

# ESSAI COLLABORATIF SUR LES MESURES *IN SITU*

MARTINIQUE

**Thème C « Améliorer les opérations d'échantillonnage »**

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

Juin 2015

Programme scientifique et technique  
Année 2014

Note de synthèse



## Contexte de programmation et de réalisation

---

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

Auteur (s) :

*Fabrizio BOTTA*  
INERIS  
[Fabrizio.botta@ineris.fr](mailto:Fabrizio.botta@ineris.fr)

*Bénédicte LEPOT*  
INERIS  
[Benedicte.lepot@ineris.fr](mailto:Benedicte.lepot@ineris.fr)

*Céline FERRET*  
INERIS  
[Celine.ferret@ineris.fr](mailto:Celine.ferret@ineris.fr)

---

Vérification du document :

*Nathalie GUIGUES*  
LNE  
[Nathalie.guigues@lne.fr](mailto:Nathalie.guigues@lne.fr)

## Les correspondants

---

ONEMA : Isabelle BARTHE-FRANQUIN, [isabelle.barthe-franquin@onema.fr](mailto:isabelle.barthe-franquin@onema.fr)

Etablissement : INERIS

Référence du document : F.Botta, C.Ferret et B.Lepot - Essai collaboratif sur les mesures in situ - La Martinique. DRC-14-136902-09927A Note de synthèse AQUAREF 2014 – 28 p.

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

## SOMMAIRE

1. INTRODUCTION .....	- 3 -
2. METHODOLOGIE ESSAI COLLABORATIF SUR LES MESURES <i>IN SITU</i> .....	- 3 -
2.1 Informations Collectées.....	- 3 -
2.1.1 Type d'appareillage.....	- 3 -
2.1.2 Accréditation pour les mesures <i>in situ</i> .....	- 4 -
2.1.3 Pratiques d'étalonnage et de vérification des appareils .....	- 5 -
2.2 Déroulement des mesures <i>in situ</i> .....	- 5 -
3. RESULTATS DES MESURES <i>IN SITU</i> .....	- 7 -
3.1 Objectif.....	- 7 -
3.2 Réalisation des ajustages pour pH et conductivité par les participants.....	- 7 -
3.3 Résultats des mesures de température.....	- 7 -
3.4 Résultats des mesures de conductivité .....	- 9 -
3.5 Résultats des mesures de pH .....	- 11 -
3.6 Résultats des mesures d'Oxygène.....	- 12 -
3.7 Synthèse des résultats obtenus pour les mesures <i>in situ</i> .....	- 16 -
4. CONCLUSION.....	- 17 -

## 1. INTRODUCTION

Lors de la première mission d'AQUAREF dans les DOM (2012 en Guyane, Martinique et Guadeloupe), le besoin d'organiser des journées techniques dédiées aux opérations d'échantillonnage est apparu. Les organismes de prélèvement ont été sélectionnés par les offices de l'eau et DEAL. Ces journées techniques ont été l'occasion d'échanger sur les meilleures pratiques d'échantillonnage en eau de surface et également de rappeler les exigences concernant les mesures *in situ* (pH ; conductivité...). Des journées techniques sur les opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau ont été organisées entre le 5 et le 14 février 2014 en Martinique<sup>1</sup> auprès des organismes de prélèvements travaillant dans le cadre des programmes de surveillance, d'enquêtes de la DCE. A l'issue de ces journées techniques, un essai collaboratif sur les mesures *in situ* (pH, conductivité, O<sub>2</sub>, température, ...) a été réalisé. 5 équipes de préleveurs ont participé à cet essai.

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

## 2. METHODOLOGIE ESSAI COLLABORATIF SUR LES MESURES *IN SITU*

### 2.1 INFORMATIONS COLLECTEES

En amont de l'essai collaboratif des mesures *in situ*, chaque participant a accepté de répondre à un questionnaire fourni en Annexe 1. Il porte sur la mesure des paramètres physico-chimiques.

Ce questionnaire a permis de faire un bilan sur :

- l'appareillage utilisé,
- l'accréditation des participants,
- les conditions de l'ajustage des appareils.

#### 2.1.1 TYPE D'APPAREILLAGE

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

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

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

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

---

<sup>1</sup> Compte rendu des journées de sensibilisation sur les opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau « Martinique »

Participants	Marques	Type de sonde			
		pH	Conductivité	Oxymètre	Température
1	HACH Modèle HQ40d	PHC101 électrolyte en gel	CDC401 4 pôles en graphite	LDO101 Sonde à luminescence	Sonde intégrée
2	WTW 3430	Sentix 940	Tétracon 925	FDO 925	FDO 925
3	WTW	Sentix 41	Tétracon 325*	FDO 925	FDO 925
4	YSI	YSI 1001	YSI 5560	PRO 2002 13E100517	YSI 5560
5	Hanna HI9828	Electrode de verre	Capteur 4 anneaux	Electrode de Clark (capteur galvanique)	Hanna multiparamètre HI9828

\*sonde neuve

Lors de l'essai collaboratif sur les mesures *in situ*, sur les 5 préleveurs, 2 ont utilisé du matériel de marque WTW et 3 préleveurs ont utilisé des sondes multi-paramètres.

### 2.1.2 ACCREDITATION POUR LES MESURES *IN SITU*

L'accréditation des organismes de prélèvement pour les mesures *in situ* n'était pas une obligation jusqu'en 2011. Toutefois, depuis la transcription de la directive 2009/90/CE<sup>2</sup> en droit français (arrêté du 27 octobre 2011<sup>3</sup>), toutes les analyses doivent être faites sous couvert de l'accréditation (y compris les mesures *in situ*) si les organismes travaillent pour le compte d'organismes publics (DEAL, AE, ODE).

