

Estimation des incertitudes de mesure pour les outils d'échantillonnage intégratif passif

JP Ghestem, A Togola

septembre 2024

Document final

Avec le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Cette note a été rédigée dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2023, au titre de l'action « FG » « Nouveaux outils et connaissances pour optimiser les stratégies de surveillance ».

Auteur (s) :

Jean-Philippe GHESTEM
BRGM
jp.ghestim@brgm.fr

Anne TOGOLA
BRGM
a.togola@brgm.fr

Vérification du document :

Béatrice LALERE
Beatrice.Lalere@lne.fr
LNE

Aymeric DABRIN
INRAE
Aymeric.dabrin@inrae.fr

Les correspondants

OFB : PF STAUB, pierre-francois.staub@ofbiodiversite.fr

BRGM: JP GHESTEM, jp.ghestim@brgm.fr

Référence du document JP Ghestem, A Togola - Estimation des incertitudes de mesure pour les outils d'échantillonnage intégratif passif - Note AQUAREF 2024

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

1. INTRODUCTION.....	7
2. INCERTITUDES DGT	7
2.1 Rappel des calculs.....	7
2.2 Incertitude sur M	8
2.3 Incertitude sur l'épaisseur du gel et de la membrane	8
2.4 Coefficient de diffusion	8
2.5 Surface active du DGT (aire effective de diffusion).....	9
2.6 Durée.....	9
2.7 Bilan	9
3. INCERTITUDES POCIS.....	9
4. INCERTITUDES MEMBRANES SILICONE (SR : SILICONE RUBBER)	10
5. CONCLUSION.....	11
6. BIBLIOGRAPHIE.....	12

Estimation des incertitudes de mesure pour les outils d'échantillonnage intégratif passif

Auteur(s) : Jean Philippe GHESTEM, Anne TOGOLA

RESUME

Cette note a pour objectif de fournir quelques estimations simplifiées d'incertitude de mesure pour les données d'échantillonnage intégratif passif.

Mots clés (thématique et géographique) : Eau, échantillonnage passif, incertitude

TITLE : MEASUREMENT UNCERTAINTY FOR INTEGRATIVE PASSIVE SAMPLING TOOLS
Author(s) : Jean Philippe GHESTEM, Anne TOGOLA

ABSTRACT

The aim of this note is to provide some simplified estimates of measurement uncertainty for integrative passive sampling data.

Key words (thematic and geographical area): Water, passive sampling, uncertainty

1. INTRODUCTION

Cette note a pour objectif de fournir des estimations simplifiées d'incertitudes à associer aux résultats d'échantillonnage intégratif passif. Les estimations ne concernent que les sources d'incertitudes liées aux équations d'étalonnage des outils pour aboutir à des concentrations moyennes intégrées dans l'eau. Ces estimations devront être ajoutées (somme quadratique) aux incertitudes estimées sur les quantités dans l'outil. Dans ce document l'éventuelle réalisation de répliqués et de moyenne de ces répliqués n'est pas considérée.

Ces estimations sont simplifiées et ne couvrent sans doute pas la totalité des sources d'incertitude possibles. Elles devront être confirmées dans l'avenir avec l'acquisition de données de surveillance, la participation des opérateurs à des essais interlaboratoires, ... En particulier ces incertitudes ne couvrent pas les incertitudes liées à l'échantillonnage (représentativité temporelle par exemple).

2. INCERTITUDES DGT

2.1 RAPPEL DES CALCULS

Le calcul de la concentration intégrée dans le milieu pendant la période considérée est donné par :

$$C_{DGT} = (M \cdot \Delta g) / (D_{gel} \cdot A \cdot t)$$

Avec

C_{DGT} = concentration moyenne intégrée

M : masse de l'élément sur la résine

Δg épaisseur du gel diffusif et de la membrane filtrante

D_{gel} : coefficient de diffusion de l'élément dans le gel diffusif à la température moyenne d'exposition

A : surface active du DGT (aire effective de diffusion)

t : durée d'exposition

La masse M est obtenue par

$$M = C_{icpms} \cdot F_{dilution} \cdot (V_{acide} + V_{résine}) / f_{élution}$$

Avec :

- C_{icpms} concentration mesurée de l'élément (par ICPMS préférentiellement)
- $F_{dilution}$: facteur de dilution de l'extrait obtenu après élution de la résine
- $f_{élution}$: facteur rendant compte du taux de récupération de l'élément de la résine par la méthode d'élution appliquée
- V_{acide} : volume d'acide ajouté pour éluer la résine
- $V_{résine}$: volume de résine (donné par le fournisseur)

Les utilisateurs souhaitant des références concernant les incertitudes sur les DGT peuvent se référer par exemple aux publications [1][2].

