

IMPACT DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS SUR LA VARIABILITE DES RESULTATS D'ANALYSES

ESSAI INTER COMPARAISON SUR LE PRELEVEMENT EN PLAN D'EAU 2010

**Amélioration des méthodes de prélèvements pour les
paramètres physico-chimiques I A 01**

**JP. Blanquet, F. Botta, R. Champion, C. Ferret, N. Guigues,
J. Lazzarotto, B. Lepot
Janvier 2011**

**Programme scientifique et technique
Année 2010**

Document final

En partenariat avec le  **LNE** Le progrès, une passion à partager et  **INRA**

Avec l'approbation de

et le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Cet essai a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF 2010. Il s'agit d'un partenariat ONEMA - INERIS et ONEMA - LNE, au titre de l'action I-A-01 « Amélioration des méthodes de prélèvements pour les paramètres physico-chimiques » inscrite dans le thème « Développement et optimisation des méthodes de prélèvements ».

La directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000¹ fixe des objectifs à atteindre : bon état des eaux en 2015, réduction ou suppression des rejets de substances prioritaires, non détérioration de l'état des eaux, pour l'ensemble des milieux aquatiques européens, y compris les eaux de lac.

A l'intérieur de ce cadre réglementaire, la qualité et la maîtrise des données acquises ont une importance capitale non seulement pour comparer des résultats à des valeurs seuils mais également pour identifier avec un degré de confiance suffisant les tendances à la hausse des concentrations en polluants.

Les notions de comparabilité des données et d'estimation des incertitudes de mesure sont maintenant assez largement abordées par les laboratoires à travers notamment la participation aux campagnes d'essais d'aptitude. Ces campagnes sont particulièrement riches d'informations. Elles permettent bien sûr aux laboratoires de vérifier leurs performances et d'améliorer leurs pratiques mais elles apportent également, pour les utilisateurs de données, des informations sur la variabilité des résultats analytiques au sein de la profession et sur de possibles effets liés à l'utilisation de telle ou telle méthode d'analyse.

De telles campagnes prenant en compte les aspects liés au prélèvement sont pour l'instant encore rares. Des exercices d'intercomparaison semblables à celui décrit dans ce document se développent au niveau français et européen, depuis environ 5 ans. Parmi ces essais on peut citer :

- Essai organisé par le JRC (Joint Research Center) dans le cadre du CMA (Chemical Monitoring Activity). Cet essai a regroupé 7 préleveurs / laboratoires en octobre 2006 à Ferrara en Italie sur le Po. Les méthodologies de prélèvement et d'analyses étaient libres et les paramètres ciblés étaient : PBDE, HAP, Octyl et Nonylphénols².
- Essai sur le prélèvement en eau de surface organisé par l'INERIS en juin 2007 à EPONE (Yvelines)³. Cet essai regroupait 14 préleveurs. Il était basé sur la réalisation de prélèvements suivant un protocole libre et un protocole imposé. Les paramètres ciblés étaient MES, NO₂, PO₄, COHV.
- Autre essai organisé par le JRC dans le cadre du CMA (Chemical Monitoring Activity) qui s'est déroulé les 17 et 18 septembre 2008 à Budapest sur le Danube. Il a réuni une quinzaine de participants dont le BRGM et l'INERIS pour la France. L'objectif de cet essai était pour chaque participant de prélever depuis une péniche suivant son propre protocole, un échantillon d'eau du Danube et de faire les analyses de HAP, alkylphénols et PBDE³.
- Essai collaboratif de prélèvement sur site dans le contexte des programmes de surveillance allemand en Mer du Nord et Mer Baltique⁴. Les paramètres suivants ont été pris en compte : NO₂, NO₃, NH₄, PO₄ et SiO₄.

¹ Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE) 2000/60/CE.

² Georg Hanke, Jan Wollgast, Robert Loos, Javier Castro Jiménez, Gunther Umlauf, Giulio Mariani, Anne Müller, Tania Huber, Eugen H. Christoph, Giovanni Locoro, José Manuel Zaldivar and Giovanni Bidoglio - (2007). Comparison of Monitoring Approaches for Selected Priority Pollutants in Surface Water - An Initiative in support to the Water Framework Directive Chemical Monitoring Activity - EUR 22922 EN

³ JP Blanquet, N Chatellier, MP Strub, B Lepot (2007) - Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses - Essai national sur site du 26 juin 2007- Rapport n° DRC-07-86076-16167B, (www.ineris.fr/eil/documents/R_07_16167B_MEDAD_Essai_National_Site.pdf)

³ Georg Hanke, Jan Wollgast, Giulio Mariani, Tania Huber, Helle Skej, Giovanni Locoro, Serafino Contini and Giovanni Bidoglio (2009). Comparison of Monitoring Approaches for Selected Priority Pollutants in Surface Water CMA on-site 2 - EUR 24081 EN

⁴ 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.

- Essai d'inter comparaison de prélèvements pour l'estimation de l'incertitude sur la mesure de gaz de décharge.⁵
- Essai sur le prélèvement en eau souterraine organisé par le BRGM et le LNE en juin 2009 à Chapelle Saint Luc en banlieue de Troyes (Aube)⁶. Cet essai regroupait 9 préleveurs. Il était basé sur la réalisation de prélèvements selon leur procédure habituelle et pendant une demi-journée, des prélèvements en double en vue d'analyser des paramètres chimiques bien définis. Les paramètres ciblés étaient les NO₃, six pesticides (atrazine, simazine, DIA, DEA, terbutylazine, deséthylterbutylazine), un composé organique volatil (tétrachloréthylène) et une quinzaine d'éléments traces.
- Autre essai organisé par le JRC dans le cadre du CMA (Chemical Monitoring Activity) qui s'est déroulé les 5 et 6 octobre 2010 à Maastricht sur la Meuse. Chaque participant devait : prélever, depuis une péniche, un échantillon d'eau de la Meuse en suivant son propre protocole ; puis rechercher les substances de la Directive Cadre sur l'Eau dans les échantillons prélevés.,

Des détails sur ces essais collaboratifs de terrain peuvent aussi être obtenus sur le site AQUAREF (http://www.aquaref.fr/publications_prelevements).

Afin de couvrir tous les cas d'eaux de surface, il a été prévu d'organiser un essai similaire au cours d'eau (Epone 2007) à un essai plan d'eau. L'essai plan d'eau a été réalisé en juin 2010. L'organisation de l'essai décrit dans ce rapport avait donc pour objectif de participer au développement des essais d'intercomparaison sur site prenant en compte les opérations d'échantillonnage. De façon plus générale, cet essai avait pour objectif d'estimer l'impact des opérations d'échantillonnage sur les résultats de mesure en apportant des données chiffrées.

Le présent document dresse le bilan de l'essai national sur l'échantillonnage d'eau en plan d'eau qui a été organisé conjointement par l'INERIS et le LNE et dont l'objectif principal était d'étudier l'impact des opérations d'échantillonnage sur la qualité des résultats d'analyse. Il définit notamment les objectifs de l'essai, l'organisation générale de l'essai, l'exploitation qualitative des observations réalisées sur le terrain, l'exploitation quantitative des paramètres mesurés, etc.....

Auteur(s) :

Bénédicte LEHOT

benedicte.lehot@ineris.fr

Fabrizio BOTTA

fabrizio.botta@ineris.fr

Céline FERRET

celine.ferret@ineris.fr

Jean-Pierre BLANQUET

Jean-pierre.blanquet@ineris.fr

INERIS

Rachel CHAMPION

Rachel.champion@lne.fr

Nathalie GUIGUES

Nathalie.guigues@lne.fr

LNE

Jérôme LAZZAROTTO

INRA

lazzaroto@dijon.inra.fr

⁵ S. Squire and M. Ramsey (2001) - Inter-organisational sampling trials for the uncertainty estimation of landfill gas measurements, J. Environ. Monit., 3: 288-294.

