

PROTOCOLES EN CONDITIONS MAITRISEES ET EN CONDITIONS REELLES

N. Guigues, J. Cabillic, S. Raveau (LNE)
B. Lepot, C. Ferret, N. Marescaux (INERIS)

Performances à évaluer

Conditions maîtrisées
Biais*
Répétabilité*
Linéarité*
Sensibilité

Conditions réelles (sur site : 3 mois en continu)
Biais
Erreur*
Répétabilité
Fidélité intermédiaire
Sensibilité
Dérive*
Taux de fonctionnement*

* Inclus et conforme au prEN16479-2

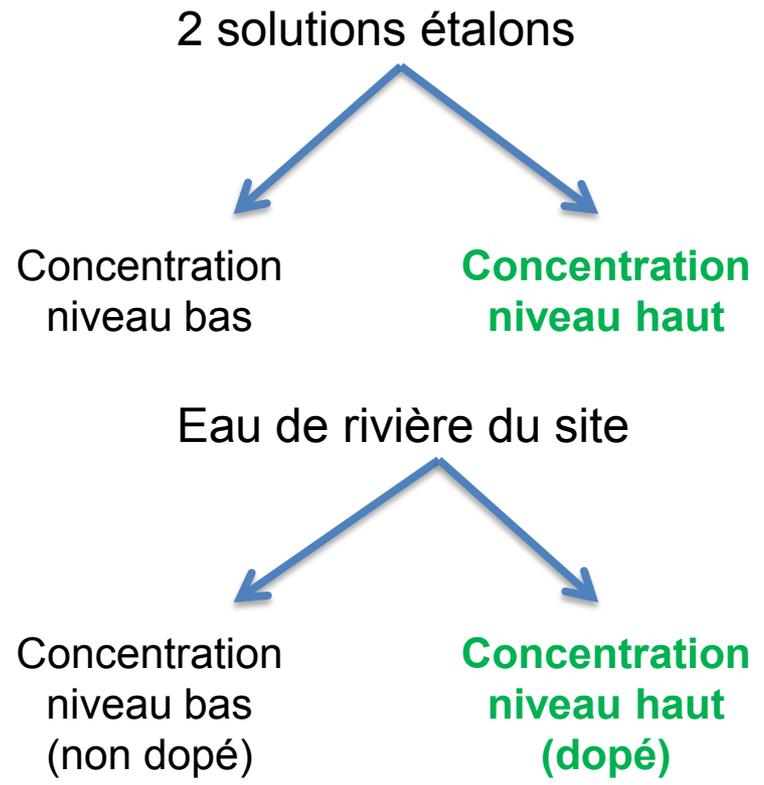
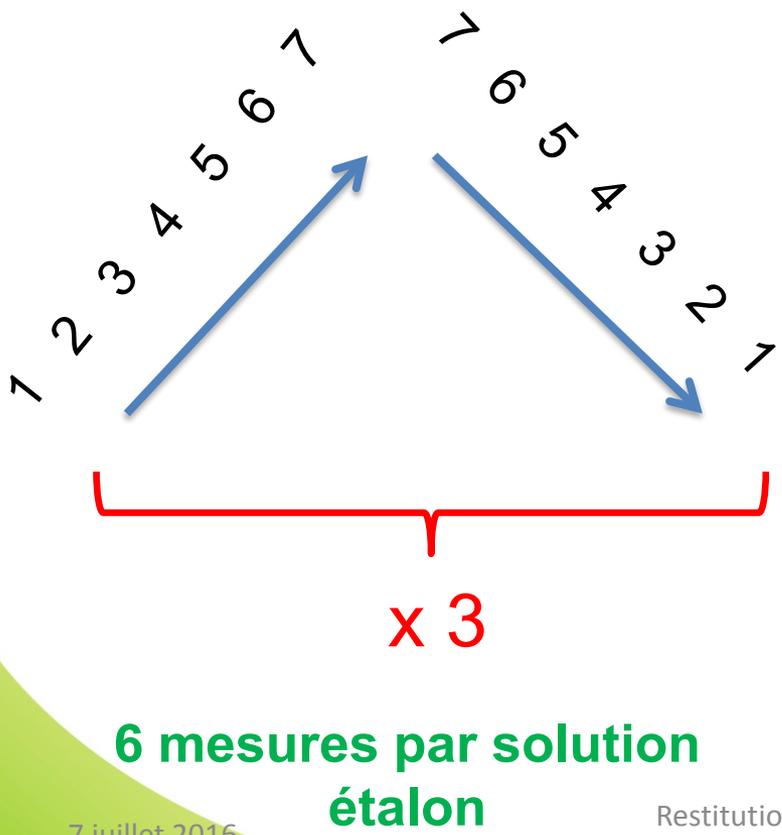
Protocoles pour l'ensemble des performances

Protocole conditions maîtrisées :

Exposer le dispositif de mesure en continu à 5 - 7 solutions étalons

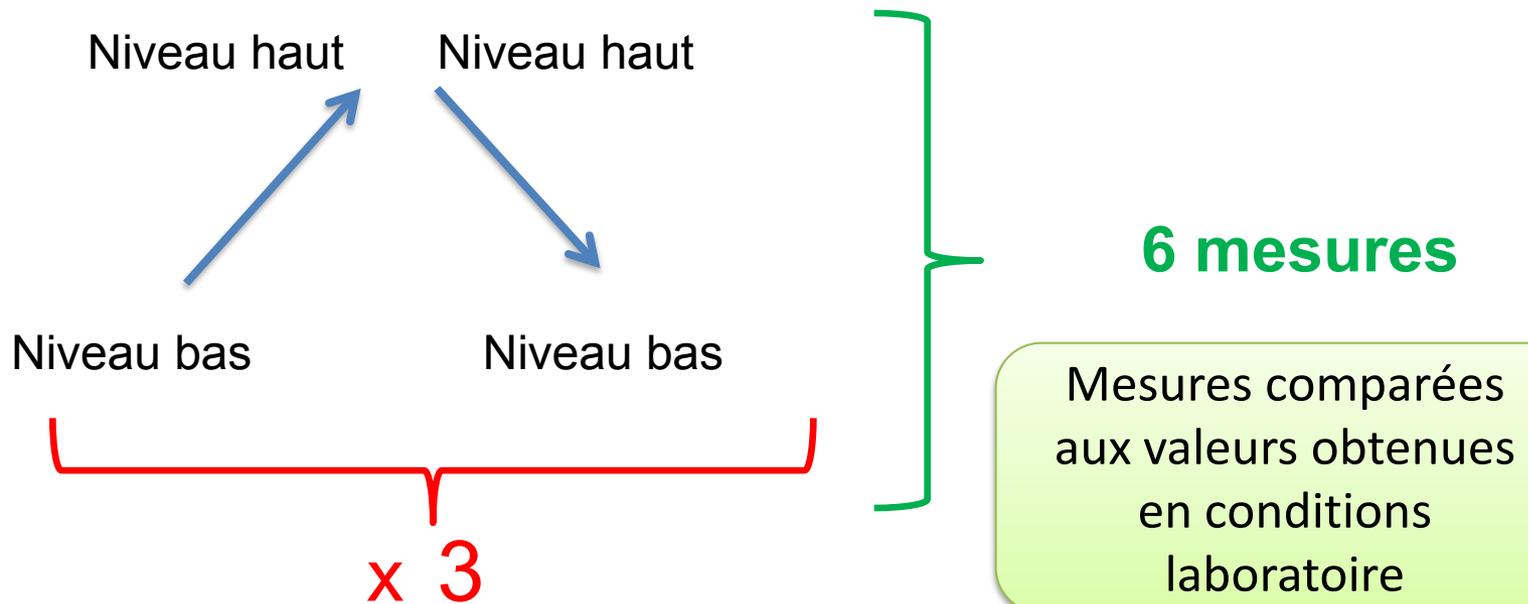
Protocole général en conditions réelles :

Points de contrôle à réaliser à chaque campagne d'essai



Protocole spécifique conditions réelles

- Points de contrôle à réaliser lors de la dernière semaine



➔ Solutions étalons

Solutions étalons mères

- Préparées par le LNE par gravimétrie
- Renouvelées tous les mois

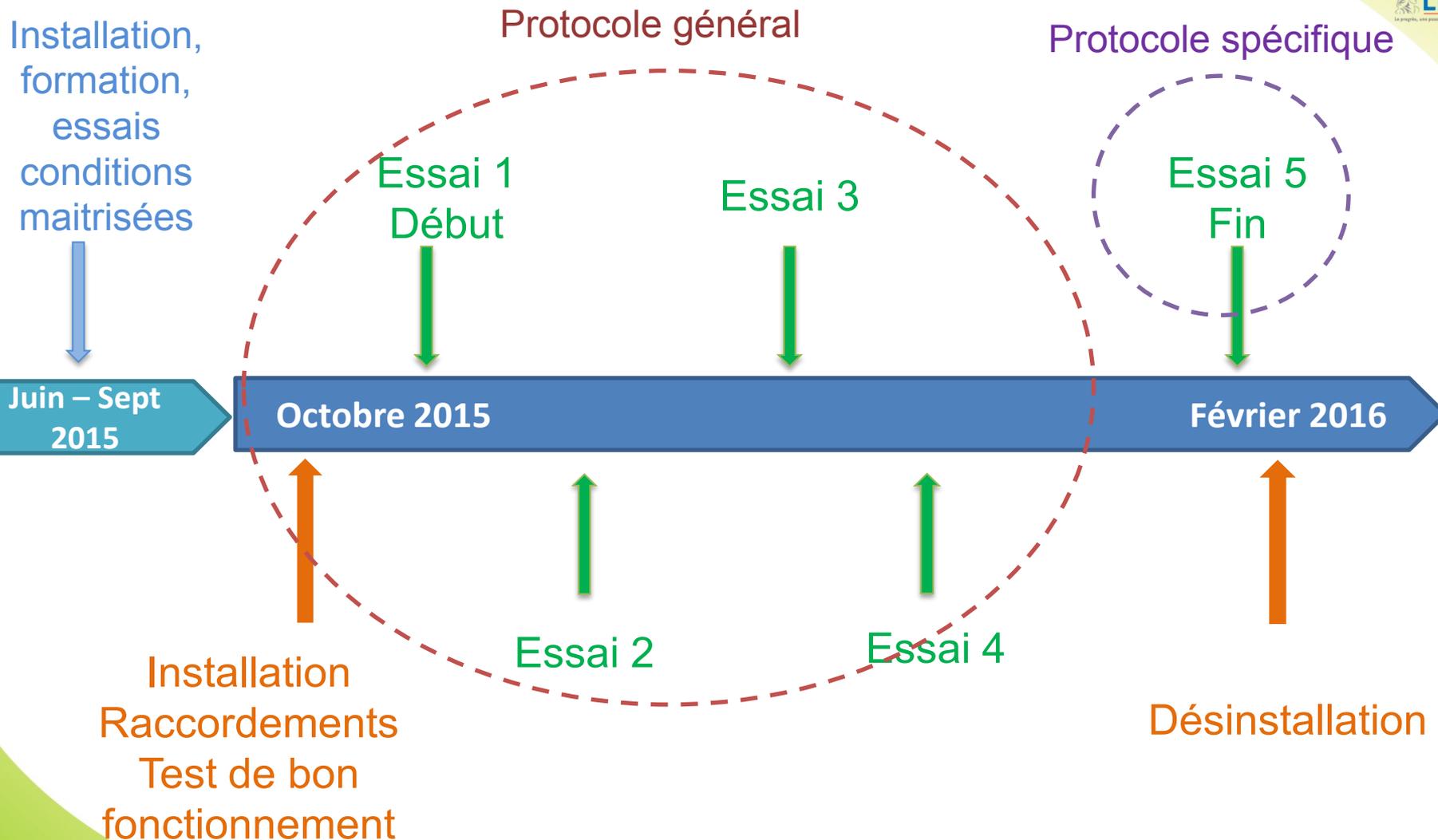
Préparation des solutions étalons

- à partir d'eau ultra pure (par ex. MilliQ)
- pour les dispositifs basés sur un principe par électrode sélective : utilisation d'une eau minérale exempte d'analyte à mesurer (eau Cristal Roc)
- pour les dispositifs basés sur une mesure UV-visible qui nécessite un étalonnage en matrice réelle : ajouts dosés sur eau de l'Oise.

