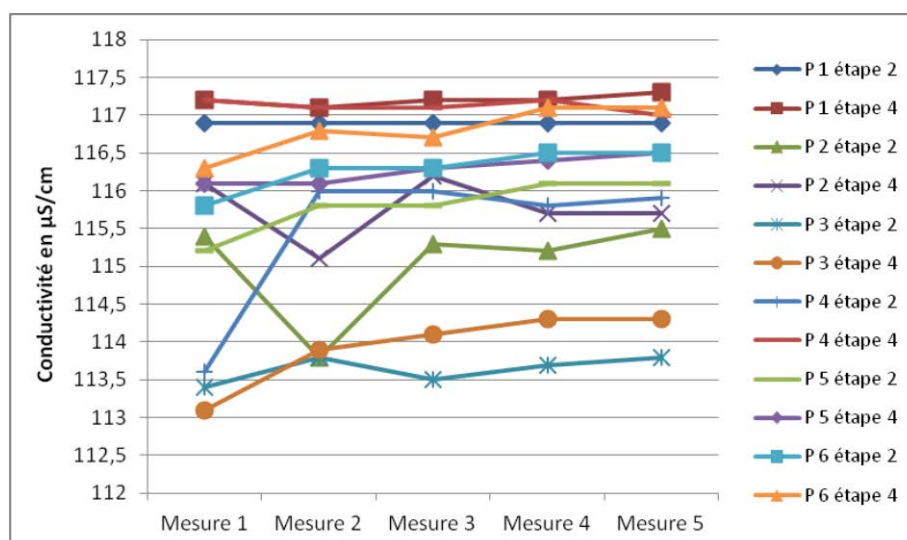


Figure 5 : Résultats des mesures de conductivité des participants dans le volume commun

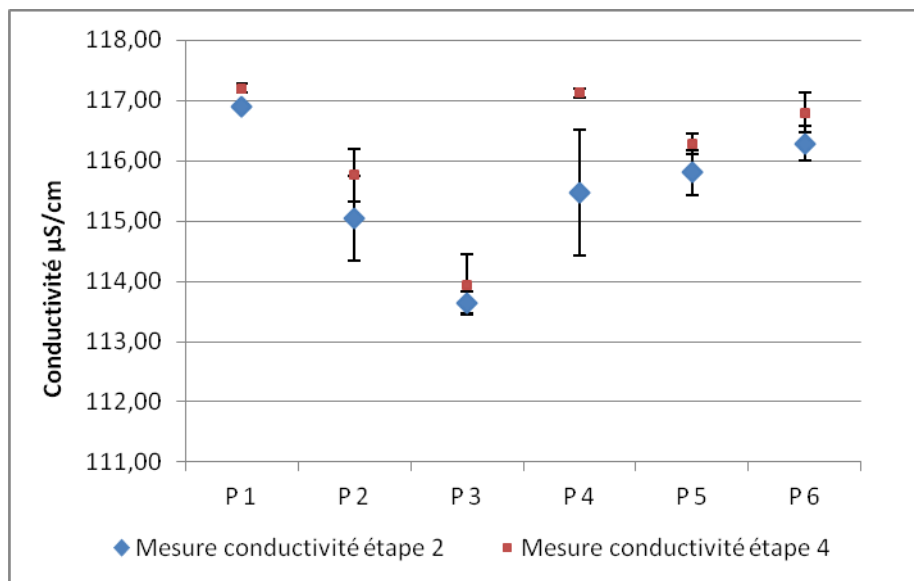


Figure 6 : Valeur moyenne $\pm$ écart type des mesures de conductivité (exprimée en $\mu\text{S}/\text{cm}$) de chaque participant dans le volume commun

Les tests statistiques de recherche de valeurs suspectes ont mis en évidence une dispersion très importante pour les préleveurs P2 et P4 au cours de l'étape 2 liée probablement à la pratique de stabilisation (temps de stabilisation trop court) avant le relevé de la mesure.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 met clairement en évidence que les écarts types de reproductibilité sont très importants à ce niveau de concentration lors des étapes 2 et 4. L'ajustage permet par contre d'obtenir des écarts types légèrement moindres. L'incertitude est faible (3%) pour ce niveau de concentration. Pour mémoire, l'incertitude représente la variabilité liée à l'opérateur et à l'appareillage (Tableau 5).

