

Essai sur site « Orléans 2018 » :

Identification de sources d'erreurs et éléments pour estimer son incertitude

Journée technique Aquaref "Echantillonnage"

Sommaire

- 1) Présentation de l'essai**
- 2) Sources d'erreurs rencontrées lors de l'essai**
- 3) Point sur l'estimation de l'incertitude**

CONTEXTE

- Circuit 57 Eaux - Analyses terrain par préleveurs créé en 2008
150 participants et des paramètres avec 500 résultats.
- Mise en place d'un essai sur site en 2018 en partenariat avec Aquaref.
- Deux autres essais proposés en 2019 :
 - Nantes, en avril
 - Verneuil-en-Halatte, en septembre.

Essai sur site « Orléans 2018 »

3 sites de mesures

- Base de loisirs

Solution étalons et mesures *in-situ*

- Petit cours d'eau

Mesures *in-situ*

- Grand cours d'eau (Loiret)

Mesures *in-situ* et prélèvement



Essai sur site « Orléans 2018 »

SITE N°1 – EAU DE BAINADE
MESURE DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES IN SITU

N° PRELEVEUR : 8 DATE : 12/06/18
HEURE DE DEBUT : 9h
HEURE DE FIN : 9h45

Rappel consignes :
Dans le cas de mesures par passage par un intermédiaire (seau ou canne), ne réalisez qu'un seul prélèvement d'eau du milieu, à conserver pour l'ensemble des répétitions de mesures.
a) à l'invitation des organisateurs seulement, plongez votre sonde dans l'eau ;
b) notez les valeurs stabilisées en respectant l'unité et le nombre de chiffres après la virgule ;
c) sortez la sonde du milieu.

Répétez ces étapes 5 fois pour chaque paramètre.

Méthode de mesure mise en œuvre : ☒ directe ☐ indirecte, précisez :

PARAMETRE	UNITE	NOMBRE DE CHIFFRES APRES LA VIRGULE	Valeurs mesurées				
			V1	V2	V3	V4	V5
TEMPERATURE	°C	1	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4
pH	Unité pH	2	8,34	8,33	8,33	8,35	8,38
CONDUCTIVITE A 25°C	µS/cm	1	324	323	324	324	324
OXYGENE	mg/L	2	8,54	8,56	8,55	8,55	8,61
TAUX DE SATURATION EN OXYGENE	%	1	101,4	101,7	101,5	101,5	101,3
TURBIDITE	NFU NTU	2	—	—	—	—	—

Observations diverses :
* Oxygène à sonde optique : précède mesure directe avec sonde reposant à l'endroit
* mesure des autres paramètres à l'aide du bras pour les mettre à distance

INITIALES DU PRELEVEUR : JP

Fiche terrain B – version mai-18
BiPea - CAP 18 - Bâtiment D19 - 189, rue d'Aubervilliers - F-75018 Paris - France - www.biPea.org

SITE N°1 – CONTROLE METROLOGIQUE

NOM DE L'OBSERVATEUR :	N° PRELEVEUR :	DATE :
		HEURE DE DEBUT :
		HEURE DE FIN :

Rappel : Veuillez entourer la pondération de votre choix pour chaque point à évaluer.

Points à évaluer	Possibilités	Pondération	Commentaires
Agitation de la sonde	Agitation de la sonde, arrêt et stabilisation de la mesure	+++	
	Pas d'agitation de la sonde	---	
	Agitation de la sonde mais pas de stabilisation	---	
Protection du volume	Protection du volume des rayons directs du soleil, des courants d'air	+++	
	Volume non protégé des rayons directs du soleil ou des courants d'air	---	
Rinçage des sondes	Après la mesure avec de l'eau (eau distillée, eau déminéralisée...)	+++	
	Aucun rinçage	---	
Stockage des sondes d'un point à un autre	Capuchon pour le pH	+++	
	Sans capuchon pour pH	---	

Observations diverses :

RESULTATS – SOLUTIONS ETALONS

- Utilisation de solutions étalons certifiées

pH : Valeur assignée : 7,41 ; [7,31;7,51]