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

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

	pH	Conductivité	Oxygène dissous	Température	Autres
P1	<b>oui</b>	non	non	non	non
P2	non	non	non	non	non
P3	non	non	non	non	non
P4	non	non	non	non	non
P5	non				

<sup>2</sup> DIRECTIVE 2009/90/CE DE LA COMMISSION du 31 juillet 2009 établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux

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

### 2.1.3 PRATIQUES D'ETALONNAGE ET DE VERIFICATION DES APPAREILS

Quatre organismes sur cinq disposent de procédures d'étalonnage et/ou de vérification pour les appareillages de mesures (pH, conductivité, température) :

- Les participants P1, P2, P3 et P5 ont déclaré qu'elles sont facilement accessibles aux préleveurs sur le site,
- Les organismes P1, P2 et P3, disposent de procédures de maintenance pour l'ensemble des appareillages de mesures.

## 2.2 DEROULEMENT DES MESURES *IN SITU*

L'évaluation métrologique des appareils de mesures des paramètres *in situ* a été réalisée le 13/02/2014, entre 14:00 et 16:00. Le programme s'est déroulé en 4 étapes :

- Etape 1 réalisée sur une table de travail proche du cours d'eau (figure 1): chaque participant a vérifié ses appareils de terrain à partir de solutions étalons fabriquées par Radiometer et fournies par l'INERIS :
  - Solution pH  $4,65 \pm 0,02$  à 25°C et pH  $9,23 \pm 0,02$  à 25°C;
  - Solution de conductivité :  $146,9 \mu\text{S}/\text{cm} \pm 2,5\%$  à 25°C.
- Etape 2 réalisée directement dans le cours d'eau (Figure 2) : chaque participant a réalisé 6 mesures distinctes de température, de pH, de conductivité et d'oxygène dans le cours d'eau avec ses propres sondes ;
- Etape 3 réalisée sur une table de travail proche du cours d'eau : chaque participant a ajusté<sup>4</sup> ses appareils de terrain à partir de solutions étalons fabriquées par Radiometer et fournies par l'INERIS :
  - Solution pH  $4,005 \pm 0,010$  à 25°C (traçabilité S.I.)
  - Solution pH  $7,000 \pm 0,010$  à 25°C (traçabilité S.I.)
  - Solution pH  $10,012 \pm 0,010$  à 25°C (traçabilité S.I.)
  - Solution de conductivité :  $1408 \mu\text{S}/\text{cm} \pm 0,5\%$  à 25°C (traçabilité S.I.).
- Etape 4 réalisée directement dans le cours d'eau (même que pour l'étape 2) (Figure 2): chaque participant a réalisé 6 mesures distinctes de température, de pH, de conductivité et d'oxygène dans le cours d'eau avec ces propres sondes et selon ses propres procédures.

---

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



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



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

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



### 3. RESULTATS DES MESURES IN SITU

#### 3.1 OBJECTIF

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

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

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

#### 3.2 REALISATION DES AJUSTAGES POUR pH ET CONDUCTIVITE PAR LES PARTICIPANTS

Habituellement, les participants réalisent l'ajustage de leur appareil au laboratoire. Mais afin d'estimer la justesse de leur mesure, des vérifications et des ajustages ont été entreprises sur site. Tous les participants ont utilisé les mêmes solutions étalons de pH et de conductivité dans les mêmes conditions et selon leur procédure habituelle. Le Tableau 3 résume les écarts relatifs observés entre la valeur nominale des solutions étalons et la valeur mesurée par les participants.

Tableau 3: *Ecarts relatifs entre la valeur nominale des solutions étalons et la valeur mesurée par les participants pour le pH et la conductivité*

Participant	Etape 1 : vérification des sondes		
	$\Delta/\text{pH (4,65)}$	$\Delta/\text{pH (9,23)}$	$\Delta/146,9 \mu\text{S/cm}$
P1	1,1%	0,2%	0,7%
P2	-0,1%	-1,1%	1,8%
P3	0,6%	-0,4%	-0,6%
P4	0,4%	0,1%	<b>6,5%</b>
P5	<b>-5,8%</b>	-1,6%	<b>-13,7%</b>

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

Des écarts relatifs significatifs sont observés pour :

- le participant P5 pour la sonde pH (-5,8% sur la solution pH 4,65) et la sonde de conductivité (-13,7%)
- le participant P4 pour la sonde de conductivité (+6,5%)

#### 3.3 RESULTATS DES MESURES DE TEMPERATURE

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

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

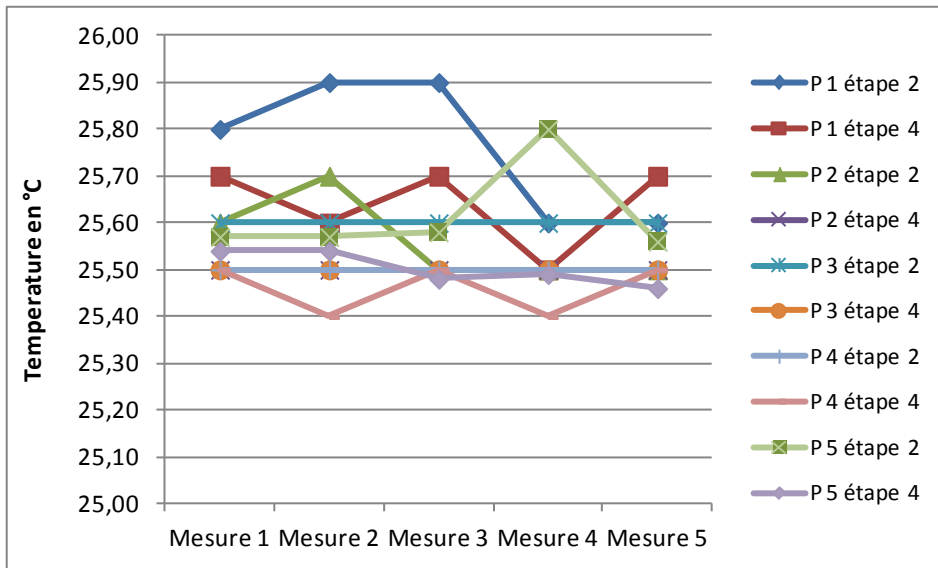


Figure 3: Résultats des mesures de température des participants dans le cours d'eau