2.2 INCERTITUDE SUR M

Cette incertitude est à estimer par l'utilisateur (en % $k=1$) à partir :

- De l'incertitude sur la concentration obtenue sur l'éluat (analyse ICPMS), si nécessaire incluant la dispersion issue des répliqués analysés. Cette incertitude peut par exemple être issue de l'exploitation de cartes de contrôle du laboratoire.
- De l'incertitude sur le facteur d'éluat (cf. ci-dessous)
- Les autres facteurs (dilution, volumes d'acide, ...) sont négligeables

Facteur d'éluat

Une exploitation des 2 publications citées ci-dessus conduit à considérer une incertitude type de l'ordre de 3 % pour ce paramètre (hypothèse d'un volume d'acide de 1 ml (1M)), en faisant l'hypothèse d'une incertitude équivalente quels que soit l'élément considéré).

Les publications donnent les informations suivantes concernant l'incertitude type sur le facteur d'éluat :

- Knutson & al. [2] §3.2.2 (pour Cu : 0.793 ± 0.051) = 3.2%
- Kreuzeder & al. [1] Table S1 : 2,47, 1,09, 0,61 et 1,55%

2.3 INCERTITUDE SUR L'ÉPAISSEUR DU GEL ET DE LA MEMBRANE

Au vu des publications suivantes, il a été décidé de considérer une incertitude type de 6% pour ce paramètre (valeur par excès).

- Kreuzeder & al. [1] (tableau 1): 1,8%
- Knutsson & al. [2] (Tableau 4) : 5,5%

2.4 COEFFICIENT DE DIFFUSION

Au vu des publications suivantes, il a été décidé de considérer une incertitude type de 5 % pour ce paramètre (valeur par excès).

- Kreuzeder & al. [1]: sur les 4 exemples, incertitudes type de l'ordre de 1 à 1,3%
- Knutsson & al. [2] : 0,78% (0,1 pour 6,4)
- Osterlund & al. [3] : la valeur moyenne amène à des incertitudes ($k=1$) de l'ordre de 0,8 à 5%

Cette estimation d'incertitude est une estimation basée sur l'estimation du coefficient de diffusion lui-même. Il est également fait l'hypothèse que l'évaluation de la température moyenne du milieu d'exposition est fiable. C'est le cas pour un suivi continu avec un capteur de température. Dans le cas d'une évaluation ponctuelle « début-fin d'exposition », l'impact des variations de température sur le coefficient de diffusion sur une durée de l'ordre de 2 semaines est en général négligeable mais dans certaines circonstances, une

incertitude supplémentaire peut être prise en compte. Dans tous les cas, il importe de réaliser les prises d'essai de température « début -fin » dans des conditions les plus représentatives de la période d'exposition.

2.5 SURFACE ACTIVE DU DGT (AIRE EFFECTIVE DE DIFFUSION)

Au vu des publications suivantes, il a été décidé de considérer une incertitude type de 10 % pour ce paramètre (valeur par excès).

- Kreuzeder& al [1] : de l'ordre de 0,08 % en considérant l'aire géométrique mais si on ne considère que l'aire géométrique, il faudrait prendre en compte l'impact de la couche limite de diffusion (et dans ce cas, une incertitude de 10% est citée par l'auteur).
- Knutsson & al. [2] : 8,2% (Tableau 4)

2.6 DUREE

L'incertitude sur la durée est négligeable (hypothèse d'une durée de l'ordre de 14 jours et incertitude de l'ordre de quelques minutes). Cependant il importe de disposer des horaires précis de pose et de retrait des échantillonneurs afin de pouvoir négliger l'incertitude de ce facteur. Il est important de ne pas considérer par défaut une valeur au jour.

2.7 BILAN

A partir des données décrites précédemment une incertitude type a été estimée, sa valeur est de 13 % (racine carrée de la somme quadratique des valeurs de l'ensemble des facteurs).

Il est à noter que cette incertitude-type doit être ajoutée à l'incertitude type sur la concentration dans l'éluat pour disposer d'une estimation de la mesure d'un paramètre avec échantillonnage DGT.