⁶ Ghestem J.P., Fisticaro P., Champion R. (2009) - Essai collaboratif sur l'échantillonnage en eau souterraine. BRGM/RP-57687-FR, 175 p. ; 20 tableaux. ; 63 figures. ; 10 annexes. (<http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/rapport-de-essai-collaboratif-sur-echantillonnage-en-eau-souterraine>).

Vérification du document :

Jean Philippe GHESTEM
BRGM
jp.ghestim@brgm.fr

Les correspondants

Onema : Christian JOURDAN, christian.jourdan@onema.fr

Référence du document : 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 - Rapport AQUAREF 2010 - 122p.

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

SOMMAIRE

RESUME.....	13
ABSTRACTS.....	16
1. Introduction.....	18
2. Contexte de l'organisation et objectifs	18
2.1 Contexte de l'organisation	18
2.2 Objectif de l'essai	19
3. Préparation de l'essai.....	19
3.1 Choix du site.....	19
3.2 Méthodologie de sélection du lac	20
3.3 Première étape - Campagnes préliminaires de terrain.....	20
3.4 Deuxième étape - Enquête de recensement auprès des préleveurs	21
3.5 Conclusion et choix définitif du lac	22
4. Déroulement de l'essai et méthodologie.....	25
4.1 Prise de contact et liste des participants	25
4.2 Flaconnage et conditionnement	25
4.3 Méthodologie d'échantillonnage.....	26
4.4 Constitution de l'échantillon.....	28
4.5 Transport.....	28
4.6 Analyses.....	29
4.7 Conditions météorologiques	29
4.8 Suivi du site	30
4.9 Exploitation de l'essai	31
5. Exploitation des enquêtes.....	32
5.1 Méthodologie	32
5.2 Informations générales	32
5.3 Personnel.....	32
5.4 Sécurité	32
5.5 Préparation de la campagne de prélèvement	33
5.6 Matériel de prélèvement.....	33
5.7 Mesures des paramètres physico-chimiques sur site	34
5.8 Prélèvement sur plan d'eau.....	34
5.10 Flaconnage, conservation et transport.....	35
6. Exploitation des observations.....	37
6.1 Objectif et observateurs	37
6.2 Embarcation.....	37
6.3 Sécurité du préleveur	38

6.4	Sécurité du préleveur	38
6.5	Conditionnement des systèmes de prélèvement	39
6.6	Mesure de la profondeur	39
6.7	Mesure de la transparence.....	39
6.8	Prélèvement intégré	41
6.9	Prélèvement de fond	42
6.10	Conservation de l'échantillon	42
6.11	Recommandations	43
7.	Exploitation Quantitative	45
7.1	Objectif	45
7.2	Récapitulatif des données disponibles.....	45
7.3	Représentation graphique	45
7.4	Exploitation statistique	46
8.	Résultats des anions	48
8.1	Paramètres.....	48
8.2	Méthodes d'analyse.....	48
8.3	Les ions Chlorure	49
8.4	Les ions Nitrate	50
8.5	Les ions Sulfate	52
8.6	Les ions nitrite	54
8.7	Les ions Orthophosphate	55
8.8	Synthèse anions.....	57
9.	Cations majeurs.....	58
9.1	Paramètres.....	58
9.2	Méthodes d'analyse.....	58
9.3	Le Calcium	59
9.4	Le Magnésium	60
9.5	Le Potassium.....	62
9.6	Le Sodium.....	63
9.7	L'azote ammoniacal.....	64
9.8	Synthèse cations	66
10.	Résultats des pesticides	67
10.1	Paramètres.....	67
10.2	Méthodes d'analyse.....	67
10.3	Résultats pour la mesure de l'atrazine et de la terbutylazine	67

10.4	Paramètre déséthylatrazine	68
10.5	Paramètre déséthylterbutylazine	69
10.6	Synthèse Pesticides	71
11.	Résultats des éléments traces.....	72
11.1	Méthodes d'analyse.....	72
11.2	Blancs de système de prélèvement	73
11.3	Paramètre Cobalt	79
11.4	Paramètre Nickel	80
11.5	Paramètre Strontium	82
11.6	Paramètre baryum.....	84
11.7	Autres éléments traces quantifiés uniquement par quelques participants	85
11.8	Autres éléments traces non quantifiés	89
11.9	Synthèse Métaux	89
12.	Résultats d'autres paramètres.....	90
12.1	Méthodes d'analyse.....	90
12.2	Résultats pour la mesure du Phosphore total.....	91
12.3	Paramètre Chlorophylle a	93
12.4	Paramètre Carbone Organique Dissous.....	95
12.5	Synthèse autres paramètres	96
13.	Paramètres physico-chimiques de terrain (LNE).....	97
13.1	Bilan des questionnaires.....	97
13.1.1	Appareillage et pratiques d'étalonnage des participants	97
13.1.2	Accréditation des participants	98
13.1.3	Ajustage des appareils des participants	98
13.2	Résultats des mesures des paramètres physico-chimiques sur site.....	99
13.3	Résultats des profils mesurés par l'INRA.....	100
13.3.1	Profils en température	100
13.3.2	Profils en conductivité.....	101
13.3.3	Profils en pH	101
13.3.4	Profils en oxygène dissous.....	102
13.3.5	Conclusion sur les profils mesurés par l'INRA :	102
13.4	Résultats des profils mesurés par les participants	102
13.4.1	Profils en température mesurés par les participants.....	103
13.4.2	Profils en conductivité mesurés par les participants	104
13.4.3	Profils en pH mesurés par les participants	105

13.4.4	Profils en oxygène dissous mesurés par les participants	106
13.4.5	Conclusion sur les mesures de profils	106
13.5	Résultats des évaluations métrologiques des appareils.....	107
13.6	Réalisation des ajustages et problèmes rencontrés par les participants	109
13.7	Evaluation des mesures de température.....	110
13.8	Evaluation des mesures de conductivité	111
13.9	Evaluation des mesures de pH.....	113
13.10	Evaluation des mesures d'oxygène dissous	113
13.11	Conclusion sur l'évaluation métrologique des appareils	116
13.12	Conclusion.....	118
14.	Conclusions générales de l'essai	119
15.	Perspectives.....	120
16.	Annexes.....	122

Liste des annexes :

<i>Annexe 1 : Composition du groupe de pilotage « essai plan d'eau »</i>	<i>124</i>
<i>Annexe 2 : Intervenants lors des campagnes préliminaires de mesure sur le lac de Paladru et la Baie de Grésine - lac du Bourget</i>	<i>125</i>
<i>Annexe 3 : Caractéristiques des deux lacs : lac de Paladru et Baie de Grésine - lac du Bourget.....</i>	<i>126</i>
<i>Annexe 4 : Substances quantifiées ou non quantifiées : Baie de Grésine (lac du Bourget) en 2009</i>	<i>127</i>
<i>Annexe 5 : Substances quantifiées ou non quantifiées : lac de Paladru en 2009</i>	<i>129</i>
<i>Annexe 6 : Mesures in situ - profils verticaux réalisés en 2009</i>	<i>131</i>
Annexe 7 : Questionnaire type envoyé aux participants potentiels.....	133
<i>Annexe 8 : Retours sur la faisabilité d'organiser un essai lac sur une embarcation unique ou individuelle</i>	<i>134</i>
<i>Annexe 9 : Descriptif du lac et situation géographique</i>	<i>135</i>
<i>Annexe 10 : Programme de l'essai.....</i>	<i>137</i>
<i>Annexe 11 : Enquête type envoyée aux préleveurs inscrits :</i>	<i>138</i>
<i>Annexe 12 : Document type à remplir par les observateurs pendant l'essai</i>	<i>141</i>
<i>Annexe 13 Données relevées sur le terrain et portant sur l'organisation générale sur l'embarcation</i>	<i>146</i>
<i>Annexe 14 Observations liées aux opérations de prélèvement intégré</i>	<i>149</i>
<i>Annexe 15 Observations liées aux opérations de prélèvement de fond.....</i>	<i>152</i>
<i>Annexe 16 : Algorithmes statistiques.....</i>	<i>155</i>
<i>Annexe 17 : Données brutes et approche robuste des résultats issus des opérations de prélèvement intégré</i>	<i>159</i>
<i>Annexe 18 : Données brutes et approche robuste des résultats issus des opérations de prélèvement de fond.....</i>	<i>160</i>
<i>Annexe 19 : Estimation de la variabilité des opérations de prélèvements.....</i>	<i>161</i>
<i>Annexe 20 : Questionnaire sur les mesures des paramètres physico-chimiques.....</i>	<i>164</i>
<i>Annexe 21 : Profils mesurés par l'INRA avec la sonde 2.....</i>	<i>176</i>
<i>Annexe 22 : Détail du calcul d'incertitude - pH</i>	<i>178</i>

