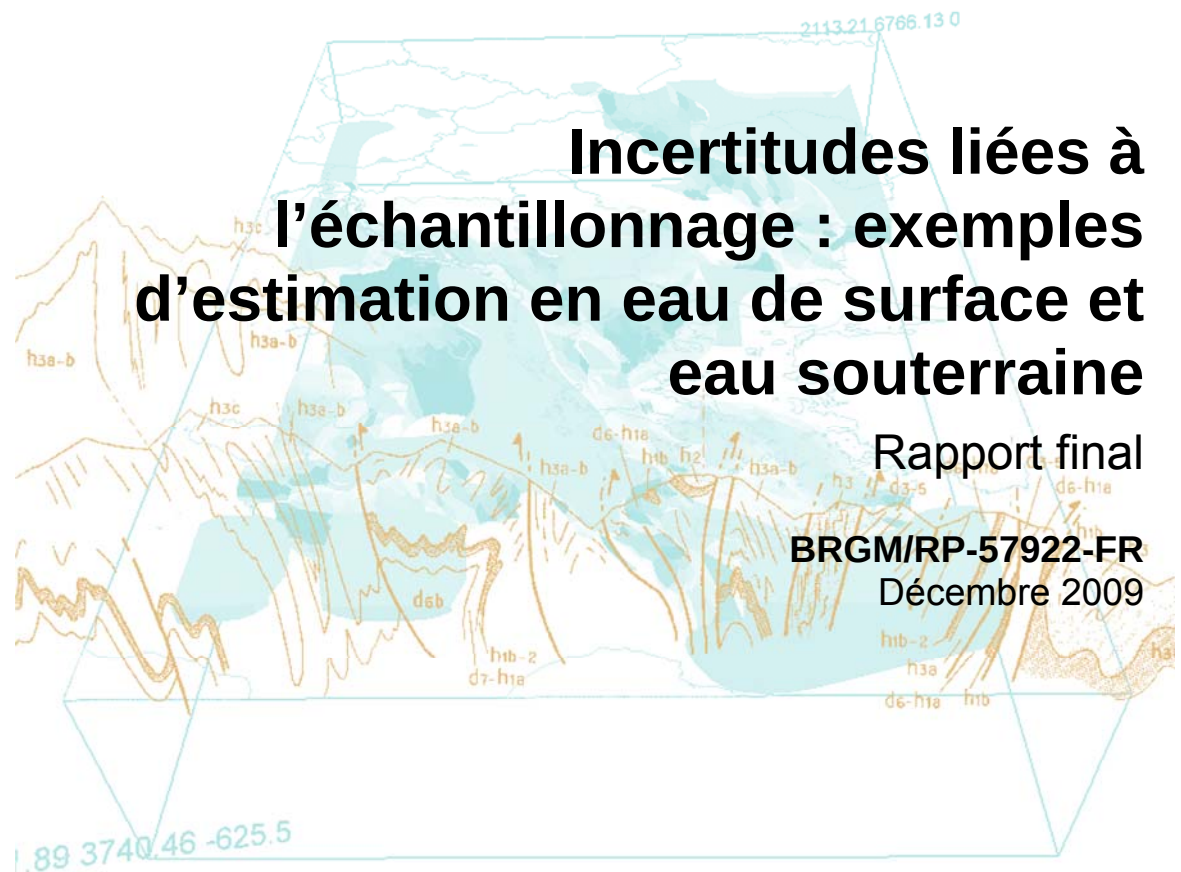




Incertitudes liées à l'échantillonnage : exemples d'estimation en eau de surface et eau souterraine

Rapport final

BRGM/RP-57922-FR

Décembre 2009

Incertitudes liées à l'échantillonnage : exemples d'estimation en eau de surface et eau souterraine

Rapport final

BRGM/RP 57922-FR
Décembre 2009

JP. GHESTEM

Étude réalisée dans le cadre des projets
de Service Public du BRGM

Vérificateur :

Nom : ROY S.

Date : 08/01/10

Signature :

Approbateur :

Nom : HERVOUET G.

Date : 20/01/10

Signature :

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.

Mots clés : incertitude ; prélèvement ; échantillonnage ; eau souterraine ; eau de surface, métaux traces ; composés organiques volatils ; nitrates ; pesticides

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

GHESTEM JP (2009), Incertitudes liées à l'échantillonnage : exemples d'estimation sur eau de surface et eau souterraine, BRGM/RP-57922-FR, 81 p, 13 figures, 10 tableaux, 3 annexes.

Synthèse

Les données acquises dans les différents programmes de surveillance de la qualité des eaux notamment ceux de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau ont pour objectif l'évaluation de l'état des masses d'eau. Ces données sont pour la plupart comparées à des valeurs seuils ou bien encore, elles servent à identifier des tendances à la hausse ou à la baisse des concentrations de polluants.

Un des principaux éléments de qualité d'un résultat de mesure est l'incertitude qui doit en théorie toujours lui être associée. Cette incertitude est un paramètre indispensable pour interpréter de façon correcte un résultat (comparaison, tendances). La fiabilité des décisions prises à la suite de campagnes d'analyses dépendra fortement de la fiabilité de l'estimation de l'incertitude sur les résultats.

Les étapes d'échantillonnage d'une eau font partie intégrante des processus d'acquisition de mesure. Malheureusement, elles ont souvent été négligées jusqu'à présent dans l'estimation globale de l'incertitude sur la mesure. Seules les incertitudes analytiques commencent à être connues et à être utilisées. **Elles ne représentent pourtant qu'une partie de l'incertitude pertinente pour interpréter un résultat de mesure environnementale.**

Suite à la synthèse bibliographique rédigée dans le cadre du programme de travail AQUAREF 2008, ce rapport propose pour deux sites des exemples d'estimation d'incertitude incluant l'analyse et l'échantillonnage.

Les deux sites choisis sont les suivants :

- Un site « eau souterraine » : piézomètre situé sur la commune de la Chapelle Saint Luc près de Troyes
- Un site « eau de surface » : rivière La Durance près de la commune des Mees (site faisant partie du réseau DCE et géré par l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse)

La méthodologie utilisée pour l'estimation des incertitudes est une approche globale basée sur la répétition des analyses (dans des conditions de répétabilité), des échantillonnages (doubles échantillonnage) et la prise en compte d'autres facteurs de variabilité comme les variations temporelles de concentration, la méthode d'échantillonnage,... Les données sont ensuite traitées par analyse robuste de variance et permettent d'identifier les paramètres suivants :

- Variance « analyse »
- Variance « échantillonnage »

- Une variance « résiduelle » prenant en compte les autres sources d'incertitude dans les plans d'expérience mis en place.
- Enfin une variance globale (somme quadratique des 3 variances précédentes).

Sur le site eau souterraine, ont été réalisés sur 5 jours consécutifs, avec la même méthode, deux échantillonnages par jour (matin et après midi). Dans ce cas, la variance « résiduelle » prend en compte un effet jour. Les paramètres qui ont été suivis sont les nitrates, le tétrachloréthylène (Composé Organique Volatil), six pesticides de la famille des triazines (atrazine, simazine,...), et une dizaine d'éléments traces (Cr, Cu, Co, Ni, As, ...).

Les résultats obtenus pour ce plan d'expérience montrent :

- Une stabilité des concentrations mesurées sur le site pendant les 5 jours.
- Des variances globales faibles de l'ordre de 5-10% pour la majorité des substances.
- Une prédominance de la variance analytique (malgré le fait que cette variance ait été minimisée) pour la majorité des substances y compris et de façon surprenante pour des paramètres réputés difficiles comme les composés organiques volatils.
- Pour quelques métaux (Cu, Al, Zn) dont les problèmes de contamination à très bas niveaux (moins de 0.5 µg/l) sont bien connus, une part plus importante pour les variances liées au terrain. Dans le cas de ces éléments, les variances globales observées vont de 10 à 35%.

L'utilisation de ces variances pour estimer des incertitudes dans le cas de ce plan d'expérience aboutit aux mêmes conclusions en accentuant la prépondérance de la part analytique (incertitude analytique plus forte que le simple écart-type de répétabilité estimé).

Dans le cas du site eau de surface, 10 échantillonnages différents répartis sur une demi-journée ont été réalisés. Ces 10 échantillonnages effectués en double ont été choisis de façon à faire varier dans le cadre des indications de la fiche station de l'agence RMC, la méthode d'échantillonnage (d'un pont, dans le cours d'eau, de la berge avec une canne de prélèvement), le lieu précis d'échantillonnage. Ce sont les sources de variations qui en plus du facteur temps sont comprises dans la variance « résiduelle » pour cet essai eau de surface. Les paramètres suivis sont 3 composés organiques volatils, des anions (NO₂, Cl, NO₃ et SO₄), les matières en suspension et une quinzaine d'éléments traces.

Les conditions météorologiques ont entraîné la nuit précédant l'essai et pendant la période de l'essai des variations importantes de débit et de turbidité du cours d'eau dont les conséquences en termes de variations des concentrations ont été importantes pour certaines substances (Matières en Suspension, Mn, Co, As, ...).

Les principales tendances observées pour ce site eau de surface sont les suivantes :

- les différentes méthodes d'échantillonnage utilisées ne montrent aucune influence significative sur les résultats.
- comme pour le site eau souterraine, les variances globales calculées sont faibles (inférieures ou proches de 10%) excepté pour les éléments dont les concentrations ont fortement variées au cours de l'essai.
- pour ces éléments les variances globales exprimées en termes d'écart-type sont comprises entre 15 et 75%.
- les variances « analyse » et « échantillonnage » sont faibles (inférieures à 5%) excepté pour le zinc (variance « échantillonnage » de l'ordre de 20% en raison des difficultés liées aux contaminations pour cet élément à bas niveau de concentration : 0.2 µg/l).
- la principale source de variabilité des résultats est la variabilité temporelle observée pour quelques substances.

En termes d'incertitudes, ces conclusions restent valables mais l'incertitude analytique prédomine largement excepté pour les éléments dont les concentrations ont fortement variées au cours du temps.

Compte tenu de la complexité des opérations de terrain et du nombre limité d'essais réalisés, les résultats obtenus doivent être interprétés avec prudence et ne doivent en aucun cas être généralisés dans l'immédiat à d'autres situations. Ils devront être validés par d'autres essais incluant la prise en compte d'autres sites, d'autres substances, d'autres méthodologies. D'autres matrices pourraient aussi être testées (sédiments par exemple).

Enfin il est important de préciser que même si l'incertitude analytique paraît prédominer dans les cas présentés, la maîtrise de l'échantillonnage, le respect des bonnes pratiques et leur amélioration continue, demeurent des objectifs essentiels afin de ne pas dégrader les résultats de mesure. L'impact d'un échantillonnage mal réalisé peut modifier radicalement les observations faites.

Sommaire

1. Introduction	11
2. Définitions	13
3. Contexte	15
3.1. DIRECTIVE CADRE EUROPEENNE SUR L'EAU	15
3.2. MAITRISE DE LA DONNEE	16
3.3. ETAPES D'ECHANTILLONNAGE ET INCERTITUDE	16
4. Méthodologie	19
4.1. RAPPELS THEORIQUES.....	19
4.1.1.Plans d'expérience	19
4.1.2.Cible d'échantillonnage	20
4.1.3.Exemple de la « méthode des doubles »	20
4.2. EXPLOITATION STATISTIQUE DES ESSAIS REALISES	23
4.3. METHODES D'ANALYSE	24
4.3.1.Anions.....	24
4.3.2.Composés Organiques Volatils	24
4.3.3.Métaux traces.....	25
4.3.4.Matières en suspension.....	25
4.3.5.Cations majeurs.....	26
4.3.6.Pesticides	26
5. Site eau souterraine	27
5.1. OBJECTIF	27
5.2. DESCRIPTION DU SITE ET PARAMETRES ETUDIES	27
5.3. METHODOLOGIE.....	28
5.3.1.Plan d'expérience	28
5.3.2.Traitement des résultats	29
5.4. RESULTATS ET INTERPRETATION.....	29
5.5. ESTIMATION D'INCERTITUDES	36
5.5.1.Cas n°1 : incertitude « mesure »	36
5.5.2.Cas n°2 : incertitude « surveillance 1 »	37

5.5.3. Cas n°3 : incertitude « surveillance 2 »	37
6. Site eau de surface.....	42
6.1. OBJECTIF	42
6.2. DESCRIPTION DU SITE ET PARAMETRES ETUDIES.....	42
6.3. PLAN D'EXPERIENCE	43
6.3.1. Conditions expérimentales.....	43
6.3.2. Traitement des résultats.....	45
6.4. RESULTATS	47
7. Conclusions.....	57
8. Bibliographie	61

Liste des illustrations

Figure 1: représentation schématique de variances identifiées par la méthode des « doubles » (cf §4.1.3).....	21
Figure 2 : moyenne et étendue des résultats obtenus pour le barium et pour chaque jour d'essai sur le site de La Chapelle Saint Luc.....	30
Figure 3 : moyenne et étendue des résultats obtenus pour le cobalt et pour chaque jour d'essai sur le site de La Chapelle Saint Luc.....	30
Figure 4 : moyenne et étendue des résultats obtenus pour le zinc et pour chaque jour d'essai sur le site de La Chapelle Saint Luc.....	31
Figure 5 : moyenne et étendue des résultats obtenus pour la terbutylazine et pour chaque jour d'essai sur le site de La Chapelle Saint Luc.....	31
Figure 6 : moyenne et étendue des résultats obtenus pour l'atrazine et pour chaque jour d'essai sur le site de La Chapelle Saint Luc.....	32
Figure 7 : moyenne et étendue des résultats obtenus pour le tétrachloréthylène et pour chaque jour d'essai sur le site de La Chapelle Saint Luc.....	32
Figure 8 : concentration en uranium sur le site de la Durance en fonction du numéro d'échantillonnage (cf Tableau 8)	48
Figure 9 : concentration en cobalt sur le site de la Durance en fonction du numéro d'échantillonnage (cf Tableau 8)	48
Figure 10 : concentration en chrome sur le site de la Durance en fonction du numéro d'échantillonnage (cf Tableau 8)	49
Figure 11 : concentration en nitrites sur le site de la Durance en fonction du numéro d'échantillonnage (cf Tableau 8)	49

Figure 12 : concentration en matières en suspension sur le site de la Durance en fonction du numéro d'échantillonnage (cf Tableau 8).....	50
Figure 13 : concentration en 111 trichloroéthane sur le site de la Durance en fonction du numéro d'échantillonnage (cf Tableau 8).....	50

Liste des tableaux

Tableau 1 : limites de quantification pour les métaux traces par ICPMS dans le cadre de cette étude	25
Tableau 2 : caractéristiques physico chimiques moyennes de l'eau souterraine étudiée	28
Tableau 3 : Résultats des essais réalisés sur le site eau souterraine	33
Tableau 4 Résultats des essais réalisés sur le site eau souterraine (suite).....	34
Tableau 5 : exemple d'estimation d'incertitude pour le site eau souterraine (cf texte).....	40
Tableau 6 : exemple d'estimation d'incertitude pour le site eau souterraine (cf texte) - suite.....	41
Tableau 7 : variations des paramètres physico chimiques sur le site eau de surface pendant l'essai	43
Tableau 8 : caractéristiques des 10 échantillonnages réalisés pour l'essai eau de surface.....	44
Tableau 9 (a): concentrations observées sur le site de la Durance pour le premier et le dernier échantillon (cf Tableau 8) et estimation des écarts-type « analyse », « échantillonnage » « préleveur » et écart-type global (cf texte).	51
Tableau 10a : exemples d'estimation d'incertitude pour le site eau de surface (cf texte)	55

Liste des annexes

Annexe 1 Photos et caractéristiques du site eau souterraine.....	63
Annexe 2 Photos du site eau de surface	69
Annexe 3 Résultats obtenus sur le site de La Durance aux Mees	71

1. Introduction

Ce rapport a été élaboré dans le cadre du programme d'activité d'AQUAREF pour l'année 2009 et dans le cadre de la convention de partenariat ONEMA-BRGM 2009.

Dans la suite de la synthèse bibliographique rédigée en 2008 [1] sur l'estimation des incertitudes liées à l'échantillonnage, ce rapport a pour objectif de proposer deux exemples d'estimation d'incertitude liée à l'échantillonnage. Deux types de masse d'eau ont été choisis : une eau de surface et une eau souterraine.

Ce rapport a principalement pour objet de tester la faisabilité et l'intérêt d'une des méthodologies proposées dans le rapport rédigé en 2008 [1]. Il doit également permettre l'estimation de premières données d'incertitude liée à l'échantillonnage pour la matrice eau. Ces données sont pour l'instant très rares. Il s'agira surtout de disposer d'ordres de grandeur de ces incertitudes et de les comparer aux incertitudes analytiques.

Nous tenons à remercier :

- La mairie de La Chapelle Saint Luc et notamment les services technique de la mairie pour leur assistance dans la campagne eau souterraine
- La chambre de commerce et d'industrie de l'Aube pour l'autorisation d'accès au site eau souterraine
- La société Veolia pour la mise à disposition du piézomètre de La Chapelle Saint Luc
- La DDASS de l'Aube pour la fourniture des chroniques de concentrations pour le piézomètre de la Chapelle Saint Luc.
- L'agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse pour son appui dans le choix du site eau de surface et pour son aide précieuse lors de la campagne d'échantillonnage.

2. Définitions

Ce chapitre rappelle quelques définitions de termes qui seront utilisés dans la suite du rapport.

Les termes de prélèvement et d'échantillonnage sont employés dans un très grand nombre de domaines (production industrielle, agroalimentaire, environnement, ...). Dans le domaine de l'eau, ces termes peuvent être définis de la façon suivante.

Prélèvement

Il n'a pas été possible de trouver une définition précise de ce terme mise à part une définition issue du dictionnaire : action de prélever, c'est-à-dire de prendre une certaine portion sur un total.

Echantillonnage [2]

Action qui consiste à prélever une partie, considérée comme représentative, d'une masse d'eau en vue de l'examen de diverses caractéristiques définies.

La différence majeure qui existe entre les termes « prélèvement » et « échantillonnage » concerne la représentativité de la fraction de la masse d'eau prélevée. Dans le cas d'un prélèvement simple, il n'y a pas d'objectif de représentativité. Au contraire, dans le terme échantillonnage, la notion de représentativité est essentielle. Cette différence peut être illustrée par les deux situations suivantes.

Dans le cadre d'un programme de surveillance d'une masse d'eau, les prélèvements effectués se doivent d'être représentatifs de l'état de la masse d'eau au moment du prélèvement. Tout doit donc être mis en œuvre depuis le choix du lieu de prélèvement jusqu'au prélèvement lui-même en passant par la date de prélèvement, la profondeur, ... pour assurer cette représentativité. Le préleveur doit également assurer la représentativité de l'échantillon remis au laboratoire en appliquant des procédures de traitement et de conservation de l'échantillon après le prélèvement.

Dans le cas d'une pollution accidentelle pour laquelle on cherche par exemple à identifier la nature du polluant, la représentativité du prélèvement par rapport à la masse d'eau n'est pas un objectif. L'objectif est bien plus de cibler les endroits de la masse d'eau où le polluant est présent en grande quantité (ex. prélèvements de surface, prélèvements de fond, ...).

Incertitude de mesure [3]

Paramètre, associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande.

Biais de mesure [3]

Erreur de justesse. Estimation d'une erreur systématique.

Différence entre un résultat attendu d'un essai et une valeur de référence acceptée. Le biais est une mesure de l'erreur systématique à l'inverse des erreurs aléatoires caractérisées par la fidélité

Fidélité de mesure [3]

Etroitesse de l'accord entre les valeurs mesurées obtenues par des mesurages répétées du même objet dans des conditions spécifiées.

3. Contexte

3.1. DIRECTIVE CADRE EUROPEENNE SUR L'EAU

Ce rapport est rédigé dans le contexte général d'acquisition de données liées à la qualité des eaux dans les programmes de surveillance établis en application de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (Directive 2000/60/CE ou DCE).

Cette directive impose aux états membres un suivi régulier de leurs masses d'eau dans l'objectif d'atteindre une situation de bon état pour l'ensemble de ces masses d'eau en 2015. Les eaux de surface, les eaux souterraines ainsi que les eaux marines et estuariennes sont concernées.