LAB.	X	Z	X	Z	X	Z	X	Z	X	Z
1611	7,45	0,80	7,45	0,80	7,45	0,80	7,45	0,80	7,45	0,80
3094	7,49	1,60	7,45	0,80	7,46	1,00	7,46	1,00	7,46	1,00
3972	7,43	0,40	7,42	0,20	7,41	0,00	7,39	-0,40	7,39	-0,40
4609	7,39	-0,40	7,40	-0,20	7,38	-0,60	7,38	-0,60	7,39	-0,40
4929	7,48	1,40	7,49	1,60	7,46	1,00	7,50	1,80	7,47	1,20
5410	7,47	1,20	7,46	1,00	7,46	1,00	7,46	1,00	7,45	0,80
6297	7,48	1,40	7,46	1,00	7,47	1,20	7,48	1,40	7,48	1,40
9405	7,49	1,60	7,50	1,80	7,50	1,80	7,50	1,80	7,49	1,60

Tous les résultats sont dans l'intervalle défini par le fournisseur.

RESULTATS – SOLUTIONS ETALONS

- Utilisation de solutions étalons certifiées

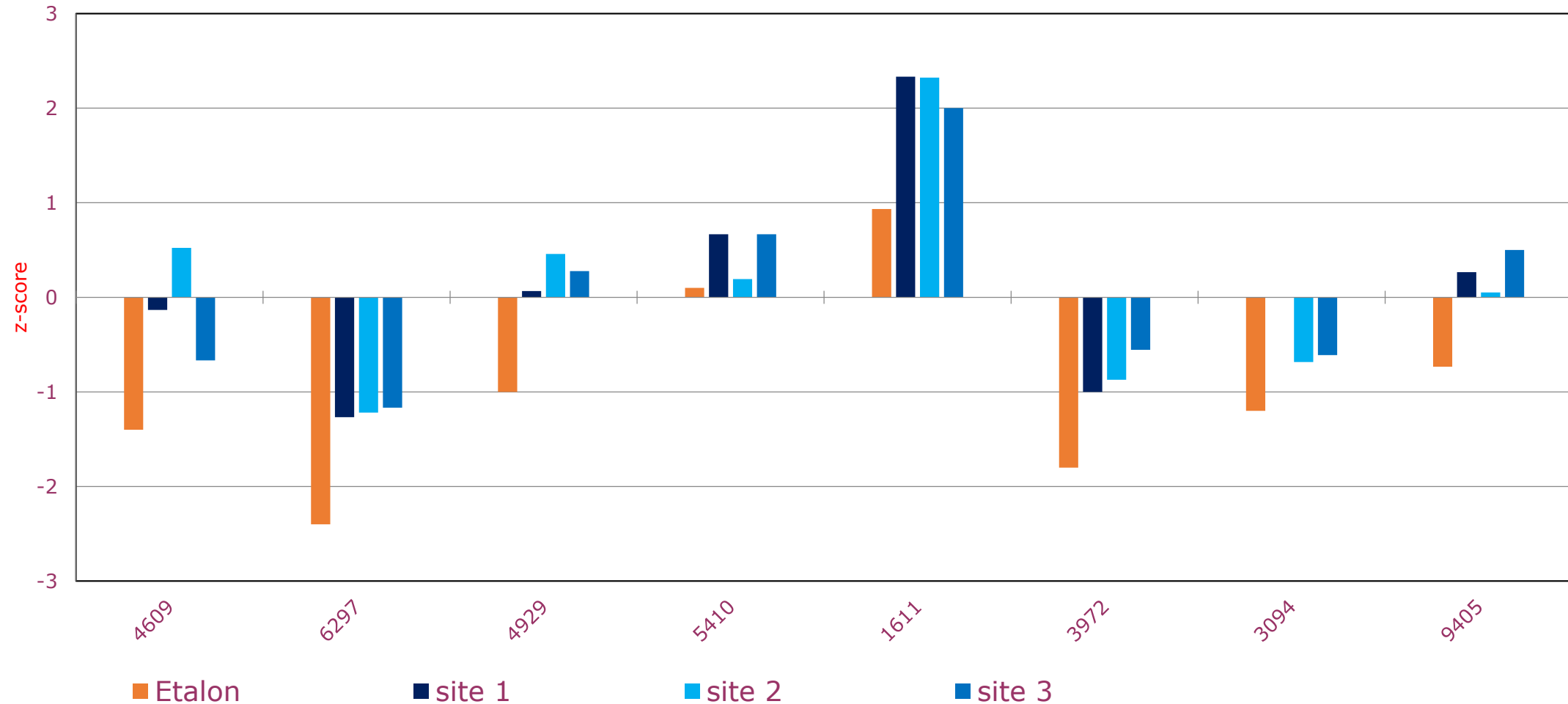
Conductivité : Valeur assignée 445 $\mu\text{S}/\text{cm}$; [435;455]