Liste des tableaux :

<i>Tableau 1 : Choix des sites : Points forts et Points faibles</i>	<i>24</i>
<i>Tableau 2 : Liste des participants à l'essai.....</i>	<i>25</i>
<i>Tableau 3 : Liste des observateurs.....</i>	<i>37</i>

Tableau 4 : Tableau type de présentation de l'estimation de la variabilité des opérations de prélèvements par paramètre	47
Tableau 5 : Caractéristiques de la méthode d'analyse - Anions.....	49
Tableau 7 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour les ions nitrate.....	52
Tableau 8 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour les ions sulfate.....	53
Tableau 9 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour les ions nitrite.....	55
Tableau 10 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour les ions orthophosphate.....	56
Tableau 11 : Caractéristiques de la méthode d'analyse - Cations	58
Tableau 12 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour le calcium	60
Tableau 13 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour le magnésium.....	61
Tableau 14 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour le potassium.....	63
Tableau 15 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour le sodium.....	64
Tableau 16 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour l'azote ammoniacal.....	66
Tableau 17 : Caractéristiques de la méthode d'analyse - Pesticides.....	67
Tableau 18 Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour la déséthylatrazine.....	69
Tableau 19 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour la déséthylatrazine.....	71
Tableau 20 : NQE métaux.....	72
Tableau 21 : Caractéristiques de la méthode d'analyse - éléments traces.....	73
Tableau 22 : Récapitulatif des concentrations dans les blancs pour les prélèvements intégrés.....	75
Tableau 23 : Récapitulatif des concentrations dans les blancs pour les prélèvements au fond du lac	77
Tableau 24 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour le cobalt	80
Tableau 25 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour le nickel	82
Tableau 26 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour le strontium.....	83
Tableau 27 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour le baryum	85
Tableau 28 : Caractérisation des méthodes d'analyse pour les paramètres P_{tot} , COD, chlorophylle a	91
Tableau 29 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour le phosphore total	93
Tableau 30 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour la chlorophylle a.....	94
Tableau 31 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour le COD	96
Tableau 32 : Appareils de mesures physico-chimiques utilisés par les participants.....	98
Tableau 33 : comparaison des valeurs moyenne pour chacun des paramètres mesurés à 5 m et à 20 m par l'INRA et par les participants lors de la réalisation des profils. (les profils trop écartés n'ont pas été pris pour le calcul de la moyenne).....	107
Tableau 34: écarts relatifs entre la valeur nominale des solutions étalons et la valeur mesurée par les participants	109
Tableau 35 : écart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures de température réalisées depuis le ponton.	111
Tableau 36: écart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures de conductivité réalisés depuis le ponton avant ajustage.	112
Tableau 37: écart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures de conductivité réalisés depuis le ponton après ajustage.	112
Tableau 38: écart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures de pH réalisés depuis le ponton après ajustage	113
Tableau 39: écart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures d'oxygène dissous réalisées depuis le ponton après ajustage.	114
Tableau 40: valeurs maximales des écarts-types calculés pour chacun des paramètres.....	117
Tableau 41 : estimation des incertitudes-types pour chacun des paramètres.....	117

Liste des illustrations :

Figure 1 : Localisation générale du lac de Paladru (1/520000), IGN Géoportail (STE, 2009)	22
Figure 2 : Disposition spatiale des participants sur le lac pendant l'essai.....	26
Figure 3 : Emplacement de l'embarcation et du préleveur par rapport à la bouée.....	27
Figure 4 : Exemple de sonde utilisé pour la mesure des paramètres physico-chimiques.....	28
Figure 5 : Evolution de la température des enceintes frigorifiques pendant le transport.....	29
Figure 6 : Cloche intégratrice Pelletier mise en œuvre pour le prélèvement intégré lors du suivi.....	30

Figure 7 : Bouteille cylindrique mise en œuvre pour le prélèvement de fond lors du suivi.....	31
Figure 8 : Présentation type des résultats de suivi du site avant, pendant et après les opérations de prélèvements des participants	31
Figure 9 : Espace de travail sur un bateau utilisé pour le prélèvement	38
Figure 10 : Exemple d'opération de conditionnement sans gants.....	38
Figure 11 : Type d'échosondeur utilisé lors de l'essai	39
Figure 12 : Exemple de disque de Secchi.....	40
Figure 13 : Valeurs de transparence mesurées par les opérateurs.....	40
Figure 14 : Photo de la bouteille de prélèvement intégré INRA.....	41
Figure 15 : Exemple de bouteille verticale avec présence du joint	42
Figure 16 : disque de Secchi le plus utilisé lors de l'essai	44
Figure 17 : Représentation graphique type des résultats de l'essai pour un paramètre	45
Figure 18 : Signification de la « codification méthode »	46
Figure 19 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour les ions chlorure	49
Figure 20 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour les ions nitrate	51
Figure 21 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour les ions sulfate	53
Figure 22 : Résultats obtenus par les participants du suivi pour les ions nitrite	54
Figure 23 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour les ions Orthophosphate	56
Figure 24 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le calcium	59
Figure 25 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le magnésium.....	61
Figure 26 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le potassium	62
Figure 27 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le sodium	63
Figure 28 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le paramètre azote ammoniacal.....	65
Figure 29 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour paramètre déséthylatrazine	68
Figure 30 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour paramètre déséthyl terbutylazine.....	70
Figure 31 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le cobalt.....	79
Figure 32 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le paramètre nickel	81
Figure 33 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le paramètre strontium.....	83
Figure 34 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le paramètre baryum ..	84
Figure 35 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour paramètre Aluminium .	86
Figure 36 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour paramètre Titane	87
Figure 37 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le paramètre plomb	88
Figure 38 : Résultats obtenus par les participants et du suivi pour le paramètre manganèse	88
Figure 39 : Résultats obtenus par les participants du suivi pour le paramètre zinc	89
Figure 40 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour paramètre Phosphore total.....	92
Figure 41 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour paramètre Chlorophylle a	94
Figure 42 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour paramètre COD	95
Figure 43 : Mesures des profils dans le lac de Paladru par les participants sur leur embarcation.....	99
Figure 44 : profils en température mesurés par la sonde 1 de l'INRA entre 10h40 et 14h56	100
Figure 46 : profils en pH mesurés par la sonde 1 de l'INRA entre 10h40 et 14h56	101
Figure 45 : profils en conductivité mesurés par la sonde 1 de l'INRA entre 10h40 et 14h56	101
Figure 47 profils en oxygène dissous mesurés par la sonde 1 de l'INRA entre 10h40 et 14h56.....	102
Figure 48 : profils en température mesurés par les participants.....	103
Figure 49 : profils en conductivité mesurés par les participants	104
Figure 50 : profils en pH mesurés par les participants	105
Figure 51 : profils en oxygène dissous mesurés par les participants.....	106
Figure 52 : Opérations d'ajustage des appareils de mesures des paramètres physico-chimiques sur les berges du lac de Paladru (Etapes 1, 3 et 5).....	108