En fonction des contextes, les données acquises peuvent être utilisées de différentes façons. Elles peuvent principalement être :

- comparées à des valeurs seuils réglementaires ou NQE (norme de qualité environnementale) qui sont soit des NQE exprimées en moyenne annuelle, soit des NQE à ne pas dépasser pour chaque résultat (NQE CMA concentration maximale acceptable). De telles NQE sont fixées par deux directives filles de la DCE [4][5].
- utilisées dans la durée pour évaluer les tendances à la hausse ou à la baisse des concentrations de polluants. Cette notion de tendance apparaît dans la directive fille eau souterraine [5] et également dans la directive NQE pour les eaux de surface [4] pour ce qui concerne les sédiments. Par delà ces exigences réglementaires, il est évident que la notion de tendance revêt une importance capitale dans le contexte de la DCE car il sera indispensable de pouvoir évaluer les effets des mesures qui auront été prises pour améliorer l'état de certaines masses d'eau. Ces effets devront se mesurer dans la durée et l'estimation des tendances sera le principal outil pour cela.

Afin de réaliser ces objectifs, des programmes de surveillance des masses d'eau ont été mis en place (contrôle de surveillance, opérationnel ou d'enquête). Ces programmes consistent en des mesures régulières ou ponctuelles des concentrations en différents polluants dans le milieu. Outre le choix de sites représentatifs, ces programmes nécessitent des campagnes d'échantillonnages et d'analyses d'un nombre élevé de polluants.

A l'issue de ces programmes, les constats de mauvais état ou de dégradation des milieux seront suivis de programmes de mesure (plans d'actions) dont les coûts économiques et politiques pourront être importants. A l'inverse, des constats erronés de bon état peuvent avoir des conséquences environnementales néfastes. L'acquisition de données fiables et maîtrisées apparaît donc comme capitale afin de permettre des prises de décision adaptées.

3.2. MAITRISE DE LA DONNEE

L'acquisition d'une donnée environnementale inclut généralement différentes étapes :

- Une réflexion préalable sur la stratégie d'échantillonnage (lieu, période, fréquence, ...) en fonction des objectifs visés par le programme de surveillance.
- Des opérations de prélèvement qui consistent, la plupart du temps, à « extraire » du milieu naturel un échantillon d'eau représentatif de ce milieu et à le transférer au laboratoire (ceci inclut par exemple prélèvement, filtration, centrifugation, conditionnement des échantillons, transport, ...).
- Des analyses effectuées sur l'échantillon prélevé. Cette opération se déroule le plus souvent en laboratoire.

La qualité du résultat final délivré dépendra de la qualité de chacune de ces étapes. De façon simplifiée, on peut aussi ajouter que l'étape la moins bien maîtrisée imposera son manque de précision au résultat final.

Pour autant qu'elle soit estimée de façon correcte, l'incertitude de mesure est une des données clé qui permettra de caractériser la fiabilité d'un résultat de mesure. C'est une donnée indispensable pour comparer des résultats entre eux (caractérisation de tendances par exemple) ou pour comparer des résultats à des valeurs seuils réglementaires.

3.3. ETAPES D'ECHANTILLONNAGE ET INCERTITUDE

La plupart des analyses chimiques (notamment les analyses effectuées dans le cadre de la DCE) sont précédées d'étapes d'échantillonnage: une faible portion représentative de l'objet étudié (masse d'eau) est extraite afin d'être analysée. La teneur de polluant mesurée dans cet échantillon devrait idéalement être identique à la teneur de ce polluant dans la masse d'eau étudiée (ou à une valeur moyenne si la masse d'eau n'est pas homogène). Ceci n'est évidemment jamais le cas. La différence traduit l'incertitude liée à l'échantillonnage. Cette donnée est capitale car **la seule information dont a besoin l'utilisateur final est l'incertitude combinée des étapes d'échantillonnage et des étapes d'analyse**. Toute autre information liée uniquement à l'incertitude fournie par le laboratoire n'est qu'une approximation dont on s'apercevra dans les années à venir, au fur et à mesure de l'acquisition des connaissances liées aux étapes de terrain, qu'elle est éloignée ou pas de la réalité. Une information globale de l'incertitude permettra au contraire au donneur d'ordre, non seulement de savoir si la donnée qu'il utilise est adaptée à son objectif mais elle lui permettra également de prendre des décisions fiables et argumentées.

Bien que capitales dans la maîtrise de la donnée, ces étapes liées à l'échantillonnage des eaux ont été très peu prises en compte jusqu'à présent en ce qui concerne l'assurance et le contrôle qualité. Les notions d'incertitude liées à ces étapes ont également été peu abordées. Nous ne parlons ici que des incertitudes liées à l'échantillonnage des eaux. Deux raisons peuvent expliquer ce retard :

- La complexité et le coût des études à mener sur le terrain (éloignement, conditions météorologiques, hétérogénéité du milieu, variabilité dans le temps, ...)
- La nécessité au préalable de maîtriser les incertitudes liées à l'analyse avant de pouvoir remonter la chaîne de mesure et d'identifier spécifiquement les incertitudes liées aux étapes de terrain.

Le volet analytique étant de plus en plus pris en compte, l'attention se porte maintenant vers la maîtrise des étapes précédant le laboratoire. Il peut en effet sembler vain de vouloir à tout prix améliorer les méthodes d'analyse et leurs performances s'il apparaît que la plus grande partie de l'incertitude sur le résultat final est liée aux étapes de terrain ou bien simplement si on ne connaît pas les caractéristiques de ces étapes.

Ce rapport est rédigé dans ce contexte. Il consistera en l'application sur deux exemples de masse d'eau, d'une méthodologie d'estimation d'incertitudes liées à l'échantillonnage.

4. Méthodologie

4.1. RAPPELS THEORIQUES

Comme décrit dans le rapport [1], l'estimation d'incertitude liée à l'échantillonnage par la décomposition exhaustive des opérations de terrain en une série d'opérations élémentaires et par la quantification des incertitudes types liées à ces opérations est difficile voire impossible. Cette méthode est parfois utilisée pour l'estimation des incertitudes analytiques mais y compris dans ce cas elle reste délicate.

De façon beaucoup plus pragmatique, les approches qui sont parfois proposées dans la littérature [6] ont pour objectif de donner une estimation fiable de l'incertitude sans nécessairement connaître et quantifier l'influence des sources d'incertitude prises individuellement. Ces approches reposent sur des évaluations globales de la dispersion des résultats soit en interne (par exemple un préleveur et une méthode) soit, en fonction des objectifs, en concevant des plans d'expérience plus larges impliquant plusieurs organismes (plusieurs préleveurs utilisant plusieurs méthodes).

4.1.1. Plans d'expérience

Quatre types de méthodes sont applicables pour l'estimation de l'incertitude par une approche expérimentale. Elles consistent en divers plans d'expérience prenant en compte plus ou moins de sources d'incertitude et peuvent donc aboutir suivant les cas à des estimations différentes de l'incertitude. Pour ces quatre méthodes, chaque prélèvement est analysé en double pour estimer la variabilité analytique. Chaque méthode a ses avantages et inconvénients et apporte des informations différentes (effet protocole, effet préleveur, effet milieu). Ces quatre méthodes sont développées en détail dans la référence [7].

- Méthode 1 : Un préleveur / Un protocole

Cette méthode consiste pour un préleveur unique à répéter les opérations de prélèvements avec le même protocole (« méthode des doubles »). Cette méthode ne permet pas de prendre en compte un biais éventuel lié à l'échantillonnage ou au prélèvement ([8]).

- Méthode 2 : Un préleveur / Plusieurs protocoles

Un préleveur unique utilise plusieurs protocoles de prélèvement. Les biais éventuels liés aux protocoles peuvent être détectés ([9])

- Méthode 3 : Plusieurs préleveurs / Un protocole

Cette méthode est également appelée « Essai collaboratif de prélèvement » ou CTS en anglais (Collaborative Sampling Trial). Elle est très proche des essais inter laboratoires organisés dans le cadre de la validation de normes analytiques. Dans cette méthode, le biais lié au préleveur peut être estimé et inclus dans une estimation globale de l'incertitude. ([10]). Un minimum de 8 préleveurs est recommandé.

- Méthode 4 : Plusieurs préleveurs / Plusieurs protocoles

Cette méthode peut être considérée comme un essai d'aptitude ou SPT en anglais (Sampling Proficiency Test). Les biais liés à la fois aux protocoles et aux opérateurs peuvent être évalués et pris en compte dans l'incertitude globale ([11]). Ce dernier cas est illustré par l'organisation de campagnes d'essais intercomparaison sur l'échantillonnage comme celles qui ont été organisées par AQUAREF en eau de surface en 2007 [12] et en eau souterraine en 2009 [13]. On considère dans ce cas, qu'on atteint une dispersion maximale (prise en compte du maximum de sources d'incertitudes).

Les essais réalisés dans le cadre de ce rapport seront adaptés des plans d'expérience décrits ci dessus et notamment de la méthode n°1.

4.1.2. Cible d'échantillonnage

Une cible d'échantillonnage est une partie d'un milieu (éventuellement la totalité), définie à une date ou sur une durée spécifiée, que le prélèvement qui sera réalisé doit représenter [6]. Cette cible doit être précisée avant toute conception d'un plan d'échantillonnage. Elle peut dans certains cas être précisée dans la réglementation. Pour définir une cible d'échantillonnage il est nécessaire de répondre notamment aux questions suivantes :

- quelle masse d'eau est concernée ?
- à quel endroit de la masse d'eau doit-on prélever ? (définir le degré de précision sur ce lieu),
- à quelle date ou période doit-on prélever ? (définir le degré de précision sur la date).

4.1.3. Exemple de la « méthode des doubles »

Cette méthode est la plus simple des quatre méthodes décrites au § 4.1.1. Elle est basée sur le principe, pour un préleveur unique, de réaliser en double une partie des opérations de prélèvement. Un nombre minimum de 8 prélèvements effectués en double est généralement recommandé pour une meilleure représentativité des statistiques calculées. Les doubles doivent refléter, à l'intérieur du cahier des charges technique donné au préleveur (protocole de prélèvement, emplacement du prélèvement) les diverses possibilités d'interprétation de ce cahier des charges.

Cette méthode d'estimation peut être appliquée soit à plusieurs cibles d'échantillonnage, soit à une seule cible.

Chaque prélèvement est ensuite analysé en double au laboratoire afin d'estimer la répétabilité analytique. Les analyses sont effectuées dans des conditions de répétabilité et les échantillons sont distribués de façon aléatoire au sein de la série analytique. Ce plan d'expérience ne permet donc pas d'accéder à une incertitude analytique complète. Ce n'est d'ailleurs pas son objectif. Pour cela il faudra tenir compte des informations fournies par le laboratoire (incertitude intégrant reproductibilité et biais).

La Figure 1 représente schématiquement le plan des expériences à réaliser pour appliquer cette méthode ainsi que les variances types qui seront identifiées.

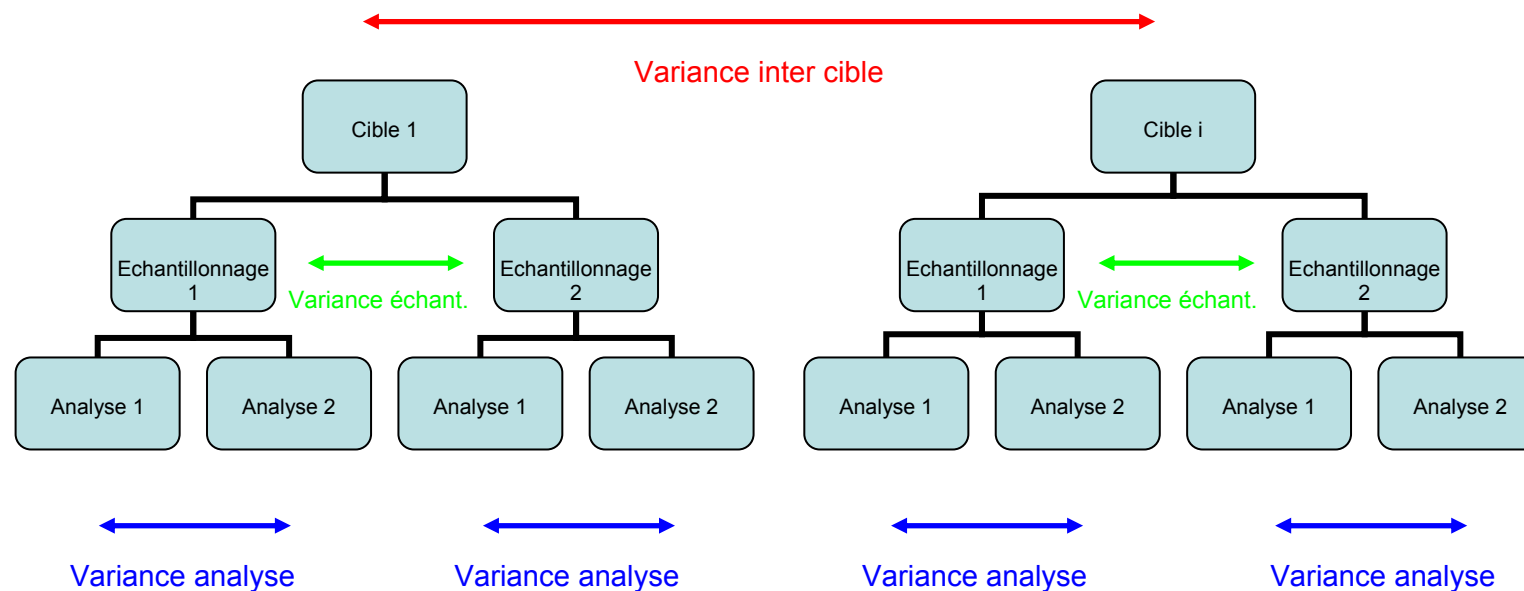


Figure 1: représentation schématique de variances identifiées par la méthode des « doubles » (cf §4.1.3)
 (Attention : les flèches indiquent de façon simplifiée les données à partir desquelles sont obtenues les variances. (ex : une seule variance « analyse » est estimée pour un tel plan d'expérience et elle est obtenue à partir de l'ensemble des doubles analytiques effectués).

Le modèle mathématique utilisé classiquement pour exploiter les résultats de ce type de plan d'expérience s'écrit sous la forme [6] :

$$X = X_{\text{vrai}} + e_{\text{échantillonnage}} + e_{\text{analyse}}$$

où

X est la concentration d'un analyte dans un échantillon prélevé dans la cible d'échantillonnage choisie,

X_{vrai} est la valeur « vraie » de la concentration de l'analyte dans la cible d'échantillonnage,

$e_{\text{échantillonnage}}$ est l'erreur due à l'échantillonnage,

e_{analyse} est l'erreur due à l'analyse.

Pour une cible d'échantillonnage unique, la variance totale liée à la mesure σ^2_{mesure} est donnée par :

$$\sigma^2_{\text{mesure}} = \sigma^2_{\text{échantillonnage}} + \sigma^2_{\text{analyse}}$$

Avec $\sigma^2_{\text{échantillonnage}}$: variance prenant en compte les opérations d'échantillonnage

Et $\sigma^2_{\text{analyse}}$: variance analytique.

En utilisant l'estimation s des variances σ , on a :

$$s^2_{\text{mesure}} = s^2_{\text{échantillonnage}} + s^2_{\text{analyse}}$$

L'incertitude standard u peut alors être estimée par :

$$u = s_{\text{mesure}} = \sqrt{(s^2_{\text{échantillonnage}} + s^2_{\text{analyse}})}$$

Dans le cas d'une étude prenant en compte plusieurs cibles d'échantillonnage, le modèle fait apparaître la variabilité inter-cible sous la forme :

$$s^2_{\text{total}} = s^2_{\text{inter cible}} + s^2_{\text{mesure}} = s^2_{\text{inter cible}} + s^2_{\text{échantillonnage}} + s^2_{\text{analyse}}$$

Les résultats sont traités par analyse de variance ANOVA ou par ANOVA robuste afin de limiter l'influence des résultats aberrants. On obtient ainsi les estimations de variance suivantes

- $s^2_{\text{échantillonnage}}$,
- s^2_{analyse}
- et éventuellement $s^2_{\text{inter cible}}$.

4.2. EXPLOITATION STATISTIQUE DES ESSAIS REALISES

L'exploitation statistique qui a été effectuée est adaptée de références bibliographiques [6], [14], [15], [16] dont les thématiques sont très proches de celles de cet essai. Ces références traitent toutes des incertitudes et de la variabilité des résultats liées à l'échantillonnage.

Le logiciel ROBAN [17] a été utilisé pour le traitement des résultats. Ce logiciel a été utilisé également dans les références bibliographiques [6], [14], [15], [16]. Il a été créé par le Professeur Ripley de l'université d'Oxford et a été complété par Michael H Ramsey de l'Imperial College de Londres. Il est basé sur l'analyse de variance robuste et permet avec le type de plan d'expérience qui a été utilisé dans le cadre de cet essai (cf Figure 1):

- D'estimer la variance analytique de l'essai
- D'estimer la variance « échantillonnage »
- D'estimer une variance « inter cible ».

Pour chaque substance étudiée, les résultats ont été traités avec le logiciel ROBAN. Les variances citées ci-dessus ont été calculées.

La variabilité des résultats d'analyse a été volontairement minimisée par intervention d'un laboratoire unique et par un protocole d'analyse basé sur des conditions de répétabilité. L'incertitude d'analyse prend en compte cette répétabilité mais elle englobe également les effets liés à la reproductibilité (effet jour ou opérateur par exemple) ainsi que les effets liés à la justesse.

Avertissement

Les statistiques calculées ne seront représentatives que des essais présentés (type de site, méthodes d'échantillonnage utilisées, conditions environnementales, ...). Elles n'ont pas vocation pour l'instant à être généralisées à d'autres contextes. Elles ont l'intérêt d'estimer des données liées aux incertitudes d'échantillonnage (données rares jusqu'à présent). Compte tenu du nombre limité de répétitions liées à l'échantillonnage, les statistiques calculées sont à interpréter avec prudence. Seules les grandes tendances sont à considérer (importance relative de la part analyse par rapport à la part « terrain », de la variabilité temporelle par rapport à la répétabilité des opérations d'échantillonnage, ...).

4.3. METHODES D'ANALYSE

4.3.1. Anions

Les échantillons ont été analysés dans les laboratoires du BRGM. La technique utilisée est la chromatographie ionique avec détection conductimétrique (suivant NF EN ISO 10304-1). Le matériel utilisé est une chromatographie ionique de marque DIONEX ICS3000. Les limites de quantification sont pour ces essais de 0.2 mg/l pour Cl, SO₄, NO₃ et 0.02 mg/l pour NO₂ (dilution au 1/2 de tous les échantillons). Dans les séquences, les échantillons ont été analysés dans un ordre aléatoire afin d'éviter l'identification de tendances liées non pas aux échantillons eux-mêmes mais à une dérive d'appareil. Des solutions de contrôle des séquences analytiques ont été ajoutées tous les 15 échantillons.

4.3.2. Composés Organiques Volatils

Les échantillons ont été analysés dans les laboratoires de l'Institut Pasteur de Lille. Dans chaque séquence d'analyse, les échantillons ont été introduits dans un ordre aléatoire.

Essai eau souterraine

Le matériel utilisé est composé d'un passeur automatique Head -Space Agilent 7694, d'un GC Agilent 6890N, d'un détecteur ECD Agilent. Des contrôles analytiques ont été effectués tous les 20 échantillons. Compte tenu du fait que l'essai s'est étalé sur une période de 5 jours et que les analyses ont été effectuées le lendemain de l'échantillonnage, les analyses n'ont pas été effectuées dans des conditions de stricte répétabilité contrairement à toutes les autres analyses du rapport. Dans les exploitations statistiques qui seront faites par le logiciel ROBAN, la part liée à l'analyse sera donc légèrement minimisée et la part liée aux autres sources d'incertitude sera au contraire maximisée.

Pour évaluer la variabilité analytique de façon indépendante, des solutions de contrôle des séquences analytiques spécifiques à cet essai ont été ajoutées dans chaque série à un niveau de concentration de 2 µg/l (très proche de la concentration observée dans le milieu). Ces contrôles ont donné les résultats suivants en termes de fidélité :

- Répétabilité : $CV_r = 4.7 \%$.
- Reproductibilité : $CV_R = 7.9 \%$.

La limite de quantification du laboratoire est de 0.5 µg/l.

Essai eau de surface

Le matériel utilisé est un G1888-GCMS Agilent 6890N. Des contrôles analytiques ont été effectués tous les 20 échantillons. La limite de quantification du laboratoire est de 0.5 µg/l pour les composés analysés.