LAB.	X	Z	X	Z	X	Z	
1611	452	1,40	448	0,60	449	0,80	•
3094	440	-1,00	438	-1,40	439	-1,20	
3972	436	-1,80	436	-1,80	436	-1,80	
4609	438	-1,40	438	-1,40	438	-1,40	
4929	438	-1,40	441	-0,80	441	-0,80	
5410	447	0,40	444	-0,20	444	-0,20	
6297	433	-2,40	433	-2,40	433	-2,40	•
9405	441	-0,80	441	-0,80	442	-0,60	

Une série de données est en dehors de l'intervalle.

RESULTATS – SOLUTIONS ETALONS

Répartition des z-scores pour la conductivité



RESULTATS – MESURES IN-SITU

- Valeur de consensus
- Homogénéité contrôlée en continu / au cours de la période de mesure

RESULTATS – MESURES IN-SITU



RESULTATS – MESURES IN-SITU

pH (site 1) : Valeur assignée : 8,26 ; [7,94;8,58]

LAB.	X	Z	X	Z	X	Z	X	Z	X	Z
1611	8,28	0,13	8,26	0,00	8,25	-0,06	8,26	0,00	8,25	-0,06
3094	8,10	-1,00	8,09	-1,06	8,09	-1,06	8,11	-0,94	8,10	-1,00
3972	8,23	-0,19	8,22	-0,25	8,21	-0,31	8,19	-0,44	8,16	-0,63
4609	8,40	0,88	8,30	0,25	8,30	0,25	8,30	0,25	8,30	0,25
4929	● 7,68	-3,63	8,11	-0,94	8,28	0,13	8,10	-1,00	8,14	-0,75
5410	8,29	0,19	8,30	0,25	8,29	0,19	8,28	0,13	8,28	0,13
6297	● 8,65	2,44	8,63	2,31	8,61	2,19	8,62	2,25	8,63	2,31
9405	8,31	0,31	8,33	0,44	8,33	0,44	8,35	0,56	8,38	0,75

pH (site 2) : Valeur assignée : 7,30 ; [6,84;7,76]

LAB.	X	Z	X	Z	X	Z	X	Z	X	Z
1611	7,46	0,70	7,43	0,57	7,44	0,61	7,44	0,61	7,45	0,65
3094	● 6,66	-2,78	6,65	-2,83	6,66	-2,78	6,65	-2,83	6,64	-2,87
3972	7,15	-0,65	7,13	-0,74	7,14	-0,70	7,15	-0,65	7,09	-0,91
4609	7,30	0,00	7,27	-0,13	7,26	-0,17	7,25	-0,22	7,26	-0,17
4929	7,27	-0,13	7,32	0,09	7,32	0,09	7,31	0,04	7,32	0,09
5410	7,29	-0,04	7,29	-0,04	7,29	-0,04	7,28	-0,09	7,28	-0,09
6297	7,77	2,04	7,73	1,87	7,75	1,96	7,70	1,74	7,71	1,78
9405	7,30	0,00	7,33	0,13	7,35	0,22	7,37	0,30	7,35	0,22

RESULTATS – MESURES IN-SITU

Conductivité (site 1) : Valeur assignée : 323 $\mu\text{S/cm}$; [317;329]

Conductivité (site 2) : Valeur assignée : 191 $\mu\text{S/cm}$; [185;197]

Conductivité (site 3) : Valeur assignée : 283 $\mu\text{S/cm}$; [276;290]