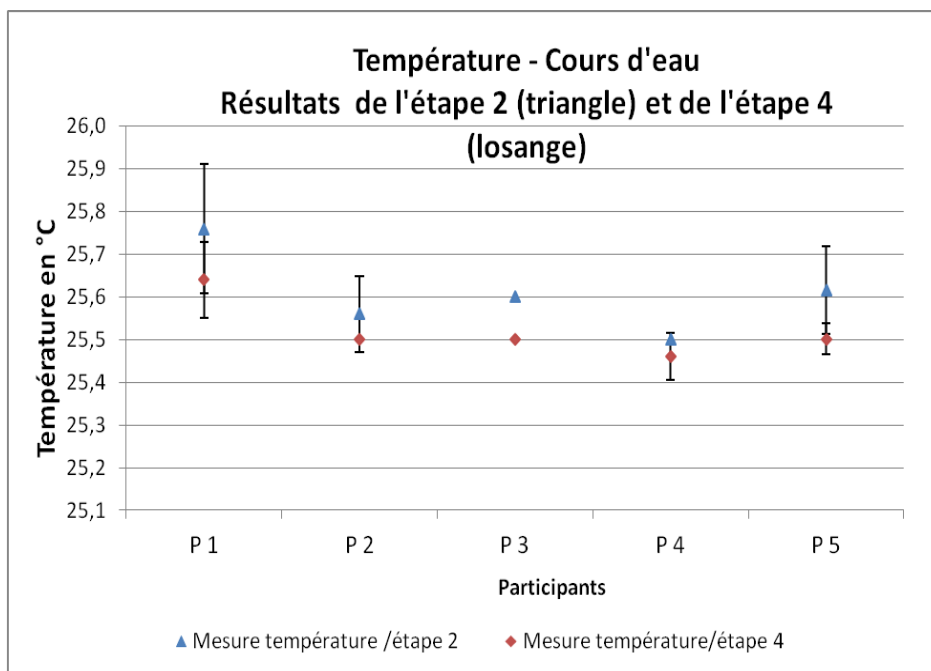


Figure 4: Valeurs moyennes  $\pm$  écart type de chaque participant dans les cours d'eau

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

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

- Les résultats obtenus dans l'étape 2 par le préleveur P1 sont considérées douteuses par le Test de Cochran (problème de dispersion). En effet, elles oscillent entre 25,6°C et 25,9°C.
- Les résultats obtenus à l'étape 4 présentent toujours une dispersion plus importante pour le participant P1 ainsi que pour le participant P4.

Ce sont les seuls participants qui observent dans le cours d'eau, une variation de la température pendant les 5 mesures.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 met en évidence que la répétabilité et la reproductibilité des mesures lors de l'étape 4 est meilleure que pour les mesures obtenues lors de l'étape 2 (Tableau 4).

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

	Mesure Température	
	Etape 2	Etape 4
Ecart-type de répétabilité (°C)	0,10	0,05
Ecart-type de reproductibilité (°C)	0,14	0,07
Incertitude (k=2) en %	1,5%	0,8%

### 3.4 RESULTATS DES MESURES DE CONDUCTIVITE

Les valeurs mesurées à l'étape 2 oscillent entre 136,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (P4) et 144,80  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (P1) avec une moyenne de 141,74  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Figure 5). Celles mesurées à l'étape 4 sont quant à elles comprises entre 130,8  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (P4) et 182  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (P5) avec une moyenne de 150,35  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

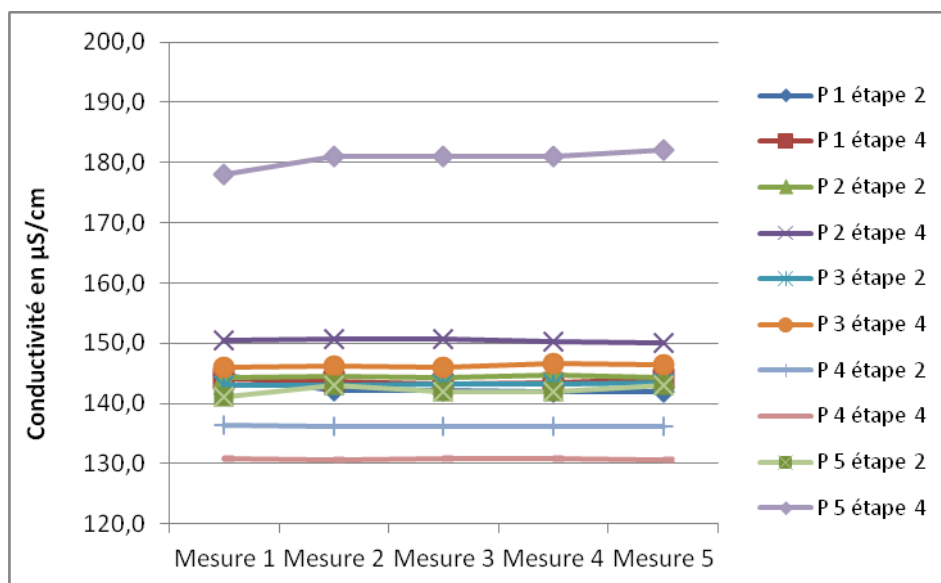


Figure 5 : Résultats des mesures de conductivité des participants dans le cours d'eau