Paramètre	Concentrations cibles des étalons
Nitrate - NO ₃	5 – 25 – 50 – 75 – 100 mg(NO3)/L
Ammonium - NH ₄ (gamme haute)	0.125 – 0.625 - 1.25 – 2.5 – 5 – 10 mg(NH4)/L
Ammonium - NH ₄ (gamme basse)	1) 0.025 – 0.125 – 0.25 – 0.75 - 1 mg(NH4)/L 2) 0.125 – 0.25 - 0.625 – 0.875 – 1.25 mg(NH4)/L
Azote total – Ntot	0.25 – 1 – 2.5 – 7.5 – 10 mg(N)/L Etalons de contrôle : 1 et 7.5 (NO3 + acide nicotinique)
Orthophosphates - PO ₄	1) 0.05 – 0.125 – 0.75 – 1.5 – 3 mg(PO4)/L 2) 0.05 – 0.20 – 0.50 – 0.75 – 1 – 3 mg(PO4)/L
Phosphore total – Ptot	0.05 – 0.125 – 0.75 – 1.5 – 3 mg(P)/L Etalons de contrôle (ATP ou polyphosphates) : 0.125 – 1.5 mg(P)/L
Carbone organique – COT	0.5 - 1 – 2.5 – 5 – 10 – 20 mg(C)/L

Points de contrôle retenus pour les essais sur site

Déroulement des essais



Programme de chaque campagne d'essais sur site :

- Maintenance,
- Vérification des étalonnages,
- Mesures sur site avec méthodes de référence secondaires (Pastel UV, kits colorimétrique Merck),
- Prélèvement pour analyses par un laboratoire accrédité (méthode de référence)

Paramètre	Méthode de référence (laboratoire)	Méthode de référence secondaire (sur site)
Nitrates - NO ₃	Electrophorèse capillaire – méthode interne validée selon NF T90-210	Méthode photométrique Test en tube spectroquant 14563 / 0.5 – 80 mg/L NO ₃ -N Pastel UV (Absorbance UV-visible)
Nitrites - NO ₂	NF EN 26777	-
Ammonium - NH ₄	Electrophorèse capillaire – méthode interne validée selon NF T90-210	Méthode photométrique Test en tube spectroquant 14739 / 0.01 – 2.000 mg/L NH ₄ -N
Azote Kjeldalh - NTK	NF EN 25663	-
Orthophosphates - PO ₄	Electrophorèse capillaire – méthode interne validée selon NF T90-210	Méthode photométrique Test en tube spectroquant 14543 / 0.05 – 5.00 mg/L PO ₄ -P
Phosphore total - P _{tot}	NF EN ISO 6878	-
Carbone organique - COT	NF EN 1484	Pastel UV (Absorbance UV-visible)

Contrôles qualité pour les méthodes de référence

	Contrôle qualité pour la méthode de référence (laboratoire)	Contrôle qualité pour la méthode de référence secondaire (sur site)
Nombre total de QC par campagne d'essai	1 double échantillon	1 blanc 2-4 doubles échantillons 2-4 solutions étalons

RESULTATS DE PERFORMANCES EN CONDITIONS CONTROLEES ET REELLES

N. Guigues, J. Cabillic, S. Raveau (LNE)
B. Lepot, C. Ferret, N. Marescaux (INERIS)

METHODES DE CALCUL DES PERFORMANCES

LQ et sensibilité

Conditions contrôlées

- LQ

10 x écart type sur le niveau le plus bas (E1)

- Sensibilité

Pente de la régression linéaire - modèle

Conditions réelles

- LQ

10 x écart type sur le niveau le plus bas (E2 / R1)

- Sensibilité

Pente entre les 2 étalons ou entre les 2 rivières (dopée et non dopée)

Performances métrologiques

Conditions contrôlées

- Répétabilité (sr):
écart type sur les 6 mesures
par étalon
- Biais (b):
concentration moyenne des 6
mesures – concentration de
étalon
- Linéarité (DL) :
écart au modèle de linéarité
- Performance combinée Uc

$$uc^2 = Sr^2 + b^2 + DL^2$$

$$Uc = 2 uc$$

Conditions réelles

- Répétabilité (sr) – fin essai :
écart type sur les 6 mesures,
par étalon
- Fidélité intermédiaire (f) :
écart type sur les mesures
des 5 campagnes, par étalon
- Biais (b):
concentration moyenne des
5 (fidélité) ou 6 (répétabilité)
mesures – concentration de
étalon

Cas particulier pour les étalons
en matrices : les écarts relatifs
sont utilisés par rapport aux
valeurs laboratoires

Calcul des performances

- Méthode retenue :
Moyenne quadratique des performances pour l'ensemble des étalons – hors étalons les plus bas proches des limites de quantification (NF ISO 11352)
- Seuil de comparaison (prEN 16479-2):
 - Répétabilité : 5 %
 - Biais : 10 %
 - Ecart de linéarité : 10 %
 - Performance combinée : 12 %

Carbone Organique

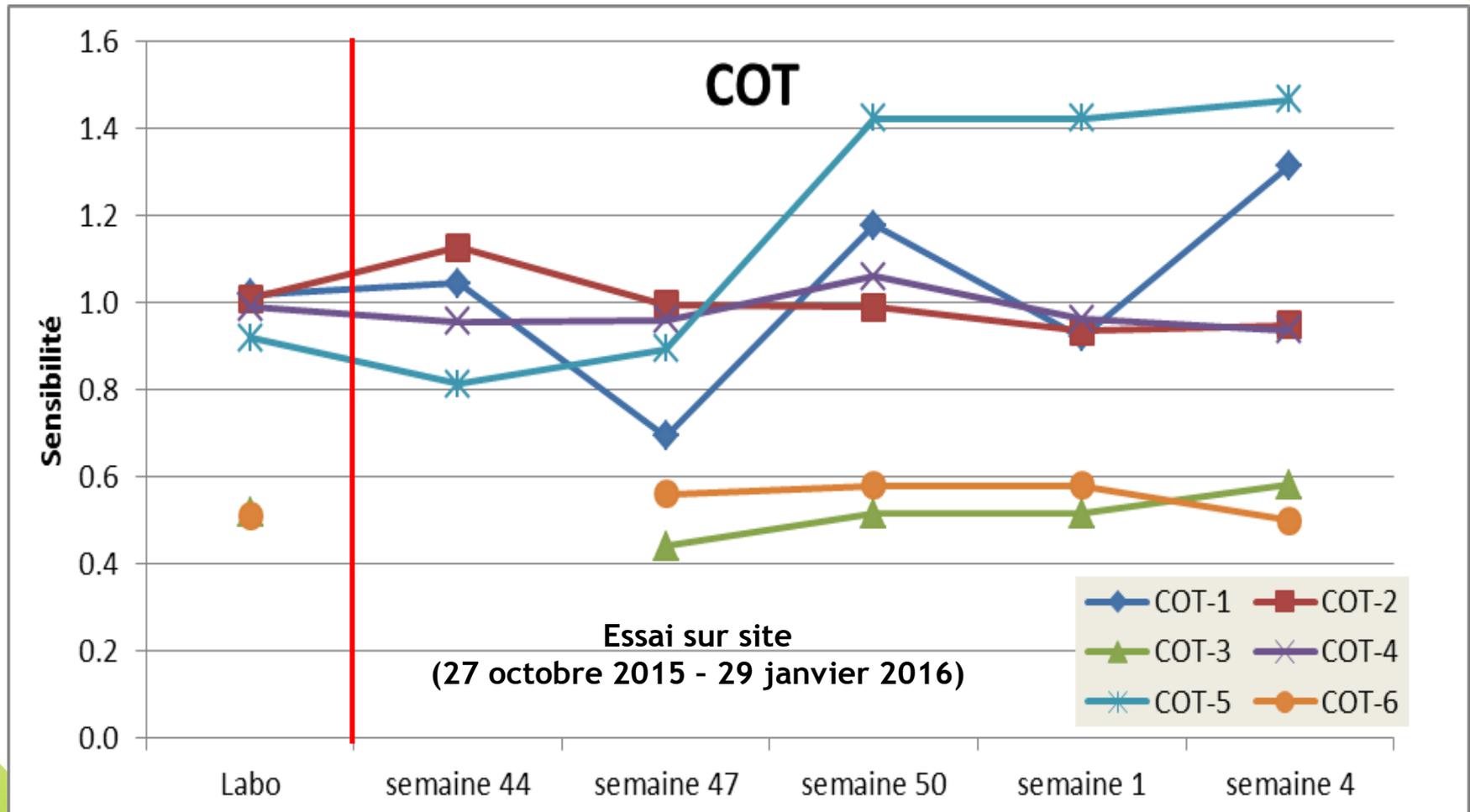
COT - LQ

Instrument	LQ mg/L C Au laboratoire	LQ mg/L C Sur site
COT-1	0,5	1,8
COT-2	0,2	1,3
COT-3	1,8	5,3
COT-4	0,8	0,6
COT-5	0,4	0,8
COT-6	0,8	0,8
COT-7	2,9	-
COT-8	0,4	-

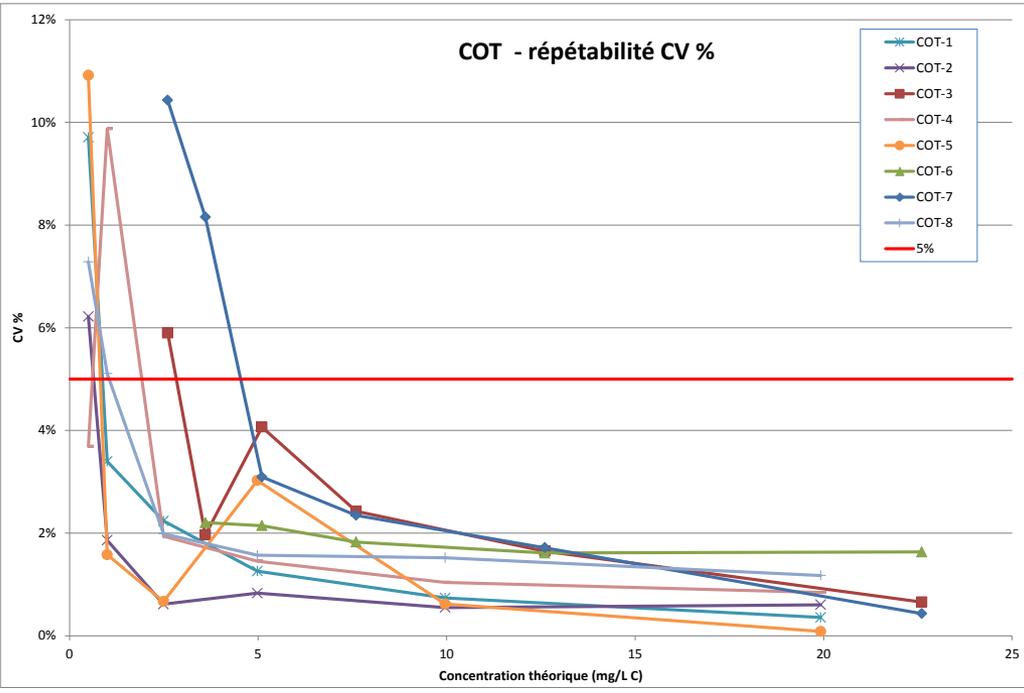
Limite de classe DCE	COD (mg/L C)
LQ avis Agrément	0,3
très bon / bon	5
bon / moyen	7
moyen / médiocre	10
médiocre / mauvais	15

- LQ en accord avec les concentrations mesurées dans l'Oise (3 - 10 mg /L C)
- Etalons retenus pour estimer les performances :
~~0,5~~ – ~~1~~ – 2,5 – 10 – 20 mg/L C