4.3.3. Métaux traces

Les échantillons ont été analysés dans les laboratoires du BRGM. La méthode d'analyse est la technique ICPMS suivant la norme NF EN ISO 17294-2 (appareil Série X II de THERMO ELECTRON incluant une cellule de collision réaction). Les éléments suivants ont été suivis: B, Al, Mo, Sb, Ba, U, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, As, Ti, Se, Cd, Sn, Te, Tl, Pb (Te et Tl n'ont pas été suivis pour l'essai eau souterraine). Les éléments Ti, V, Co, Ni, Cr, As, Cu, Zn, Se, Fe ont été analysés avec la cellule de collision. Pour tous les échantillons, 3 standards internes ont été utilisés. Pour cette méthode également, tous les échantillons ont été répartis dans la séquence d'analyse de façon aléatoire. Tous les 20 échantillons, un échantillon de contrôle a été analysé.

Pour l'essai eau souterraine, seuls les résultats des éléments V, Cr, Co, Cu, Fe, Ni, Zn, As, B, Ba, Al, U ont présenté des concentrations supérieures à la limite de quantification (cf tableau ci-dessous) ou suffisamment élevés (pas trop proches de la limite de quantification) pour permettre une exploitation satisfaisante (les résultats pour Al sont très légèrement inférieurs à la LQ mais ont été présentés car ils sont représentatifs des problèmes éventuels de contamination et l'impact de l'échantillonnage est important pour cet élément). Pour l'essai eau de surface, la liste des éléments dont les résultats ont pu être exploités est la suivante : B, Al, Mo, Ba, U, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Zn, As

	V	Cr	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	As
LQ (µg/l)	0.05	0.05	1	0.1	0.01	0.05	0.2	0.05
	B	Al	Mo	Mn	Ba	U		
LQ (µg/l)	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.01		

Tableau 1 : limites de quantification pour les métaux traces par ICPMS dans le cadre de cette étude

4.3.4. Matières en suspension

Les échantillons ont été analysés dans les laboratoires du BRGM suivant la norme NF EN 872. Compte tenu des fortes teneurs en MES, les volumes utilisés sont de 200 ml pour tous les échantillons. Les analyses ont été également effectuées dans un ordre aléatoire au cours d'une même journée.

4.3.5. Cations majeurs

Les analyses de Ca, Mg, Na et K ont été effectuées dans les laboratoires du BRGM suivant la norme NF EN ISO 11885 (appareil ULTIMA II Jobin Yvon). Les analyses ont été effectuées sur les flacons dédiés aux éléments traces (eau filtrée acidifiée HNO₃ 0.5%). Ces éléments ne constituaient pas la priorité des substances à analyser. Compte tenu des volumes disponibles, les échantillons ont dû être dilués 10 fois. Pour cette méthode également, tous les échantillons ont été répartis dans la séquence d'analyse de façon aléatoire. Tous les 15 échantillons, un échantillon de contrôle a été analysé.

4.3.6. Pesticides

Les échantillons ont été analysés dans les laboratoires du BRGM. Les échantillons d'eau (prise d'essai 1L) ont été extraits par extraction en phase solide (cartouche OASIS HLB, 500 mg de phase) à pH neutre. Un traceur d'extraction (atrazine d₅) a été introduit avant la phase d'extraction et un traceur d'analyse (simazine d₁₀) est ajouté avant analyse. Les extraits ainsi obtenus ont été analysés par UPLC/MS/MS (ultraHigh pressure liquid chromatography, mass spectrometry) sur le modèle Quattro Premier XE (Waters Instrument) en mode MRM (MultiReaction monitoring) par utilisation d'une transition de quantification et une transition de qualification pour chaque molécule analysée. La calibration est vérifiée par une solution croisée de contrôle et des points de contrôle de gamme sont effectués tous les 10 échantillons.

La colonne chromatographique utilisée est de type BEH-C18, 150mm (1.7µm film thickness). Les échantillons ont été répartis aléatoirement dans la séquence d'analyse.

5. Site eau souterraine

5.1. OBJECTIF

Les essais réalisés ont consisté, sur un site donné, à appliquer une dizaine de fois, une méthode d'échantillonnage définie, avec la même équipe de préleveurs dans un intervalle de temps court par rapport aux variations temporelles du site. L'objectif est d'estimer la variabilité des résultats dans le cadre de ce plan d'expériences.

5.2. DESCRIPTION DU SITE ET PARAMETRES ETUDIES

Le site qui a été choisi pour les essais en eau souterraine se situe sur la commune de La Chapelle Saint Luc en banlieue de Troyes.

Il s'agit d'un piézomètre de contrôle en amont de captages d'alimentation en eau potable (AEP). Les caractéristiques du site sont données en Annexe 1. Il est suivi par les services de la DDASS de l'Aube depuis au moins 2003.

Ce site a une forte capacité de recharge et présente des concentrations significatives en

- nitrates,
- pesticides,
- tétrachloréthylène,
- quelques éléments traces.

Ce site a également été utilisé pour l'essai intercomparaison sur l'échantillonnage en eau souterraine qui s'est déroulé du 22 au 26 Juin 2009 [13]. Les résultats de cet essai apportent également des informations concernant les incertitudes liées à l'échantillonnage en prenant en compte un paramètre supplémentaire qui n'est pas pris en compte dans ce rapport (participation d'une seule équipe de préleveur) qui est l'effet lié aux différences de pratique des équipes de prélèvement. Certaines données issues de ce rapport seront présentées plus loin à des fins de comparaison.

Les caractéristiques physico chimiques moyennes qui ont été mesurées sur le site sont présentées Tableau 2.

pH	7.1
Conductivité	700 μ S/cm
Oxygène dissous	4.2 mg/l
Température	14°C

Tableau 2 : caractéristiques physico chimiques moyennes de l'eau souterraine étudiée

5.3. METHODOLOGIE

5.3.1. Plan d'expérience

Sur cinq jours consécutifs, deux prélèvements indépendants par jour (à 9h et 14h) ont été réalisés par les préleveurs du BRGM.

Chaque prélèvement a été analysé en double.

Les prélèvements ont été effectués dans les conditions techniques suivantes :

- Pompe GRUNDFOS MP1 à débit variable
- Débit de purge : 1400l / heure (niveau d'eau constant)
- Profondeur de pompage : 12 m (mi hauteur de la zone crépignée)
- Purge : minimum 3 volumes de colonne d'eau et stabilisation des paramètres physico chimiques (température, pH, conductivité, O₂ dissous)
- Diminution du débit pendant les prélèvements à 700l/ h.

Les analyses du tétrachloréthylène ont été effectuées le lendemain de chaque jour d'échantillonnage. Les extractions pour les pesticides ont été également réalisées le lendemain de chaque échantillonnage. Les analyses des extraits ont été groupées et effectuées ultérieurement.

En ce qui concerne les métaux, une filtration a été réalisée sur le terrain à l'aide de filtres seringues en acétate de cellulose et de seringues en polypropylène. Les échantillons ont été acidifiés sur site après filtration par 0.5% d'acide nitrique ultra pur (type OPTIMA).

5.3.2. Traitement des résultats

Ce plan d'expérience identifie au choix :

- Soit 5 cibles d'échantillonnages qui correspondent à la masse d'eau au voisinage immédiat du piézomètre étudié chaque jour de la semaine. Pour chaque cible deux échantillonnages sont réalisés.
- Soit 1 cible qui correspond à la masse d'eau au voisinage immédiat du piézomètre étudié sur une période d'une semaine. Sur cette période, 5 échantillonnages effectués en double sont réalisés.

C'est le premier schéma qui a été retenu pour exploiter les résultats. Ce cas permet d'identifier les effets et la variabilité des résultats (variance) liés à :

- L'analyse (double d'analyse dans des conditions de répétabilité)
- L'échantillonnage (répétition des opérations d'échantillonnage au cours d'une même journée) incluant :
 - o Mise en place de la pompe
 - o Purge du piézomètre
 - o Echantillonnage
 - o Opérations de conditionnement (filtration, acidification, flaconnage)
- La variance inter cible qui ici correspond à l'effet jour (sur une période limitée d'une semaine)

Les variances sont calculées à l'aide du logiciel ROBAN (cf 4.2) et exprimées sous la forme d'écart-type (racine carrée de la variance).

5.4. RESULTATS ET INTERPRETATION

Les résultats sont présentés sous forme de figures pour quelques substances représentatives (Figure 2 à Figure 7) et sous forme de tableaux (Tableau 3 et Tableau 4) pour l'ensemble des substances suivies.

Les figures donnent pour chaque jour d'échantillonnage, la moyenne et l'étendue des deux mesures effectuées.

Dans les tableaux, sont répertoriés :

- La moyenne obtenue sur les 10 mesures

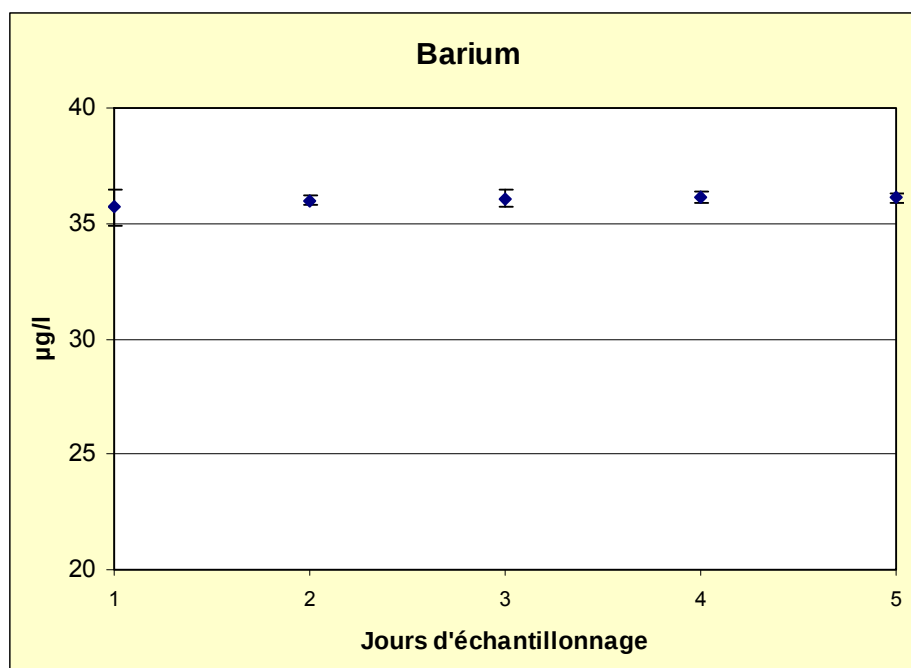


Figure 2 : moyenne et étendue des résultats obtenus pour le barium et pour chaque jour d'essai sur le site de La Chapelle Saint Luc

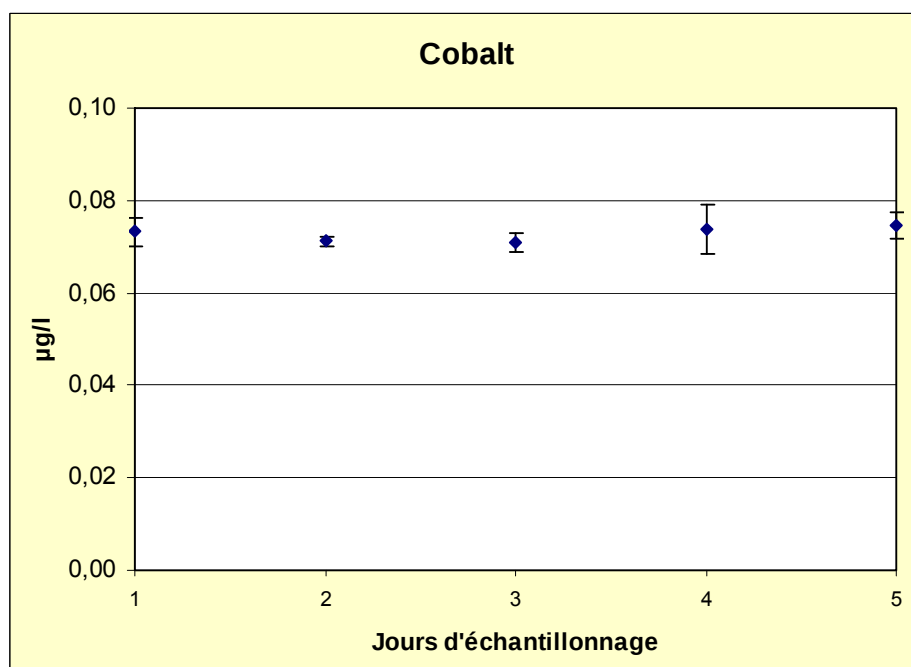


Figure 3 : moyenne et étendue des résultats obtenus pour le cobalt et pour chaque jour d'essai sur le site de La Chapelle Saint Luc

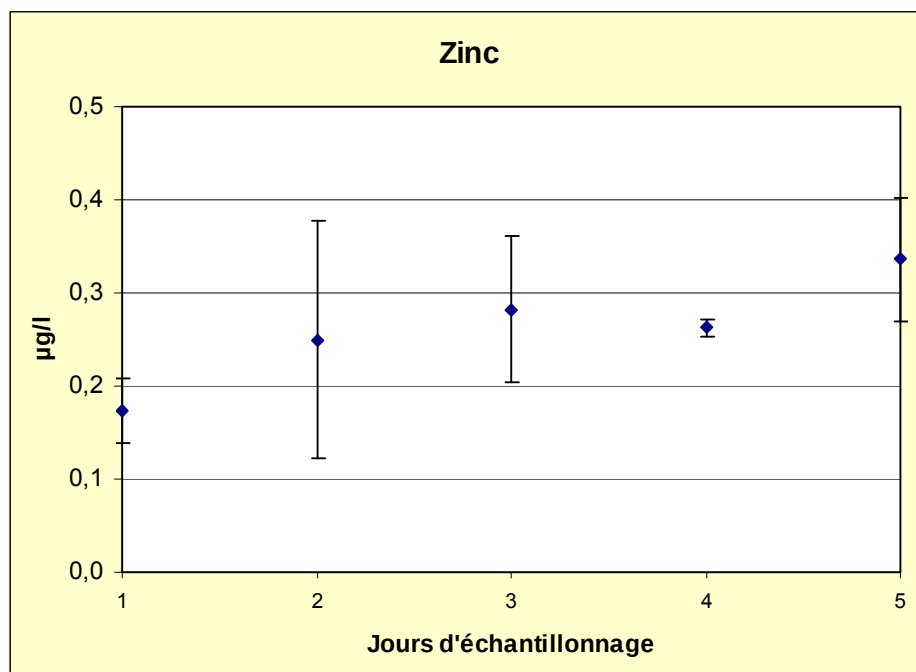


Figure 4 : moyenne et étendue des résultats obtenus pour le zinc et pour chaque jour d'essai sur le site de La Chapelle Saint Luc

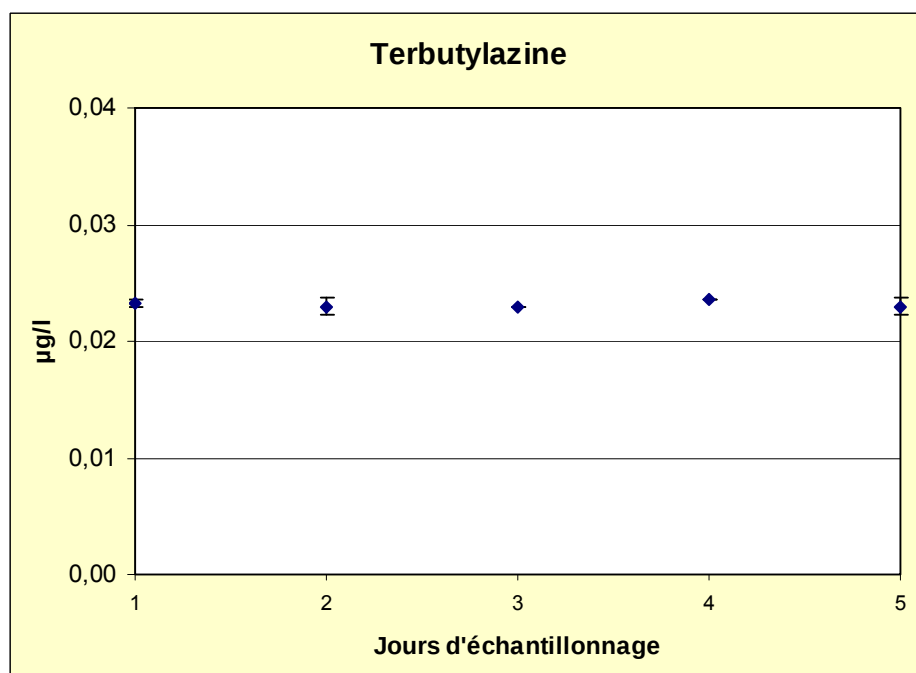


Figure 5 : moyenne et étendue des résultats obtenus pour la terbutylazine et pour chaque jour d'essai sur le site de La Chapelle Saint Luc

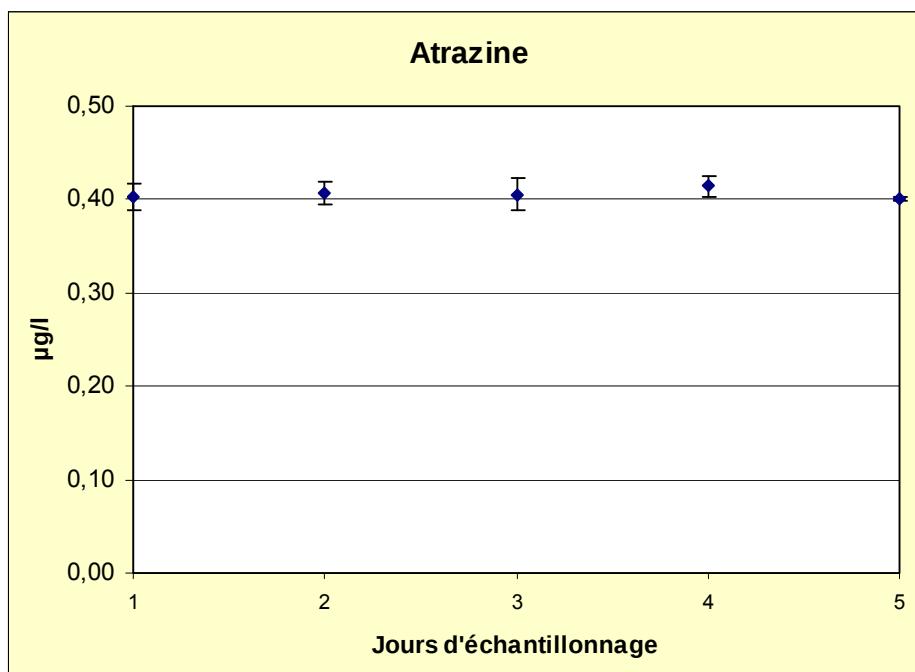


Figure 6 : moyenne et étendue des résultats obtenus pour l'atrazine et pour chaque jour d'essai sur le site de La Chapelle Saint Luc

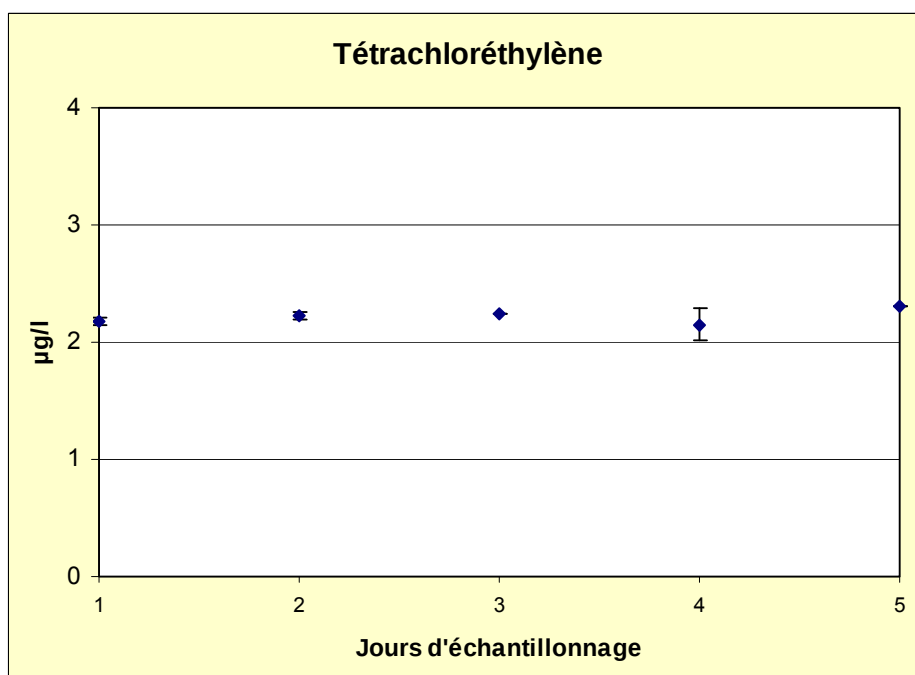


Figure 7 : moyenne et étendue des résultats obtenus pour le tétrachloréthylène et pour chaque jour d'essai sur le site de La Chapelle Saint Luc