LAB.	X	Z	X	Z	X	Z	X	Z	X	Z
1611	291	2,17	290	1,89	290	1,89	291	2,17	290	1,89
3094	281	-0,61	281	-0,61	281	-0,61	281	-0,61	281	-0,61
3972	282	-0,33	281	-0,61	281	-0,61	281	-0,61	281	-0,61
4609	280	-0,89	280	-0,89	282	-0,33	281	-0,61	281	-0,61
4929	284	0,22	284	0,22	285	0,50	284	0,22	284	0,22
5410	286	0,78	286	0,78	285	0,50	286	0,78	285	0,50
6297	279	-1,17	279	-1,17	279	-1,17	279	-1,17	279	-1,17
9405	285	0,50	285	0,50	285	0,50	285	0,50	285	0,50

RESULTATS – MESURES IN-SITU

Oxygène dissous : Valeur assignée : 7,61mg O₂/l ; [6,75;8,47]

LAB.		X	Z	X	Z	X	Z	X	Z	X	Z
1611	●	8,17	1,30	8,16	1,28	8,18	1,33	8,20	1,37	8,17	1,30
3094		7,33	-0,65	7,33	-0,65	7,33	-0,65	7,33	-0,65	7,33	-0,65
3972		7,29	-0,74	7,46	-0,35	7,22	-0,91	7,21	-0,93	7,40	-0,49
4609	●	8,08	1,09	8,07	1,07	8,17	1,30	8,20	1,37	8,21	1,40
4929		7,51	-0,23	7,50	-0,26	7,48	-0,30	7,48	-0,30	7,46	-0,35
5410		7,38	-0,53	7,40	-0,49	7,37	-0,56	7,38	-0,53	7,41	-0,47
6297		7,82	0,49	7,79	0,42	7,79	0,42	7,77	0,37	7,76	0,35
9405		7,21	-0,93	7,41	-0,47	7,21	-0,93	7,23	-0,88	7,21	-0,93

Participant 4609 : biais systématique

Participant 1611 : pas de biais systématique ; prélèvement au seau.

RESULTATS – PRELEVEMENT

- COT, MES, Ammonium, Nitrite, Nitrate, Azote Kjeldahl, Orthophosphate, Phosphore total
- Résultats obtenus extrêmement similaires

LAB.	x	z	x	z	x
1611	0,20	-2,00	0,21	0,00	0,20
3094	0,21	0,00	0,21	0,00	0,21
3972	0,21	0,00	0,21	0,00	0,21
4609	0,21	0,00	0,21	0,00	0,21
4929	0,21	0,00	0,20	-2,00	0,20
5410	0,21	0,00	0,20	-2,00	0,20
6297	0,21	0,00	0,21	0,00	0,21
9405	0,21	0,00	0,21	0,00	0,21

Phosphates

LAB.	x	z	x	z	x
1611	4,2	1,00	4,1	0,00	4,2
3094	4,1	0,00	4,2	1,00	4,2
3972	4,1	0,00	4,3	2,00	4,2
4609	4,0	-1,00	4,0	-1,00	4,0
4929	4,1	0,00	4,1	0,00	4,1
5410	4,2	1,00	4,3	2,00	4,2
6297	4,2	1,00	4,2	1,00	4,2
9405	4,1	0,00	4,1	0,00	4,1