<i>Figure 53 : Ajustage des appareils par les participants et réalisations des mesures sur le ponton du lac de Paladru par tous les participants (Etapas 2, 4 et 5)</i>	<i>108</i>
<i>Figure 54: Résultats des mesures de températures des participants sur le ponton lors de l'évaluation métrologique des appareils.....</i>	<i>110</i>
<i>Figure 55 : Résultats des mesures de conductivité des participants sur le ponton lors de l'évaluation métrologique des appareils, avant ajustage des appareils.....</i>	<i>111</i>
<i>Figure 56 : Résultats des mesures de conductivité des participants sur le ponton lors de l'évaluation métrologique des appareils, après ajustage des appareils</i>	<i>112</i>
<i>Figure 57 : Résultats des mesures de pH des participants sur le ponton lors de l'évaluation métrologique des appareils, avant et après ajustage des appareils.....</i>	<i>113</i>
<i>Figure 58 : Résultats des mesures d'oxygène dissous des participants sur le ponton lors de l'évaluation métrologique des appareils, avant et après ajustage des appareils.....</i>	<i>114</i>
<i>Figure 59 : Réalisation des mesures comparatives d'O₂ dissous dans une eau dont la teneur en O₂ a été abaissée</i>	<i>115</i>
<i>Figure 60 : Résultats des mesures d'O₂ dissous dans une eau à faible teneur en O₂</i>	<i>115</i>
<i>Figure 61 : Variation de l'écart relatif entre les valeurs mesurées par chaque participant et la valeur nominale des étalons (pH 7,4 et 1408 µS/cm) au cours des étapes 1, 2 et 5.</i>	<i>116</i>

RESUME

La qualité des données acquises dans le cadre des programmes de surveillance environnementaux (notamment ceux de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau) est un enjeu majeur pour prendre des décisions fiables sur les mesures afin d'atteindre le bon état chimique et écologique des masses d'eau.

L'acquisition d'une donnée environnementale passe la plupart du temps par une étape de prélèvement d'un échantillon ponctuel, représentatif du milieu étudié. Cette étape capitale de la chaîne analytique conditionne fortement la qualité du résultat final.

Dans les laboratoires d'analyses, les exercices d'intercomparaison sont des outils très utilisés et efficaces qui permettent aux participants d'évaluer leurs performances. Ils permettent aussi d'estimer pour un groupe de laboratoires, la variabilité des résultats que l'on peut attendre pour l'analyse d'un même échantillon. Ce type d'essai est très rare jusqu'à présent pour les activités d'échantillonnage.

Un essai a été organisé, dans le cadre du programme de travail AQUAREF 2010 et des conventions de partenariat ONEMA-INERIS et ONEMA-LNE. Il s'agit d'un essai collaboratif sur l'échantillonnage en plan d'eau et sur la mesure des paramètres physico-chimiques de terrain. Ce n'est pas un essai d'aptitude. Il avait trois objectifs :

- Observer et évaluer les pratiques de prélèvement en plan d'eau afin d'améliorer dans l'avenir les guides, normes et cahiers des charges.
- Evaluer l'impact des opérations de prélèvement sur la variabilité des résultats.
- Etudier l'exactitude des analyses effectuées sur le terrain (pH, conductivité, oxygène dissous, température).

Cet essai a eu lieu les 22 et 23 juin 2010, et s'est déroulé sur le lac de Paladru, en Isère. Ce site a été choisi à partir des résultats de l'enquête et des essais préliminaires réalisés en juin 2009. Il fait suite à la demande des représentants de l'agence Rhône Méditerranée Corse, souhaitant évaluer également au travers de cet essai, l'organisation des préleveurs sur leur propre embarcation.

10 équipes de préleveurs ont participé à cet essai. Ils ont été sélectionnés en partenariat avec les agences de l'eau, en donnant priorité aux préleveurs travaillant dans le cadre du réseau de surveillance des plans d'eau. Durant les deux jours de l'essai, ils ont réalisé, selon leur procédure habituelle et pendant une demi-journée, des prélèvements en double en vue d'analyser des paramètres chimiques bien définis. Les échantillons ont été ensuite pris en charge par l'INERIS qui a réalisé les analyses (hors analyses de composés azotés et phosphatés sous traités à l'INRA de Thonon les Bains). L'ensemble du flaconnage était fourni par l'INERIS. En parallèle, le LNE a testé l'exactitude des analyses physico-chimiques de terrain (pH, conductivité, oxygène dissous, température).

Les paramètres chimiques de l'essai sont les anions et les cations majeurs, deux pesticides (atrazine et terbutylazine) et leurs métabolites (déséthylatrazine, déséthylterbutylazine), une quinzaine de métaux et d'autres paramètres (chlorophylle *a*, phosphore total, carbone organique dissous).

L'exploitation qualitative des résultats s'est effectuée en deux temps. Tout d'abord une enquête préalable à l'essai a été réalisée auprès des participants afin de connaître leurs pratiques, leur matériel, leurs systèmes et démarche qualité, leurs contrôles qualité liés à l'échantillonnage.

Par la suite et durant la durée de l'essai, des observateurs étaient présents sur le site afin de noter les pratiques des participants concernant notamment :

- Le conditionnement des systèmes de prélèvement,
- La méthodologie mise en œuvre pour la mesure de la profondeur et de la transparence,
- La nature des matériaux composant les systèmes de prélèvement,
- Les méthodologies d'échantillonnage mises en œuvre pour le prélèvement intégré et le prélèvement de fond.

L'enquête a mis en évidence que la majorité des participants était accrédité ou en cours d'accréditation pour l'activité d'échantillonnage. La plupart des participants déclarent former leurs techniciens de prélèvement par formation interne ou compagnonnage. Les pratiques et les matériels utilisés sont variés. Les observations réalisées sur le site ont confirmé cette diversité.

L'observation des pratiques des opérateurs sur les aspects relatifs à l'échantillonnage et au conditionnement des échantillons a permis de mettre en évidence que :

- Un certain nombre de pratiques sont divergentes, avec des causes multiples : absence de référentiel pour les opérations de prélèvement, ou imprécision dans les normes (mesure de la transparence).
- Quelques pratiques observées devraient être proscrites afin principalement de limiter les risques de contamination des échantillons (conditionnement du matériel, absence de gants lors des étapes de conditionnement).
- La nature des systèmes de prélèvement n'est pas toujours appropriée à la recherche de micropolluants. Il est fortement conseillé de réaliser des contrôles qualité sur l'échantillonnage notamment des blancs de système de prélèvement et d'adapter son matériel en fonction des paramètres recherchés.

Il apparaît nécessaire d'élaborer des prescriptions techniques synthétisant les bonnes pratiques à mettre en place pour les opérations de prélèvement afin d'harmoniser les pratiques et d'améliorer la comparabilité des données au niveau national.

Les résultats des mesures des paramètres physico-chimiques de terrain ont montré un biais par rapport aux valeurs de référence. Actuellement la plupart des vérifications des appareillages et des contrôles métrologiques sont réalisés par un tiers au laboratoire et les préleveurs ne semblent pas en mesure de pouvoir réagir sur site face à un dysfonctionnement de leurs appareils de mesure. Il est nécessaire que les opérateurs soient sensibilisés aux caractéristiques, au fonctionnement, à la maintenance et à la vérification de leurs appareillages afin de vérifier sur site les sondes de mesure et d'être capable de détecter d'éventuelles dérives.