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

	Mesure Conductivité	
	Etape 2	Etape 4
Ecart-type de répétabilité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	0,57	0,34
Ecart-type de reproductibilité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1,4	1,1
Incetitude (k=2) en %	3,1	2,5

3.5 RESULTATS DES MESURES DE pH

Les valeurs mesurées à l'étape 2 oscillent entre 7,6 unités pH (P4) et 8,2 unités pH (P2) avec une moyenne de 8 unités pH (Figure 7). Celles mesurées à l'étape 4 (après ajustage) sont comprises entre 7,8 unités pH (P6) et 8,4 unités pH (P5) avec une moyenne de 8,1 unités pH.

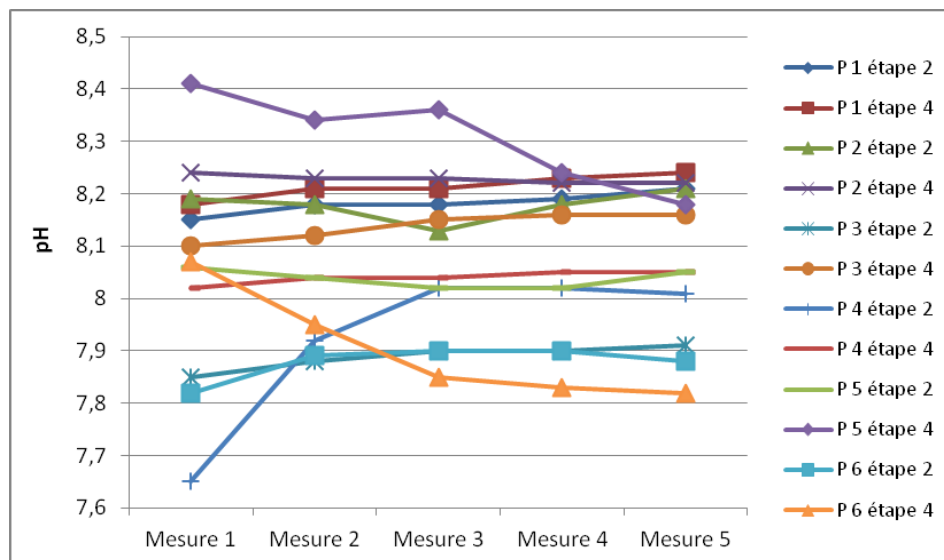


Figure 7 : Résultats des mesures de pH des participants dans le volume commun

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 diminuent et sont instables tout au long des 5 mesures ; 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.