COT

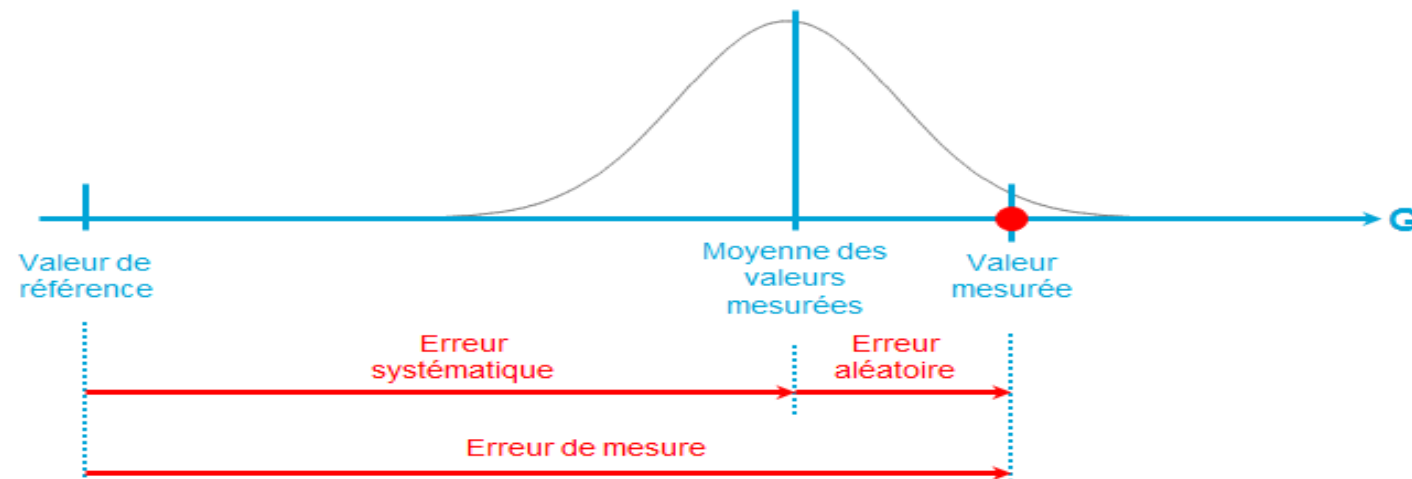
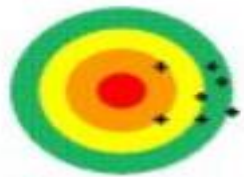
AUTRES SOURCES DE VARIABILITE DU PRELEVEMENT

- Influence spatio-temporelle (cas épandage pesticides)
- Stratégie d'échantillonnage (localisation, gué/canne)
- Délais d'analyses (début/fin de tournée)
- Stabilisation / flaconnage

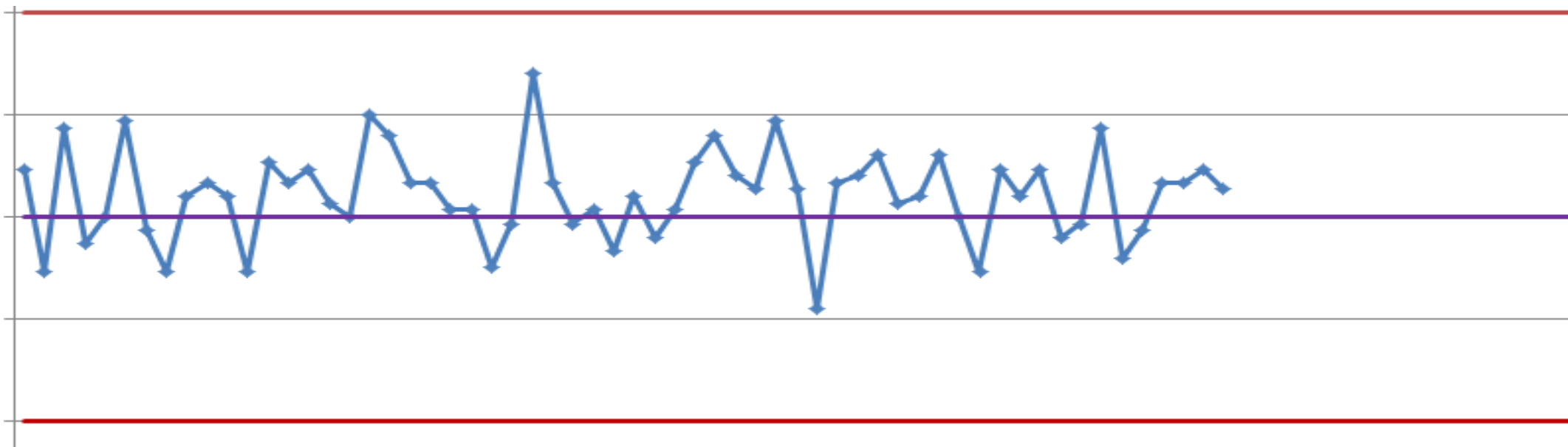
INCERTITUDES

- Essai d'aptitude = essai de justesse
- Information principale à exploiter : le biais
- Incertitude