L'essai a été également exploité quantitativement. Les concentrations des polluants ont été suivies au cours de la campagne afin d'assurer que tous les participants étaient placés dans les mêmes conditions. Les résultats obtenus sur les prélèvements effectués par les participants ont été exploités statistiquement à l'aide du logiciel statistique « analyse statistique version 3.0 » développé à l'INERIS pour le traitement statistique des essais interlaboratoires analytiques. Le traitement a été réalisé par analyse robuste selon la norme NF ISO 5725-5. L'estimation liée à la variabilité des opérations de prélèvement a été obtenue par comparaison entre la variabilité globale obtenue par l'approche analyse robuste et l'incertitude analytique déterminée le jour de l'essai par l'approche contrôle interne selon la norme XP T90-220.

La plupart des données quantitatives des paramètres chimiques montrent une différence majeure et logique entre les paramètres dissous et conservatifs et les paramètres en lien avec la phase biologique et la phase particulaire. Il en ressort que :

- Pour les paramètres calcium, magnésium, sodium, chlorures, strontium, et de façon attendue, l'incertitude globale sur les résultats provient majoritairement de l'incertitude analytique.
- Pour les paramètres azotés (nitrates, nitrites, azote ammoniacal), les paramètres phosphorés (orthophosphates et phosphore total), les pesticides (désoéthylatrazine) et les métaux (aluminium, cobalt, nickel), dans cet essai et en tenant compte de l'ensemble des

résultats, l'incertitude d'échantillonnage est largement prépondérante (> 90%) sur l'incertitude analytique, toutefois, les niveaux de concentrations observés dans cet essai sont parfois très faibles.

- Pour les métaux, la réalisation de blancs de système de prélèvement a mis en évidence une contamination généralisée. Cette contamination concerne plusieurs métaux (entre autres : aluminium, nickel, étain, baryum, manganèse, zinc) et les concentrations retrouvées sont loin d'être négligeables.

Pour le site choisi (lac de Paladru), avec les participants présents et des conditions maîtrisées, l'incertitude des pratiques d'échantillonnage peut être importante devant celle de l'analyse.

Pour obtenir des résultats fiables et donc des données de qualité dans les programmes de surveillance, il paraît indispensable :

- De bien connaître les caractéristiques du site échantillonné afin de choisir les meilleures conditions d'échantillonnage (profondeur, morphologie du fond, variation des paramètres physico- chimiques avec la profondeur, etc.).
- De réaliser un contrôle *in situ* de la cohérence du profil vertical
- Que le personnel de terrain soit suffisamment formé.
- De mettre en place des contrôles qualité sur l'échantillonnage notamment des blancs de système de prélèvement et d'adapter le matériel en fonction des paramètres recherchés.
- De prendre en compte les recommandations données dans ce rapport suite à l'essai.

Enfin, les données chiffrées présentées dans ce rapport permettent de disposer d'ordres de grandeurs des incertitudes liées aux opérations d'échantillonnage en plan d'eau.

Mots clés (thématique et géographique) :

Eau, prélèvement, échantillonnage, intercomparaison, qualité, essai sur site, préleveurs, métaux, cations, anions, pesticides, température, pH, conductivité, oxygène dissous.

SAMPLING IMPACT ON UNCERTAINTY OF POLLUTANTS CONCENTRATION THROUGH A COLLABORATIVE FIELD TRIAL ON LAKE WATER (FRANCE)

JP. BLANQUET, F. BOTTA, R. CHAMPION, C. FERRET, N. GUIGUES, J. LAZZAROTTO, B. LEHOT

ABSTRACTS

An inter-organizational sampling trial was performed by AQUAREF at Paladru Lake, Isère, France, to assess the uncertainty in measured concentrations of metals, anions, ions and pesticides. This trial was the first national attempt at improving knowledge of the effect, in lake water, of sampling activity in regulatory monitoring. The sampling site was selected for its morphological, technical and logistical characteristics. The trial was organized over a two day period in June 2010. The organizers (INERIS, LNE and INRA) were in charge of site selection, sampling schedule planning and protocol. Three targets were identified by the organizers :

- To observe and to evaluate the water sampling practices on lakes,
- To establish the impact of sampling on total uncertainty,
- To study the accuracy of field parameter measures, such as pH, conductivity, dissolved oxygen and temperature.

Ten participants were chosen in accordance with the Regional Water Agency between laboratories currently involved in WFD monitoring of lake water quality. Each participant was required to provide some information on his own equipment (commercial brand, identification / quality procedures, measurement range). The aim was to estimate the distribution of the measurement instruments used on field and to evaluate the influence of equipment on the results. To reduce the analytical impact on trial results, all samples were collected by INERIS. The institute was in charge of transportation and chemical analyses for all substances, except for anion (analyzed by INRA). The LNE was charged to measure the physico-chemical parameters. To avoid supplementary errors, it was asked to the participants to provide only sampling material and boat. INERIS supplied all materials to samples collection and storage. Each measurement is duplicated by each sampling team with the same apparatus. The two measurements are carried out sequentially, measurement 2 being the replicate of measurement 1. All data are collected on a standardized form provided by the organizer, in order to ensure homogeneity of information. Data evaluation was carried out by the statistical tool developed for this purpose. The treatment was performed by robust analysis according to standard NF ISO 5725-5. The estimate for the variability of sampling was obtained by comparing the overall variability obtained by the robust analysis approach and the analytical uncertainty determined on the day of the trial by the internal control approach on a standard XP T90 -220. Overall results are :

- For calcium, magnesium, sodium, chloride, strontium, the global uncertainty is essentially related to the analytical uncertainty.
- For nitrates, nitrites, Ammonia, orthophosphates, total phosphorous, pesticides and metals (aluminium, cobalt, nickel), overall results of this specific trial show that sampling uncertainty it is widely dominant (> 90%) as compared to the analytical uncertainty. However, very low concentrations of contaminants were observed in most of cases.
- Finally, for metals, the previous blank tests display a general contamination of sampling systems. It was particularly true for aluminium, nickel, stain, baryum, manganese and zinc.

All those tests highlighted the potentially large uncertainty in measured pollutant concentrations that can arise (99% relative uncertainty for few metals), and identified that is necessary to follow improved sampling protocols to avoid misclassification of lake water quality. In particular, the organizer displays the fundamental role of blank analyses to detect concentration anomalies and potential sampling contamination. Finally, the results also indicates that particular attention must be given to boat and sampling material.

Key words :

Lake, sampling, pollutants, uncertainty, metals, pesticides, dissolved oxygen, pH, temperature

RÉAMBULE

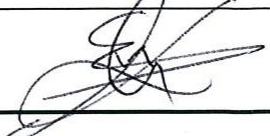
Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Fabrizio BOTTA Bénédicte LEPOT	Eva LEOZ	Nicolas ALSAC
Qualité	Direction des Risques Chroniques Responsable d'affaires à l'Unité « Chimie Métrologie Essais »	Direction des Risques Chroniques Responsable de l'Unité « Chimie Métrologie Essais »	Direction des Risques Chroniques Responsable du Pôle « Caractérisation de l'environnement »
Visa			

1. Introduction

Ce rapport dresse le bilan de l'essai national sur l'échantillonnage d'eau en plan d'eau qui a été organisé conjointement par l'INERIS et le LNE et dont l'objectif principal était d'étudier l'impact des opérations d'échantillonnage sur la qualité des résultats d'analyse.

L'INERIS était chargé de l'organisation globale de l'essai ainsi que de l'exploitation des résultats pour les paramètres chimiques. Le LNE était plus particulièrement chargé de l'organisation des essais et de l'exploitation des résultats pour les mesures sur site (paramètres physico-chimiques de terrain). L'INRA est intervenu comme organisme assurant le suivi du plan d'eau durant toute la durée de l'essai.

Les organisateurs tiennent tout particulièrement à remercier pour leur appui technique dans la préparation et la réalisation de l'essai :

- La société privée du lac de Paladru pour la fourniture des chroniques de concentrations de polluants dans le lac, l'autorisation de naviguer sur le lac, l'accueil et la mise à disposition du local ;
- Monsieur LOVATO, garde du lac, pour sa disponibilité lors des essais préliminaires et de l'essai final ;
- Les agences de l'eau pour leur participation au montage de l'essai, la proposition de stations de mesures.