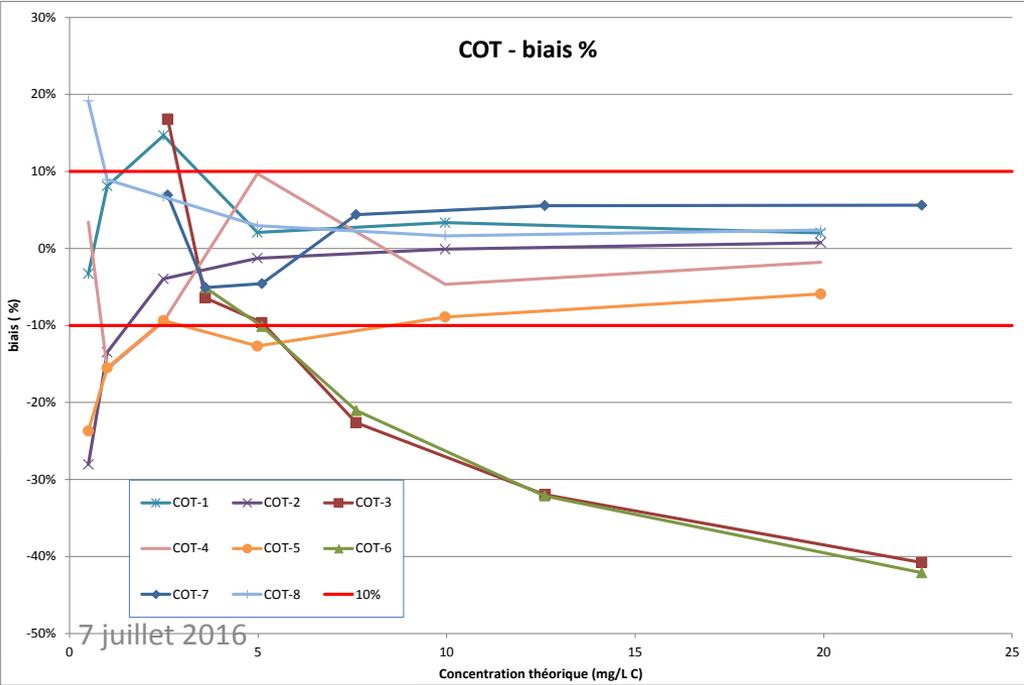
COT - Sensibilité



COT - répétabilité CV %



COT - biais %

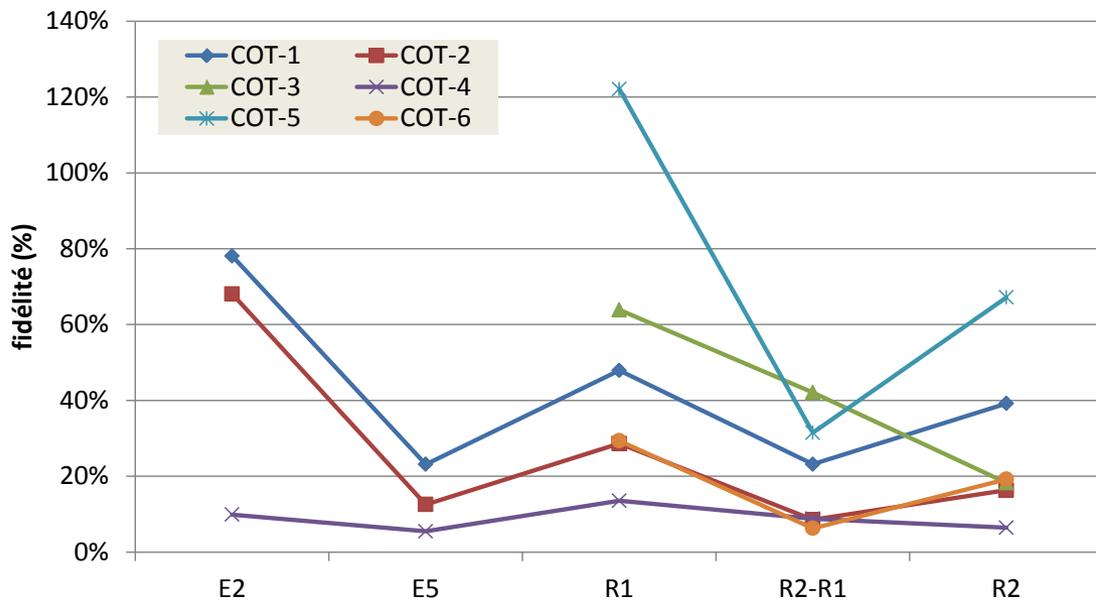


COT - Performances en conditions contrôlées

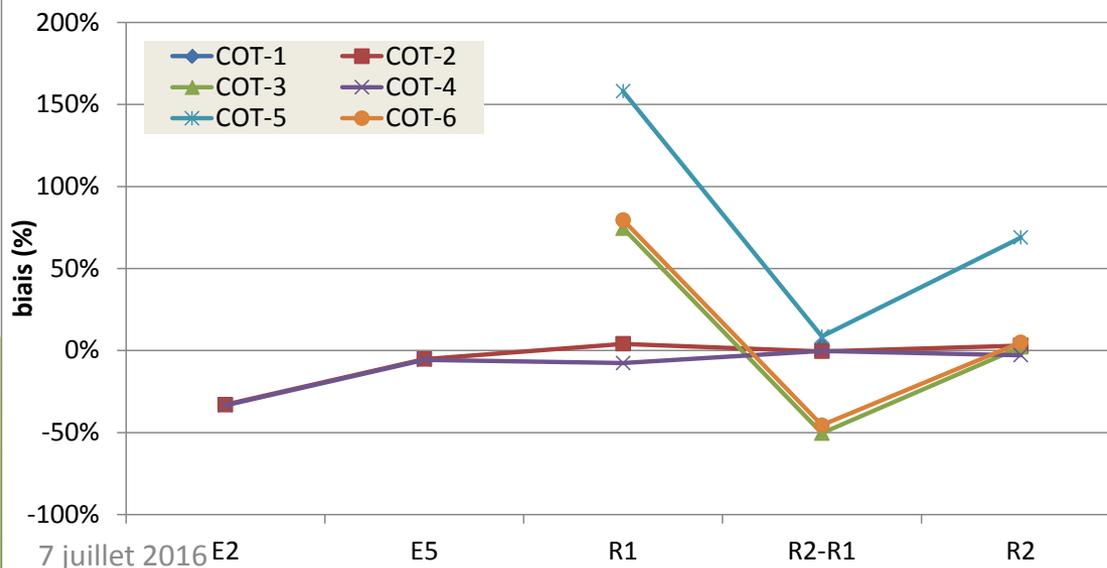
Instrument	CV%	biais %	écart linéarité %	Uc %
COT-1	1,3%	7,7%	2,,6%	9,7%
COT-2	0,7%	2,1%	0,,2%	2,8%
COT-3	2,5%	29%	2,,2%	33,%
COT-4	1,4%	7,2%	7,,1%	12,%
COT-5	1,4%	8,5%	2,3%	10,6%
COT-6	5,4%	29%	2,9%	35%
COT-7	2,1%	5,1%	2,5%	7,8%
COT-8	1,6%	3,9%	1,1%	5,7%

Uc < 12 % pour 6/8 dispositifs

COT - Fidélité intermédiaire (%)



COT - Biais en condition de fidélité intermédiaire (%)



COT - Performances en conditions réelles

E2 : étalon niveau 2

E5 : étalon niveau 5

R1 : Oise non dopée

R2 : Oise dopée

R2-R1 : valeur de dopage de l'Oise

Bilan pour le carbone organique

- Différents principes de mesure testés
Spectre UV-visible ; absorbance UV, oxydation chimique et thermique
- Dispositifs compatibles avec les seuils DCE
- Incertitude relative élargie $< 12 \%$ sauf pour 2 dispositifs (étalon utilisé non adapté)

Nitrates

NO3 - LQ

Instrument	LQ mg/L N Au laboratoire	LQ mg/L N Sur site
NO3-1	0,2	0,2
NO3-2	1,4	11,8
NO3-3	0,8	0,4
NO3-4	0,5	0,6
NO3-5	0,2	0,2
NO3-6	0,3	0,1
NO3-7	0,9	-
NO3-8	0,1	0,2
NO3-9	0,6	0,3
NO3-10	0,2	-
NO3-11	1,6	11,1

Limite de classe DCE	NO3 (mg/L N)
LQ avis Agrément	0,1
très bon / bon	2,3
bon / moyen	11,3
moyen / médiocre	-
médiocre / mauvais	-

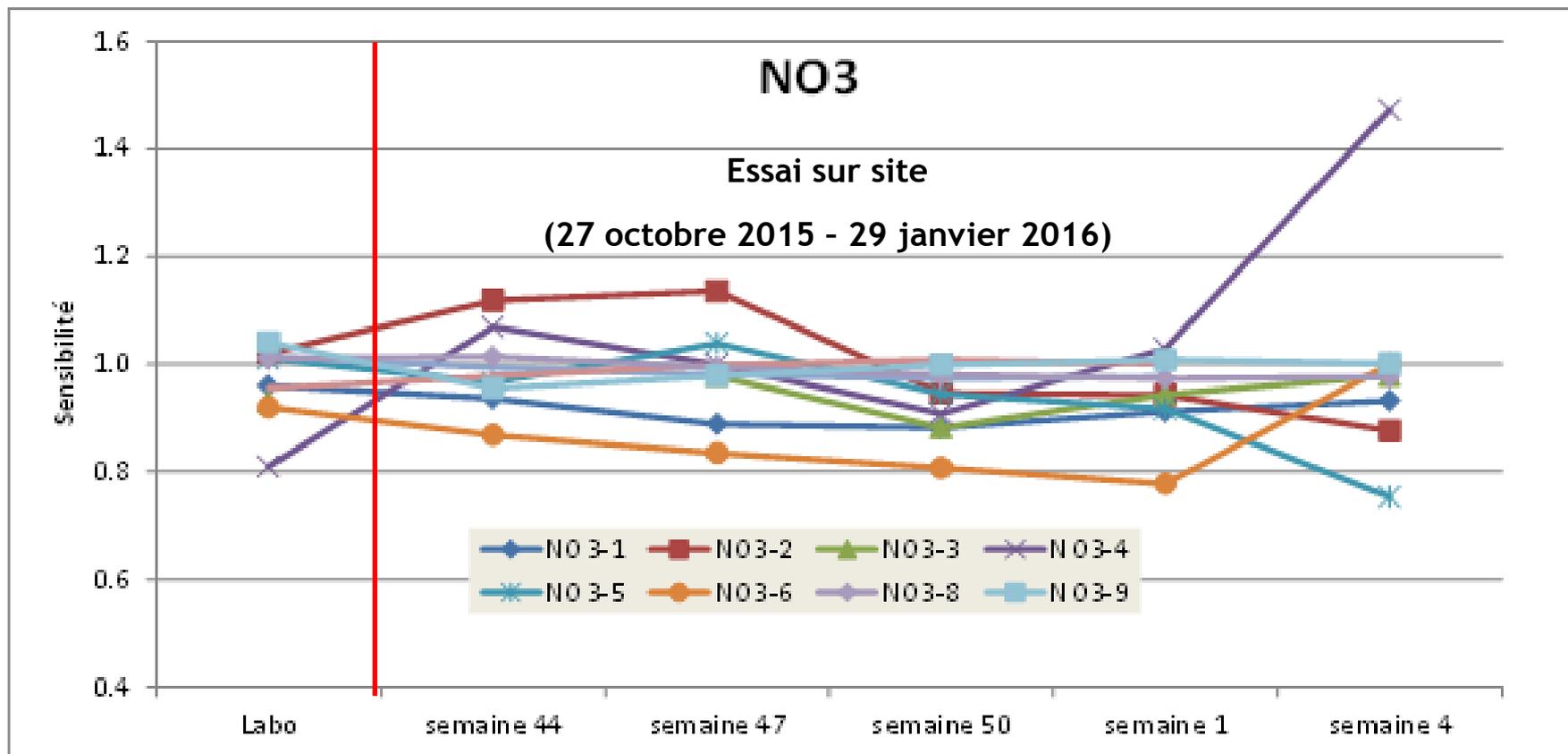
- LQ en accord avec les concentrations mesurées dans l'Oise (3 - 7 mg/L N)

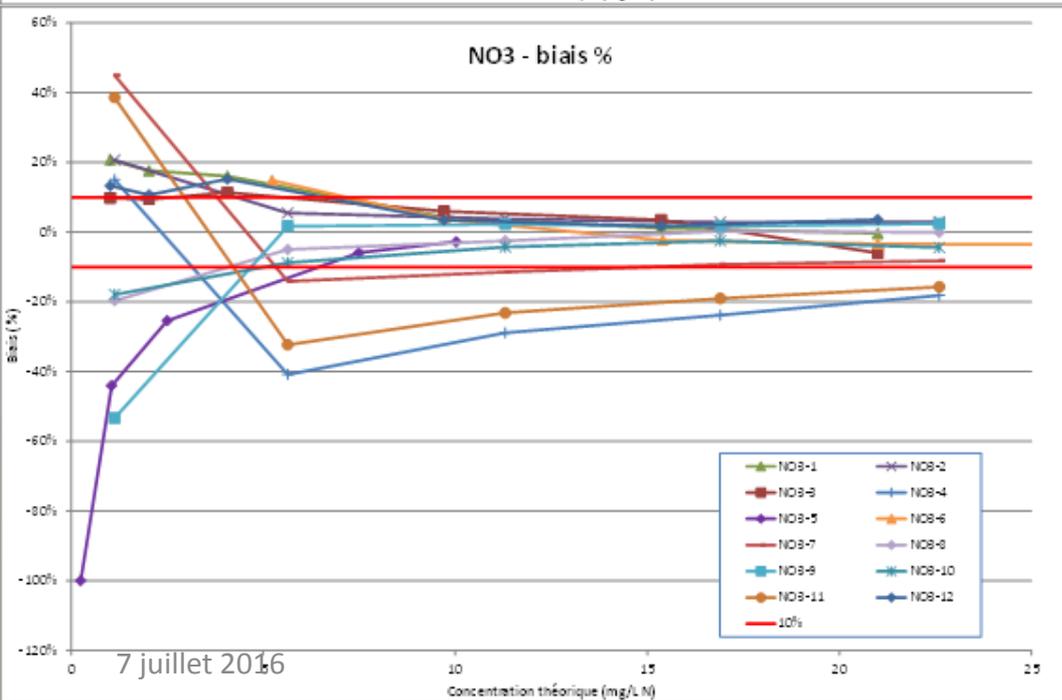
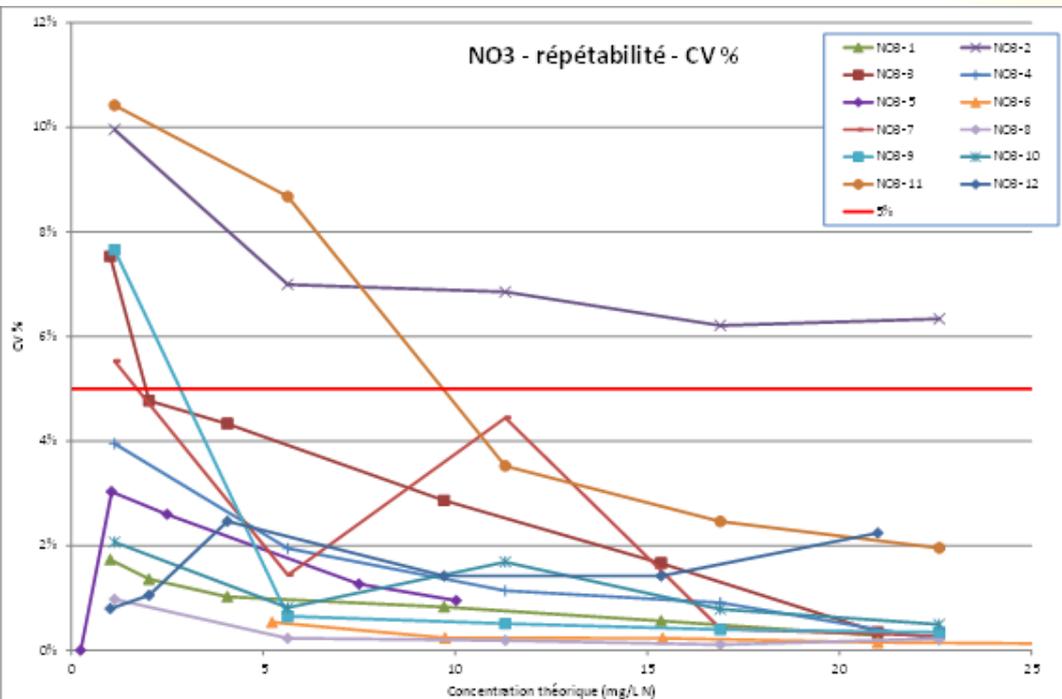
- Etalons retenus pour estimer les performances :