$$u = \sqrt{s^2_{FI} + s^2_{\text{biais}}}$$



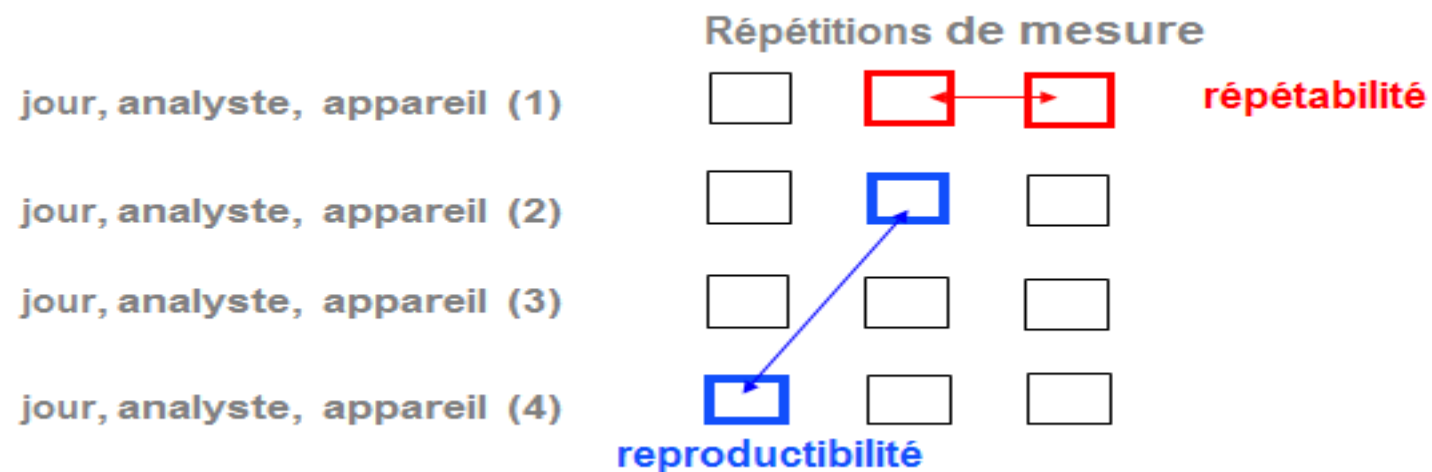
INCERTITUDES - BIAIS



$$s_{\text{biais}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

INCERTITUDES – Variations aléatoires

Ecart-type de fidélité intermédiaire S_{FI}

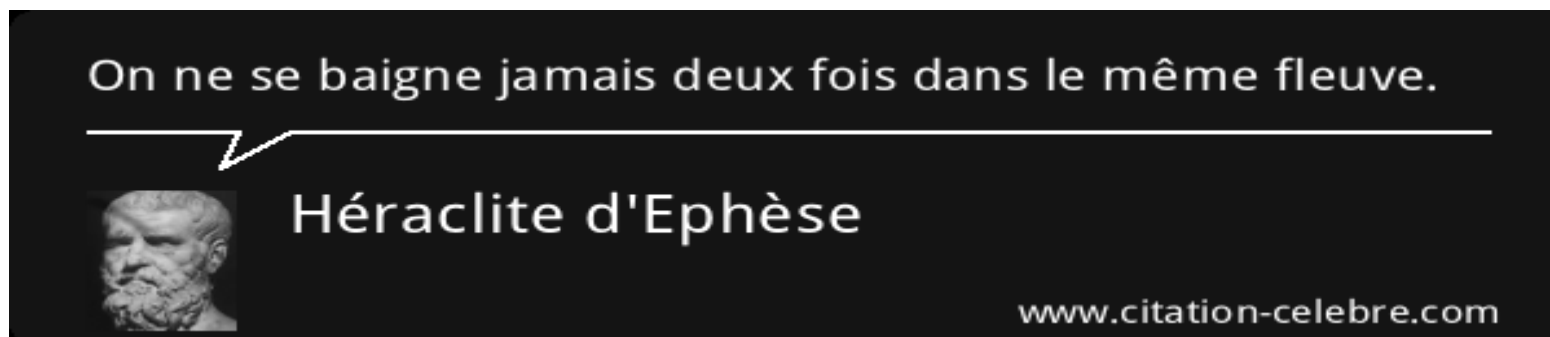