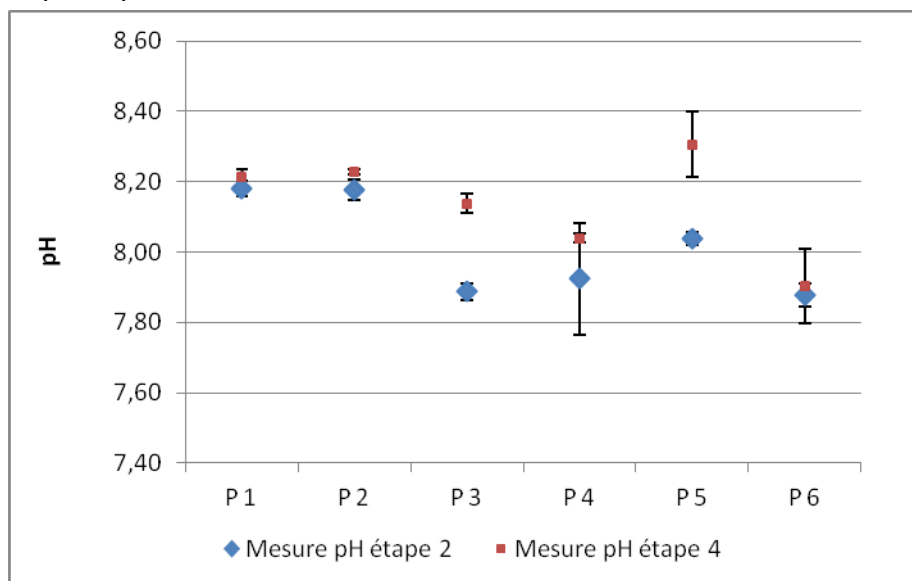


Figure 8 : Valeur moyenne $\pm$ écart type des mesures de pH (exprimée en unités pH) de chaque participant dans le volume commun

Les tests statistiques de recherche de valeurs suspectes ou aberrantes ont mis en évidence des valeurs très dispersées pour le participant (P4) lors de l'étape 2.

L'ajustage du pHmètre de chaque participant a conduit lors de l'étape 4 à une légère augmentation du pH par rapport à l'étape 2. L'ajustage des pHmètre pour les participants P3 et P4 a permis à ces deux participants de se rapprocher des valeurs des autres participants.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 met en évidence que la répétabilité et la reproductibilité des mesures sont similaires avant et après ajustage. Ce qui conduit à une incertitude (K=2) de l'ordre de 5,5%, incertitude acceptable pour la plage de mesure 7,8 unité pH et 8,4 unité pH.

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	0,07
Ecart-type de reproductibilité (unité pH)	0,16	0,18
Incertitude (k=2) en %	5,2	5,5

3.6 RESULTATS DES MESURES D'OXYGENE

Tous les participants (hormis le participant 5) ont restitué des valeurs en oxygène. Toutes les sondes mises en œuvre sont des sondes optiques.

• 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 demandent les commanditaires pour la surveillance du milieu aquatique.

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 96 % (P3) et 124 % (P2) avec une moyenne de 100,8 % (Figure 9). Celles mesurées lors de l'étape 4 sont comprises entre 98 % (P6) et 102 % (P1) avec une moyenne de 101,3 %.

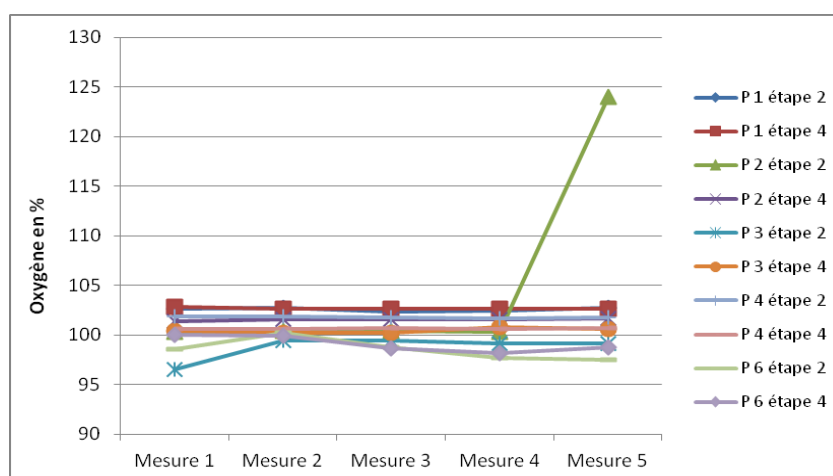


Figure 9 : Résultats des mesures d'Oxygène (mesuré en %) des participants dans le volume commun