3. INCERTITUDES POCIS

Pour les POCIS, les calculs de la concentration moyenne intégrée se font selon l'équation suivante :

$$C_{\text{moy}} = M / (R_s \cdot t)$$

- C_{moy} concentration moyenne intégrée sur la durée t (ng.L⁻¹)
- M quantité accumulée après la durée t (ng)
- R_s taux d'échantillonnage (L.j⁻¹)
- t durée d'exposition dans le milieu (jours)

L'incertitude sur la quantité M sera celle issue du protocole analytique. L'estimation de l'incertitude sur C_{moy} sera basée sur cette incertitude ainsi que sur l'incertitude sur le R_s . Comme précédemment, l'incertitude liée au temps est considérée comme négligeable.

Les R_s utilisés sont issus de données bibliographiques acquises par différents auteurs. Suivant les protocoles et/ou les auteurs, des différences plus ou moins importantes sont observées entre les valeurs de R_s . Aquaref a réalisé un travail de compilation et d'exploitation de ces données issues de la littérature [4].

L'exploitation de ces données montre un R_s médian de $0,21 \pm 0,08$ L/j ($k=1$) soit une incertitude type relative de 36% toutes molécules confondues (des réflexions devraient être menées pour voir dans quelle mesure ce R_s médian ne pourrait pas être utilisé pour les calculs POCIS).

Par ailleurs, pour chaque molécule, un écart-type a été estimé sur le calcul du R_s . Cet écart-type rend compte de la dispersion des estimations des R_s par les différents auteurs et donc de la dispersion apportée par l'utilisation du R_s pour le calcul de la concentration moyenne intégrée. A partir d'une exploitation, sur toutes substances présentant un R_s , il a été décidé de définir l'incertitude-type de ce paramètre comme la valeur médiane des écarts-types soit 40 % ($k=1$).

Pour les substances suivantes, afin de prendre en compte le nombre important de données disponibles en bibliographie ($n > 4$ dans la référence [4]) et les écarts peu importants entre ces données (écarts-types médians) inférieurs à 30, il est proposé une incertitude type d'une valeur de 30% (au lieu de 40%) :

- Acétochlore
- Atrazine
- Diuron
- Isoproturon
- Métazachlore
- Oxazepam
- Ofloxacine

4. INCERTITUDES MEMBRANES SILICONE (SR : SILICONE RUBBER)

Pour les SR, les calculs de la concentration moyenne intégrée se font de la même façon que pour les POCIS, en utilisant un coefficient R_s qui est donné par

$$R_s = \beta_{sil} * K_{pw}^{-0,08}$$

Avec

- β_{sil} un coefficient rendant compte des caractéristiques du site (cf session F3 - <https://www.aquaref.fr/chimie/eip-echantillonnage-integratif-passif>)
- K_{pw} est le coefficient de partage entre le polymère et l'eau

La publication de Smedes [5] propose des valeurs de K_{pw} ainsi que des erreurs types sur ces K_{pw} . L'exploitation de l'ensemble des données de la publication

montre que les erreurs types relatives sur le paramètre $Kpw^{0,08}$ sont au maximum de 5% et seront donc considérées comme négligeables au regard des incertitudes estimées sur le paramètre β_{sil} qui sont supérieures à 3 fois cette valeur (cf. NF ISO 11352).

Dans l'exercice de démonstration nationale sur l'échantillonnage passif, réalisé dans le cadre du Réseau de Surveillance Prospective [4], les coefficients β_{sil} pour 17 stations d'eau de surface ont été estimés afin de calculer les concentrations moyennes intégrées. Lors de ces calculs (faits par ajustement à une courbe modèle des concentrations des PRC - cf session F3 - <https://www.aquaref.fr/chimie/eip-echantillonnage-integratif-passif>) des erreurs types sont fournies par l'outil de régression. Ces données sont présentées dans le tableau ci-dessous. Les erreurs types sur le coefficient β_{sil} sont comprises entre 7 et 54%. Pour définir une incertitude type associée au facteur β_{sil} , la médiane de ces données a été choisie de façon arbitraire. Cette valeur est de 20%. Il s'agit d'une estimation très simplifiée qui, si besoin, pourrait être précisée en considérant les caractéristiques spécifiques de l'incertitude sur chaque station (cf incertitude sur l'ajustement à la courbe modèle).