~~1~~ - 5,6 - 11,3 - 17,0 - 22,6 mg/L N

Restitution de l'étude des performances
des capteurs 2013-2015

NO3 - Sensibilité



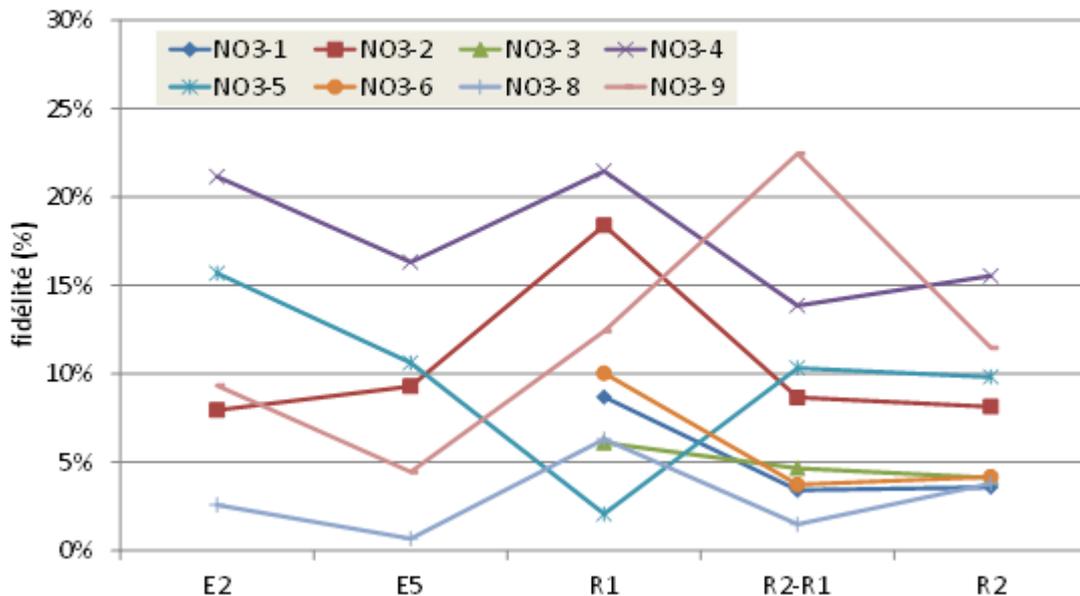


NO3 – Performances en conditions contrôlées

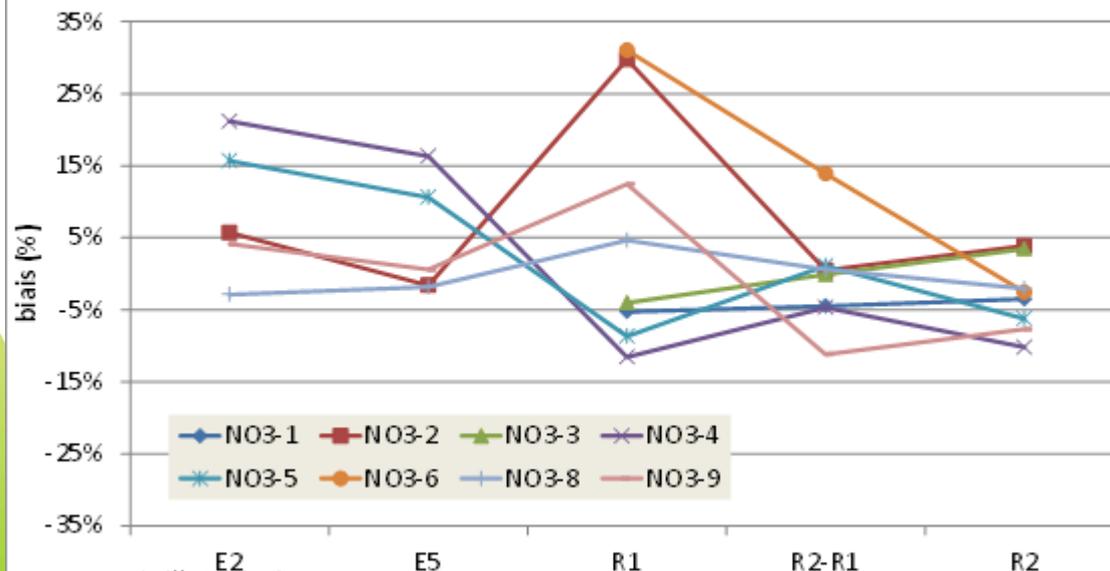
Instrument	CV%	Biais %	Ecart linéarité %	Uc %
NO3-1	0,7%	8,3%	0,6%	9,8%
NO3-2	6,6%	3,9%	0,5%	14,0%
NO3-3	2,7%	7,3%	3,7%	10,9%
NO3-4	1,2%	29,1%	6,9%	34,7%
NO3-5	1,8%	15,1%	4,8%	18,7%
NO3-6	0,2%	3,3%	0,8%	3,9%
NO3-7	2,4%	11,0%	3,7%	14,2%
NO3-8	0,2%	2,8%	1,4%	3,6%
NO3-9	0,5%	2,1%	2,3%	3,7%
NO3-10	1,0%	5,5%	1,5%	6,9%
NO3-11	4,9%	23,4%	6,4%	29,7%
NO3-12	1,9%	8,1%	1,8%	10,3%

Uc < 12 % pour 7/12 dispositifs
 Uc < 20 % pour 10/12 dispositifs

NO3 - Fidélité intermédiaire (%)



NO3 - Biais en condition de fidélité intermédiaire (%)



7 juillet 2016

NO3 – Performances en conditions réelles

E2 : étalon niveau 2

E5 : étalon niveau 5

R1 : Oise non dopée

R2 : Oise dopée

R2-R1 : valeur de dopage de l'Oise

Bilan pour les nitrates

- Différents principes de mesure testés :
Electrodes sélectives, absorbance UV et colorimétrie
- Dispositifs compatibles avec les seuils DCE
- Incertitude relative élargie $< 20\%$ sauf pour 2 dispositifs ($\approx 30\%$)

Ammonium

NH4 - LQ

Instrument	LQ mg/L N Au laboratoire	LQ mg/L N Sur site
NH4-1	0,05	0,13
NH4-2	0,4	1,0
NH4-3	0,3	0,4
NH4-4	0,4	1,1
NH4-5	0,01	0,03
NH4-6	0,8	4,9
NH4-7	0,3	6,6

Limite de classe DCE	NH4 (mg/L N)
LQ avis Agrément	0,008
très bon / bon	0,08
bon / moyen	0,39
moyen / médiocre	1,6
médiocre / mauvais	3,9

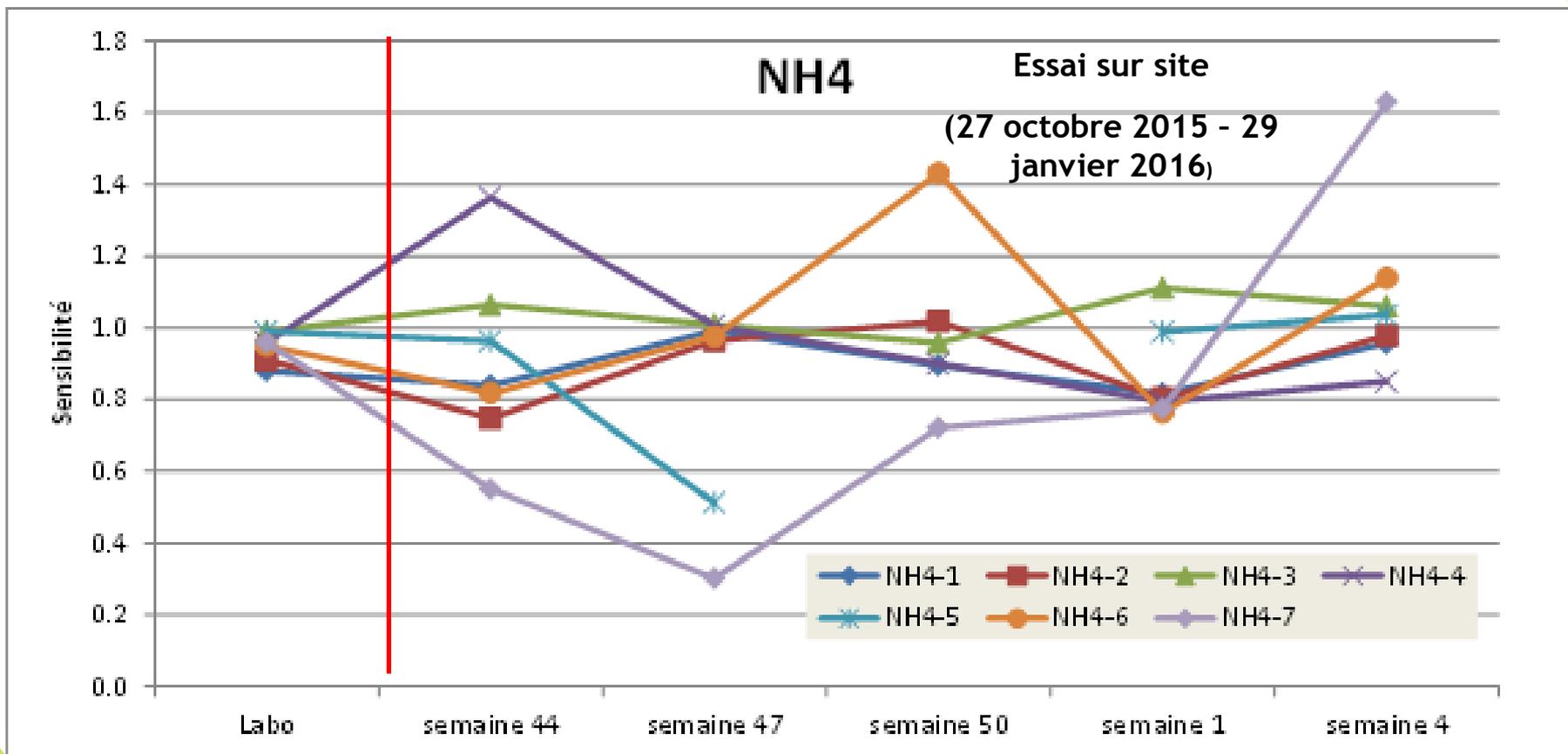
- Les LQ instruments « gamme basse » (NH4-1 et NH4-5) sont en accord avec les concentrations mesurées dans l'Oise (0,06 - 0,35 mg/L N)
- Les autres instruments sont destinés à l'évaluation des classes « état moyen » à « mauvais ».
- Etalons retenus pour estimer les performances :