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

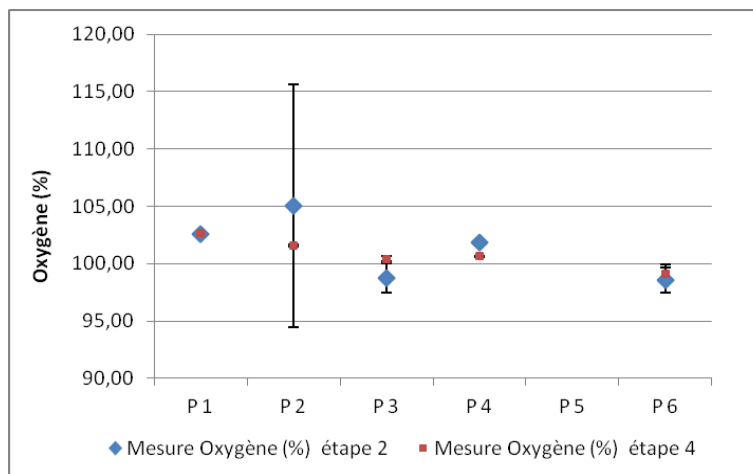


Figure 10 : Valeur moyenne $\pm$ écart type des mesures d'oxygène (exprimé en %) de chaque participant dans le volume commun

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

- o Les valeurs obtenues par le préleveur P2, lors de l'étape 2, présentent une dispersion plus importante (~10%) que les valeurs obtenues par les autres participants (valeurs aberrantes).
- o Les valeurs obtenues par les préleveurs P3 et P6, lors de l'étape 4, présentent une dispersion plus importante que les valeurs obtenues par les autres participants et par rapport à leurs valeurs obtenues à l'étape 2 (valeurs aberrantes). Par contre la dispersion observée pour P3 et P6 est très faible (<1%).

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 met en évidence que la répétabilité et la reproductibilité des mesures sont largement meilleures à l'étape 4 par rapport à l'étape 2. Ce qui conduit à une incertitude ($k=2$) de l'ordre de 4,2% après ajustage (étape 4) contre 9,2% 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 volume commun

	Mesure Oxygène	
	Etape 2	Etape 4
Ecart-type de répétabilité (%)	1,4	0,25
Ecart-type de reproductibilité (%)	3,4	1,5
Incertitude ($k=2$) en %	9,2	4,2

• 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 8,62 mg/L (P6) et 9,6 mg/L (P4) avec une moyenne de 8,97 mg/L (Figure 11). Celles mesurées à l'étape 4 sont comprises entre 8,58 mg/L (P6) et 8,94 mg/L (P1) avec une moyenne à 8,8 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 les participants (P4) et (P2) 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°5.

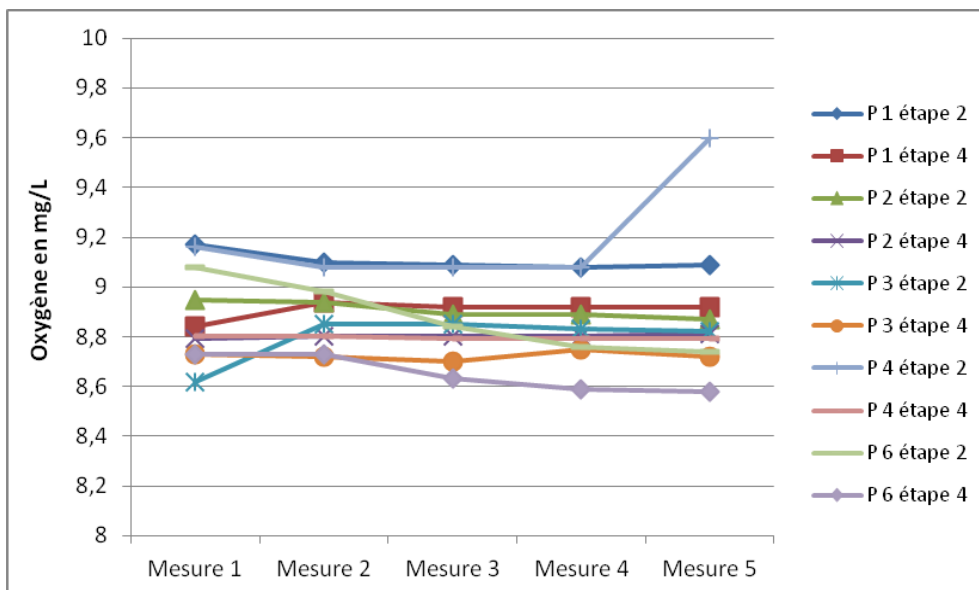


Figure 11 : Résultats des mesures d'oxygène (exprimé en mg/L) des participants dans le volume commun