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

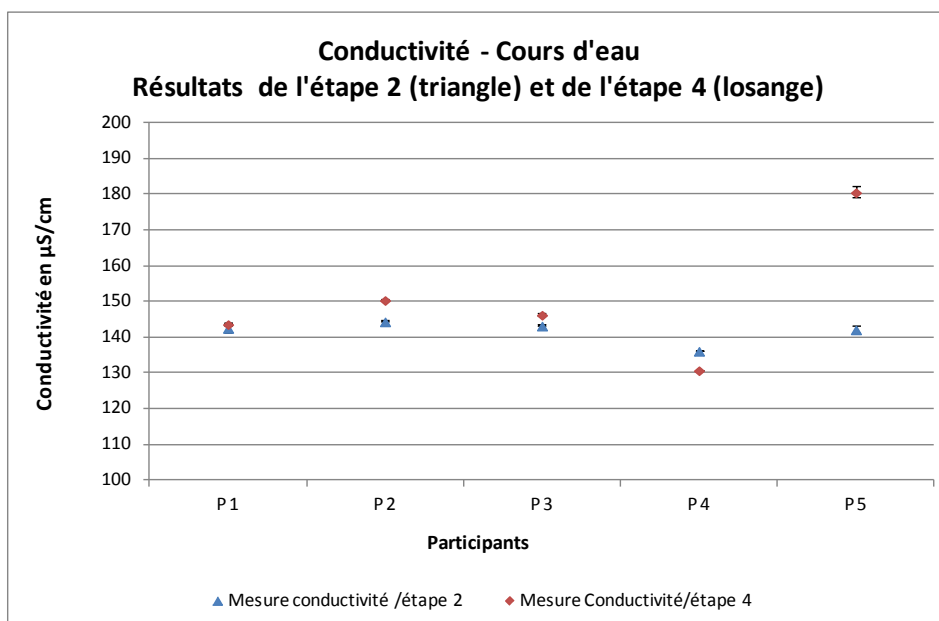


Figure 6 : Valeur moyenne  $\pm$  écart type des mesures de conductivité (exprimé en  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) de chaque participant dans le cours d'eau

Les tests statistiques appliqués mettent en évidence que :

- les valeurs obtenues par les préleveurs P1 et P5 à l'étape 2 présentent une dispersion plus importante que le reste des participants, (0,9% pour P1 et 0,6% P5 contre 0,1% pour les autres).
- Les valeurs obtenues par le participant P1, à l'étape 4 ne présentent pas de dispersion par rapport aux valeurs des autres participants. Par contre le participant P5 présente toujours les plus fortes valeurs de dispersion. L'ajustage de la conductivité *in situ* semble avoir permis de réduire la dispersion des mesures du participant P1, mais cela pourrait également dépendre d'une meilleure stabilité atteinte lors des mesures à l'étape 4.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 met en évidence que la répétabilité des mesures est meilleure après ajustage. Par contre l'écart type de reproductibilité des mesures après ajustage est nettement plus élevé. Ce qui conduit à une incertitude ( $k=2$ ) sur la valeur mesurée de l'ordre de 39% après ajustage (étape 4) contre 6% avant ajustage (étape 2) (Tableau 5).

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

	Mesure Conductivité		
	Etape 2	Etape 4 (avec participant P5)	Etape 4 (sans participant P5)
Ecart-type de répétabilité ( $\mu\text{S/cm}$ )	0,73	0,42	0,28
Ecart-type de reproductibilité ( $\mu\text{S/cm}$ )	3,17	20,91	9,63
Incertitude (k=2) en %	6,2%	38,6%	21,5%

L'augmentation de l'écart type de reproductibilité et de ce fait de l'incertitude sur la mesure est essentiellement due à un unique participant (P5). Le conductimètre du participant P5 à l'étape 4, rend des valeurs très éloignées des autres participants (valeurs à 180  $\mu\text{S/cm}$  alors que les autres présentent des valeurs autour de 142  $\mu\text{S/cm}$ ). Cette observation met en évidence soit une mauvaise procédure d'étalonnage de la part du participant P5, soit un dysfonctionnement du conductimètre. Cette observation avait déjà été identifiée lors de l'étape de vérification des sondes (tableau 4). En excluant les valeurs du participant (P5) des données, l'incertitude est moindre 21,5% contre 38,6%.

### 3.5 RESULTATS DES MESURES DE PH

Les valeurs mesurées à l'étape 2 oscillent entre 7,06 unités pH (P5) et 7,77 unités pH (P2) avec une moyenne de 7,44 unités pH (Figure 7). Celles mesurées à l'étape 4 sont comprises entre 7,05 unités pH (P5) et 7,82 unités pH (P1) avec une moyenne de 7,47 unités pH.

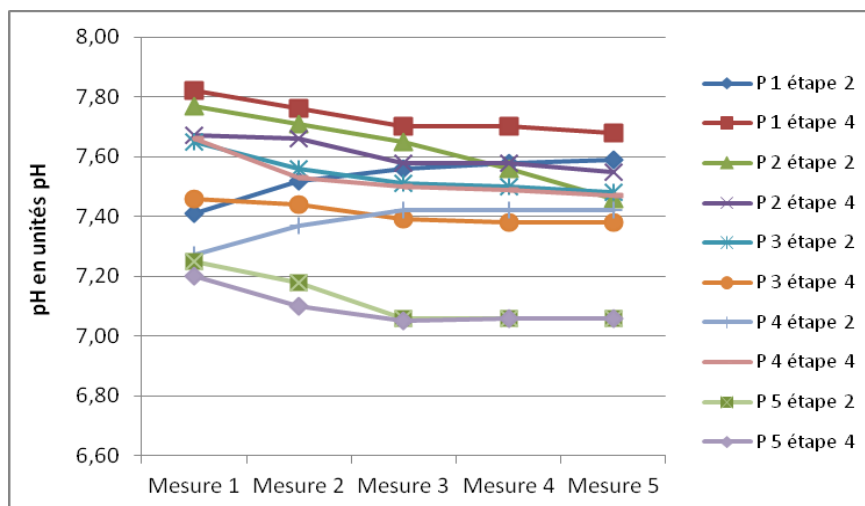


Figure 7 : Résultats des mesures de pH des participants dans le cours d'eau

Les résultats individuels présentés ci-dessus montrent que la stabilité des mesures de pH est atteinte seulement après la réalisation des 2 premières mesures ; le critère de stabilité défini sur les pH-mètres est donc peut-être trop large.