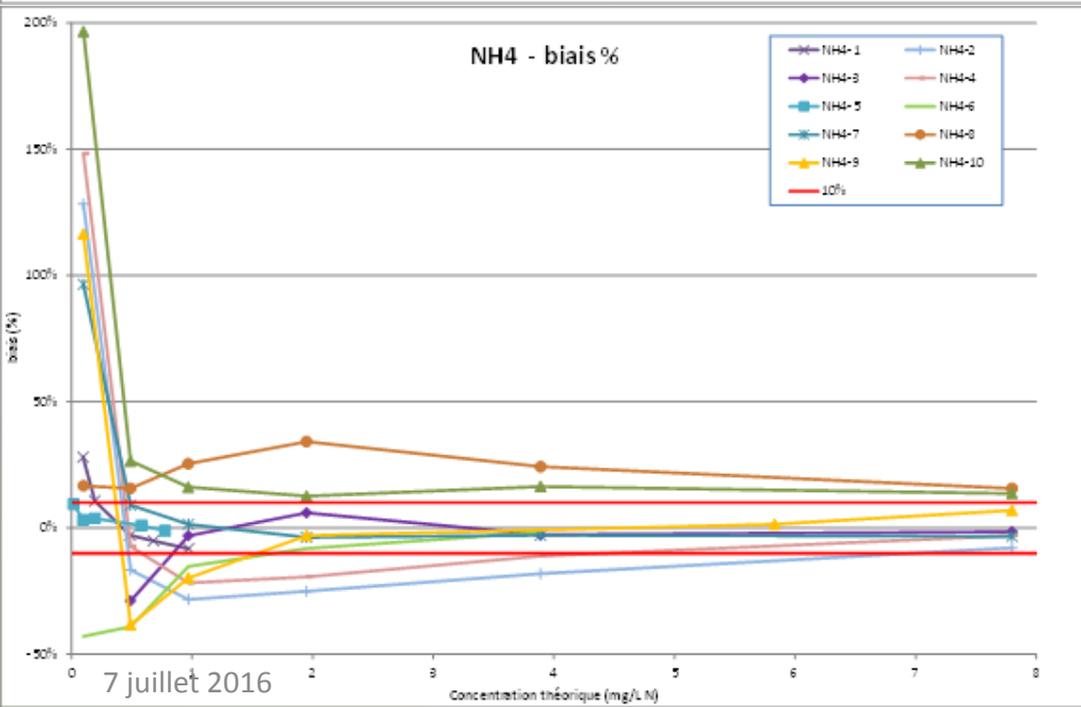
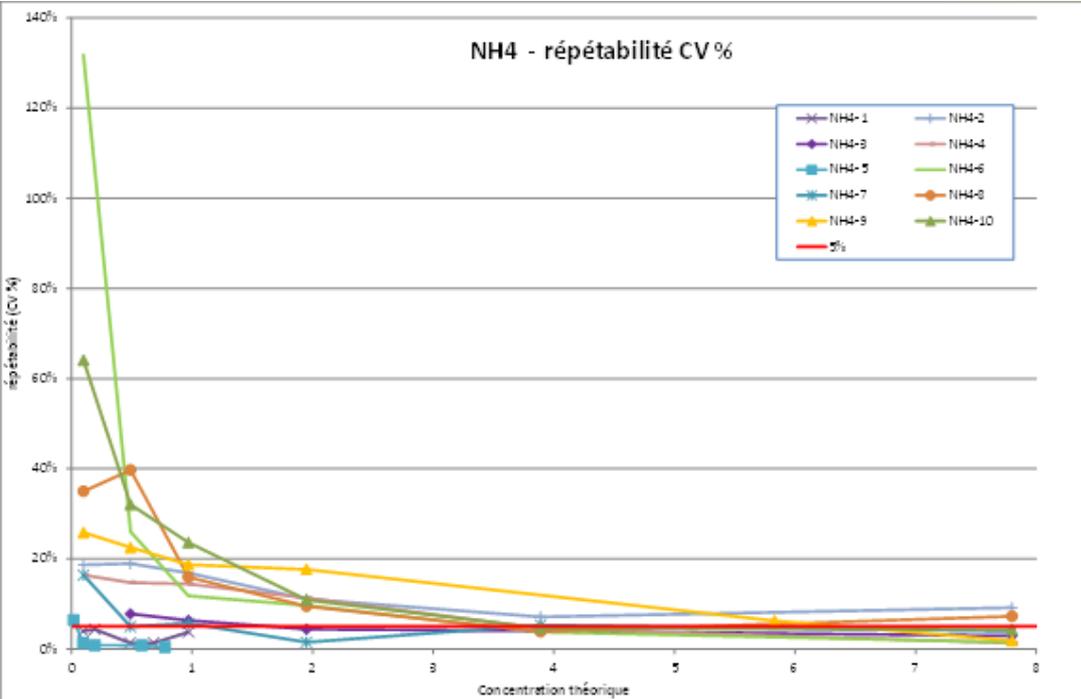
Gamme haute : ~~0,1~~ - ~~0,5~~ - 1,0 - 2,0 - 3,9 - 7,9 mg/L N

Gamme basse : 1) ~~0,02~~ - 0,1 - 0,2 - 0,6 - 0,8 mg/L N

2) ~~0,1~~ - 0,2 - 0,5 - 0,7 - 1,0 mg/L N

NH4 - Sensibilité



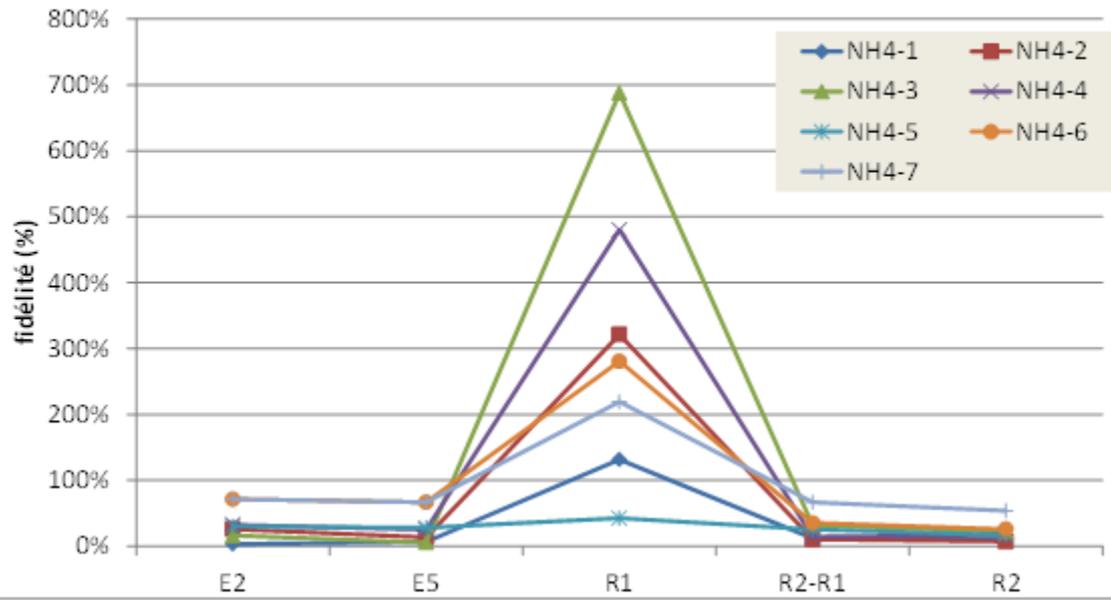


NH4 – Performances en conditions contrôlées

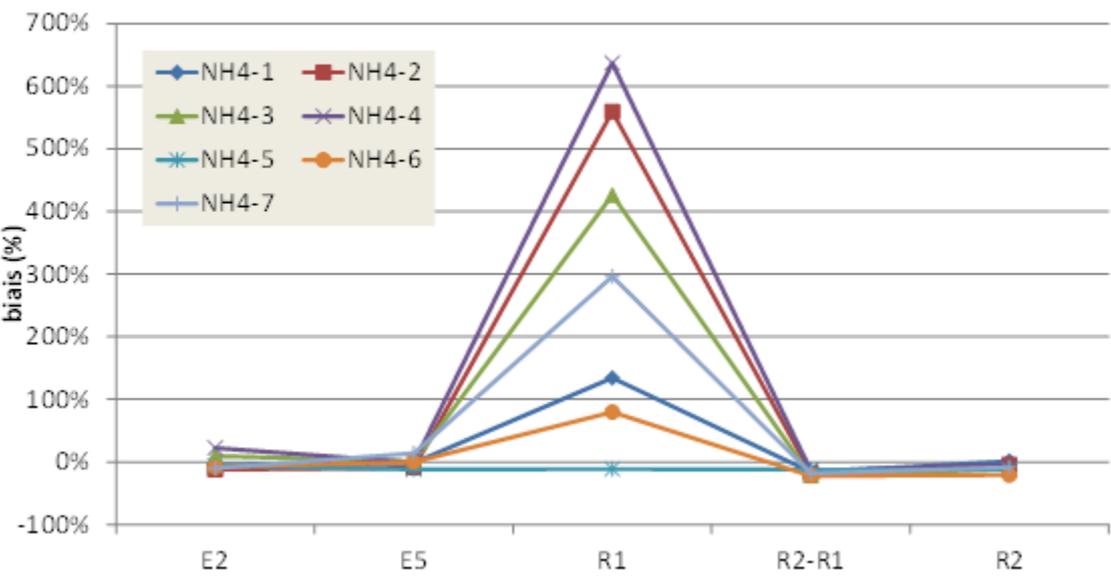
Instrument	CV%	Biais %	Ecart linéarité %	Uc %
NH4-1	3,0%	7,4%	0,6%	10,5%
NH4-2	11,6%	21,4%	7,1%	34,9%
NH4-3	3,8%	3,9%	4,0%	10,0%
NH4-4	9,5%	15,7%	5,4%	26,9%
NH4-5	0,9%	2,5%	1,8%	4,0%
NH4-6	7,9%	9,5%	3,4%	19,6%
NH4-7	4,4%	3,0%	1,3%	9,6%
NH4-8	10,2%	25,7%	6,8%	36,8%
NH4-9	13,3%	10,6%	23,8%	40,2%
NH4-10	13,4%	14,8%	3,7%	32,0%

Uc < 12 % pour 4/10 dispositifs
 Uc < 20 % pour 5/10 dispositifs

NH4 - Fidélité intermédiaire (%)



NH4 - Biais en condition de fidélité intermédiaire (%)



NH4 – Performances en conditions réelles

- E2 : étalon niveau 2
- E5 : étalon niveau 5
- R1 : Oise non dopée
- R2 : Oise dopée
- R2-R1 : valeur de dopage de l'Oise

Bilan pour l'ammonium

- Différents principes de mesure testés :
 - Electrodes sélectives, absorbance UV et colorimétrie
- Dispositifs compatibles avec les seuils DCE
 - Gamme basse : bon état
 - Gamme haute : état médiocre
- La moitié des instruments = incertitude relative élargie < 20 %
- L'autre moitié = incertitude comprise entre 27-40%