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

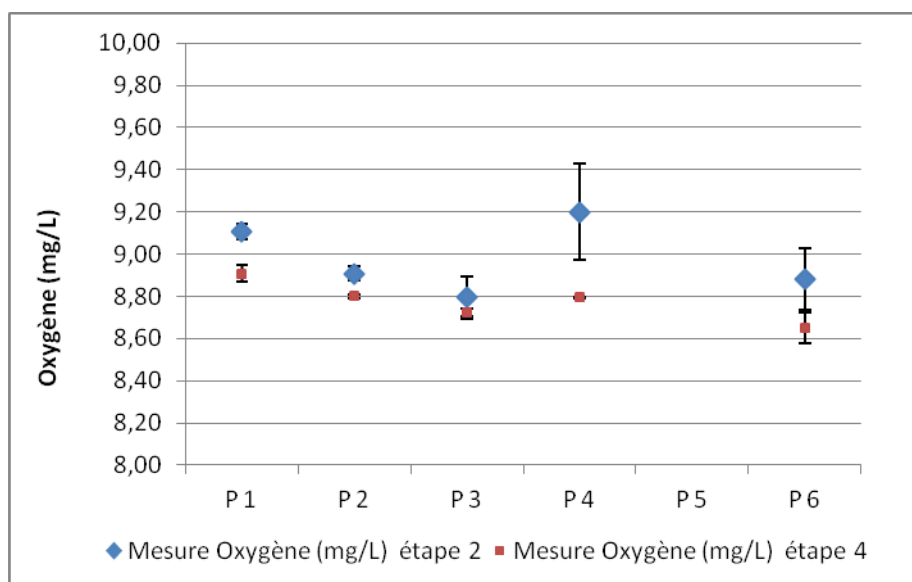


Figure 12 : Valeur moyenne $\pm$ écart type pour les mesures d'oxygène (exprimé en mg.L^{-1}) de chaque participant dans le volume commun

Dans tous les cas, les tests statistiques appliqués mettent en évidence que les valeurs obtenues par le participant P4 à l'étape 2 présentent des résultats plus dispersés par rapport aux résultats des autres participants. Par contre, les participants (P1 et P6) ont été identifiés comme remettant des résultats avec une forte dispersion lors de l'étape 4.

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 ($k=2$) n'est pas du même ordre de grandeur que celle observée pour le paramètre oxygène exprimé en %. Elle est de l'ordre de 3,6% après ajustage (étape 4) contre 7,1% 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)	0,14	0,04
Ecart-type de reproductibilité (mg/L)	0,23	0,11
Incertitude (k=2) en %	7,1	3,6

Les participants utilisent la même sonde pour les deux formes de restitution (% et mg/L). C'est l'oxymètre qui réalise en interne la conversion de la mesure en oxygène dans l'unité demandée. Or les résultats statistiques obtenus pour les mesures d'oxygène que ce soit en % ou en mg/L sont légèrement différentes, bien que dans les deux cas l'incertitude et les écarts types diminuent d'un facteur 2 après ajustage.

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 faibles au regard des incertitudes observées lors des autres essais collaboratifs dans les autres DOM pour le pH, la conductivité et l'oxygène.

Par contre, les incertitudes observées au cours de cet essai sont relativement importantes au regard des incertitudes observées lors des autres essais collaboratifs sur des eaux de rejets⁵ ou des eaux de lac⁶ en métropole.