$$S_{FI} = \sqrt{s_r^2 + s_{\text{interseries}}^2}$$

INCERTITUDES

Limite dans la mise en œuvre d'un plan expérience pour les analyses *in-situ*

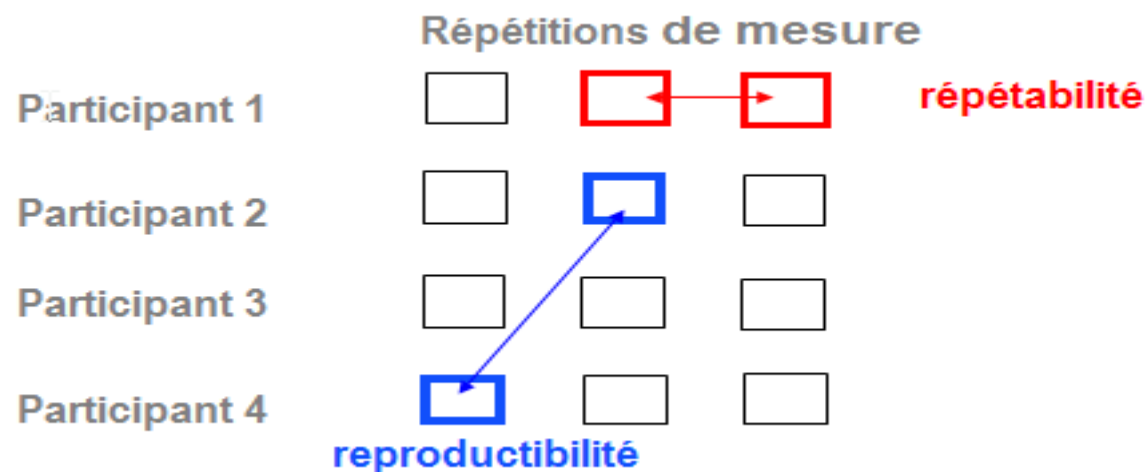
- Mouvance des matériaux



- Stabilité des matériaux

INCERTITUDES

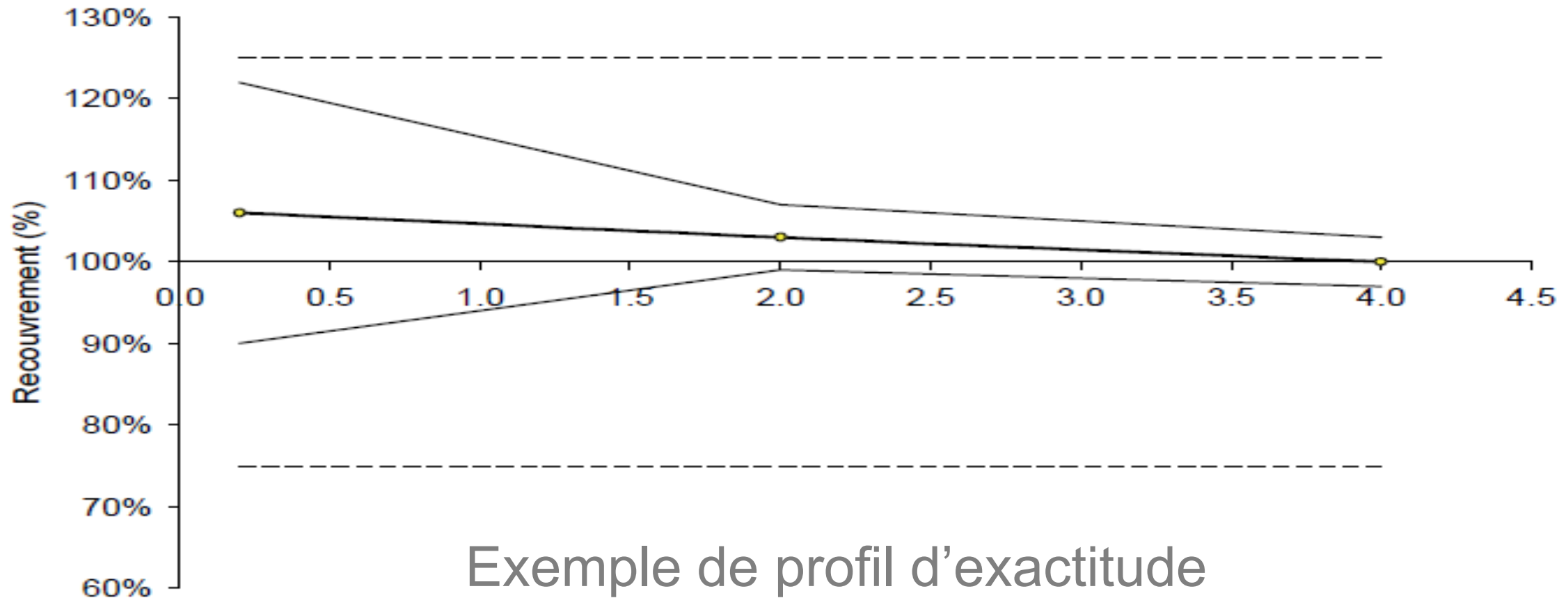
Ecart-type de reproductibilité de l'essai d'aptitude