Résultats liés au niveau très bas de concentration dans l'Oise

Phosphate et Phosphore total

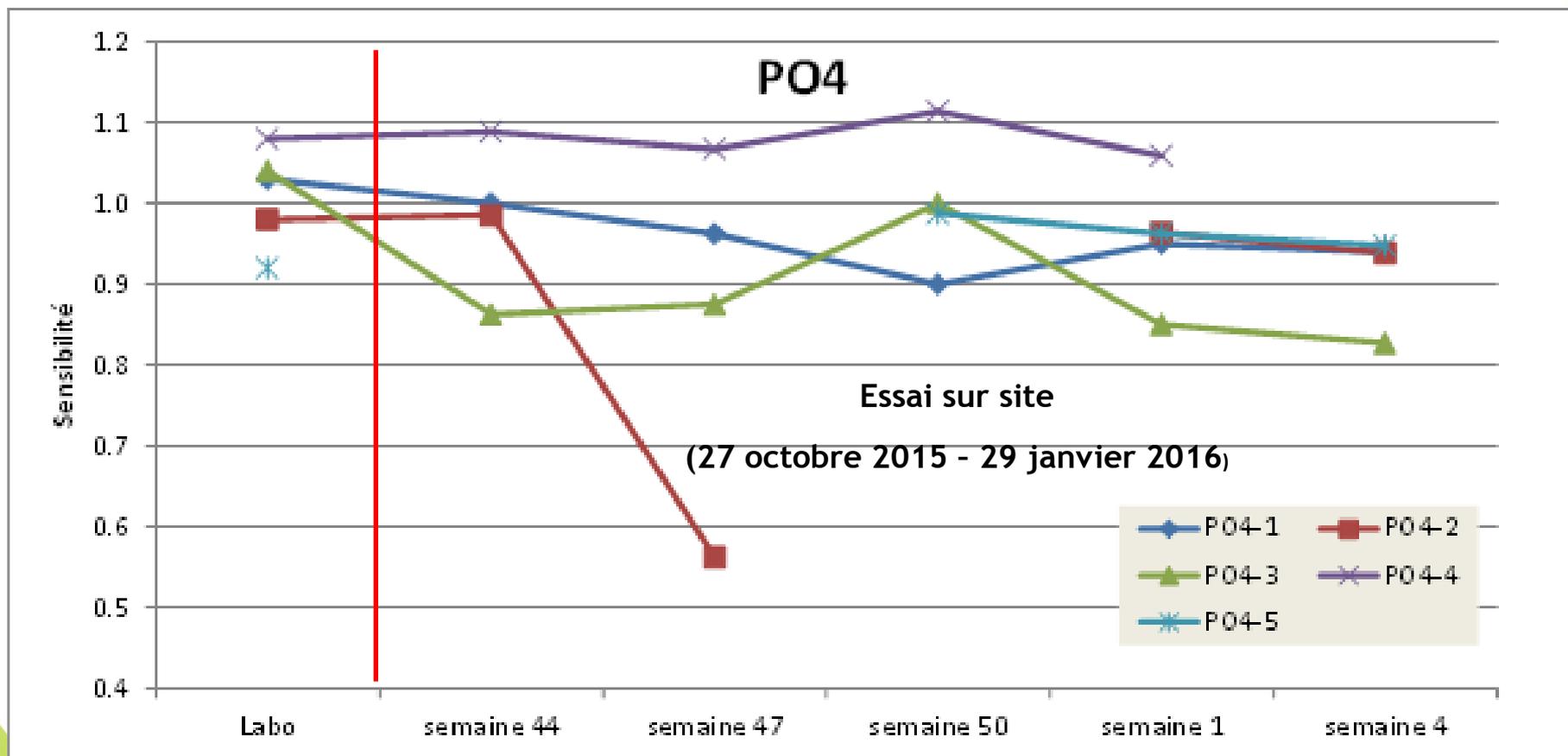
PO4 - LQ

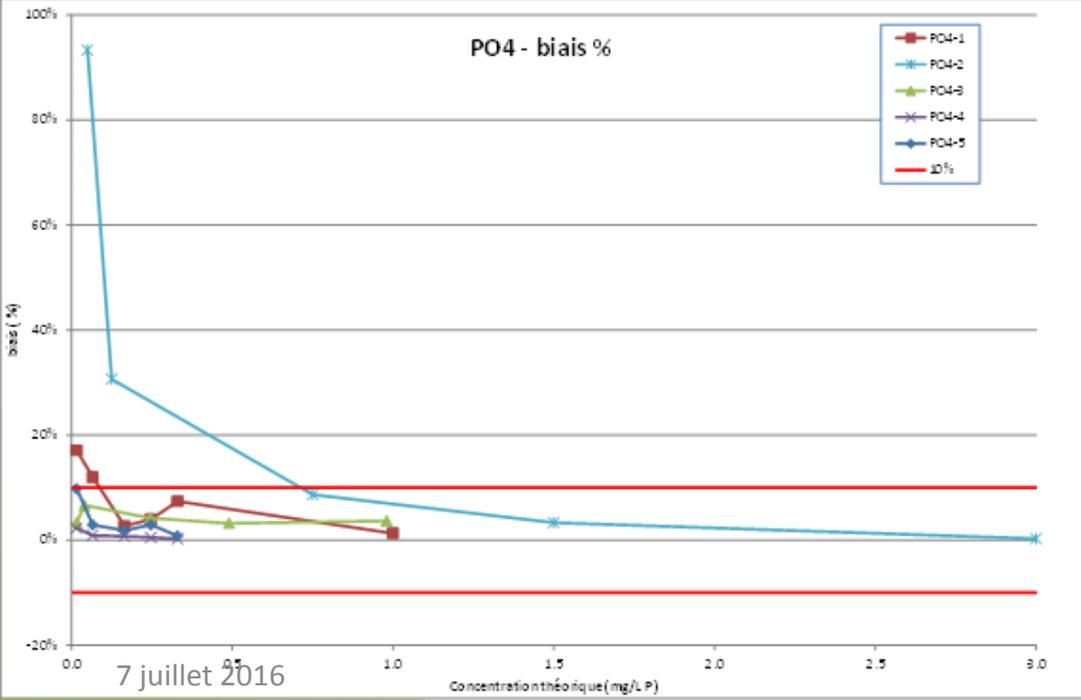
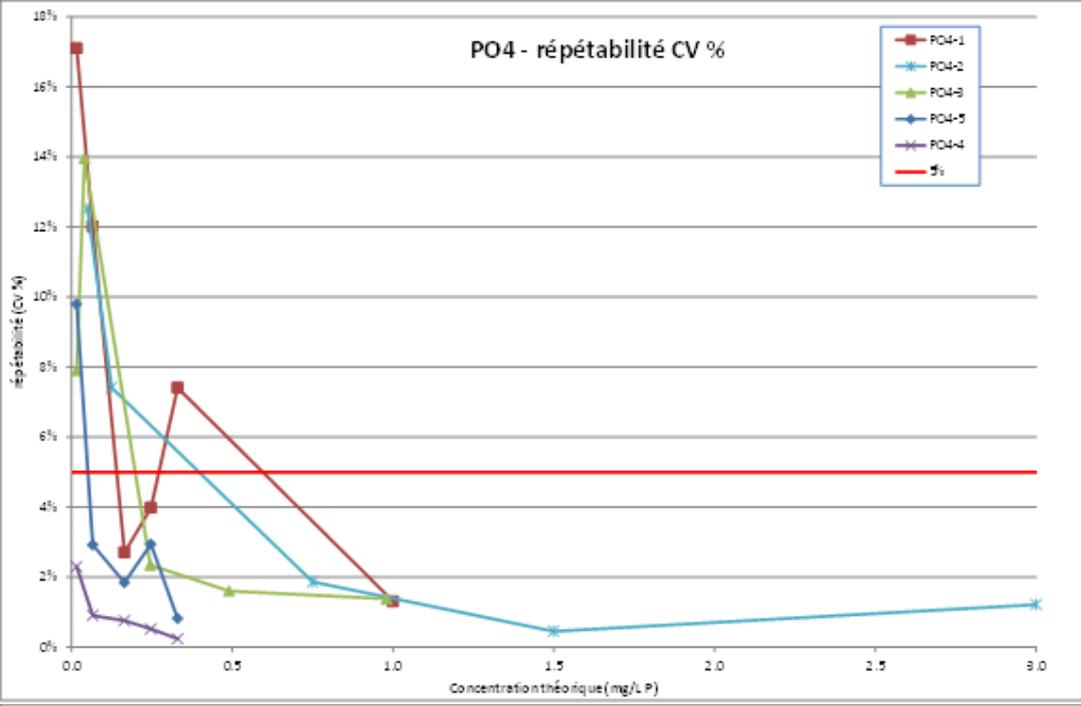
Instrument	LQ mg/L P Au laboratoire	LQ mg/L P Sur site
PO4-1	0,04	0,11
PO4-2	0,12	0,16
PO4-3	0,01	0,25
PO4-4	0,01	Non évalué
PO4-5	0,01	0,01

Limite de classe DCE	PO4 (mg/L P)	Ptot (mg/L P)
LQ avis Agrément	0,007	0,001
très bon / bon	0,033	0,005
bon / moyen	0,16	0,2
moyen / médiocre	0,33	0,5
médiocre / mauvais	0,65	1

- Les LQ instruments « gamme basse » (PO4-4 et PO4-5) sont en accord avec les concentrations mesurées dans l'Oise (0,07 - 0,46 mg/L P)
- Pour les autres, les LQ sont en accord avec les limites du bon état
- Etalons retenus pour estimer les performances :
 - Phosphore total : 0,0~~5~~ – 0,125 – 0,75 – 1,5 – 3 mg/L P
 - Phosphate: 1) 0,0~~16~~ – 0,041 – 0,25 – 0,50 – 1 mg/L P
 - 2) 0,0~~16~~ – 0,065 – 0,25 – 0,33- 1 mg/L P

PO4 - Sensibilité



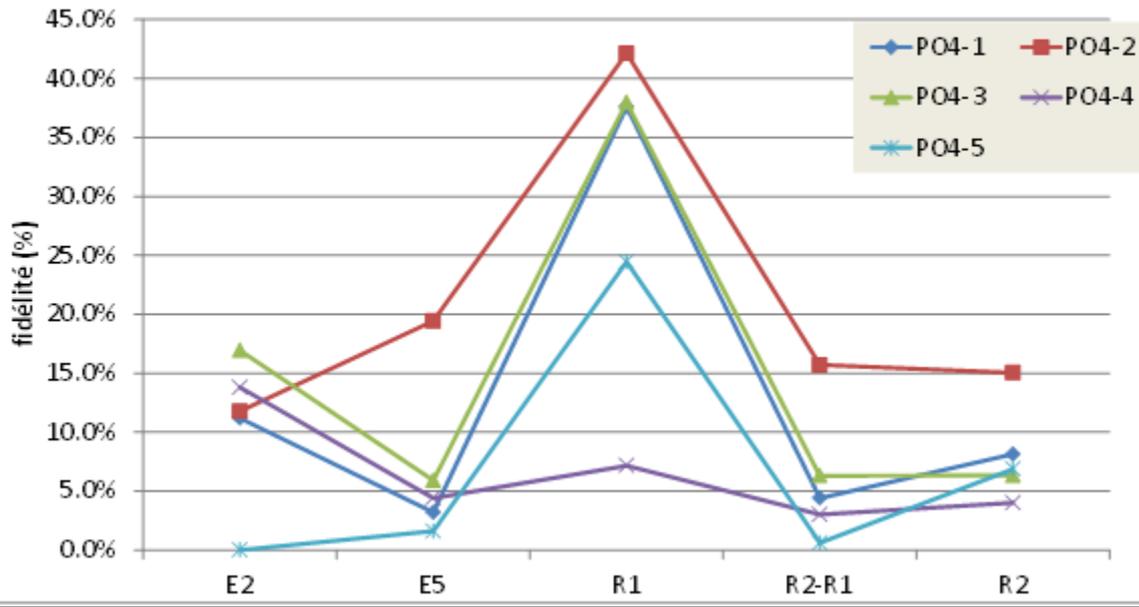


PO4 – Performances en conditions contrôlées

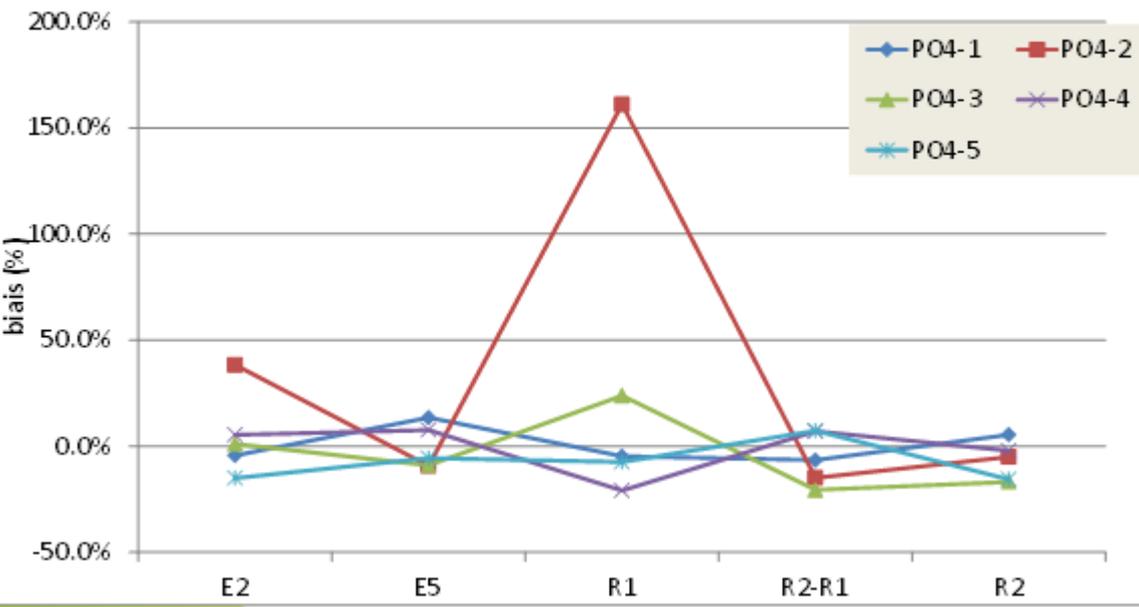
Instrument	CV%	Biais %	Ecart linéarité %	Uc %
PO4-1	7,4%	10,4%	1,8%	19,2%
PO4-2	1,9%	8,7%	4,0%	11,6%
PO4-3	14,0%	6,7%	5,6%	29,7%
PO4-4	0,9%	7,1%	3,0%	9,1%
PO4-5	2,9%	12,5%	1,6%	15,7%

Uc < 12 % pour 2/5 dispositifs
Uc < 20 % pour 4/5 dispositifs

PO4 - Fidélité intermédiaire (%)



PO4 - Biais en condition de fidélité intermédiaire (%)