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

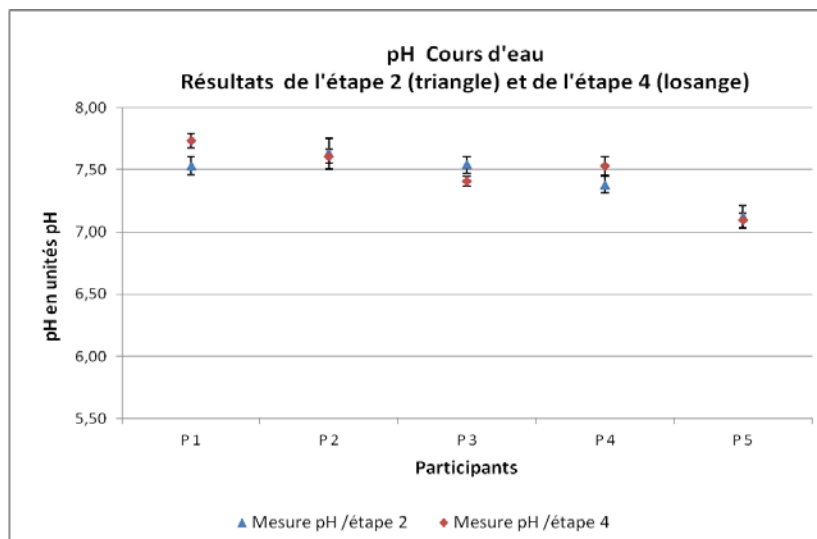


Figure 8 : Valeur moyenne  $\pm$  écart type des mesures de pH (exprimé en unités pH) de chaque participant dans le cours d'eau

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 met en évidence que la répétabilité des mesures est légèrement meilleure après ajustage (étape 4). Par contre l'écart type de reproductibilité des mesures après ajustage est plus élevé. Ce qui conduit à une incertitude ( $k=2$ ) de l'ordre de 10% après ajustage contre 9% avant ajustage (étape 2) (Tableau 6).

Tableau 6: Ecart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures de pH réalisées directement dans le cours d'eau

	Mesure pH	
	Etape 2	Etape 4
Ecart-type de répétabilité (unité pH)	0,09	0,06
Ecart-type de reproductibilité (unité pH)	0,24	0,28
Incertitude ( $k=2$ ) en %	9%	10,5%

Les rayons directs du soleil ont pu avoir un impact direct sur les solutions étalons (réchauffement possible de la solution étalon durant l'étape 3), ce qui pourrait être à l'origine de l'augmentation de l'incertitude entre les résultats avant ajustage et après ajustage. De plus, lors de l'essai les conditions météorologiques étaient extrêmes (température de l'air supérieure à 30°C), conduisant à un réchauffement des solutions étalons pour lesquelles la plage de température de travail conseillée est comprise entre 5 et 25°C.

### 3.6 RESULTATS DES MESURES D'OXYGENE

Les valeurs mesurées lors de l'étape 2 oscillent entre 73 % (P5) et 101 % (P2) avec une moyenne de 92 % (Figure 9). Celles mesurées lors de l'étape 4 sont comprises entre 80 % (P4) et 107 % (P5) avec une moyenne de 97 %. A l'étape 3, les participants ont ajusté leur oxymètre selon leur propre procédure, à savoir à 100% dans l'air humide.

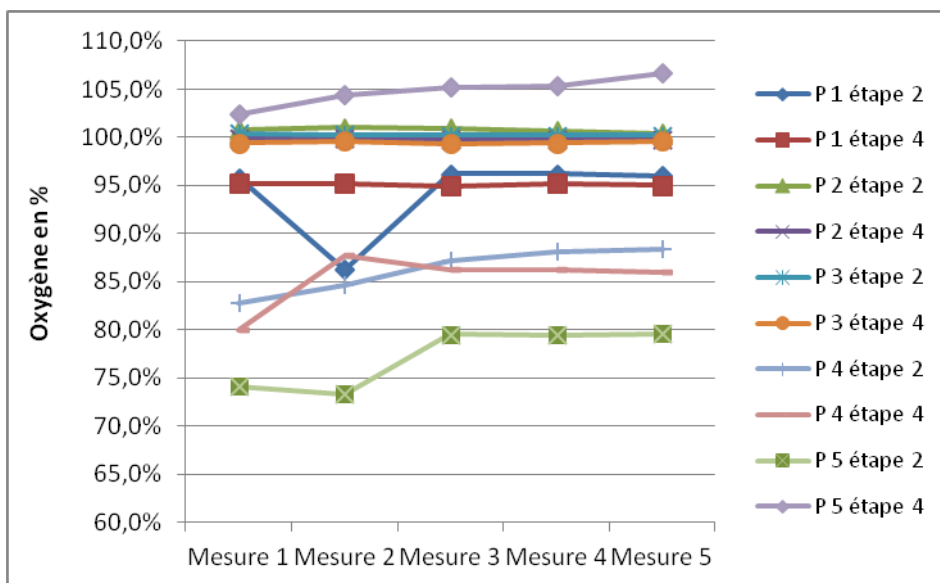


Figure 9 : Résultats des mesures d'Oxygène (mesuré en %) des participants dans le cours d'eau