Paramètres	$\bar{x}_m^*$	s_r^*	$r (2,8 \times s_r^*)$	s_R^*	$R (2,8 \times s_R^*)$
pH	8,26	0,02	0,06	0,16	0,45
Conductivité	323,00	0,4	1,1	3,0	8,5
Oxygène dissous	8,92	0,06	0,17	0,33	0,94

INCERTITUDES

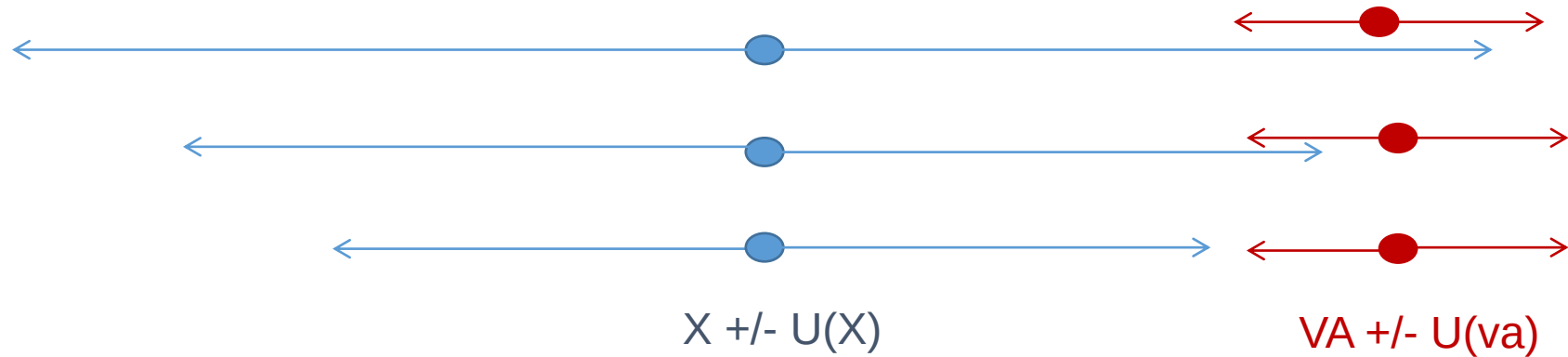
Influence du niveau ou de la concentration



Exemple de profil d'exactitude

INCERTITUDES

Utilisation de l'incertitude revendiquée



$$\zeta_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{u^2(x_i) + u^2(x_{pt})}}$$

Conclusion

- Un premier essai enrichissant avec un certains nombre points sensibles identifiés (deux autres essais à venir)
- Essai d'aptitude = Essai de justesse
 ➔ information sur le biais
- Confronter son incertitude calculée avec les données d'essais

Merci de votre attention !