PO4 – Performances en conditions réelles

E2 : étalon niveau 2

E5 : étalon niveau 5

R1 : Oise non dopée

R2 : Oise dopée

R2-R1 : valeur de dopage de l'Oise

Bilan pour le phosphate – phosphore total

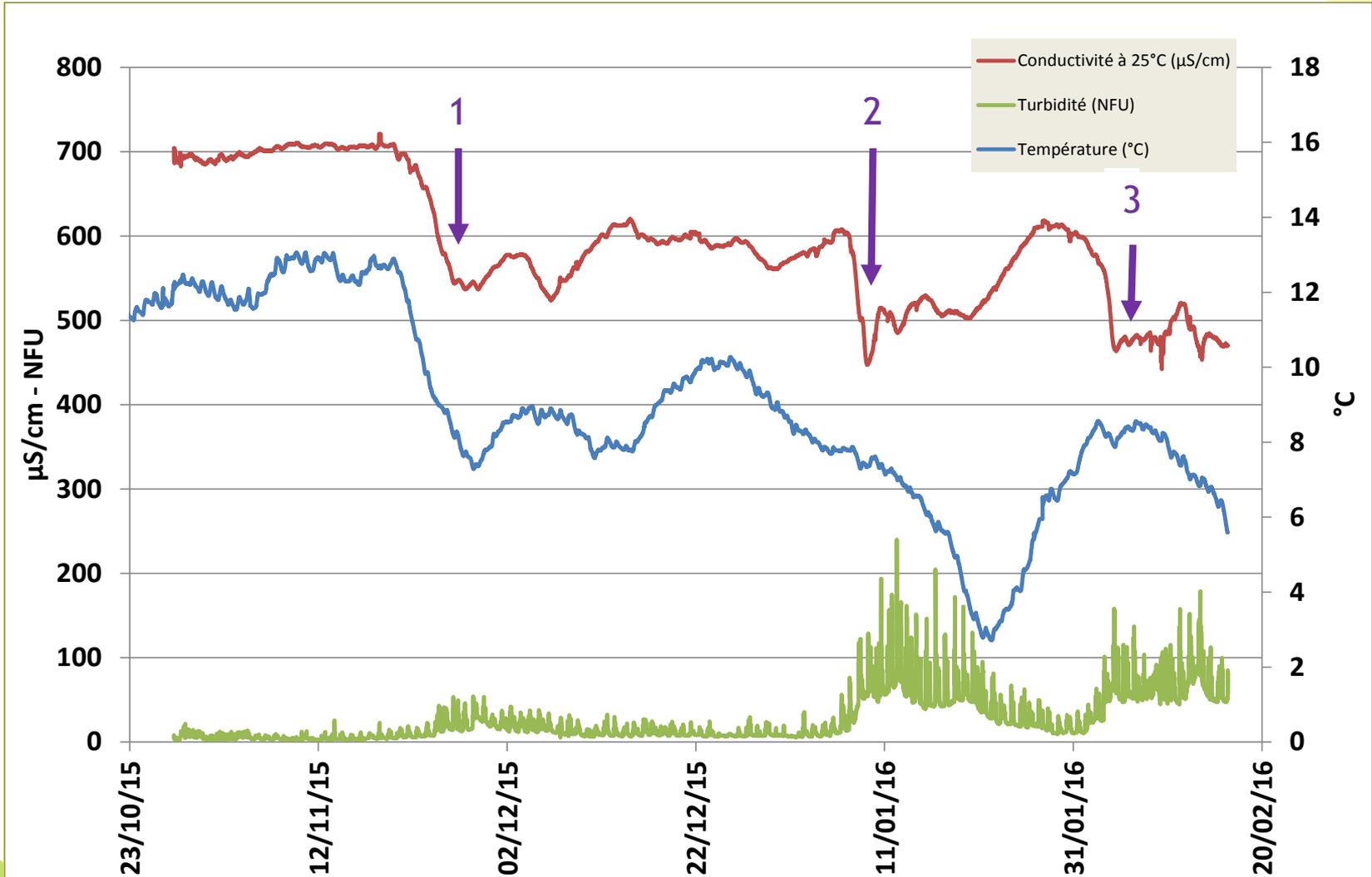
- Un seul principe de mesure testé : colorimétrie
- Dispositifs compatibles avec les seuils DCE
 - Gamme basse : bon état
 - Gamme moyenne : état moyen
- Majorité des instruments = incertitude relative élargie < 20 %

SUIVI EN CONTINU sur l'OISE

20 octobre 2015 – 16 février 2016

N. Guigues, J. Cabillic, S. Raveau (LNE)
B. Lepot, C. Ferret, N. Marescaux (INERIS)

Variabilité de la rivière Oise

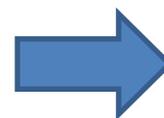


Variabilité de la rivière Oise

Nutriments et matière organique

	Carbone Organique Total mg/l C	Nitrates mg/l NO3	Nitrites mg/l NO2	Ammonium mg/l NH4	Azote Kjeldhal mg/L N	Phosphate mg/l PO4	Phosphore total mg/l P
Moyenne	3,7	17,9	0,078	0,236	0,9	0,219	0,115
Ecart-type	1.5	2,3	0,015	0,088	0.3	0,092	0,066
CV	40%	13%	20%	37%	34%	42%	58%
Minimum	2,5	15	0,042	0,074	0,5	0,088	0,07
Maximum	11	28	0,11	0,44	1,8	0,53	0,46

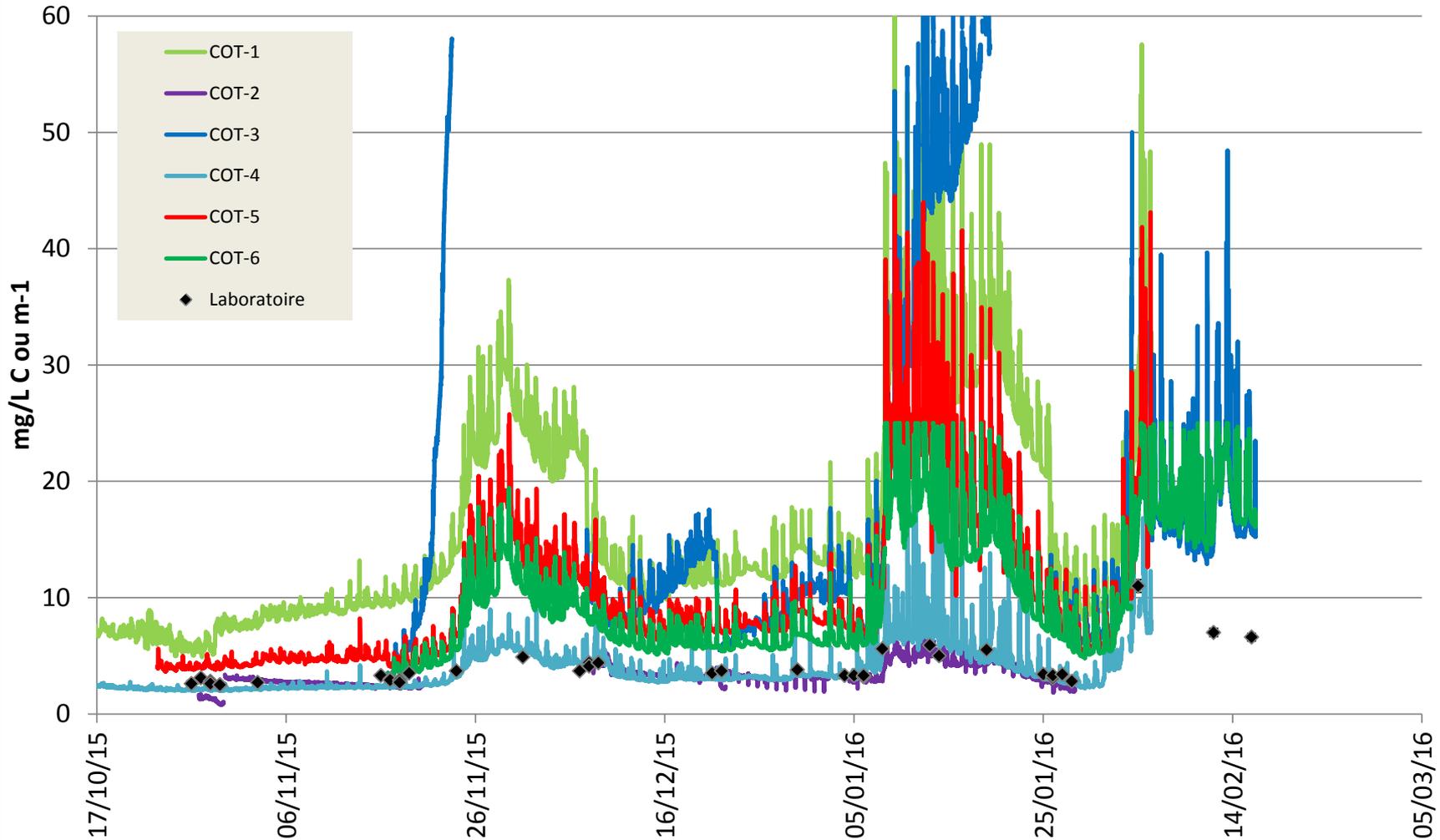
-  Variabilité faible sur la période
-  Variabilité modérée sur la période
-  Variabilité importante sur la période



Rivière suffisamment variable pour l'étude

Suivi en continu : COT

COT



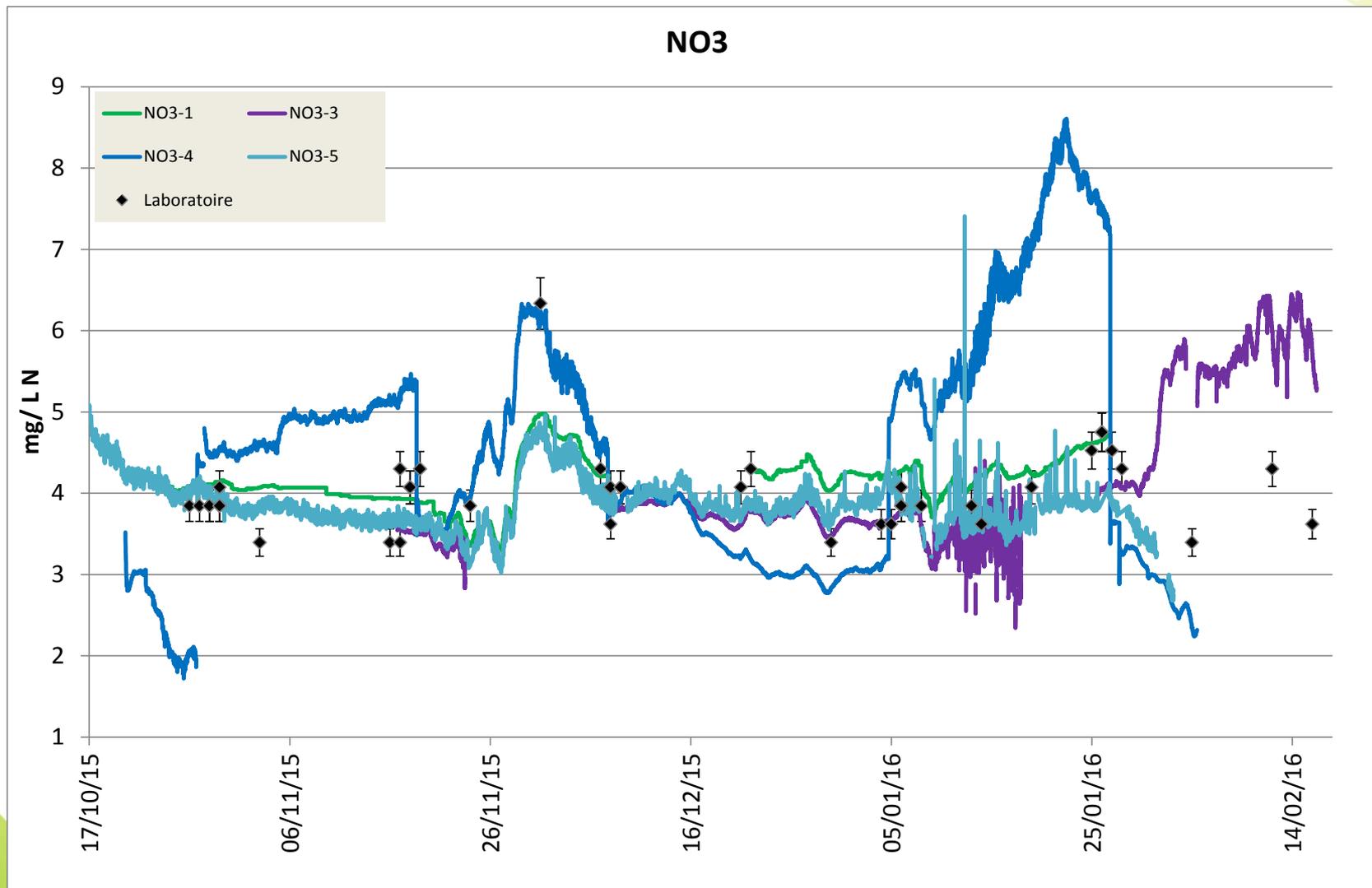
Suivi en continu : COT

Dispositif	Nombre de points de référence valides	Moyenne en mg/L	Ecart type en mg/L
COT-1	35	11.97	8.30
		296%	122%
COT-2	29	-0.62	0.58
		-19%	20%
COT-3	26	9.45	10.80
		203%	190%
COT-4	35	0.00	0.74
		-2%	19%
COT-5	35	6.17	5.92
		143%	89%
COT-6	30	5.62	4.16
		123%	63%