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

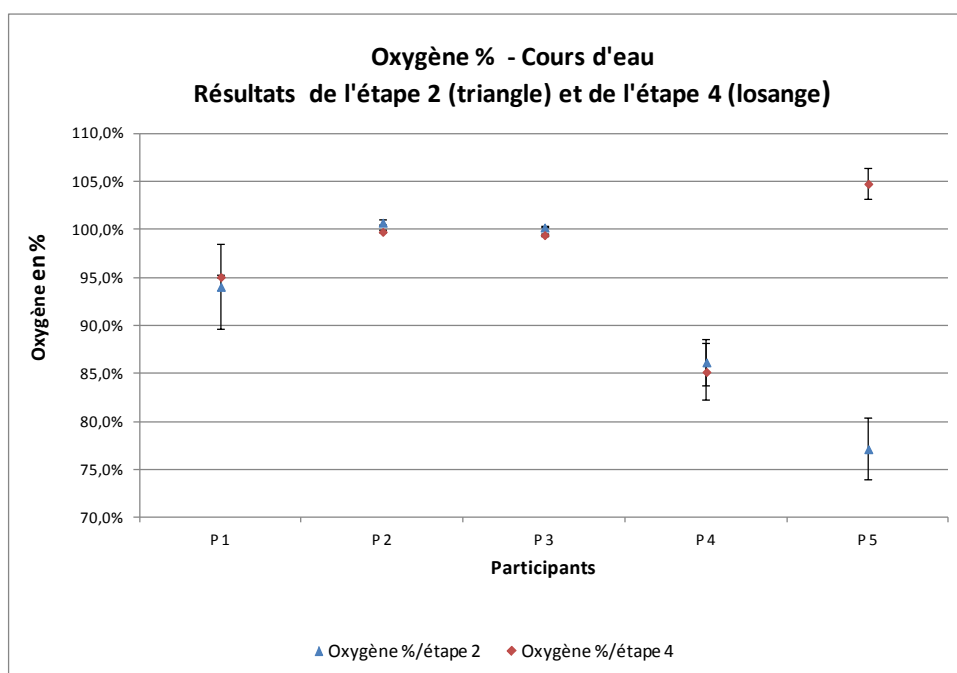


Figure 10 : Valeur moyenne  $\pm$  écart type des mesures d'oxygène (exprimé en %) de chaque participant dans le cours d'eau

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

- Les valeurs obtenues par le préleveur P1, lors de l'étape 2, présentent une dispersion plus importante que les valeurs obtenues par les autres participants.
- Les valeurs obtenues par le participant P1, lors de l'étape 4, ne sont plus douteuses par le test de Cochran, elles sont moins dispersées. Par contre, Les valeurs obtenues par les préleveurs P4 et P5, lors de l'étape 4, présentent une dispersion plus importante que les valeurs obtenues par les autres participants.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 met en évidence que la répétabilité et la reproductibilité des mesures est nettement meilleure à l'étape 4. Ce qui conduit à une incertitude (k=2) de l'ordre de 24% après ajustage (étape 4) contre 35% avant ajustage (étape 2) (Tableau 7).

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

	Mesure Oxygène	
	Etape 2	Etape 4
Ecart-type de répétabilité (%)	0,03	0,001
Ecart-type de reproductibilité (%)	0,12	0,08
Incertitude (k=2) en %	35,3%	23,9%

Les valeurs mesurées pour l'oxygène (à l'étape 2) oscillent entre 6 mg/L (P5) et 8,27 mg/L (P2) avec une moyenne de 7,50 mg/L (Figure 11). Celles mesurées à l'étape 4 sont comprises entre 6,66 mg/L (P4) et 8,63 mg/L (P5) avec une moyenne 7,88 mg/L.

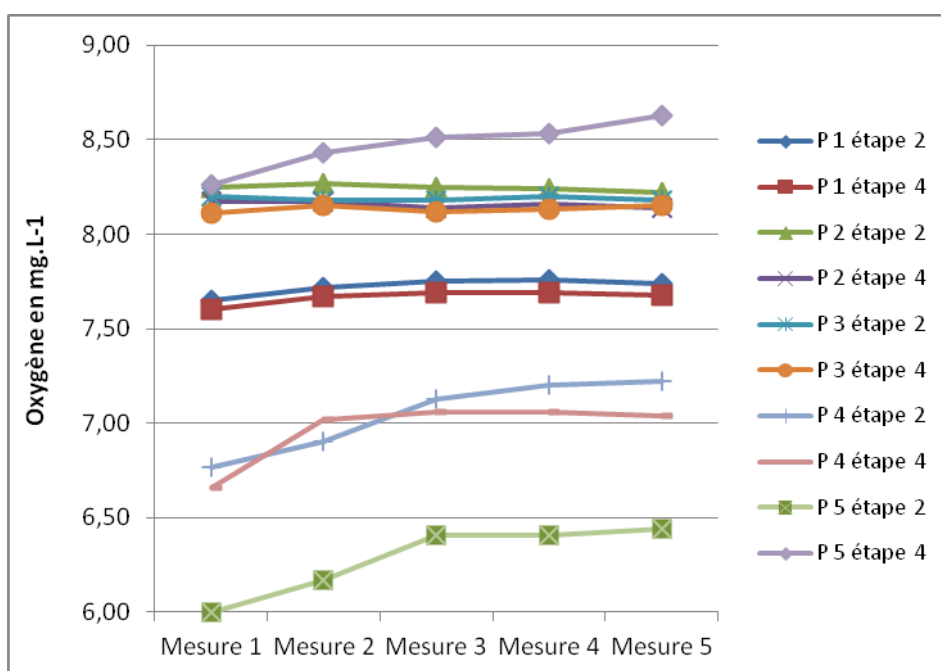


Figure 11 : Résultats des mesures d'oxygène (exprimé en mg.L<sup>-1</sup>) des participants dans le cours d'eau