Les raisons émises sont : un nombre plus restreint de participants (6 participants à la Réunion 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

	DOM				Métropole	
Paramètre	Plage Incertitude (k=2) en % observée lors de cet essai La Réunion - 2015	Plage Incertitude (k=2) en % observée lors de l'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)	1,4 - 1,5 (pour une température comprise entre 20,4 et 22,2 °C)	1,6 – 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)	5,2 - 5,5 (pour un pH compris entre 7,6 et 8,4)	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)	2,5-3,1 (pour une conductivité comprise entre 113 et 117 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 (%)	4,2 - 9,2 (pour un oxygène compris entre 96,5 et 124 %)	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)	3,6 -7,1 (pour un oxygène compris entre 8,6 et 9,6mg/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 que les ajustages avec les solutions raccordées permettent de diminuer systématiquement les écarts-types de reproductibilité, sauf pour le pH.

4. CONCLUSION

Cet essai a été un lieu d'échange important pour les préleveurs travaillant à la Réunion et Mayotte. Ils ont pu discuter et comparer le matériel utilisé ainsi que les techniques de mesures *in situ*. Certains préleveurs ont pu mettre en évidence des problèmes de dérive de leur appareillage ou des problèmes 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 appareillages. 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.

Les incertitudes observées au cours de cet essai sont relativement faibles au regard des incertitudes observées lors des autres essais collaboratifs dans les autres DOM pour le pH, la conductivité et l'oxygène.

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*. Toutefois, cet exercice met en évidence le besoin de se rapprocher de l'accréditation ou de mettre en place des procédures internes pour les mesures physico-chimiques *in situ* (étalonnage, vérification des sondes, etc...) par les organismes de prélèvements.

ANNEXE 1

Questionnaire de sensibilisation des préleveurs

Sensibilisation aux opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau du 22 au 25 juin 2015		Restitution le : 1er juin 2015 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).

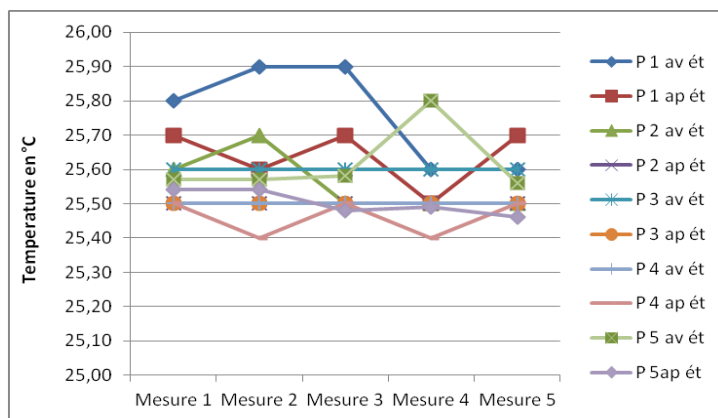


Figure : Exemple de graphique pour les paramètres in situ (*variabilité intra-préleveur*)

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).

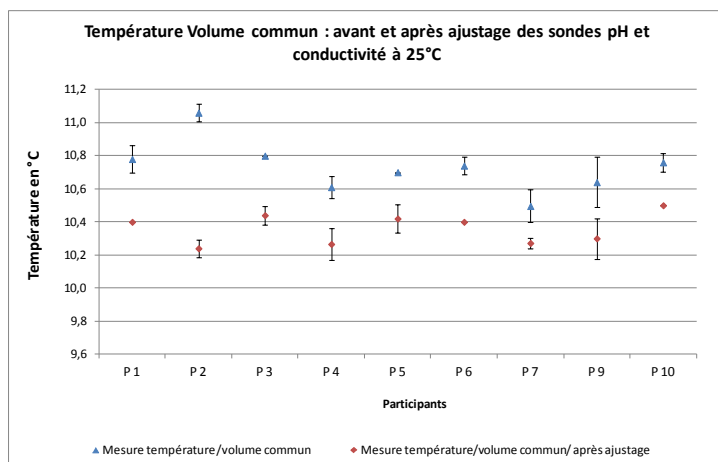


Figure : Exemple de graphique pour les paramètres in situ (*variabilité inter-préleveur*)

- 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