Nous tenons également à remercier tous les participants pour leur professionnalisme dans la préparation et la réalisation de l'essai ainsi que pour leur volonté de collaboration et d'échange.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui ont collaboré à l'observation des pratiques des préleveurs durant l'essai ainsi que toutes les personnes ayant participé à l'organisation de l'essai.

2. Contexte de l'organisation et objectifs

2.1 Contexte de l'organisation

L'année 2009 a été consacrée à la rédaction du cahier des charges⁷ spécifique à l'organisation de l'essai plan d'eau. La réalisation de cet essai a été coordonnée par l'INERIS en collaboration avec le LNE et l'INRA. Les autres partenaires d'AQUAREF ont également participé à travers les réunions du groupe national « Prélèvement ».

Ce groupe a été constitué à la fin de l'année 2006. Il implique les services de l'état, les commanditaires de prélèvements (Agences de l'Eau), les DIREN, l'ONEMA, le MEEDDM, des acteurs de la réalisation des prélèvements et des analyses ASLAE, ALCESE, COPREC et les représentants d'AQUAREF. Un groupe restreint souhaitant s'impliquer dans le pilotage de cet essai « eau de lac » a été constitué dans le cadre de ce groupe « Prélèvement » (Annexe 1).

Les textes de référence traitant de l'échantillonnage de l'eau en plan d'eau qui ont été utilisés sont principalement les suivants :

- Protocole standardisé d'échantillonnage, de conservation et d'observation du phytoplancton en plan d'eau version 3.2 - INRA / CEMAGREF (juin 2008)⁸
- **FDT90-523-1** Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement - Partie 1- Prélèvement d'eau superficielle.

Mais aussi :

- **ISO 5667-4** : Qualité de l'eau - Partie 4 : guide général pour l'échantillonnage des eaux de lacs

⁷ Cahier des charges pour la réalisation d'un essai intercomparaison sur le prélèvement en plan d'eau - DRC-08-95687-15998B et CR de la réunion « groupe prélèvement » du 27 mars 2009- DRC-09-102844-04868A

⁸ Téléchargeable sur <https://hydrobio-dce.cemagref.fr>

Cet essai s'est déroulé sur le lac de Paladru (Isère, France) les 22 juin et 23 juin 2010.

2.2 Objectif de l'essai

Cet essai d'intercomparaison n'est pas un essai d'aptitude destiné à évaluer spécifiquement chaque préleveur. Il s'agit d'un essai collaboratif, réalisé dans des conditions se rapprochant le plus possible de la réalité de terrain et des pratiques habituelles des préleveurs, dont les objectifs tels que décrits dans le cahier des charges de l'essai sont rappelés ci-dessous.

Objectif 1 : Observer et comparer les pratiques de prélèvement en plan d'eau

Cet essai a permis de faire un état des lieux des pratiques de prélèvement d'opérateurs participant régulièrement aux programmes de surveillance DCE en plan d'eau. Lors de l'essai, chaque préleveur était accompagné d'un observateur chargé de recueillir des informations sur les techniques d'échantillonnages mises en œuvre, ainsi que les relevés de terrain des préleveurs. Ces pratiques ont été évaluées en se référant aux documents normatifs existants. L'exploitation des observations des pratiques (et des données quantitatives de l'essai lui-même) doit permettre de mettre en relief les bonnes pratiques de prélèvement, et d'identifier les pratiques divergentes afin de renforcer dans l'avenir les consignes aux préleveurs et/ou les documents normatifs. Une enquête réalisée auprès des préleveurs sur leurs pratiques a complété les informations recueillies pendant l'essai lui-même.

Objectif 2 : Estimer la part de variabilité des résultats liée aux opérations de prélèvement

Cet essai a également pour objectif l'estimation de l'impact des opérations de prélèvement sur la variabilité des résultats d'analyse de polluants. Les facteurs pris en compte dans les «opérations de prélèvement» vont de la technique de prélèvement mise en œuvre jusqu'au conditionnement de l'échantillon avant le transport au laboratoire. Les effets liés au transport, à la conservation et à l'analyse seront minimisés (opérateur unique) afin de mieux caractériser les effets liés au «terrain». Cet essai est un exercice de démonstration sur un site bien précis. Les résultats n'ont pas vocation à être généralisés dans l'immédiat à toutes les opérations de prélèvement effectuées au niveau national. Les résultats devront cependant être pris en compte par la suite afin d'améliorer les pratiques et les connaissances sur la qualité des données de surveillance.

Objectif 3 : Estimer la variabilité des résultats sur les paramètres physico-chimiques de terrain

Les paramètres pH, conductivité, oxygène dissous, température sont des paramètres non conservatifs et ils doivent être analysés de préférence sur le terrain lors de l'échantillonnage.

Concernant ces paramètres, l'essai a pour but d'estimer l'exactitude des mesures pour les paramètres mesurés sur site lors des prélèvements. Pour ce faire un suivi des mesures de pH, de conductivité et de température a été réalisé par le LNE en parallèle des mesures effectuées par les préleveurs. Pour la mesure de l'oxygène dissous ; paramètre également mesuré sur site, il s'agit de comparer les mesures suivant les différentes méthodes pour dresser un bilan sur l'état des lieux de cette mesure.

En outre, cet essai va contribuer à améliorer les connaissances sur les pratiques d'étalonnage et sur les procédures utilisées sur site.

3. Préparation de l'essai

3.1 Choix du site

En mars 2009, le cahier des charges⁹ a été validé par le groupe et plusieurs sites ont été proposés par les agences de l'eau. Les critères de sélection étaient les suivants : lac mésotrophe ou oligotrophe, profondeur supérieure à 20 mètres, présence de polluants et pouvant accueillir plusieurs bateaux ou un bateau unique de grande capacité. Deux lacs ont été présélectionnés (Annexe 3) : un lac non navigable (lac de Paladru) et un lac pouvant accueillir un unique bateau (baie de Grésine du lac du Bourget). Les essais préliminaires réalisés en 2009 ont permis de statuer sur le choix du lac pour l'essai 2010.

⁹. Cahier des charges pour la réalisation d'un essai intercomparaison sur le prélèvement en plan d'eau - DRC-08-95687-15998B et CR de la réunion « groupe prélèvement » du 27 mars 2009- DRC-09-102844-04868A

3.2 Méthodologie de sélection du lac

La méthodologie mise en œuvre en vue de la sélection définitive du lac le mieux adapté s'est appuyée sur de nombreux critères dont :

- les conditions de sécurité et d'accueil : recherche d'une embarcation unique pour le lac du Bourget, et obtention d'autorisation de navigation pour le lac de Paladru ;
- la zone la mieux appropriée pour réaliser le contrôle métrologique des appareillages de mesures des préleveurs et la vérification de la concordance des paramètres sur site dans un volume d'eau commun ;
- la faisabilité d'un essai interlaboratoire en 2010 sur une journée et demie avec prise en considération des moyens logistiques tels que l'hébergement, la restauration, etc. ;
- la présence de substances quantifiées avec une mise en corrélation avec les données historiques ;
- la connaissance de la bathymétrie de chaque lac pour identifier les lieux de prélèvements (profil vertical, macropolluants, micropolluants, etc..) ;
- les résultats de l'enquête auprès des participants potentiels.

Les 5 premiers items ont été étudiés et vérifiés lors des campagnes de mesures, tandis que le dernier item a nécessité d'élaborer une enquête spécifique à destination des participants potentiels. Le déroulement, l'organisation des campagnes de mesures et la mise en place de l'enquête sont présentés ci-dessous.