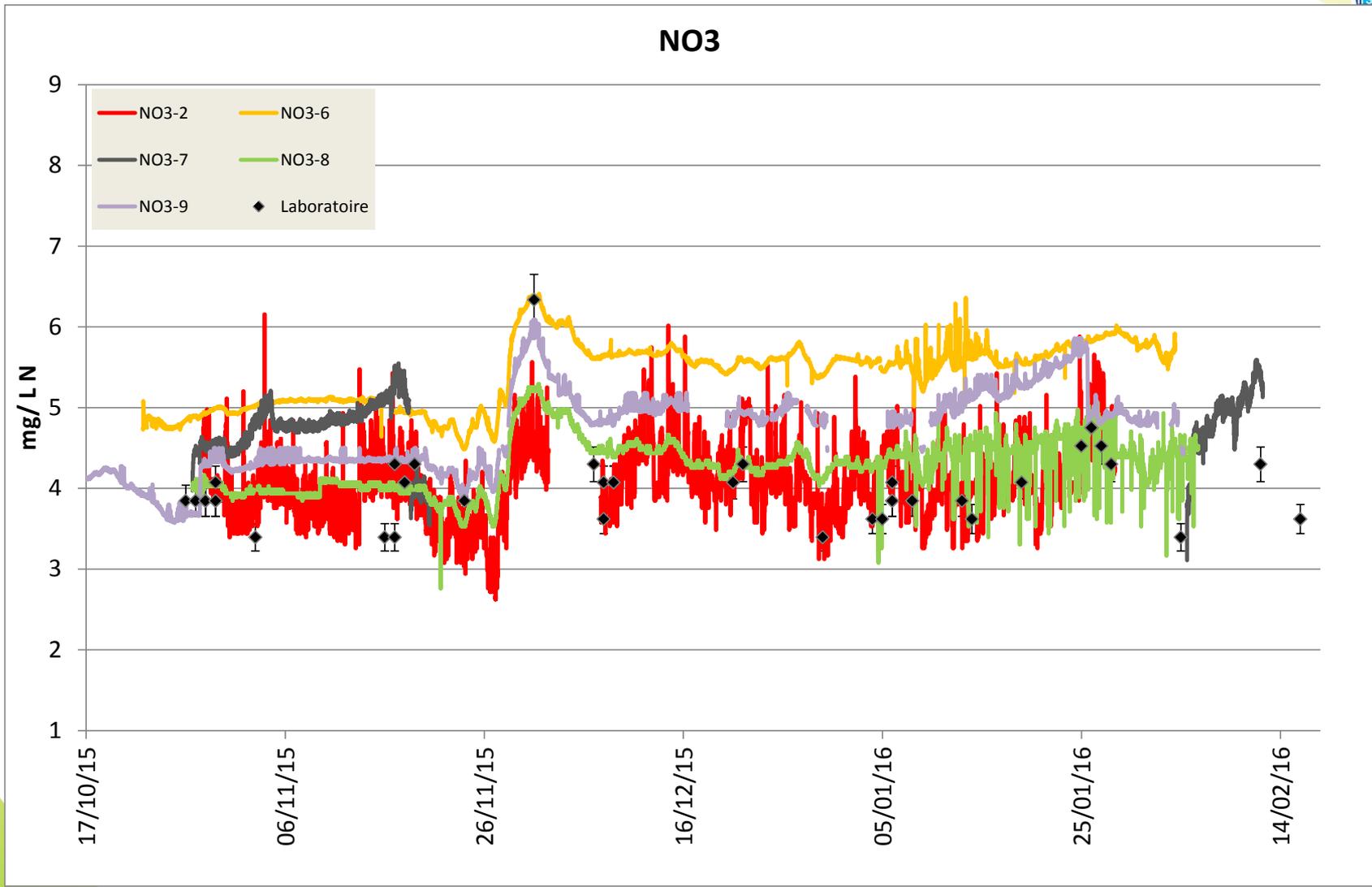
2 dispositifs ayant un écart acceptable par rapport aux valeurs de référence

4 dispositifs nécessitant un étalonnage en condition de crue (rivière turbide)

Suivi en continu : NO3 et azote total



Suivi en continu : NO3 et azote total



Suivi en continu : NO3 et azote total

Dispositif	Nombre de points de référence valides	Moyenne en mg/L N	Ecart type en mg/L N
NO3-1	27	0.17	0.45
		6%	10%
NO3-2	33	0.06	1.22
		4%	22%
NO3-3	26	-0.08	0.67
		-1%	17%
NO3-4	35	0.69	1.30
		17%	32%
NO3-5	32	-0.95	0.51
		-23%	11%
NO3-6	35	1.40	0.48
		36%	14%
NO3-7	14	0.82	0.67
		22%	20%
NO3-8	35	0.32	0.42
		9%	10%
NO3-9	33	0.64	0.47
		17%	12%

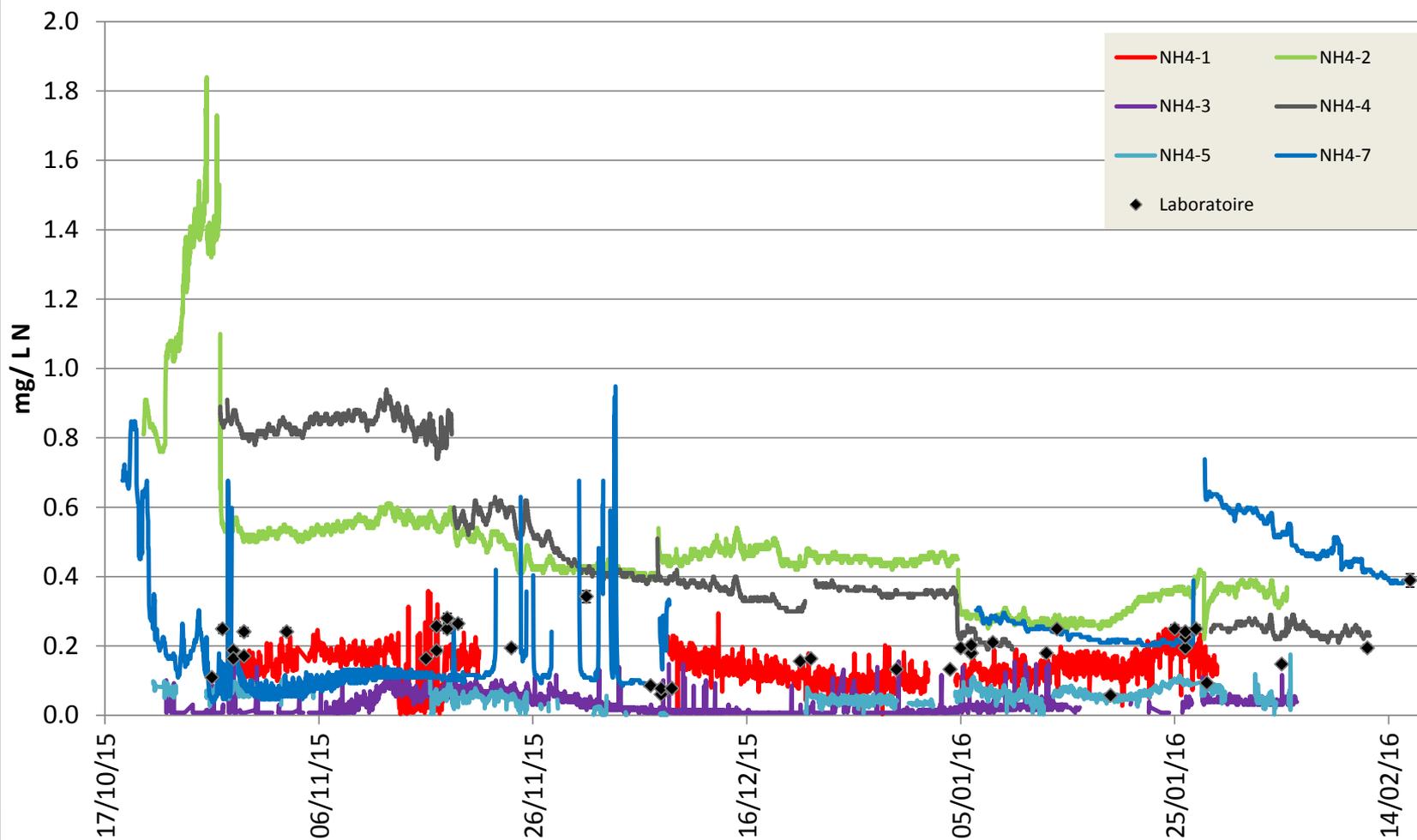
3 dispositifs ayant un écart acceptable par rapport aux valeurs de référence

Dérive du dispositif (post traitement possible)

5 dispositifs nécessitant un ajustage (offset) en début d'essai

Suivi en continu : ammonium

NH4



Suivi en continu : ammonium

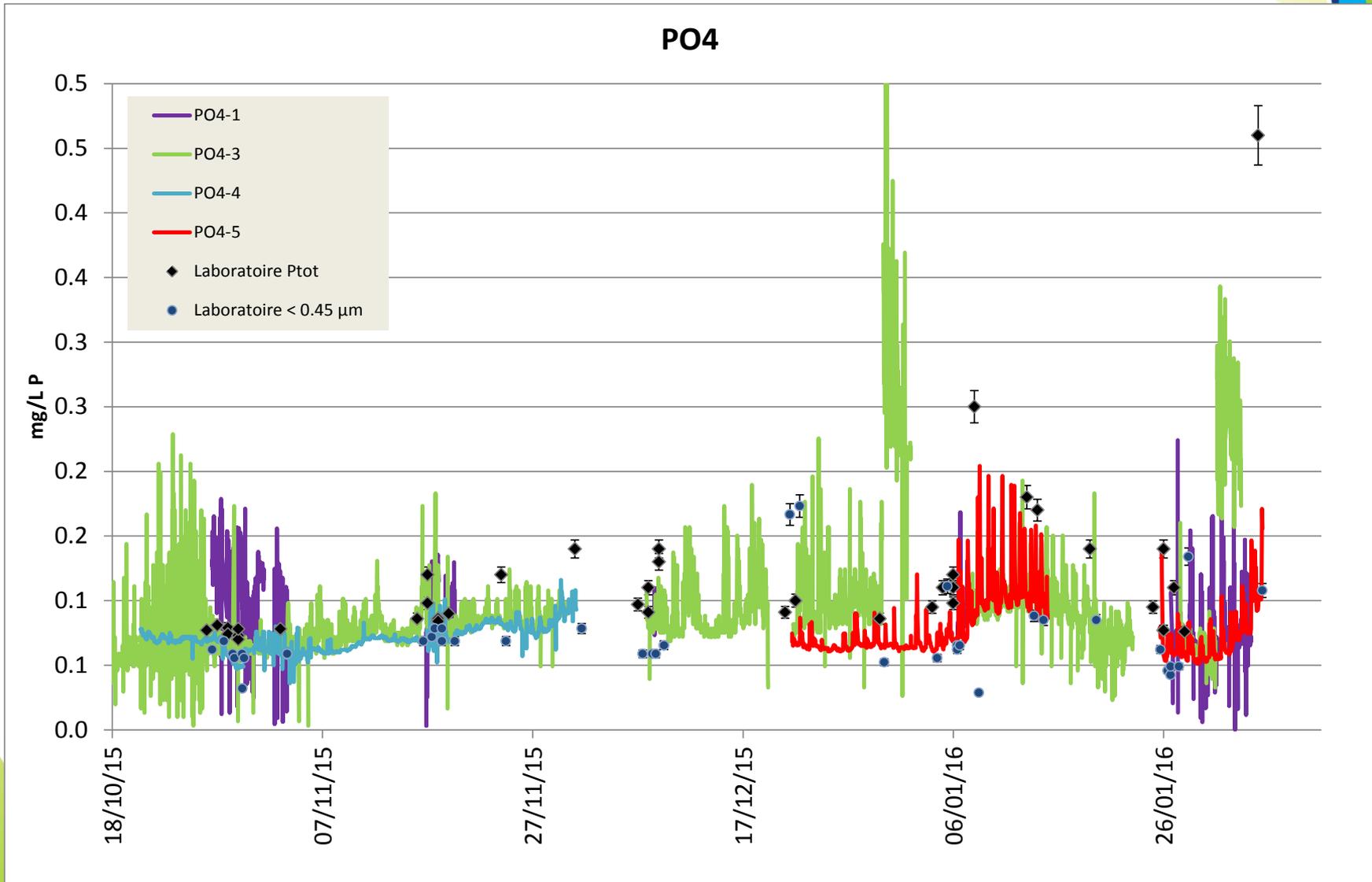
Dispositif	Nombre de points de référence valides	Moyenne en mg/L N	Ecart type en mg/L N
NH4-1	27	-0.04	0.07
		-5%	65%
NH4-2	34	0.24	0.11
		176%	149%
NH4-3	29	-0.15	0.07
		-75%	34%
NH4_4	29	0.31	0.25
		201%	158%
NH4-5	29	-0.13	0.05
		-62%	20%
NH4-7	29	0.02	0.17
		46%	152%

1 dispositif ayant un écart acceptable par rapport aux valeurs de référence

2 dispositifs nécessitant un ajustage (offset) au début de l'essai

Dérive des dispositifs NH4-2, NH4-4 et NH4-7 (post traitement possible)

Suivi en continu : PO4 et phosphore total



Suivi en continu : PO4 et phosphore total

Dispositif	Nombre de points de référence valides	Moyenne en mg/L P	Ecart type en mg/L P
PO4-1	14	0.051	0.027
		86%	52%
PO4-3	20	0.022	0.054
		48%	105%
PO4-4	19	0.004	0.012
		7%	17%
PO4-5	11	0.021	0.036
		58%	117%

3 dispositifs impactés par les fortes turbidités de la rivière

1 dispositif ayant un écart acceptable par rapport aux valeurs de référence