	Moyenne	Ecart-type « Analyse » en %	Ecart-type « Echant. » en %	Ecart-type « Jour » en %	Ecart-type total en %	Ecart-type Essai intercomparaison en % [13]	Incertitude analytique en % (k=1)
Tétrachloréthylène	2.2 µg/l	5.0	0	2.8	5.7	7.6	7.5
Nitrates	70.3 mg/l	0.4	0.05	0.3	0.5	0.9	5
Chlorures	29.7 mg/l	0.3	0	0.5	0.6	0.9	5
Sulfates	35.8 mg/l	0.4	0.5	0.4	0.7	0.8	5
Atrazine	406 ng/l	7.0	0	0	7.0	5.1	12.5
Simazine	104 ng/l	6.4	0	0	6.4	4.8	12.5
Deséthylatrazine	385 ng/l	4.2	0	1.7	4.5	4.9	12.5
Déisopropylatrazine	67.6 ng/l	8.0	0.8	0	8.0	7.7	15
Terbutylazine	23.1 ng/l	8.1	0	0	8.1	5.1	15
Deséthylterbutylazine	34.6 ng/l	6.8	0	0	6.8	5.9	15

Tableau 3 : Résultats des essais réalisés sur le site eau souterraine

	Moyenne	Ecart-type « Analyse » en %	Ecart-type « Echant. » en %	Ecart-type « Jour » en %	Ecart-type total en %	Ecart-type Essai intercomparaison en % [13]	Incertitude analytique (k=1) en %
Vanadium	0.11 µg/l	4.8	3.4	0	5.8	5.9	12.5
Chrome	0.15 µg/l	6.4	0	1.1	6.5	10.5	15
Cobalt	0.07 µg/l	5.7	3.0	0	6.4	20	10
Cuivre	0.21 µg/l	9.7	0	4.1	10.5	58	15
Fer	2.2 µg/l	4.7	4.3	0	6.4	34	20
Nickel	0.30 µg/l	7.7	3.6	2.1	8.7	15	20
Zinc	0.26 µg/l	5.6	32.3	11.1	34.6	73	20
Arsenic	0.09 µg/l	7.7	0	2.1	8.0	14	15
Bore	46.4 µg/l	2.6	0.9	0	2.7	1.5	7.5
Barium	36.1 µg/l	1.1	0.9	0	1.4	1.1	7.5
Aluminium	0.18 µg/l	17.3	0	4.9	18.0	101	25
Uranium	0.31 µg/l	1.7	2.0	0	2.7	2.4	7.5

Tableau 4 Résultats des essais réalisés sur le site eau souterraine (suite)

- L'écart-type calculé pour la part « analyse » (en %)
- L'écart-type calculé pour la part « échantillonnage » (en %)
- L'écart-type calculé pour la part « jour » (en %)
- L'écart-type calculé lors de l'essai d'intercomparaison sur l'échantillonnage en eau souterraine [13] incluant la participation de 9 équipes de préleveurs sur le site de La Chapelle Saint Luc (la variance relative à cet écart-type inclut une variance analytique basée sur la répétabilité, une variance « échantillonnage » telle que décrite dans ce rapport et une variance « préleveur » liée à la dispersion des résultats due aux différences de pratiques des préleveurs présents sur le site)
- L'incertitude analytique avec un facteur d'élargissement de 1 (donnée ici pour comparaison et issue de données du laboratoire acquises hors des essais réalisés dans le cadre de ce rapport).

Les Figure 2 à Figure 7 montrent tout d'abord, de façon qualitative une stabilité des concentrations mesurées sur les 5 jours de l'essai.

De façon générale, on observe une **prépondérance forte de la variance analytique** (écart-type « analyse ») par rapport à la variance globale excepté pour les chlorures et les sulfates (mais les écart-types estimés pour ces éléments sont très faibles) et pour le zinc. Pour cet élément, les concentrations mesurées sont très faibles. A ces niveaux de concentration et spécifiquement pour cet élément, les contaminations sont fréquentes et difficiles à maîtriser en laboratoire et surtout sur le terrain. Ceci explique certainement la part prépondérante de la variance liée à l'échantillonnage pour cet élément.

Par ailleurs, les variabilités globales observées peuvent être considérées comme faibles pour l'ensemble des substances y compris pour des substances réputées délicates en ce qui concerne l'analyse et l'échantillonnage comme les COV (5.7% pour le tétrachloréthylène). Les substances pour lesquelles, la variabilité globale est la plus forte sont les métaux qui sont les plus sensibles aux contaminations (10% pour Cu, 18% pour Al et 35% pour Zn). Il faut aussi noter que les concentrations pour ces 3 éléments sont très faibles.

5.5. ESTIMATION D'INCERTITUDES

Dans un objectif d'estimer des incertitudes liées à la mesure (incluant échantillonnage et analyse), les données présentées ci-dessus peuvent s'interpréter de différentes manières suivant le contexte dans lequel on souhaite estimer ces incertitudes. Dans la suite de ce chapitre trois situations différentes de « surveillance » sont présentées avec des impacts différents sur l'estimation des incertitudes. Il est dans tous les cas, capital de bien préciser les objectifs, afin de prendre en compte dans le bilan d'incertitude les sources susceptibles de varier. Certaines hypothèses faites ci-dessous sont fortes (notamment en raison d'un nombre faible de données disponibles) mais les cas présentés ont surtout vocation à illustrer comment de façon « théorique » il est possible d'utiliser ces données.

5.5.1. Cas n°1 : incertitude « mesure »

Une équipe de préleveur s'intéresse à l'estimation de l'incertitude sur :

- une mesure ponctuelle
- effectuée par elle même à n'importe quel moment dans l'année
- sur le piézomètre de La Chapelle Saint Luc (pas de prise en compte de la variabilité temporelle du site).

Dans ces conditions, une estimation u_1 de l'incertitude sur cette mesure peut être donnée par :

$$u_1 = \sqrt{u_{\text{analyse}}^2 + s_{\text{échantillonnage}}^2}$$

Elle prend en compte l'incertitude du laboratoire u_{analyse} (incertitude plus large que la simple variance de répétabilité estimée dans cet essai) et la variance $s_{\text{échantillonnage}}^2$ liée à l'échantillonnage (répétition de l'opération d'échantillonnage).

La principale hypothèse faite dans ce cas est que l'estimation de la variance « échantillonnage » (uniquement sur 5 jours consécutifs) prend en compte la majeure partie des sources de variabilité susceptibles d'intervenir sur une plus grande période. Par ailleurs, cette estimation effectuée à partir de données obtenues par l'équipe de préleveurs du BRGM ne peut en toute rigueur être représentative que des pratiques de cette équipe. Enfin on fait l'hypothèse que toutes les analyses sont faites par le même laboratoire.

5.5.2. Cas n°2 : incertitude « surveillance 1 »

Un client fait effectuer par une seule équipe de préleveur et un seul laboratoire une surveillance des concentrations d'un panel de substances sur le site de La Chapelle Saint Luc. Il fait effectuer une mesure par semaine et souhaite intégrer dans la mesure qu'il effectue, à travers l'incertitude de mesure, une évaluation des variations temporelles sur la semaine. Il souhaite donc estimer l'incertitude :

- sur une mesure ponctuelle
- effectuée par une seule équipe à n'importe quel moment dans l'année
- sur le piézomètre de La Chapelle Saint Luc en prenant en compte les variations temporelles des concentrations sur une période de l'ordre d'une semaine

Dans ces conditions, une estimation u_2 de l'incertitude sur cette mesure peut être donnée par :

$$u_2 = \sqrt{(u_{\text{analyse}}^2 + s_{\text{échantillonnage}}^2 + s_{\text{jour}}^2)}$$

Elle prend en compte l'incertitude du laboratoire, la variance liée à l'échantillonnage (répétition de l'opération d'échantillonnage) et la variance « jour » identifiée pendant l'essai.

Les hypothèses faites sont les mêmes que pour le cas n°1 avec en plus l'hypothèse forte que les variations observées sur la semaine des tests sont représentatives des variations que l'on peut observer pour une semaine quelconque de l'année. Cette hypothèse est très forte et ne pourrait être vérifiée que par une étude très approfondie du site.

5.5.3. Cas n°3 : incertitude « surveillance 2 »

Dans le domaine de l'analyse, les laboratoires ont estimé leurs propres incertitudes. Les essais interlaboratoires donnent souvent des dispersions de résultats supérieures aux incertitudes propres des laboratoires. Ces dispersions de résultats peuvent symboliser pour un donneur d'ordre la dispersion de résultats à laquelle il peut s'attendre en donnant un même échantillon à différents laboratoires ayant participé à l'essai interlaboratoire. De la même façon on peut envisager d'estimer la dispersion des résultats liée à l'intervention de différentes équipes de préleveur. Ainsi, un client souhaitant surveiller le piézomètre de la Chapelle Saint Luc et faisant appel à différentes équipes de préleveurs devrait utiliser, afin de rendre compte au mieux de la dispersion des résultats, une incertitude u_3 de la forme :

$$u_3 = \sqrt{u_{\text{analyse}}^2 + s_{\text{échantillonnage}}^2 + s_{\text{inter préleveur}}^2}$$

La variance $s_{\text{inter préleveur}}^2$ ne peut s'estimer qu'à partir d'essais d'intercomparaison comme celui décrit dans la référence [13]. Les résultats tirés de cette référence sont utilisés pour ce cas 3 ($s_{\text{échantillonnage}}$ et $s_{\text{interpréleveur}}$).

Des estimations d'incertitude pour ces 3 cas sont présentées dans le Tableau 5 et le Tableau 6. Elles ne doivent pas dans l'immédiat être considérées comme des valeurs adaptables à d'autres situations. Elles sont des exemples d'estimation valables pour le site étudié et dans le cadre des plans d'expérience décrits dans ce rapport et dans la référence [13]. Elles doivent, comme cela a déjà été signalé, être considérées avec précaution compte tenu du faible nombre de données (niveau de confiance peu élevé). Elles constituent cependant des informations quasiment inexistantes jusqu'à présent dont il importe surtout de noter les grandes tendances.

Ces résultats confirment les observations déjà faites et notamment la prépondérance de l'incertitude analytique sur les incertitudes liées au terrain.

L'exception concerne quelques métaux traces à très bas niveau et seulement dans le cas 3 c'est-à-dire en tenant compte d'un effet « inter préleveur ». Ces métaux sont des métaux potentiellement sujets à contamination à ces concentrations (que ce soit au laboratoire ou sur le terrain). Il s'agit des éléments Co, Cu, Fe, Ni, Zn, Al. Pour ces éléments, la prise en compte d'un effet « inter préleveur » entraîne une augmentation très forte de l'incertitude calculée. Ceci est dû en partie au fait que l'écart-type « inter préleveur » utilisé prend en compte la totalité des données qui ont été acquises par les 9 équipes de préleveurs présentes sur le site de l'essai intercomparaison [13] y compris des valeurs qui auraient pu être considérées comme aberrantes mais qui ont été conservées pour l'instant pour rendre compte le plus précisément de la dispersion des résultats. Dans tous les cas, pour ces métaux, la dispersion liée aux pratiques de différents préleveurs est actuellement forte aux concentrations retrouvées sur ce site car les sources de contamination ne sont pas suffisamment maîtrisées. L'élimination de quelques valeurs aberrantes ne ferait que limiter l'effet observé.

Uniquement pour l'élément zinc, la prise en compte de sources d'incertitude liées au terrain (cas 1,2 et 3) entraîne une hausse significative par rapport à l'incertitude analytique. Y compris pour une seule équipe de préleveur, cet élément est délicat à échantillonner et à analyser à ces faibles niveaux de concentration (0.3 µg/l).

Il s'agit là d'un premier jeu de données concernant des estimations d'incertitude liées à l'échantillonnage en eau souterraine. Les tendances observées devront être confirmées par d'autres plans d'expérience, sur d'autres sites avec d'autres équipes.

Il est illusoire de vouloir systématiser ce type de plans d'expérience afin d'acquérir en routine des incertitudes sur l'échantillonnage. L'objectif devrait être plutôt de disposer de quelques exemples identiques permettant de tirer des enseignements suffisamment robustes pour pouvoir identifier des tendances. Par exemple on peut imaginer, si ces données sont confirmées, identifier des groupes de substances :

- pour lesquels l'incertitude analytique semble prépondérante
- pour lesquels des incertitudes significatives sont liées à l'échantillonnage (contamination, méthode d'échantillonnage, ...)

D'autres substances pourraient aussi être testées afin de vérifier dans quel groupe elles pourraient être classées.

Au-delà de ces estimations d'incertitude, l'objectif doit aussi être l'amélioration de la qualité globale de la mesure. L'identification de la part relative de l'analyse et de l'échantillonnage donne une indication importante sur les points principaux à améliorer pour augmenter la qualité du résultat. Ainsi, il semble préférable de diminuer l'incertitude analytique pour les pesticides afin d'améliorer la qualité globale de la mesure. Au contraire pour des éléments comme Cu ou Zn, il semble prioritaire d'améliorer les pratiques liées à l'échantillonnage avant de s'intéresser à l'analyse.

	Moyenne	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude « mesure » (k=2)	Incertitude « surveillance 1 » (k=2)	Incertitude « surveillance 2 » (k=2)
Tétrachloréthylène	2.2 µg/l	15	15	16	18
Nitrates	70.3 mg/l	10	10	10	10
Chlorures	29.7 mg/l	10	10	10	10
Sulfates	35.8 mg/l	10	10	10	10
Atrazine	406 ng/l	25	25	25	26
Simazine	104 ng/l	25	25	25	26
Deséthylatrazine	385 ng/l	25	25	25	26
Déisopropylatrazine	67.6 ng/l	30	30	30	32
Terbutylazine	23.1 ng/l	30	30	30	31
Deséthylterbutylazine	34.6 ng/l	30	30	30	30

Tableau 5 : exemple d'estimation d'incertitude pour le site eau souterraine (cf texte)

	Moyenne	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude « mesure » (k=2)	Incertitude « surveillance 1 » (k=2)	Incertitude « surveillance 2 » (k=2)
Vanadium	0.11 µg/l	25	26	26	26
Chrome	0.15 µg/l	30	30	30	35
Cobalt	0.07 µg/l	20	21	21	44
Cuivre	0.21 µg/l	30	30	31	120
Fer	2.2 µg/l	40	41	41	78
Nickel	0.30 µg/l	40	41	41	49
Zinc	0.26 µg/l	40	76	79	153
Arsenic	0.09 µg/l	30	30	30	33
Bore	46.4 µg/l	15	15	15	15
Barium	36.1 µg/l	15	15	15	15
Aluminium	0.18 µg/l	50	50	51	208
Uranium	0.31 µg/l	15	16	16	15

Tableau 6 : exemple d'estimation d'incertitude pour le site eau souterraine (cf texte) - suite

6. Site eau de surface

6.1. OBJECTIF

Pour le site « eau de surface », l'objectif était, tout en respectant les préconisations de l'Agence de l'Eau en charge de ce site et en respectant les préconisations des normes et guides en vigueur, de faire varier dans un court laps de temps différents paramètres de l'échantillonnage tel que cela aurait pu se produire lors de campagnes habituelles d'échantillonnage et d'intervention de diverses équipes. Les paramètres testés sont :

- la méthode d'échantillonnage (à pied dans le cours d'eau, à la canne, d'un pont),
- l'emplacement exact de l'échantillonnage (à proximité immédiate du point décrit dans la fiche agence)
- l'éventuelle variabilité temporelle au cours d'une demi journée car les prélèvements n'ont pas été réalisés simultanément mais se sont étalés sur une durée de 4h.

6.2. DESCRIPTION DU SITE ET PARAMETRES ETUDIES

Le site qui a été choisi pour les essais sur eau de surface est le site de la Durance aux Mees (Alpes de Haute Provence). Ce site a été choisi avec l'aide de l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse. Il a été choisi pour la présence régulière de composés organiques volatils sur le site et la possibilité de pratiquer des types d'échantillonnage variés (dans le lit de la rivière, sur la berge, d'un pont).

Les paramètres qui ont été suivis sont :

- Des composés organiques volatils : 1,1,1 trichloroéthane, 1,2 dichloroéthane, 1,1,2 trichloroéthane. Huit autres composés ont été suivis mais ont donné des résultats inférieurs aux limites de quantification.
- Les matières en suspension (MES)
- Les anions (Cl, NO₃, SO₄, NO₂)
- Les cations majeurs Ca, Mg, Na, K (les résultats pour le potassium ne sont pas présentés car trop proches de la limite de quantification).

- Des métaux traces. Une vingtaine d'éléments ont été suivis parmi lesquels 15 éléments seulement ont présenté des résultats exploitables bien que les concentrations soient faibles pour certains : B, Al, Mo, Ba, U, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Zn, As

Les concentrations en carbone organique se sont révélées trop faibles pour pouvoir être exploitées.

Les observations qualitatives suivantes ont été faites durant la période des tests :

- Le débit et le niveau d'eau ont fortement augmenté durant la nuit précédant l'essai. Ces modifications de débit et de niveau se sont poursuivies durant la matinée de l'essai.
- La turbidité du cours d'eau a également fortement augmenté et a subi des variations importantes durant la période des échantillonnages (9h-13) comme le montrent les résultats pour le paramètre MES (cf. Figure 12)

Des pluies la veille et la nuit de l'essai sont très certainement responsables de ces deux observations.

Le Tableau 7 montre l'évolution des paramètres physico chimiques le jour de l'essai.

	9h00	10h45	12h45
pH (U pH)	8.40	8.41	8.43
Conductivité (µS/cm)	557	551	552
Température (°C)	8.7	9.3	10.2

Tableau 7 : variations des paramètres physico chimiques sur le site eau de surface pendant l'essai

6.3. PLAN D'EXPERIENCE

6.3.1. Conditions expérimentales

Les échantillonnages ont eu lieu le 3 Novembre 2009 entre 9h et 13h.

Les caractéristiques des 10 prélèvements effectués sont présentées dans le Tableau 8.

	Lieu	Mode d'échantillonnage	Heure
1	Sous le pont	Canne	9h15
2	Aval pont (10m)	Cours	9h30
3	Aval pont (10m)	Canne	9h45
4	Aval pont (20m)	Cours	10h10
5	Aval pont (20m)	Canne	10h20
6	Sous le pont	Canne	10h50
7	Amont pont (50m)	Canne	11h20
8	Sur le pont	Seau	12h00
9	Sur le pont	Seau	12h20
10	Sous le pont	Canne	12h45

Tableau 8 : caractéristiques des 10 échantillonnages réalisés pour l'essai eau de surface

Chaque échantillonnage a été effectué en double dans un court laps de temps (quelques minutes). Sur chaque échantillon prélevé, deux analyses ont été effectuées.

Le matériel de prélèvement utilisé est le suivant :

- Prélèvement à la canne : canne de prélèvement équipée d'un flacon en polypropylène d'un litre
- Prélèvement au seau : seau de 10l en HDPE

Hormis les prélèvements au seau ou à la canne, des prélèvements à pied dans le cours d'eau ont été effectués (identifiés comme « cours » dans le Tableau 8).

Les flaconnages utilisés sont les suivants :

- Composés Organiques Volatils : flacon en verre de 40 ml avec septum rempli à ras bord
- Anions : flacon en polyéthylène de 50 ml rempli à ras bord

- Matières en suspension : flacon de 1 litre en HDPE
- Métaux : flacon de 50 ml en polyéthylène pré rincé.

Les prélèvements pour les métaux ont été filtrés sur site à l'aide d'une seringue de 50 ml en polypropylène et d'un filtre seringue en acétate de cellulose de porosité 0.45 μm . Des blancs « terrain » (10 sur une période d'une semaine) ont été réalisés avec ce matériel dans le cadre de l'essai d'intercomparaison sur l'échantillonnage en eau souterraine [13] et n'ont montré aucune contamination pour les limites de quantification annoncées. Un blanc « terrain » du même type a été réalisé durant cette campagne sur la Durance et a confirmé l'absence de contamination.