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



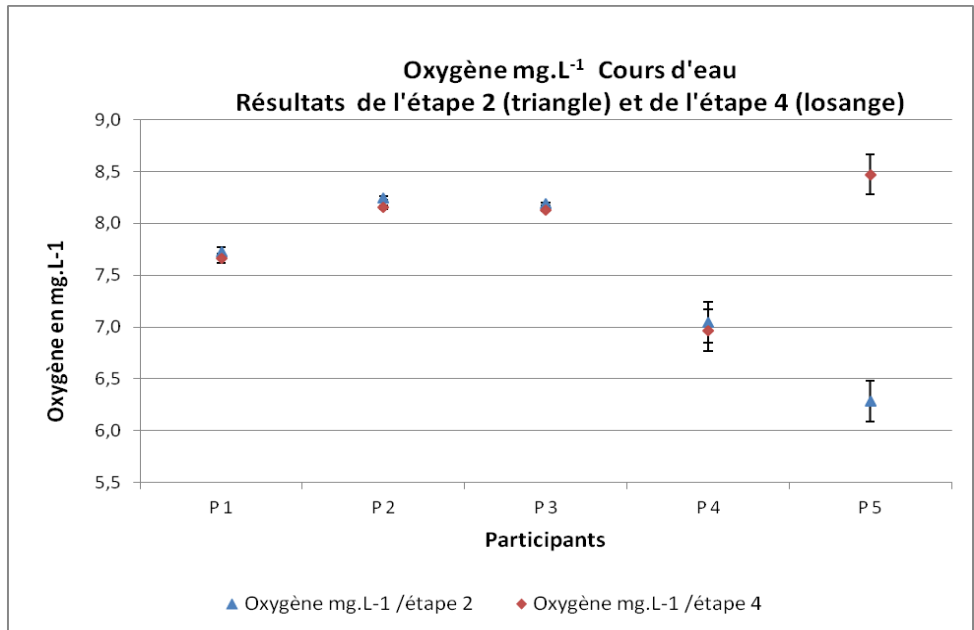


Figure 12 : Valeur moyenne  $\pm$  écart type pour les mesures d'oxygène (exprimé en  $\text{mg.L}^{-1}$ ) de chaque participant dans le cours d'eau

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

- Les tests statistiques appliqués mettent en évidence que :
  - Les valeurs obtenues par le participant P4 à l'étape 4 présentent des résultats plus dispersés par rapport aux résultats des autres participants.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 met en évidence que la répétabilité et la reproductibilité des mesures après ajustage est meilleure. L'incertitude ( $k=2$ ) est du même ordre de grandeur que celle observée pour le paramètre oxygène exprimé en %. Elle est de l'ordre de 24% après ajustage (étape 4) contre 35% avant ajustage (étape 2) (Tableau 8).

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

	Mesure Oxygène	
	Etape 2	Etape 4
Ecart-type de répétabilité (mg/L)	0,14	0,11
Ecart-type de reproductibilité (mg/L)	0,95	0,67
Incertainitude ( $k=2$ ) en %	35,2%	23,6%

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

L'ajustement des appareils pour la mesure du pH et de la conductivité effectué sur le terrain a permis de calculer les écarts de justesse. La répétition des mesures dans le cours d'eau a permis de calculer les écarts-types de répétabilité et de reproductibilité pour chaque paramètre. Ces écarts-types sont un facteur constituant l'incertitude finale qui a été calculée pour chacun des paramètres (Tableau 9). Les incertitudes observées au cours de cet essai sont relativement élevées au regard des incertitudes observées lors des essais collaboratifs effectués sur des eaux de rejets<sup>5</sup> ou des eaux de lac<sup>6</sup>. Les raisons émises sont : un nombre plus restreint de participants (5 participants en Martinique contre une dizaine lors des essais sur des eaux de rejets ou des eaux de lac en Métropole), une maîtrise insuffisante des mesures *in situ* par les participants et un faible taux d'organismes de prélèvement accrédités sur les mesures *in situ*.

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

Paramètre	Plage Incertitude (k=2) en % observée lors de l'essai en Martinique - 2014	Plage Incertitude (k=2) en % observée lors de l'essai collaboratif sur des eaux de rejets (sortie de Station d'épuration) - 2012	Plage Incertitude (k=2) en % observée lors de l'essai collaboratif sur plan d'eau - 2010
Température (°C)	0,8 – 1,5 (pour une température comprise entre 25,4 et 25,9°C)	2,3 – 2,8 (pour une température comprise entre 10 et 11°C)	1,1 (pour une température de l'ordre de 17,5°C)
pH (unité pH)	9,0 – 10,5 (pour un pH compris entre 7,05 et 7,82)	1,7 – 5,3 (pour un pH compris entre 6,9 et 7,5)	3,7 (pour un pH de l'ordre de 8,3)
Conductivité (µS/cm)	9,5 – 21,5 (pour une conductivité comprise entre 130 et 150 µS/cm)	6,5 – 7,8 (pour une conductivité comprise entre 970 et 1095 µS/cm)	3,7 – 4 (pour une conductivité comprise entre 325 et 343 µS/cm)
Oxygène dissous (%)	23,9 – 35,3 (pour un oxygène compris entre 75,5 et 105 %)	Non évaluée	Non évaluée
Oxygène dissous (mg/L)	23,6 – 35,2 (pour un oxygène compris entre 6 et 8,6 mg/L)	Non évaluée	14,5 (pour un oxygène compris entre 9 et 13 mg/L)

On observe toutefois que les ajustages avec les solutions raccordées ne permettent pas de diminuer systématiquement les écarts-types de reproductibilité, ce qui peut s'expliquer en partie par la difficulté de réaliser les ajustages sur le terrain. De plus, lors de l'essai les conditions météorologiques étaient extrêmes (température de l'air supérieure à 30°C), conduisant à un réchauffement des solutions étalons pour lesquelles la plage de température de travail conseillée est comprise entre 5 et 25°C.