Station	log beta sil	erreur type sur log beta sil	beta sil	Valeur maximale de beta sil (considérant l'erreur type)	Valeur minimale de beta sil (considérant l'erreur type) ²	Erreur type en % sur beta sil (en considérant la valeur maximale)	Erreur type en % sur beta sil (en considérant la valeur minimale)
Station 1	1,5	0,1	31,9	43,7	23,2	37	27
Station 2	1,2	0,1	16,1	19,1	13,6	18	16
Station 3	1,5	0,1	28,9	35,9	23,3	24	19
Station 4	1,8	0,1	59,9	70,5	51,0	18	15
Station 5	1,1	0,0	13,9	15,5	12,6	11	10
Station 6	1,7	0,1	49,4	55,9	43,6	13	12
Station 7	1,7	0,0	48,1	51,8	44,7	8	7
Station 8	1,9	0,0	82,3	91,0	74,5	10	10
Station 9	1,4	0,1	22,6	27,2	18,9	20	17
Station 10	1,3	0,1	18,7	21,6	16,2	16	14
Station 11	1,0	0,2	10,3	14,8	7,2	44	30
Station 12	1,6	0,0	42,7	47,8	38,1	12	11
Station 13	2,4	0,1	260,5	312,4	217,2	20	17
Station 14	1,6	0,0	37,7	40,9	34,8	8	8
Station 15	1,7	0,1	52,8	59,4	46,9	13	11
Station 16	0,9	0,2	8,6	12,9	5,7	50	33
Station 17	0,6	0,2	3,9	6,0	2,5	54	35

Tableau 1 : exploitation de données β_{sil} de la campagne nationale de démonstration sur l'échantillonnage intégratif passif [4]

5. CONCLUSION

Sur la base d'estimations simplifiées, cette note propose des ordres de grandeur d'incertitude pour différents coefficients rentrant dans le calcul des concentrations obtenues par échantillonnage intégratif passif. Les valeurs fournies doivent s'ajouter (somme quadratique) aux incertitudes obtenues au laboratoire sur les quantités dans l'outil.

Ces estimations (incertitudes type) sont :

- DGT : 13%
- POCIS : 40%

- SR : 20%

Ces informations seront mentionnées dans les feuilles de calcul disponibles sur le site internet www.aquaref.fr.

Les augmentations d'incertitude qui résultent de la prise en compte des incertitudes liées aux outils d'échantillonnage intégratif passif, par rapport aux résultats obtenus par les techniques classiques de laboratoire sur échantillonnage ponctuel, doivent être mises en regard de la plus-value apportée en termes de sensibilité et de représentativité des résultats.

6. BIBLIOGRAPHIE

[1] Kreuzeder & al., Uncertainty Evaluation of the Diffusive Gradients in Thin Films Technique, Environ. Sci. Technol. 2015, 49, 1594-1602, <https://doi.org/10.1021/es504533e>

[2] Knutsson & al., Estimation of Measurement Uncertainties for the DGT Passive Sampler Used for Determination of Copper in Water, International Journal of Analytical Chemistry Volume 2014, Article ID 389125, 7 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2014/389125>

[3] Osterlund 2010 - Applications of the DGT Technique for Measurements of Anions and Cations in Natural Waters -PhD; <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:989772/FULLTEXT01.pdf>

[4] B. Mathon, A. Dabrin, I. Allan, S. Lardy-Fontan, A. Togola, J-P. Ghestem, C. Tixier, J-L.Gonzalez, M. Ferreol, L. Dherret, A. Yari, L. Richard, A. Moreira, M. Eon, B. Delest, E. Noel-Chery, M. El Mossaoui, E.Alasonati, P-F. Staub, N. Mazzella, C. Miège, Surveillance prospective - évaluation de la pertinence des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance réglementaire des milieux aquatiques - Rapport AQUAREF 2022 - 175 p + 20 annexes (149 p) ; https://professionnels.ofb.fr/sites/default/files/pdf/documentation/Pollution/Rapport_RSP_Lot_E_V2022.pdf

[5] Smedes 2019, SSP silicone-, lipid- and SPMD-water partition coefficients of seventy hydrophobic organic contaminants and evaluation of the water concentration calculator for SPMD ; Chemosphere, Volume 223, May 2019, Pages 748-757 ; <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.164>