Un blanc matériel a été réalisé pour les métaux et les composés organiques volatils sur le seau et le flacon de la canne de prélèvement. Pour cela, de l'eau ultra pure a été apportée sur le terrain. Elle a servi à rincer le matériel puis a été « échantillonnée » comme l'aurait été un échantillon classique (eau versée dans le seau et le flacon de la canne puis transférée dans les flacons d'analyse après filtration et acidification pour les métaux). Les résultats pour les COV ne montrent aucune contamination. En ce qui concerne les métaux, seuls le cuivre et le zinc présentent des résultats positifs :

- Pour Cu les résultats sont de 0.2 $\mu\text{g/l}$ pour le blanc « canne » et de 0.4 $\mu\text{g/l}$ pour le blanc « seau ».
- Pour Zn, les résultats sont de 0.3 $\mu\text{g/l}$ pour le blanc « seau ».

Ces concentrations restent faibles mais sont significatives. Il faut préciser que, particulièrement pour le seau mais aussi pour le flacon de la canne, la quantité d'eau ultra pure disponible était trop faible pour effectuer un rinçage complet et ce rinçage n'a pu être effectué qu'une fois. Dans le cas d'un échantillonnage sur le terrain, le rinçage avec l'eau de la rivière est effectué plusieurs fois et avec un volume d'eau important. Ces contaminations peuvent en théorie être mises en cause pour le cuivre et le zinc en ce qui concerne la mauvaise répétabilité de l'échantillonnage pour le cas n°3 Cu et les cas n°1 et 8 Zn (cf. Annexe 3). Cependant, compte tenu de la bonne répétabilité des échantillonnages pour les essais précédents, de l'homogénéité des résultats entre les différents modes d'échantillonnage, du nombre de rinçages importants effectués avant ces essais, d'autres explications que la contamination initiale du matériel de prélèvement semblent devoir être prises en compte.

6.3.2. Traitement des résultats

Le plan d'expérience appliqué permet d'identifier les variances liées à :

- L'analyse (double d'analyse dans des conditions de répétabilité)

- L'échantillonnage : répétition de l'opération d'échantillonnage dans les mêmes conditions (même méthode, même endroit) et dans un court laps de temps (quelques minutes) incluant la répétition de :
 - o L'utilisation du matériel intermédiaire (seau, canne)
 - o La mise en flacon
 - o La filtration et l'acidification pour les métaux
- L'effet «préleveur » sur une période limitée d'une demi-journée

Le dernier effet identifié est appelé « préleveur » bien que le même opérateur ait opéré dans le cadre de ce plan d'expérience. Cette appellation rappelle seulement que l'objectif était de simuler différentes conditions expérimentales que 10 préleveurs auraient pu choisir en se déplaçant sur le site et en ayant comme seule consigne le respect de la fiche station de l'agence de l'eau. Ce dernier terme comporte de nombreux facteurs pouvant apporter des variations sur les résultats :

- La méthode d'échantillonnage utilisée
- L'emplacement choisi sur la rivière
- Les variations temporelles des concentrations au cours de la demi-journée.

L'objectif n'était pas de s'intéresser spécifiquement à tel ou tel effet mais plutôt d'estimer de façon globale ces effets. D'autres choix auraient pu être faits à travers d'autres plans d'expérience qui auraient ciblé plus spécifiquement l'effet méthode (tester différentes méthodes au même endroit dans un très court laps de temps), l'effet emplacement (même méthode mais emplacements différents) ou l'effet variabilité temporelle (même méthode, même emplacement et différents moments).

Remarque : la partie « échantillonnage » comprend également une part limitée mais réelle liée à la variabilité temporelle du milieu puisque les doubles d'échantillonnage n'ont pas été réalisés simultanément. L'échelle de temps est de l'ordre de la minute dans ce cas alors qu'elle est de plusieurs heures pour l'ensemble des opérations d'échantillonnage dans la part appelée ici « préleveur ».

Les variances seront calculées à l'aide du logiciel ROBAN (cf paragraphe 4.2) et exprimées sous la forme d'écart-type (racine carrée de la variance).

6.4. RESULTATS

Les résultats sont présentés sous forme de graphique dont les caractéristiques sont les suivantes :

- En abscisse : le numéro de l'échantillonnage réalisé (cf Tableau 8)
- En ordonnée : la concentration de l'élément
- Points bleus : moyenne des doubles réalisés pour chaque échantillonnage (chaque double « échantillonnage » est lui-même la moyenne de deux analyses).
- Les barres d'erreur symbolisent l'étendue des résultats obtenus sur les doubles échantillonnages réalisés.

Les résultats pour une sélection de substances de comportement caractéristique des effets observés, sont présentés dans les Figure 8 à Figure 13. Les autres graphes sont présentés en Annexe 3.

De façon qualitative, aucune influence nette de tel ou tel mode d'échantillonnage ne peut être identifiée (parmi les méthodes canne, dans le cours de la rivière, depuis le pont). De la même façon, les changements d'emplacement d'échantillonnage n'ont pas eu d'effet significatif.

A l'inverse, des variations plus ou moins fortes des concentrations (tendance à la hausse principalement) sont observées pour certains éléments (Co, Cr, Mn, MES, ...) en fonction de l'heure d'échantillonnage. Ceci confirme les observations du milieu qui ont pu être faites. Des modifications significatives (variations temporelles) se sont produites la nuit précédant l'essai et se sont poursuivies durant la demi-journée de l'essai (particulièrement à partir de l'échantillonnage 6-7).

Les résultats obtenus pour les 10 échantillonnages ont été traités avec le logiciel ROBAN et ont donné les résultats du Tableau 9.

Tous les résultats sont pris en compte y compris, pour les quelques substances montrant une évolution temporelle des concentrations, les résultats obtenus à partir de l'échantillonnage 5-6 (début approximatif de l'évolution des concentrations). Ceci est fait afin d'illustrer dans ce cas précis la variabilité à laquelle on peut s'attendre pour un échantillonnage effectué à un moment quelconque compris entre 9h et 13h.

Les résultats montrent des écarts-types globaux relativement faibles (inférieurs ou aux alentours de 10 %) pour la plupart des éléments (écarts-types incluant variabilité analytique, échantillonnage, temporelle, méthode). Il est à noter que des substances pourtant réputées délicates à échantillonner comme les substances volatiles montrent des écarts-types globaux également faibles (6 à 8%).

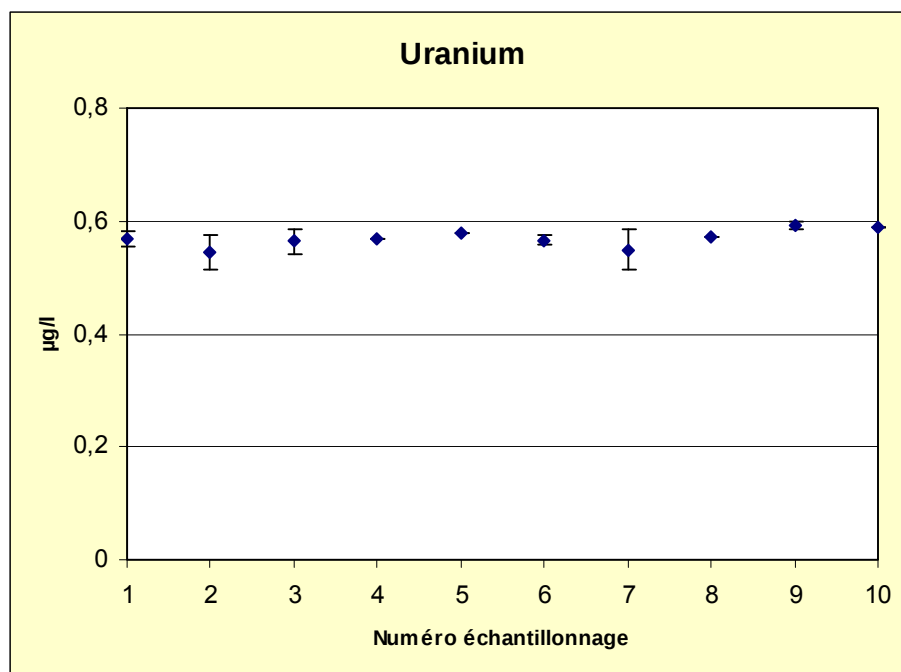


Figure 8 : concentration en uranium sur le site de la Durance en fonction du numéro d'échantillonnage (cf Tableau 8)

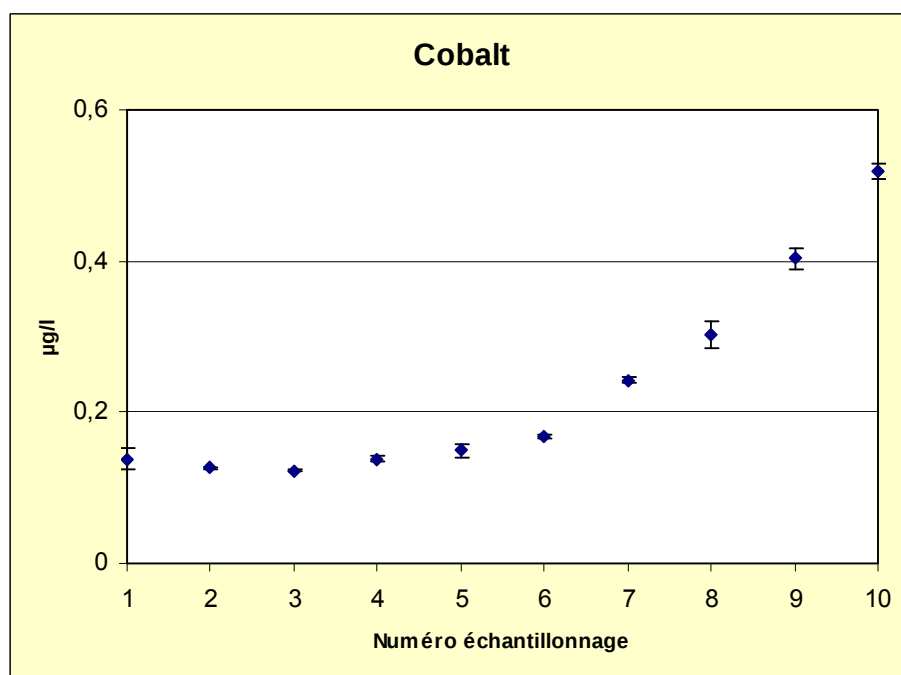


Figure 9 : concentration en cobalt sur le site de la Durance en fonction du numéro d'échantillonnage (cf Tableau 8)

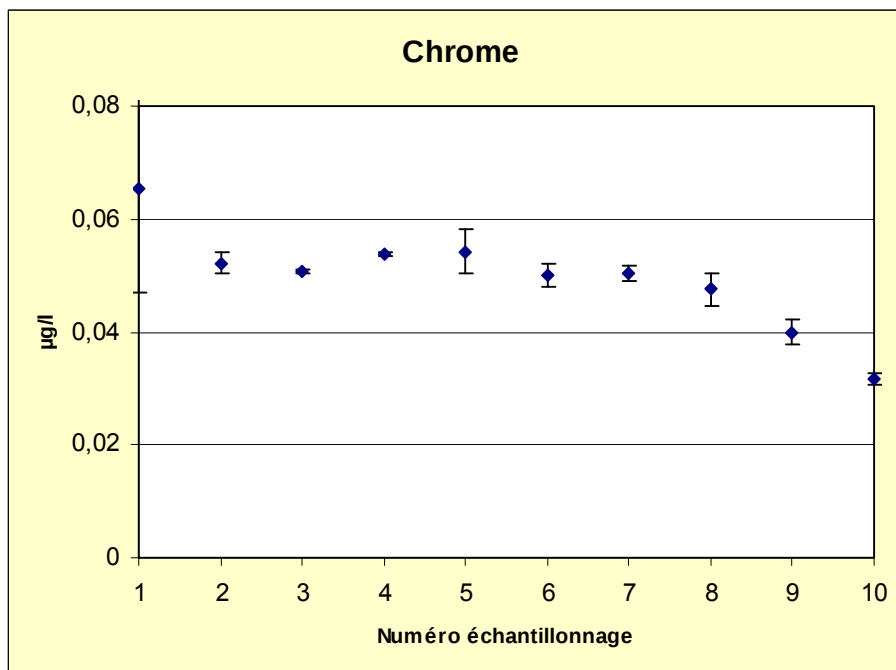


Figure 10 : concentration en chrome sur le site de la Durance en fonction du numéro d'échantillonnage (cf Tableau 8)

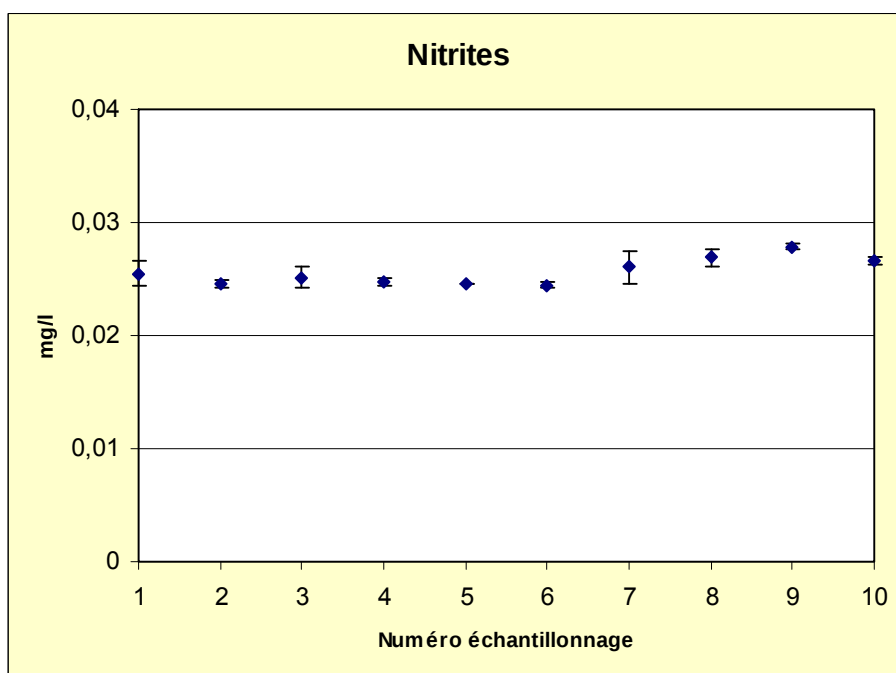


Figure 11 : concentration en nitrites sur le site de la Durance en fonction du numéro d'échantillonnage (cf Tableau 8)

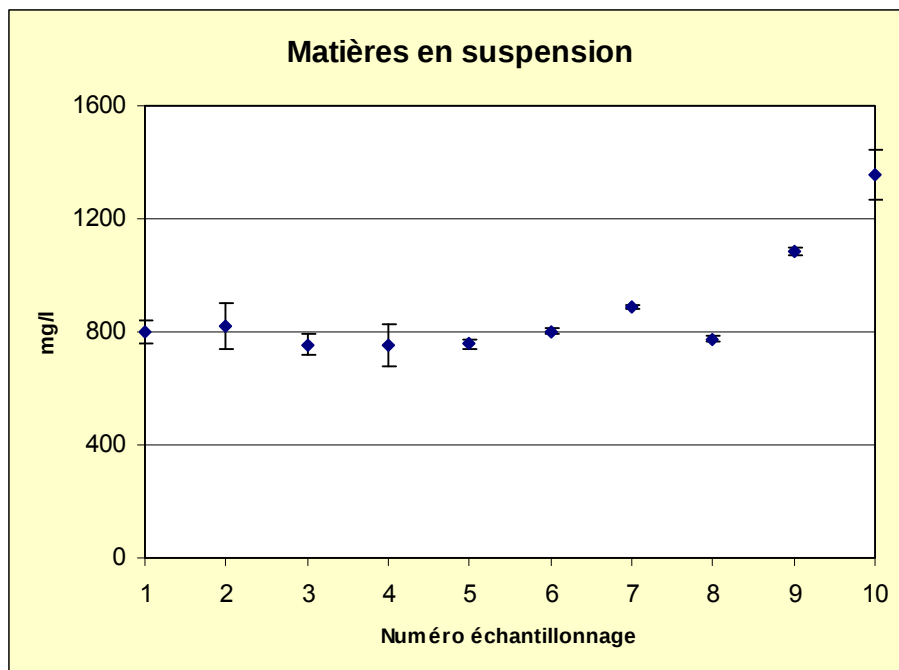


Figure 12 : concentration en matières en suspension sur le site de la Durance en fonction du numéro d'échantillonnage (cf Tableau 8)

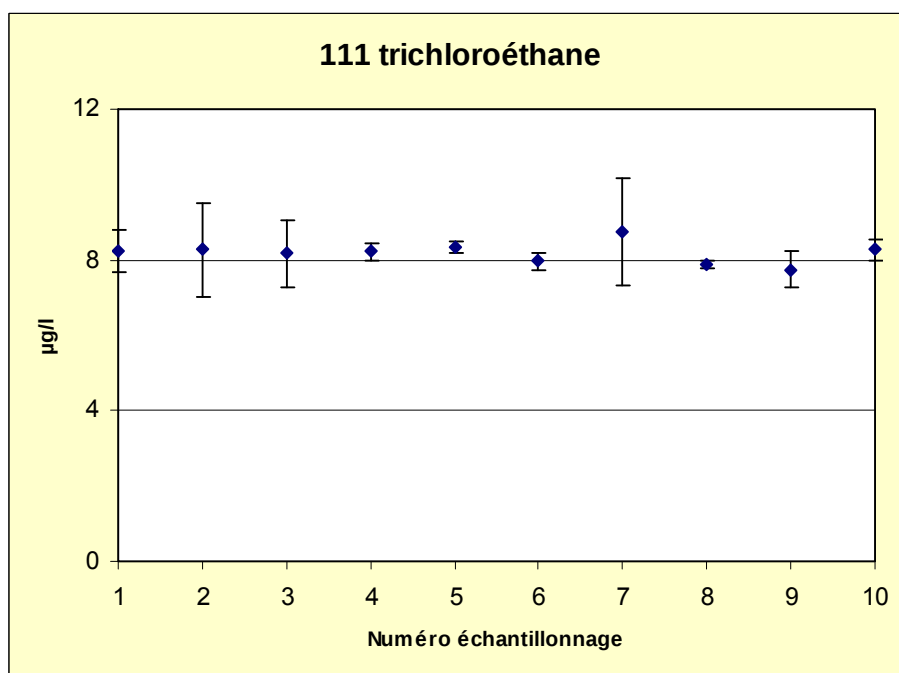


Figure 13 : concentration en 111 trichloroéthane sur le site de la Durance en fonction du numéro d'échantillonnage (cf Tableau 8)

Elément	Concentration échantillon 1	Concentration échantillon 10	Ecart-type « Analyse » (en %)	Ecart-type « Echant » (en %)	Ecart-type « Préleveur » (en %)	Ecart-type global (en %)
Chlorures	27.4 mg/l	25.4 mg/l	0.2	0.2	3.3	3.3
Nitrites	0.025 mg/l	0.026 mg/l	1.5	2.7	4.3	5.3
Nitrates	1.38 mg/l	1.46 mg/l	0.7	0.9	2.0	2.3
Sulfates	106.0 mg/l	108.5 mg/l	0.3	0.1	0.8	0.8
MES	800 mg/l	1350 mg/l	2.7	6.2	9.5	11.7
111 trichloroéthane	8.3 µg/l	8.3 µg/l	5.7	0	2.2	6.1
1-2 dichloroéthane	0.97 µg/l	0.86 µg/l	5.4	5.0	3.0	8.0
112 trichloroéthane	1.8 µg/l	1.7 µg/l	4.9	3.8	5.7	8.4
Bore	23.1 µg/l	24.7 µg/l	2.0	2.6	3.2	4.6
Aluminium	1.5 µg/l	1.7 µg/l	4.0	2.7	7.8	9.1
Molybdène	0.85 µg/l	0.88 µg/l	2.1	3.0	1.9	4.2

Tableau 9 (a): concentrations observées sur le site de la Durance pour le premier et le dernier échantillon (cf Tableau 8) et estimation des écarts-type « analyse », « échantillonnage » « préleveur » et écart-type global (cf texte).