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

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

#### 4. **CONCLUSION**

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

Les journées de sensibilisation réalisées en parallèle ont permis aux opérateurs de prélèvement de manipuler leurs appareillages, de réaliser les opérations d'ajustage et de vérification de leurs appareillage. Pour certains opérateurs (P1), les opérations d'ajustage sont réalisées par un service métrologique de l'organisme. Il est toutefois important pour les opérateurs de connaître les principes de mesure des appareillages de mesures *in situ*.

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



# **ANNEXE 1**

---

## Questionnaire de sensibilisation des préleveurs



Sensibilisation aux opérations de prélèvement d'eau en cours d'eau		Restitution le : 10 janvier 2014 à Mlle FERRET : celine.ferret@ineris.fr	
Identification de l'organisme préleveur			
Nom de l'organisme préleveur :			
Adresse :			
Code postal :			
Ville :			
Nom du correspondant :			
Téléphone :			
Mail :			
Questions	Oui	Non	Commentaires de l'organisme préleveur
<b>Informations générales</b>			
Votre établissement a-t-il une démarche ou un système d'assurance			
1. Certification (si oui, préciser l'organisme de certification)			
2. Accréditation (si oui, préciser l'organisme d'accréditation)			
Votre établissement est-il accrédité pour les prélèvements d'eau?			
Si non, envisagez-vous une démarche d'accréditation ?			
Si oui depuis quand ?			
Si oui, pour quels types d'eau ?			
1. Eaux superficielles (cours d'eau),			
2. Eaux superficielles (plan d'eau),			
3. Eaux destinées à la consommation humaine,			
4. Eaux de loisirs naturelles,			
5. Eaux résiduaires			
6. Eaux souterraines			
Votre établissement est-il accrédité pour les mesures in situ?			
1. Température,			
2. pH,			
3. Conductivité,			
4. Oxygène dissous,			
5. Transparence (turbidité),			
6. Autres (si oui, préciser dans commentaires)			
Dans votre établissement, combien d'agents préleveurs sont			
Combien de prélèvements d'eau réalisez vous en une année ?			
Dans quels contextes effectuez-vous ces prélèvements (DDASS,			
Votre établissement a-t-il une activité de laboratoire d'analyse			
<b>Mesure des paramètres physico-chimiques sur site</b>			
Existe-t-il des procédures d'étalonnage et/ou de vérification pour			
Existe-t-il des procédures de maintenance pour l'ensemble des			
<b>Matériel utilisé pour la mesure des paramètres physico-</b>			
<b>Température</b>			
Température			
Marque (préciser s'il s'agit d'une sonde multiparamètres)			
Type de sonde			
<b>pH</b>			
Marque (préciser s'il s'agit d'une sonde multiparamètres)			
Type de sonde			
Volume de solution tampon nécessaire pour l'étalonnage ou la			
<b>Conductivité</b>			
Marque (préciser s'il s'agit d'une sonde multiparamètres)			
Type de sonde			
Volume de solution étalon nécessaire pour l'étalonnage ou la			
<b>Oxygène dissous</b>			
Marque (préciser s'il s'agit d'une sonde multiparamètres)			
Type de sonde (électrode de Clark, sonde optique)			
<b>Nous vous remercions pour votre implication</b>			





## **ANNEXE 2**

---

Exploitation des mesures in situ



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

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

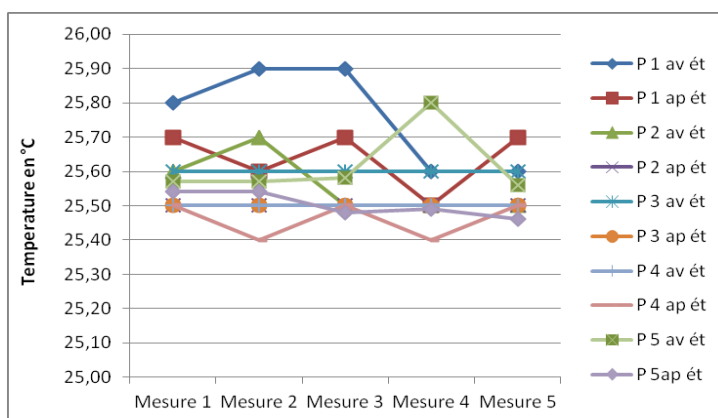


Figure : Exemple de graphique pour les paramètres in situ (*variabilité intra-préleveur*)

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

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

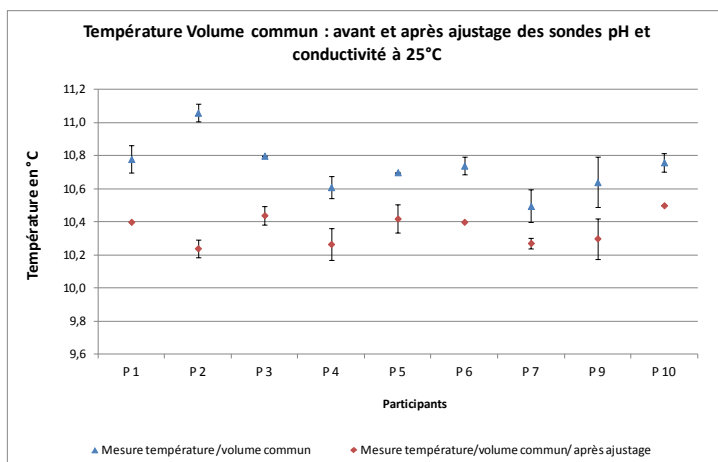


Figure : Exemple de graphique pour les paramètres in situ (*variabilité inter-préleveur*)

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

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

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

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

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

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

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