3.3 Première étape - Campagnes préliminaires de terrain

La campagne de mesure a été réalisée en juin 2009 afin de caractériser chaque site *a minima* pendant une journée de prélèvement (prélèvement de fond, intégré, profil vertical), de quantifier les substances potentiellement présentes dans ces deux lacs, de définir les conditions de l'organisation de l'essai 2010. Les intervenants pour les différentes étapes de la chaîne de mesure sont précisés en annexe 2.

Des visites sur les deux sites ont été réalisées en parallèle afin de recenser les moyens d'accès, les moyens logistiques, etc. Ces visites ont permis de rencontrer et de présenter l'opération « Organisation d'un essai interlaboratoire sur le prélèvement en plan d'eau » aux propriétaires du lac de Paladru. Les prélèvements se sont déroulés le 16 juin 2009 dans la Baie de Grésine et le 17 juin 2009 sur le lac de Paladru. Ils ont été réalisés selon la méthodologie retenue par le cahier des charges (c'est-à-dire sur la plage horaire de 7h00 à 12h00).

Sur chaque lac, les prélèvements ont été doublés : deux prélèvements de fond ont été réalisés, ainsi que deux prélèvements intégrés et deux profils verticaux sur la colonne d'eau de plus haute profondeur.

En parallèle de ces opérations, un suivi des conditions météorologiques, un relevé du positionnement du bateau et de la profondeur du fond du lac au point de prélèvement ont été effectués.

Les premiers constats sont :

- une irrégularité importante de la profondeur du fond du lac du Bourget (Baie de Grésine). La profondeur oscille entre 12 à 50 mètres à quelques mètres de distance.
- le lac du Bourget est un lac très touristique, ce qui peut compromettre la mise en place des essais « Contrôle métrologique des appareillages de mesures *in situ* ».

Au niveau analytique, les paramètres suivants ont été recherchés systématiquement, dès réception au laboratoire de l'INERIS (soit le 18 juin 2009) : les matières en suspension, les anions (chlorure, sulfate, nitrate, nitrite, ortho phosphate), les cations (calcium, magnésium, sodium, potassium, ammonium), le phosphore total (acidifié sur le site), le carbone organique dissous (après filtration à 0,45 µm sur le site), les métaux dissous (filtrés et acidifiés sur site) par screening puis quantification, les HAP, les COHV, les BTEX. Un screening organique a également été réalisé afin de mettre en évidence la présence d'autres substances organiques. Pour le lac de Paladru, les pesticides quantifiés par le passé (données historiques) ont également été recherchés.

Les résultats analytiques sont présentés en annexe 4 et 5.

Un blanc de flaconnage a été réalisé en parallèle sur les mêmes paramètres afin de s'assurer de l'absence de contamination par le flaconnage. Aucune contamination liée au flaconnage n'a été détectée. Le laboratoire de l'INRA, quant à lui, était chargé d'exploiter les résultats issus des profils verticaux et de réaliser les analyses de la chlorophylle *a* (filtration au laboratoire).

Les premières conclusions sont les suivantes :

- Quel que soit le lac, les profils verticaux sont très intéressants pour l'essai 2010. Ils mettent en évidence de manière distincte l'épilimnion, le métalimnion et l'hypolimnion. Ces différentes couches de la colonne d'eau ont des propriétés de conductivité, température, pH différentes. Le pic d'oxygène lié à la photosynthèse est également visible ;
- Les substances quantifiées sur le lac de Paladru et le lac du Bourget sont en cohérence avec les données historiques ;
- La présence de micropolluants organiques est seulement retrouvée dans le lac de Paladru, or l'un des objectifs de l'essai était de sélectionner *a minima* une famille de substances organiques appartenant à la circulaire DCE 2006/16 du 13 juillet 2006 ;
- Les paramètres MES, HAP, BTEX, COHV ne sont pas retrouvés (concentrations très faibles ou inférieures à la limite de quantification), ils ne pourront pas être retenus dans le cadre de l'essai.

3.4 Deuxième étape - Enquête de recensement auprès des préleveurs

Une enquête a été élaborée en parallèle à la campagne de mesure afin de recenser les besoins de chaque préleveur pour réaliser des prélèvements dans de bonnes conditions, de concevoir la meilleure façon d'organiser l'essai sur site (embarcation individuelle propre à chaque participant ou embarcation unique) et de sélectionner le site final. Sous le terme équipement, il faut englober le type d'embarcation, les appareillages de prélèvement et de mesures *in situ*.

L'enquête a été conçue par les organisateurs (INERIS / INRA). Le questionnaire type est présenté en annexe 7. Il a été envoyé par l'intermédiaire des agences de l'eau aux participants potentiels en juin 2009. La restitution était prévue pour le 10 juillet 2009, les derniers retours ont été recensés en novembre 2009.

La sélection des participants potentiels a été réalisée en partenariat avec les agences de l'eau. Le critère de sélection étant de proposer l'essai en priorité aux préleveurs travaillant dans le cadre du réseau de surveillance des plans d'eau. Cette méthodologie a permis de présélectionner une dizaine de participants répartis sur l'ensemble des 6 bassins. Huit préleveurs ont restitué l'enquête complétée à l'INERIS.

Elle met en évidence que des difficultés sont à prévoir en termes d'organisation quel que soit le mode d'embarcation mis en œuvre (unique ou individuelle) (Annexe 8). Les difficultés mises en avant sont :

- *si « option embarcation unique » : la possibilité de fixer facilement le treuil sur n'importe quel plat bord et l'espace minimal pour prélever dans de bonnes conditions.*
- *si « option embarcation individuelle » : la nature des coques (dures, souples), la logistique d'organisation de mise à l'eau et de placement des bateaux durant les essais.*

L'enquête indique également qu'il serait important d'intégrer lors de l'organisation de l'essai une étape pour vérifier l'absence de contamination des systèmes de prélèvement de chaque préleveur. En effet, les appareillages de prélèvement cités lors de l'enquête (bouteille verticale, bouteille horizontale, tube intégrateur, bouteille intégratrice, pompe) sont constitués majoritairement de matériaux plastiques (contamination possible des échantillons destinés à l'analyse des métaux, des HAP, des phtalates).

3.5 Conclusion et choix définitif du lac

Les visites, les campagnes de mesures ainsi que les résultats de l'enquête ont permis de mettre en évidence des points forts et faibles sur chaque lac concerné (lac de Paladru, Baie de Grésine du lac du Bourget). Le Tableau 1 présente les points forts et faibles de chaque site.

Ce bilan a été présenté au Groupe « Prélèvement » le 30 novembre 2009¹⁰ et a permis de statuer sur le lac retenu. Le Groupe Prélèvement a sélectionné le lac de Paladru situé en région Rhône-Alpes au Nord Ouest du massif de la Chartreuse, dans le département de l'Isère (38) pour l'organisation de l'essai lac 2010. Un descriptif complet du lac de Paladru est présenté en annexe 9.

Le lac de Paladru, aussi appelé lac de Charavines, est situé à une altitude de 492 m NGF. Il s'agit d'un lac pré-alpin d'origine naturelle, il s'est formé à la suite de processus glaciaires (creusement et barrage morainique).

La superficie du lac est de 382 ha pour une profondeur maximale mesurée de 35,9 m. Ce lac présente un fonctionnement de lac monomictique chaud.

Il est alimenté par un bassin versant de 48 km², les apports en eau se font principalement par deux ruisseaux (le Courbon à Montferrat et le Chantabot à Le Pin), mais aussi par des sources sous-lacustres. Les eaux du lac rejoignent la rivière "la Fure" au droit de Charavines. Depuis 1866, un système de vanne en sortie de lac permet de réguler le débit du cours d'eau en fonction des besoins des usines situés sur la Fure.