Elément	Concentration échantillon 1	Concentration échantillon 10	Ecart-type « Analyse » (en %)	Ecart-type « Echant.» (en %)	Ecart-type « Préleveur » (en %)	Ecart-type global (en %)
Barium	53.2 µg/l	58.7 µg/l	1.9	2.6	2.7	4.2
Uranium	0.57 µg/l	0.59 µg/l	1.9	2.4	2.2	3.8
Vanadium	0.06 µg/l	0.09 µg/l	5.4	2.5	16.6	17.6
Chrome	0.07 µg/l	0.03 µg/l	6.0	3.2	13.5	15.1
Manganèse	5.5 µg/l	31.4 µg/l	4.0	3.4	74.7	74.9
Fer	1.4 µg/l	1.1 µg/l	5.4	7.2	8.9	12.7
Cobalt	0.14 µg/l	0.52 µg/l	5.2	3.0	56.5	56.9
Nickel	0.69 µg/l	1.35 µg/l	4.5	2.6	18.9	19.6
Cuivre	0.26 µg/l	0.16 µg/l	5.5	6.5	16.1	18.2
Zinc	0.24 µg/l	0.25 µg/l	6.3	22.3	12.4	26.3
Arsenic	0.22 µg/l	0.39 µg/l	5.4	4.9	14.8	16.5
Calcium	69.9 mg/l	69.9 mg/l	2.0	0	1.1	2.2
Magnésium	12.1 mg/l	12.7 mg/l	1.9	0	2	2.8
Sodium	17.8 mg/l	17.8 mg/l	2.9	0	2.9	4.1

Tableau 9 (b) concentrations observées sur le site de la Durance pour le premier et le dernier échantillon (cf Tableau 8) et estimation des écarts-type « analyse », « échantillonnage » « préleveur » et écart-type global (cf texte).

Des écarts-types globaux élevés (de 15 à 75 %) sont observés de façon attendue pour les paramètres dont les concentrations montrent une évolution temporelle marquée (MES, V, Cr, Mn, Co, Ni, As). Pour d'autres éléments (Cu, Zn), les fortes valeurs des écart-types globaux sont liées plus aux difficultés d'échantillonnage (contamination) qu'aux variations temporelles de concentration. Comme cela a déjà été noté pour les essais eaux souterraines, ces deux éléments sont particulièrement délicats à mesurer dans l'environnement à ces concentrations très faibles (moins de 0.3 µg/l dans ce cas). Si des incertitudes plus faibles étaient nécessaires, des précautions supplémentaires devraient être prises pour une meilleure maîtrise des contaminations (les conditions des essais ont été des conditions classiques d'échantillonnage).

Remarque : à titre d'information, pour Mn et Co (éléments dont les variations de concentration en fonction du temps sont les plus fortes) l'estimation des variances a également été faite en ne prenant en compte que les 6 premiers échantillonnages. Pour Mn, les écarts-types calculés sont les suivants : « analyse » : 2.6% ; « échantillonnage » : 1.7 % ; « préleveur » : 5.2% ; « global » : 6.1%. Pour Co : « analyse » : 3.7 % ; « échantillonnage » : 0 % ; « préleveur » : 7.3 % ; « global » : 8.2%. Les ordres de grandeur des variances « analyse » et « échantillonnage » sont conservés. Comme prévu, la variance prenant en compte la variabilité temporelle du site chute significativement (de 75 % à 5.2 % pour Mn et de 57% à 7.3% pour Co) ainsi que la variance globale.

Comme déjà indiqué, la part relative et les valeurs des écart-types liés aux différentes sources d'incertitude identifiées (« analyse », « échantillonnage », « préleveur ») doivent être interprétées avec précaution. Cependant quelques tendances peuvent être analysées :

- les écarts-types liés à l'analyse sont faibles (il ne s'agit pas ici d'incertitude analytique mais d'écart-type estimé dans des conditions de répétabilité). De façon générale ils restent inférieurs ou très proches de 5%. Pour les métaux, on pourrait s'attendre à des écarts-types plus faibles mais les concentrations observées sont très basses.
- La part « échantillonnage » (répétition des opérations dans un court laps de temps) est également faible (environ 5% ou inférieur) excepté pour le zinc (22%) pour les raisons évoquées plus haut.
- L'effet principal observé concerne la part « préleveur » qui dans le cadre de ce rapport intègre la variation temporelle des concentrations. Comme dans le cas de l'écart-type global, les valeurs élevées pour cette part « préleveur » sont essentiellement liées à des variations importantes de concentrations au cours de l'essai. Mis à part les quelques éléments concernés (MES, V, Cr, Mn, Co, Ni, As), les écarts-types restent faibles et de l'ordre de 5 à 10%.

Dans un objectif d'estimation d'incertitude de mesure liée à cet essai, le Tableau 10 présente deux types d'estimation sur le schéma décrit au paragraphe 5.4.

- Cas 1 : incertitude « mesure » (analyse et répétition échantillonnage)
- Cas 2 : incertitude « surveillance 1 » (analyse, échantillonnage, méthode d'échantillonnage et variations temporelles principalement)

La principale différence par rapport aux cas décrits pour le site « eau souterraine » provient de la variation temporelle prise en compte qui, dans le cas du site « eau souterraine », est de 5j alors qu'elle n'est que de 4h pour le site de la Durance. Toutefois, les effets en termes de variations de concentrations au cours du temps sont beaucoup plus importants pour ce dernier site.

Le Tableau 10 illustre, pour le site étudié et dans les conditions de l'essai, sous une forme différente, quelques conclusions faites précédemment :

- L'incertitude analytique prédomine dans la majorité des cas
- La variabilité temporelle observée pendant l'essai est le facteur principal qui s'ajoute à l'incertitude analytique
- Uniquement pour le zinc, l'incertitude liée à la « mesure » est significativement augmentée en raison de problèmes de contamination sur le terrain à très faibles concentrations.

Comme pour les tests sur « eau souterraine », il s'agit là d'un premier jeu de données concernant des exemples d'estimations d'incertitudes liées à l'échantillonnage en eau de surface. Les tendances observées devront être confirmées par d'autres plans d'expérience, sur d'autres sites, sur d'autres types de substances et avec d'autres équipes. Ce jeu de données a été obtenu en utilisant une méthodologie qui devra elle aussi être confrontée à d'autres protocoles et plans d'expérience.

Elément	Concentration échantillon 1	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude « mesure » (k=2)	Incertitude « surveillance 1 » (k=2)
Chlorures	27.4 mg/l	10	10	12
Nitrites	0.025 mg/l	20	21	22
Nitrates	1.38 mg/l	15	15	16
Sulfates	106mg/l	10	10	10
MES	800 mg/l	15	19	27
111 trichloroéthane	8.3 µg/l	15	15	16
1-2 dichloroéthane	0.97 µg/l	25	27	28
112 trichloroéthane	1.8 µg/l	25	26	29
Bore	23.1 µg/l	10	11	13
Aluminium	1.5 µg/l	40	40	43
Molybdène	0.85 µg/l	15	16	17

Tableau 10a : exemples d'estimation d'incertitude pour le site eau de surface (cf texte)

Elément	Concentration échantillon 1	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude « mesure » (k=2)	Incertitude « surveillance 1 » (k=2)
Barium	53.2 µg/l	10	11	12
Uranium	0.57 µg/l	15	16	16
Vanadium	0.06 µg/l	30	30	45
Chrome	0.07 µg/l	40	41	49
Manganèse	5.5 µg/l	10	12	150
Fer	1.4 µg/l	40	43	46
Cobalt	0.14 µg/l	15	16	114
Nickel	0.69 µg/l	30	30	49
Cuivre	0.26 µg/l	30	33	46
Zinc	0.24 µg/l	40	60	65
Arsenic	0.22 µg/l	20	22	37
Calcium	69.9 mg/l	10	10	10
Magnésium	12.1 mg/l	10	10	11
Sodium	17.8 mg/l	10	10	12

Tableau 10b : exemples d'estimation d'incertitude pour le site eau de surface (cf texte)

7. Conclusions

L'estimation d'incertitudes appropriées prenant en compte l'ensemble de la chaîne de mesure depuis les étapes de conception des plans d'échantillonnage jusqu'à l'analyse en passant par les opérations techniques de prélèvement apparaît indispensable pour des prises de décisions fiables. Les données sur le sujet sont pour l'instant très rares. Ces incertitudes devraient également être des outils très utiles pour l'identification des tendances d'évolutions des concentrations de polluants dans l'environnement.

Ce rapport a permis, dans la suite de la synthèse bibliographique rédigée en 2008, d'appliquer sur deux sites (un site eau de surface et un site eau souterraine), un type de plan d'expérience permettant une estimation d'incertitudes globales incluant l'impact de l'échantillonnage.

Parmi les approches possibles d'estimation des incertitudes liées à l'échantillonnage, l'approche pragmatique choisie est basée sur des plans d'expérience incluant des doubles d'analyse, d'échantillonnage, des échantillonnages réalisés avec différentes méthodes ou bien à des moments différents. Il s'agit d'une approche globale. Elle a l'avantage d'être plus facile à mettre en place que des démarches plus analytiques. A l'inverse, elle ne permet pas d'avoir une idée précise des toutes les sources d'incertitude et de leur importance. Dans le cadre des exemples présentés dans ce rapport, elles ont néanmoins permis, à l'aide d'un logiciel permettant une analyse robuste de variance, d'estimer les variances suivantes :

- Variance analytique.
- Variance échantillonnage.
- Et une variance prenant en compte en fonction de la conception des plans d'expérience, le facteur temps, la méthode d'échantillonnage, le lieu d'échantillonnage, ...

Les deux sites choisis sont les suivants : un piézomètre situé sur la commune de La Chapelle Saint Luc près de Troyes et la rivière Durance sur la commune Les Mees.

L'exploitation des résultats a permis de montrer que, de façon assez inattendue, y compris pour certains composés réputés délicats à échantillonner (composés organiques volatils), l'incertitude analytique est de façon générale prédominante.

Deux cas ont été identifiés pour lesquels la règle précédente est contredite :

- Dans le cas de l'eau de surface, des événements météorologiques ont entraîné pour certaines substances une évolution importante des concentrations au cours de l'essai. L'impact de cette variabilité temporelle s'est révélé significatif

voire prépondérant dans certains cas. Ce facteur de variabilité temporelle est sans aucun doute un facteur clé pour le milieu « eau de surface ».

- L'autre cas concerne des métaux particulièrement sensibles à diverses contaminations à très faibles concentrations comme par exemple Cu, Zn. Pour ces métaux, les pratiques d'échantillonnage (méthodes, matériel, ...) ont un impact significatif et parfois majoritaire par rapport à l'incertitude analytique.

Une des difficultés majeures pour estimer l'impact des opérations d'échantillonnage est la variabilité du milieu étudié et des conditions extérieures. Il est donc important de rappeler une nouvelle fois que les données présentées n'ont pas vocation dans l'immédiat à être généralisées à d'autres sites ou d'autres contextes. Il s'agit d'un premier jeu de données qu'il conviendra de confirmer ou d'acquérir pour :

- d'autres substances
- d'autres matrices
- d'autres sites
- d'autres méthodes d'échantillonnage
- d'autres équipes de préleveurs
- Eventuellement pour d'autres types de plan d'expérience ou de traitement de données

L'objectif final ne sera pas de multiplier à large échelle l'acquisition de telles données compte tenu des coûts engendrés. Il s'agira surtout de confirmer ou infirmer les tendances observées pour, par exemple, essayer de classer les substances en quelques grandes catégories comme :

- Substances pour lesquelles l'incertitude analytique est toujours majoritaire
- Substances pour lesquelles les aspects de contamination sur le terrain sont significatifs
- Substances pour lesquelles les méthodes d'échantillonnage ont une influence forte sur les résultats

Il est aussi important de préciser que même si l'incertitude analytique paraît prédominer dans les cas présentés, la maîtrise de l'échantillonnage, le respect des bonnes pratiques et leur amélioration continue, demeurent des objectifs essentiels afin

de ne pas dégrader les résultats de mesure. L'impact d'un échantillonnage raté peut modifier radicalement les observations faites.

Enfin, les perspectives concernant ces incertitudes « échantillonnage » pourraient être, tout en restant réalistes compte tenu des coûts, de responsabiliser chaque acteur sur l'acquisition régulière de données destinées à évaluer les incertitudes prélèvement / échantillonnage :

- les donneurs d'ordre, concepteurs des plans d'échantillonnage seraient responsables de l'estimation et de la prise en compte de la variabilité liée au milieu (temps et espace à une large échelle).
- les préleveurs seraient responsables dans le cadre de leur système d'assurance qualité d'estimer les incertitudes liées aux étapes de prélèvement. L'introduction régulière dans les campagnes de prélèvement de contrôles qualité de type « double prélèvement » serait utile pour une première approche.
- les laboratoires notamment dans le cadre de l'accréditation COFRAC seraient responsables des incertitudes analytiques.

On pourrait par exemple envisager que dans le cadre de programme de surveillance, les agences de l'eau planifient par année sur 2 ou 3 sites, des plans d'expérience destinés à étudier soit la variabilité du milieu dans l'espace, soit dans le temps. Par ailleurs elles pourraient demander dans leurs cahiers des charges aux préleveurs, d'apporter dans le cadre des prestations qui seront réalisées, des informations sur les variabilités liées à leurs prélèvements.

8. Bibliographie

- [1] GHESTEM JP, LACHENAL J. (2008), Incertitude sur l'échantillonnage et le prélèvement d'eaux : synthèse bibliographique, BRGM/RP-56885-FR, 58p. (http://www.aquaref.fr/publications_prelevements)
- [2] FD ISO 6107-2 (2006) : Qualité de l'eau – Vocabulaire – Partie 2, AFNOR.
- [3] Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM), JCGM: 2008.
- [4] DIRECTIVE 2008/105/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 16 Décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE
- [5] DIRECTIVE 2006/118/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 12 décembre 2006 sur la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration
- [6] EURACHEM/CITAC (2007), Measurement uncertainty arising from sampling.
- [7] Ramsey & al. (1997), Estimation of measurement uncertainty from field sampling: implications for the classification of contaminated land, The Science of the Total Environment 198: 243-257.
- [8] Ramsey & al. (1993), Sampling and analytical quality control for improved error estimation in the measurement of heavy metals in the environment, using robust analysis of variance, Applied Geochem., 2 : 149-153.
- [9] Ramsey & al. (1995a), Estimation of sampling bias between different protocols on contaminated land. Analyst, 120: 1353-1356.
- [10] Ramsey & al. (1995b), On the collaborative trial in sampling, Analyst, 120: 2309-2317.
- [11] Argyraky & al. (1995), Proficiency testing in sampling: pilot study on contaminated land, Analyst, 120: 2799-2804.
- [12] B Lepot, Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses – Essai national sur site du 26 juin 2007- INERIS-DRC-07-86076-16167B.
- [13] Ghestem J.P., Fisticaro P., Champion R. (2009) – Essai collaboratif sur l'échantillonnage en eau souterraine. BRGM/RP-57687-FR (http://www.aquaref.fr/publications_prelevements)

- [14] Gluschke M. (2008) - Collaborative Sampling Trial in the context of quality Assurance in the german marine monitoring programme for the North sea and the Baltic Sea, Accred Qual Assur, 13: 101-107.
- [15] Ramsey, M.H., Argyraki, A. (1997) - Estimation of measurement uncertainty from field sampling: implications for the classification of contaminated land. The Science of the Total Environment, 198, pp 243-257.
- [16] Ramsey, M.H. (1998) - Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 13, pp 97-104.
- [17] Roban v.1.01 software for the estimation of measurement uncertainty - Copyright 2001 University of Newcastle upon Tyne, Water Resource Systems Research Laboratory; Imperial College, London; University of Sussex, Centre for Environmental Research.

Annexe 1

Photos et caractéristiques du site eau souterraine

Le site choisi pour les essais en eau souterraine se situe sur la commune de La Chapelle Saint Luc en banlieue de Troyes.

Les documents suivants présentent des photos du piézomètre et en donnent les caractéristiques principales.



 BRGM / CHA		Indice : 0298 6X 0118 Désignation : P1	Nbre d'ouvrages : 1 Coupe géologique : Présente Niveau d'eau : Présent Nbre mesures piézo. : 0 Nbre analyses d'eau : 0 Nbre documents numérisés : 6
Département : 10 AUBE Commune : 081 CHAPELLE-SAINT-LUC(LA) Adresse ou Lieu-dit : AMONT C.C. FOUCHY, RUE FERDINAND BUISSON, CONTRE PENETRANTE NORD Région géologique : SENONAIS-PUISAYE Bassin versant : SEINE Carte Topo : TROYES			
Nature : SONDAGE Date fin travaux : 19/11/1991		Nbre observ. : 1 Importance : NON Echantillons conservés : NON	
Maître d'Ouvre : CCI DE TROYES Propriétaire : CCI DE TROYES Exploitant : SONDALP Entrepreneur : SONDALP Dossier instruit par : A. KERBAUL Confidentialité : D Date domaine public : 02/04/1993 Date de dernière mise à jour : 03/05/1994 Références : CF RAPPORTS ANNUELS BRGM SUR EVOLUTION CHIMIQUE DE LA NAPPE			
Code liaison : Num liaison Profondeur atteinte/hauteur : 18.00 m Profondeur eau/sol : 2.92 m Z origine coupe : 101.00 m Auteur Coupe : SONDALP		Réseau : 113 mm Diamètre tubage (intérieur minimum crépine) : 09/12/1991 Date mesure : EPD Précision Z coupe : le	
Recueilli par : BRGM Au titre du Code Minier : OUI et/ou Police des eaux : NON Hors Déclaration : NON Point d'eau : OUI		Saisie en : Lambert 1 - Nord X = 727.560 KM lon = 4° 03' 23" 68 Y = 70.490 KM lat = 48° 19' 19" 97 Zone Lambert : 1 Lambert 2 étendu : X = 727580 m Y = 2370644 m Préc. X,Y : Z = 101.00 m Qualité Pos. : Précision Z = EPD Z_BDALTI : 103.00 m	
Mode d'exécution : EAU, ROTATION. Etat de l'ouvrage : ACCES, MESURE, PRELEV, TUBE-PLASTIQUE. Utilisation : Objet de la recherche : Objet de l'exploitation : Obj. Reconnaissance : NAPPE. Documents : PLAN-SITUATION, COUPE-GEOLOGIQUE, COUPE-TECHNIQUE, CHIMIE-EAU, HYDROCHIMIE-TRACES. Gisement :			

Date d'édition de ce document : 22/07/2008

BANQUE DU SOUS-SOL FRANCAIS

Mod. BSS/ORAN°10 (07/2002)

IDENTIFICATION ET LOCALISATION

Maitre d'ouvrage	: CCI TROYES	Zone Lambert	: 1
Maitre d'oeuvre	: BRGM CHAMPAGNE	X =	727.560 km
		Y =	70.490 km
Entrepreneur	: SONDALP TROYES	Z =	101.000 m +/- 1m

Piezomètre Objet : reconnaissance Etat : non exploité
Usage : A.E.P.
Réalisée du 18/11/91 au 19/11/91
Carte topographique: TROYES (298) Echelle : 1/50000
Code aquifère : CHA01

DESCRIPTION DU TROU NU

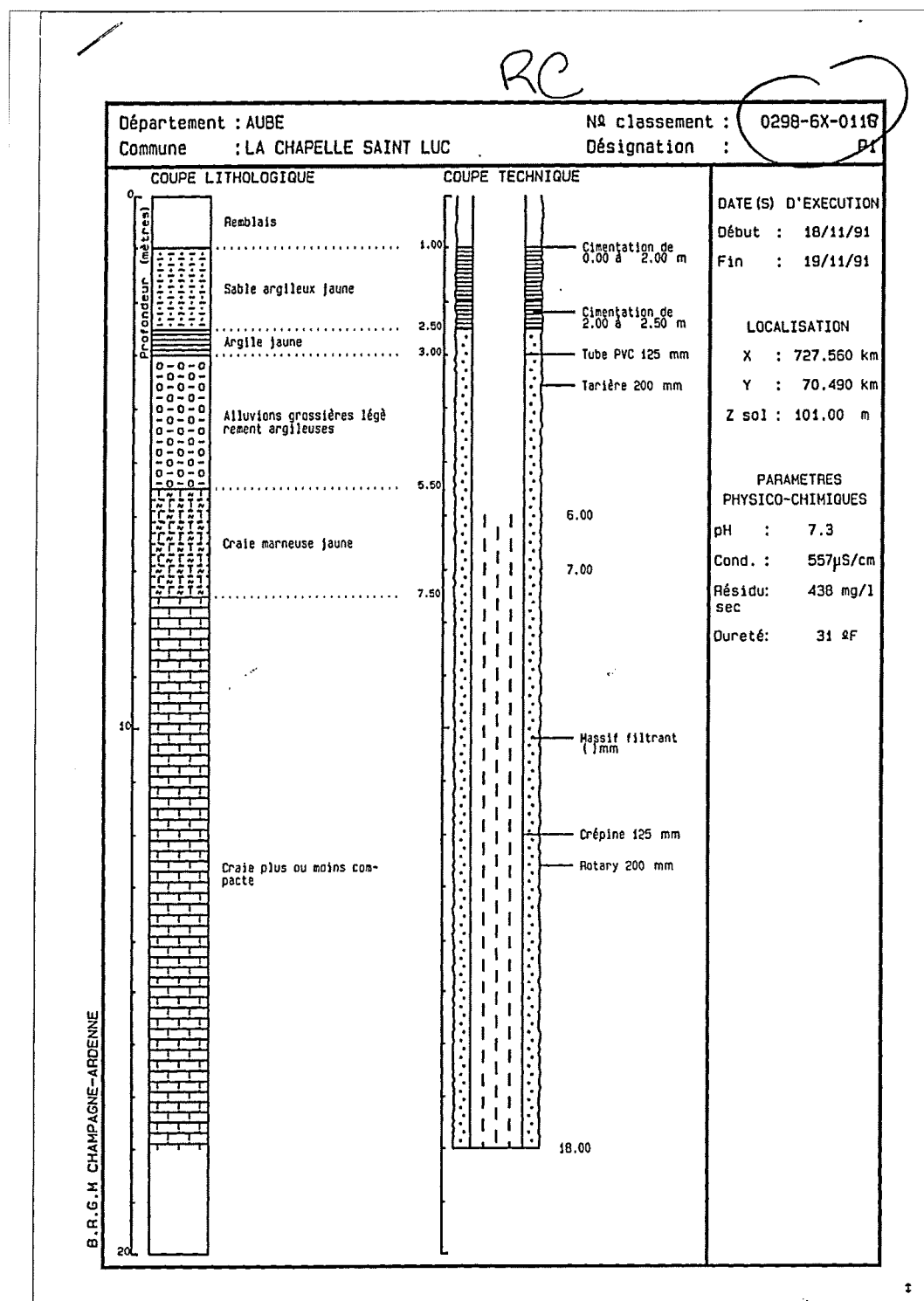
Diamètre (mm)	Profondeur/sol (m)	Mode de foration	Fluide utilisé
200	0.00 - 7.00	Tarière	Eau claire
200	7.00 - 18.00	Rotary	Eau claire

TUBAGES

Type de tube	φ int. (mm)	Profondeur (m) sup. - inf.	Nature du tube	Epaisseur tube (mm)
Tube plein	125	0.00 - 6.00	P.V.C. lisse	
Crépine n°1	125	6.00 - 18.00	P.V.C. lisse	

N°	Type de crépine	CARACTERISTIQUES DES Slot (mm)	CREPINES Vide (%)	Centreurs
1	Fentes			

B.R.G.M CHAMPAGNE-ARDENNE



Annexe 2

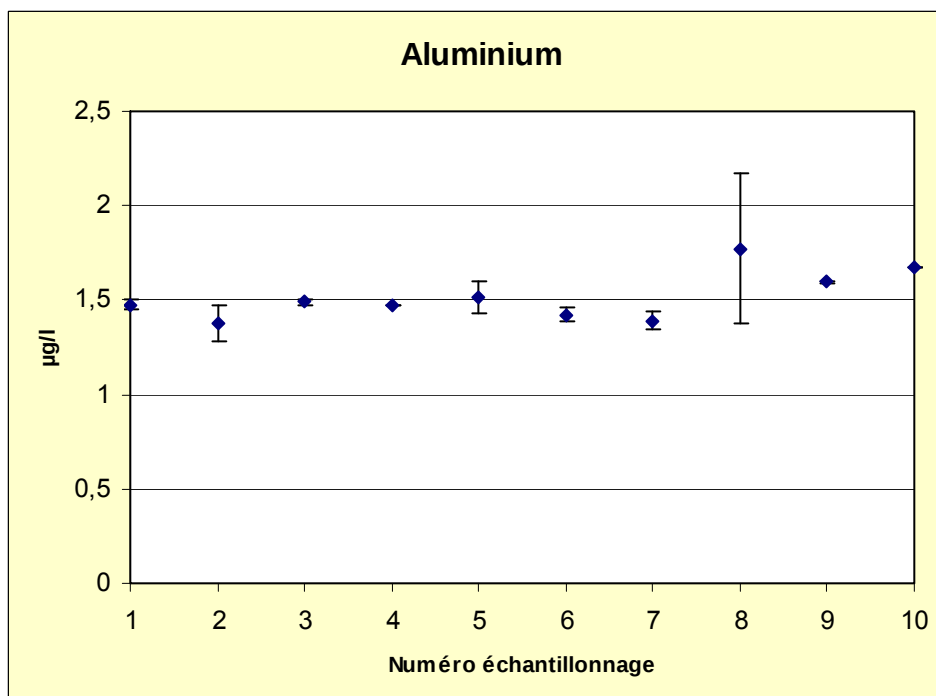
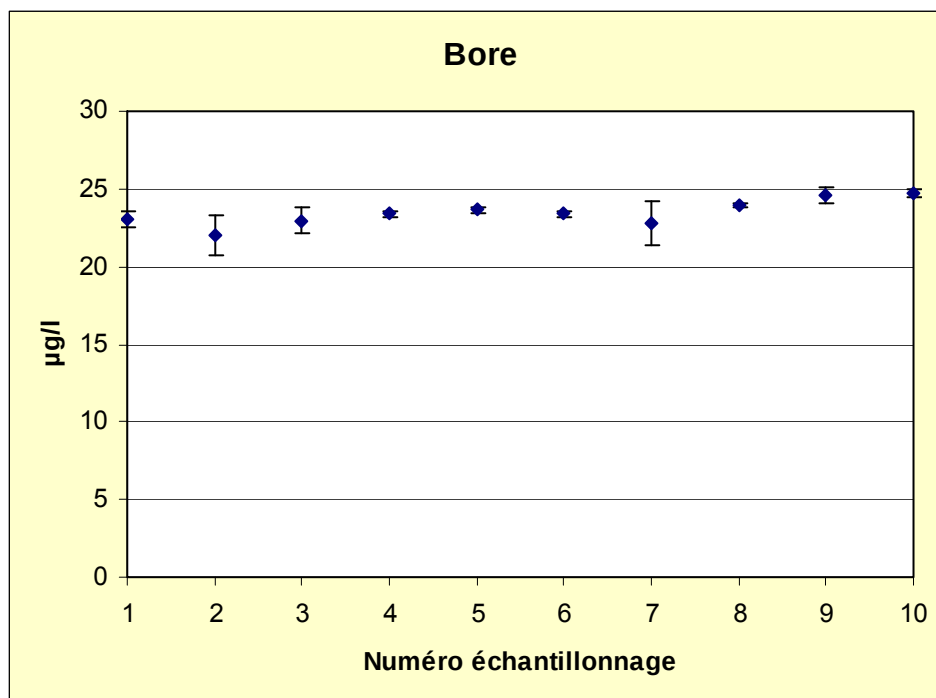
Photos du site eau de surface

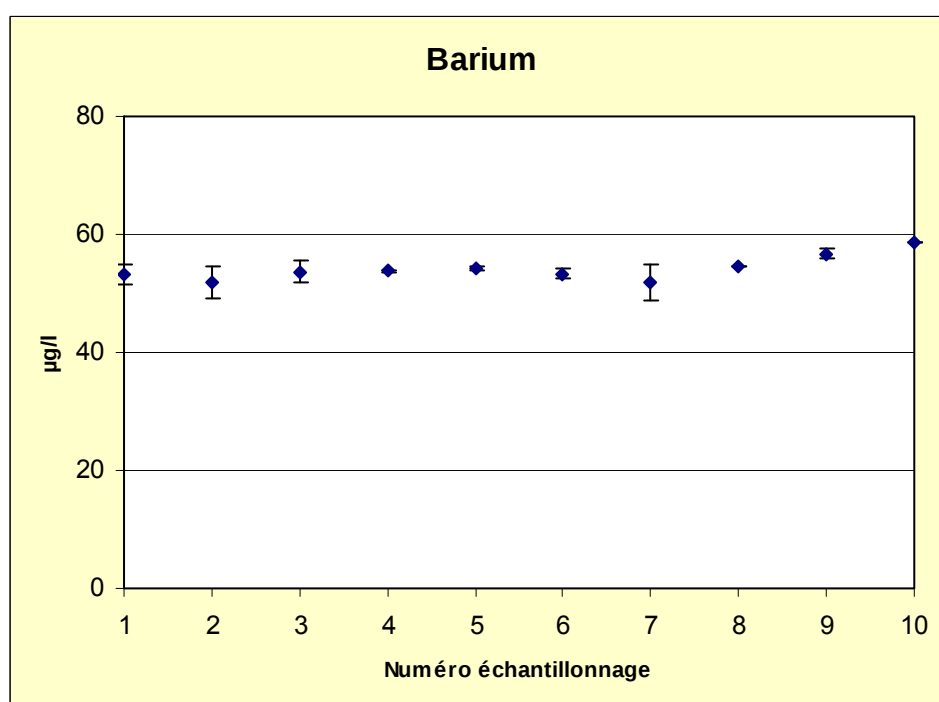
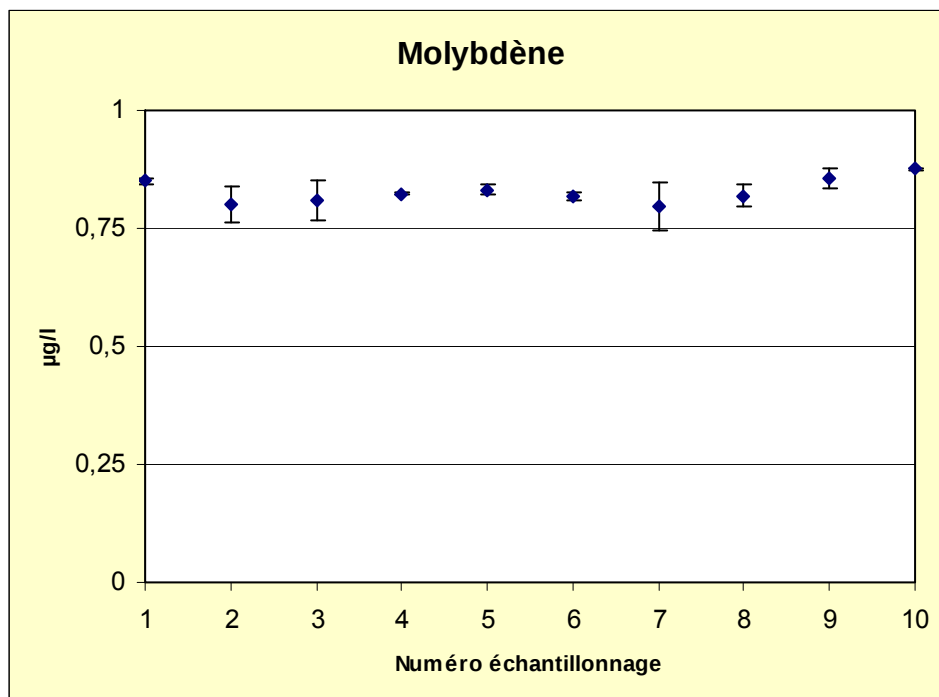


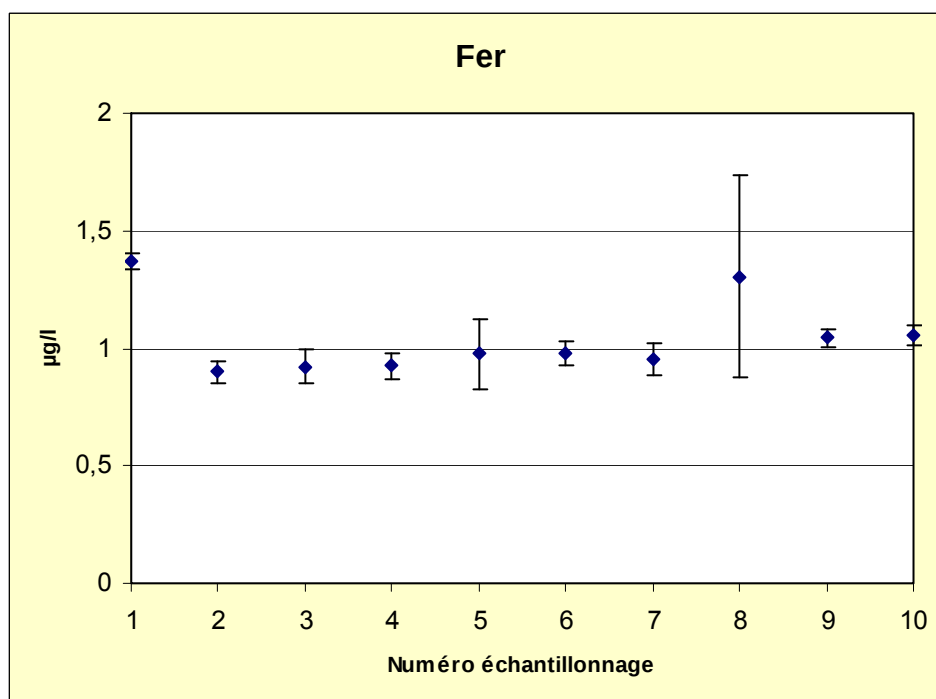
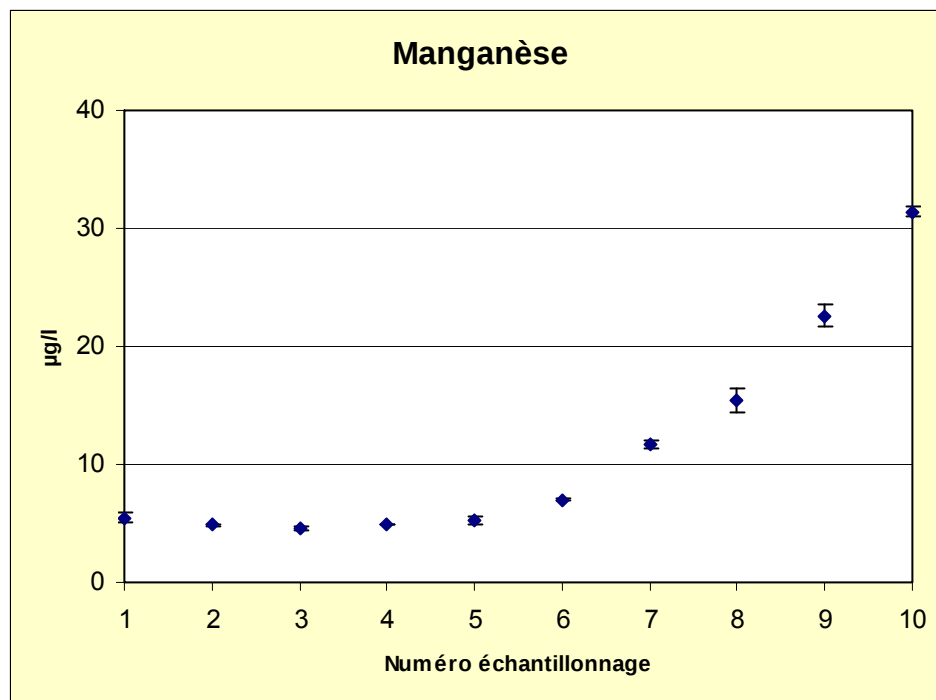


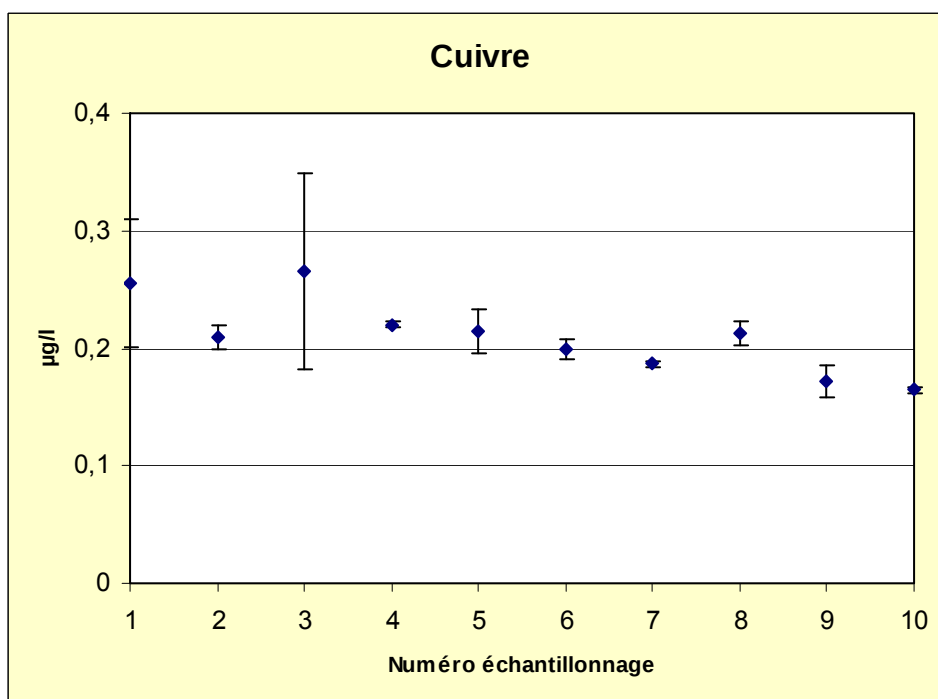
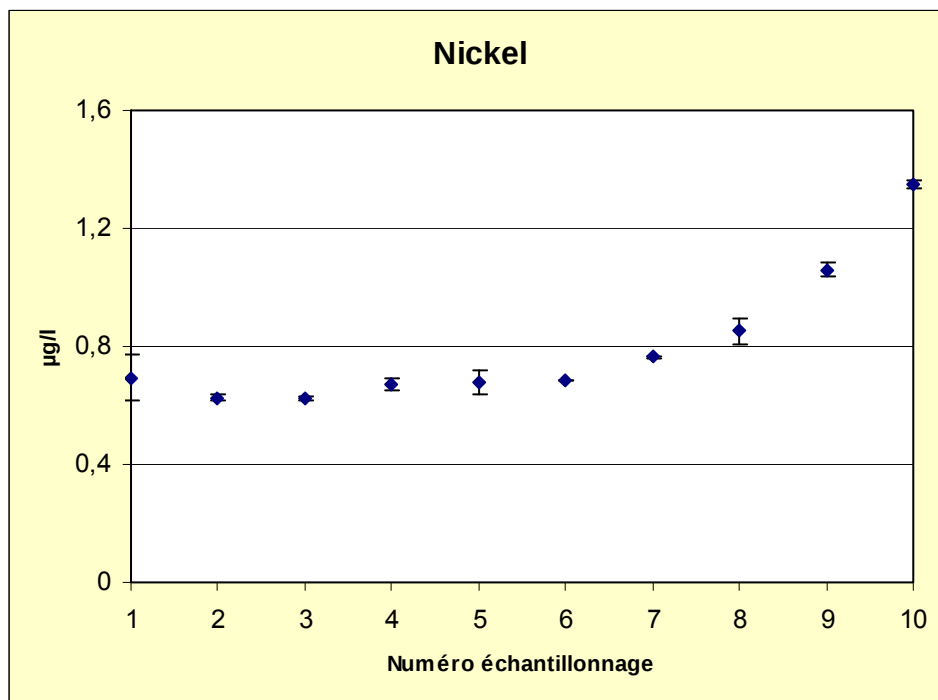
Annexe 3

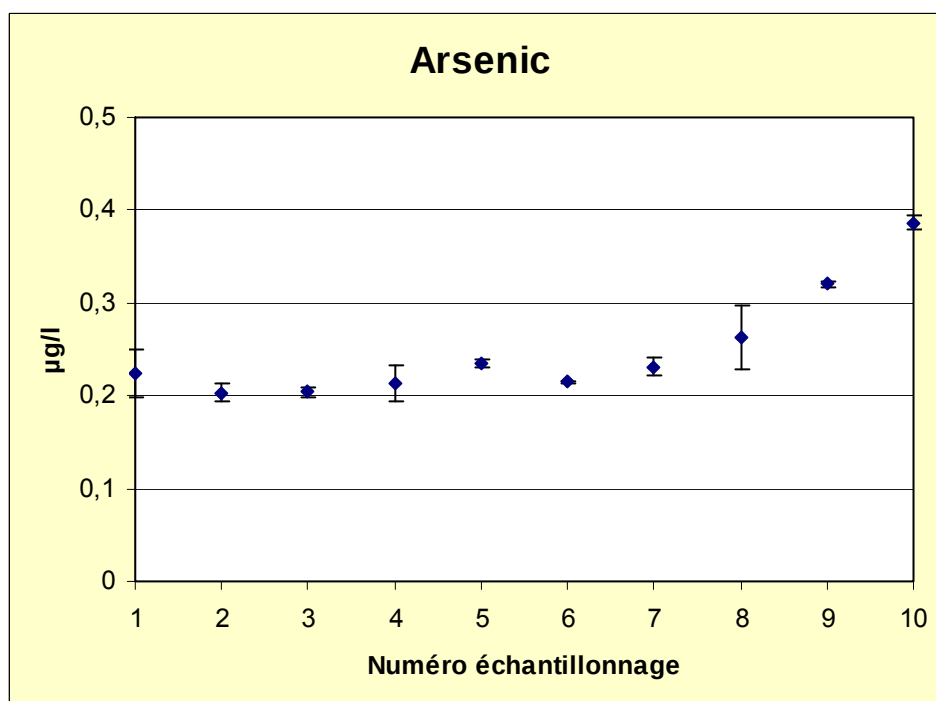
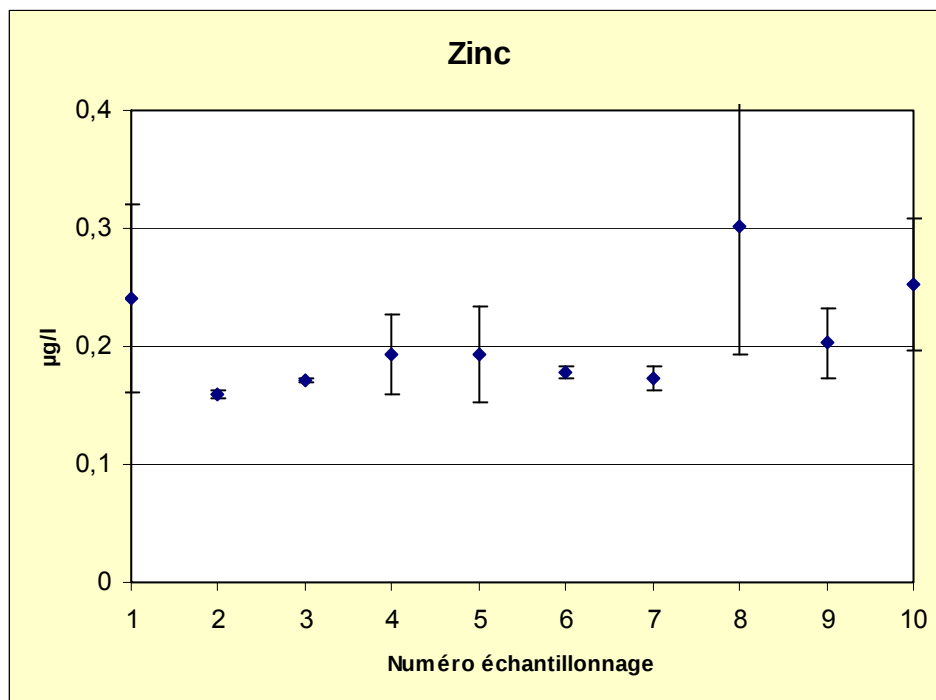
Résultats obtenus sur le site de La Durance aux Mees

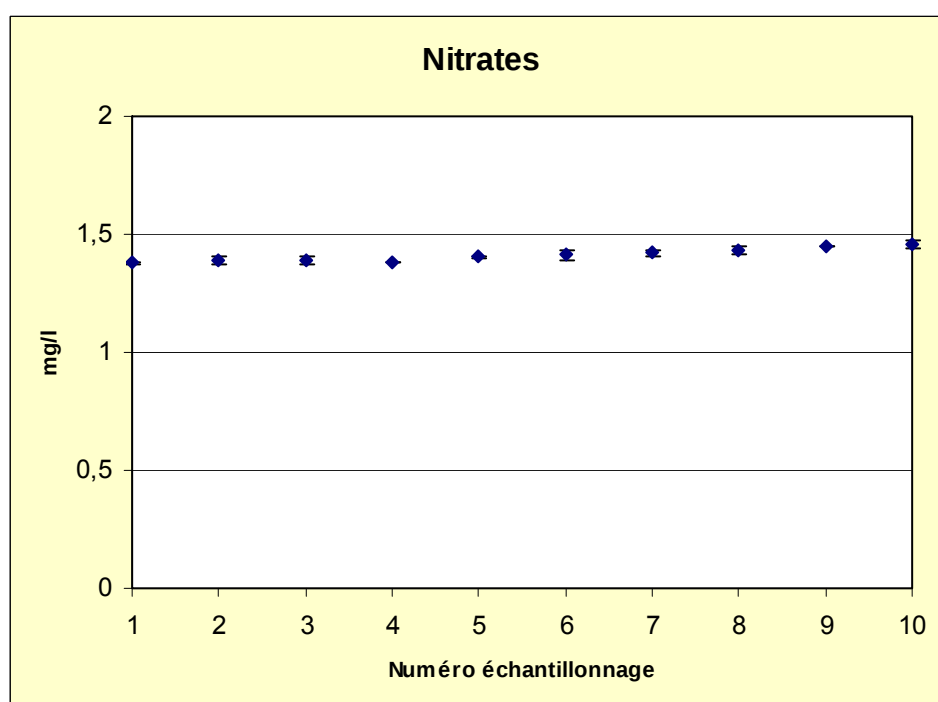
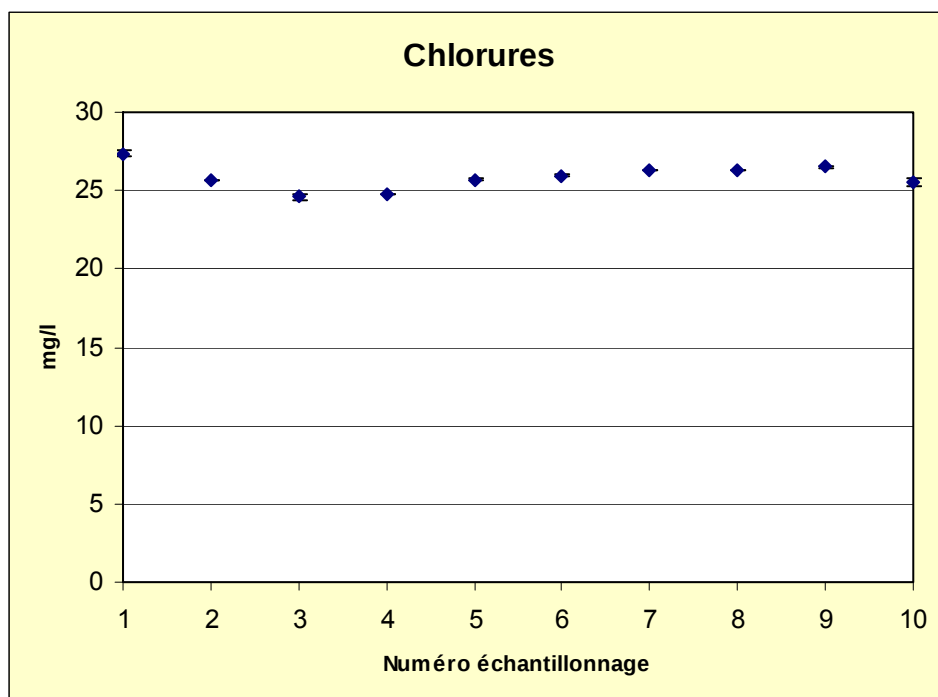


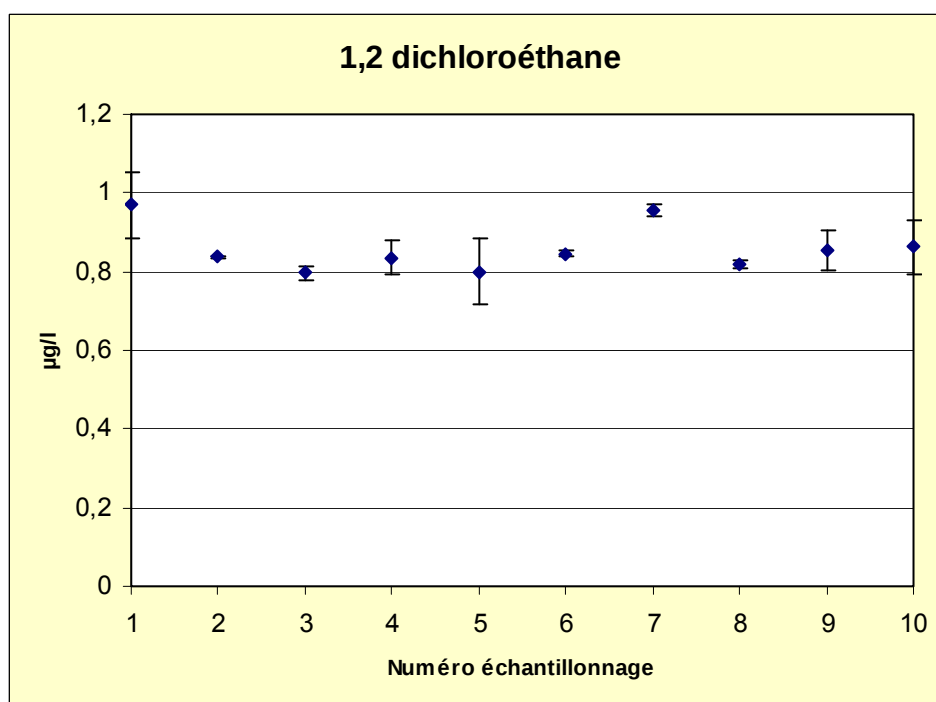
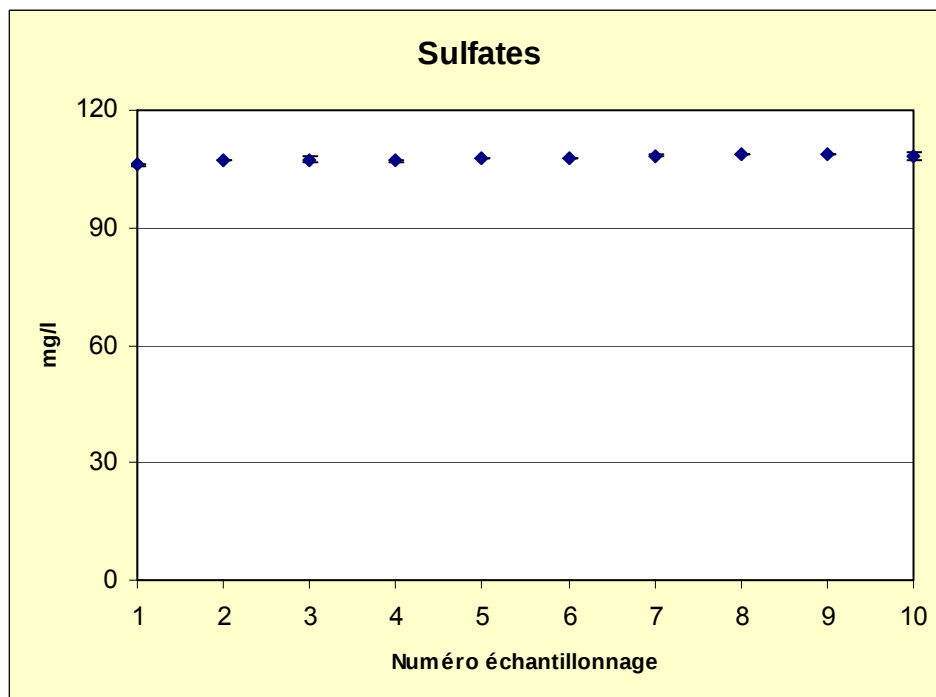


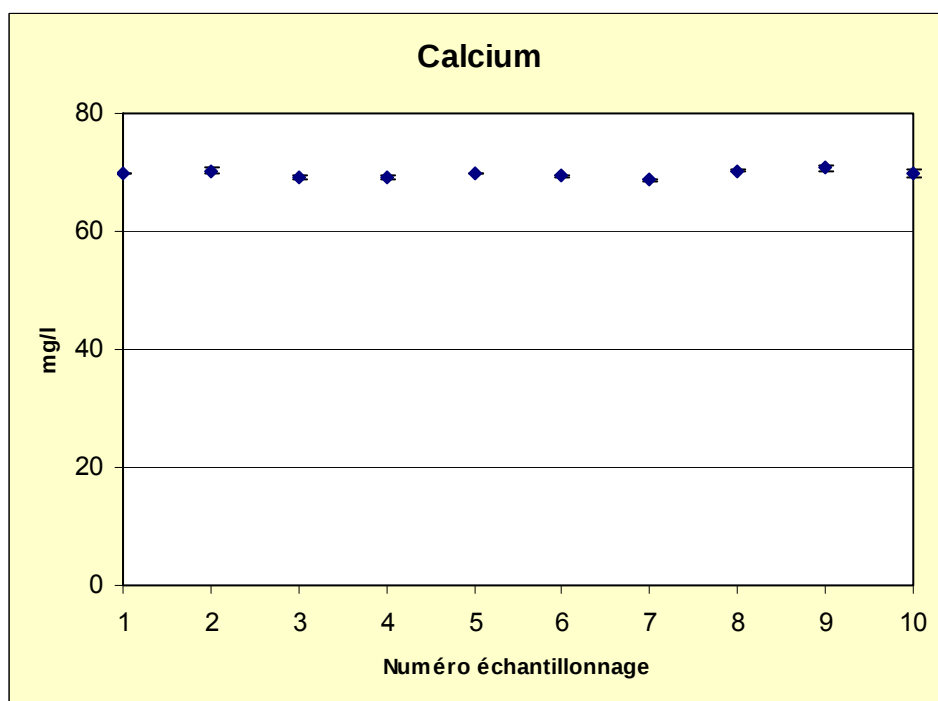
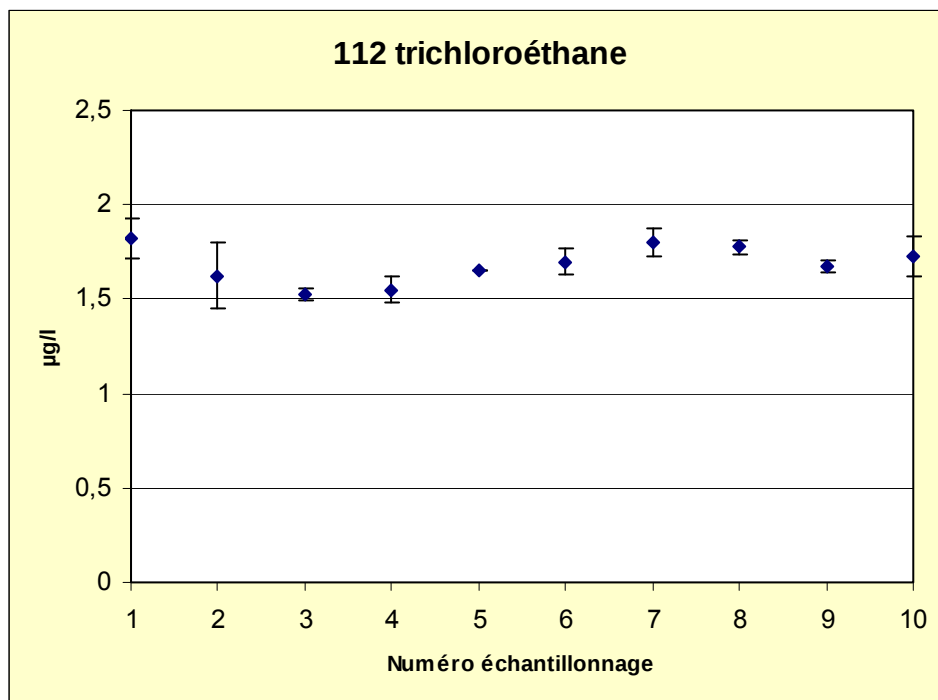


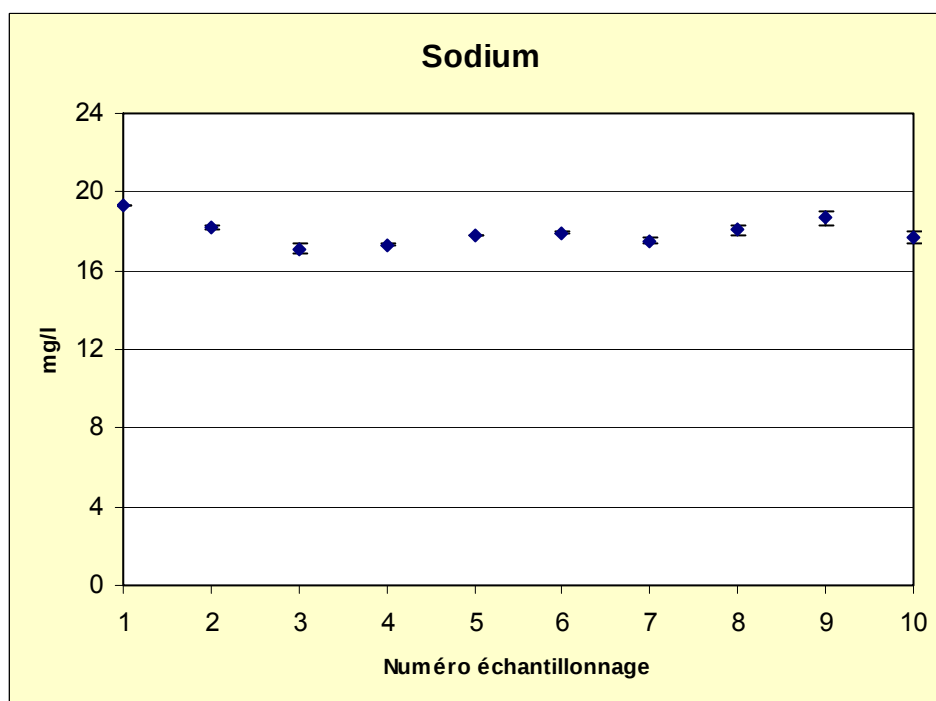
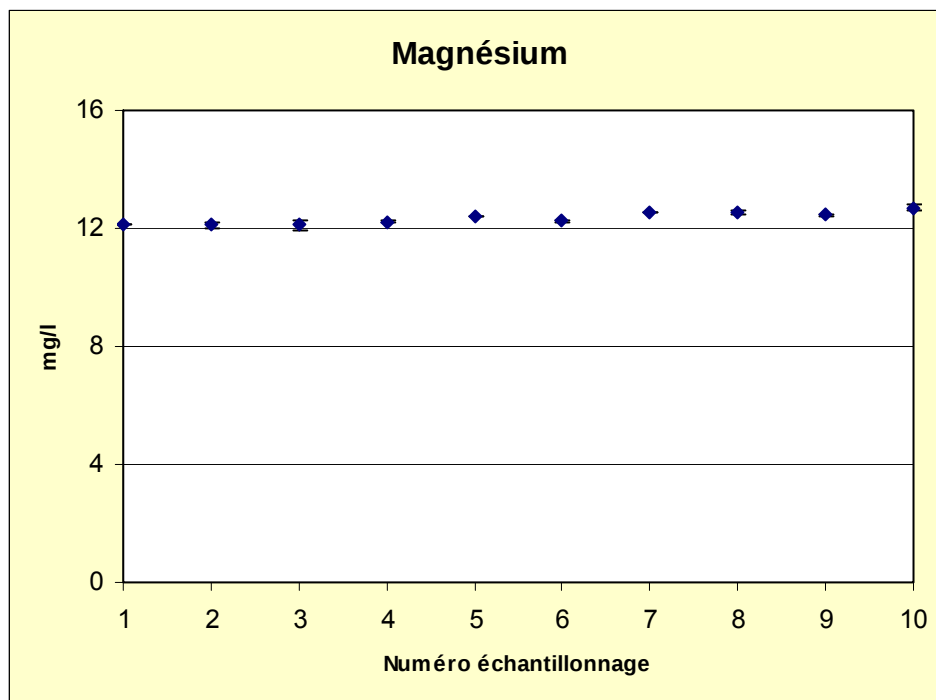














Centre scientifique et technique
Service Métrologie, Monitoring, Analyse
3, avenue Claude-Guillemain
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34