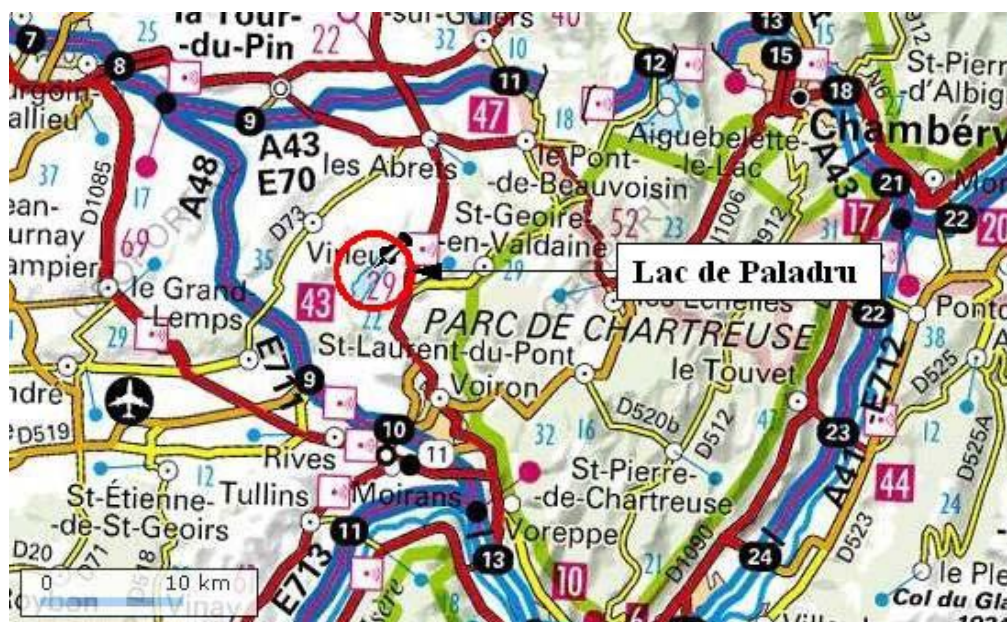


Figure 1 : Localisation générale du lac de Paladru (1/520000), IGN Géoportail (STE, 2009)

Une urbanisation intensive est enregistrée sur les abords du lac et il est utilisé pour les loisirs nautiques : baignade, voile et motonautisme. Bien que privé, ce lac est géré par le Syndicat Mixte du lac de Paladru et par l'AAPPMA de Paladru pour la pêche.

Pour les paramètres « azote ammoniacal, nitrite, orthophosphate et phosphore total », le laboratoire réalisant les analyses devait être en mesure d'atteindre des limites de quantification (LQ) nettement plus basses que celles annoncées dans les tableaux présentés dans les annexes 4 et 5. Les valeurs de LQ requises pour l'essai « Plan d'eau » sont les suivantes :

- nitrite : 0,5 µg N/L,
- ortho-phosphate : 2 µg P/L,
- phosphore total : 2 µg P/L et
- azote ammoniacal : 5 µg/L.

¹⁰ Compte-rendu de la réunion « groupe prélèvement » du 30 novembre 2009 référencé DRC-09-102844-15468a

En plus de la chlorophylle *a*, ces paramètres ont été analysés par l'INRA, spécialisé dans la caractérisation de ces paramètres sur ce type de matrice (lac). Deux analyses par prélèvement ont été réalisées et ceci dans un ordre aléatoire.

En parallèle, avant le lancement des opérations de prélèvement, il a été réalisé un blanc de chaque système de prélèvement. Pour cela, l'organisateur a fourni l'eau nécessaire à la réalisation de ce blanc. La méthodologie proposée était de faire passer de l'eau exempte en micropolluants dans chaque système de prélèvement et de collecter les eaux en vue de les analyser. L'analyse a porté sur l'ensemble des paramètres étudiés lors de l'essai avec une attention particulière sur les métaux.

Tableau 1 : Choix des sites : Points forts et Points faibles

Constats	Points forts +++	Points faibles ---
Baie de Grésine - lac du Bourget	• Possibilité de louer une embarcation unique auprès de la capitainerie du Lac du Bourget • Profil vertical mettant en évidence de manière distincte l'épilimnion, le métalimnion et l'hypolimnion. Ces différentes couches de la colonne d'eau ont des propriétés différentes en conductivité, température, pH. Le pic d'oxygène lié à la photosynthèse est bien visible aussi	• Irrégularité de la profondeur du fond du lac à l'endroit du lieu de prélèvement • Site très touristique pouvant compromettre la mise en place des essais « Contrôle métrologiques des appareillages de mesures in situ » • Présence de substances quantifiées mais absence de micropolluants organiques de la DCE • Difficile de disposer le treuil des équipes de prélèvement sur n'importe quel plabord d'un bateau
lac de Paladru	• Mise à la disposition par les propriétaires de deux bateaux et d'un local : les propriétaires du lac adhèrent à l'opération « harmonisation des pratiques » fourniront les autorisations nécessaires à la navigation sur le lac (embarcation individuelle) • Bonne régularité de la profondeur du fond du lac sur une zone de plusieurs centaines de mètres • Espace vert aménagé et pontons flottants permettant la mise en place de mesures in situ dans de bonnes conditions • Profil vertical mettant en évidence de manière distincte l'épilimnion, le métalimnion et l'hypolimnion. Ces différentes couches de la colonne d'eau ont des propriétés de conductivité, température, pH différentes. Le pic d'oxygène lié à la photosynthèse est bien visible aussi • Présence de substances quantifiées en accord avec les données historiques et présence de substances organiques (pesticides) • Les préleveurs potentiellement sélectionnés disposent d'un bateau et d'une remorque	• Lac privé • Différentes natures de coques pour les embarcations (dures, souples) • Logistique d'organisation de mise à l'eau et de placement des bateaux durant les essais

4. Déroulement de l'essai et méthodologie

4.1 Prise de contact et liste des participants

L'essai sur site s'adressait en premier lieu aux préleveurs sans activité analytique ainsi qu'aux laboratoires possédant au sein de leur entité un pôle de prélèvement, travaillant dans le cadre du programme de surveillance. Une représentation des préleveurs par bassin a été privilégiée afin d'assurer une image nationale. Néanmoins, le nombre maximum de participants a été limité à 10 en raison des contingences logistiques. Une première liste de participants a été définie à partir de choix effectués par les agences de l'eau au sein de leurs prestataires habituels. Cette liste a été complétée en faisant appel à des candidatures parmi les membres du groupe national « prélèvement ». Le Tableau 2 présente la liste des préleveurs ayant participé à l'essai.

Tableau 2 : Liste des participants à l'essai

Nom Prestataire	Activité analytique	Ville	Correspondant	Préleveurs présents
Sciences et Techniques de l'Environnement	Non	ANNECY-LE-VIEUX	BERTRAND Eric	PERICAT Audrey
ASCONIT	Non	LYON	PICOT Adeline	DECELIERE Charlotte
DREAL RHONE ALPES	Non	LYON	BEAUJEU Ghislaine	CHAVAUX Rémy
SCE	Non	NANTES	TIOZZO Julien	TIOZZO Julien
AQUASCOP	Non	BEAUCOUZE	BIDAULT Corinne	DUPIN Alexandre
GREBE	Non	LYON	PROMPT Philippe	BOURGEOIS François
EIMA	Non	NOE	FERRONI Jean-Marie	FERRONI Jean-Marie
AQUABIO	Non	ST GERMAIN DU PUCH	FONTAN Bruno	ROBINET Julien
Laboratoire de l'Eau	Oui	LAUNAGUET	GORET Jean-Yves	RENAUME Aude
SAGE Environnement	Non	ANNECY-LE-VIEUX	VULLIET Jean-Philippe	VULLIET Jean-Philippe

Un document, référencé "DI 0143", présentant l'organisation et le déroulement de l'essai national sur site et un formulaire d'inscription référencé IM 1437 ont été envoyés le 23/03/2010 aux agences de l'eau pour transmission aux participants.

Le document DI 0143 précisait notamment :

- Le cadre et les objectifs de l'essai.
- La localisation du site et ses caractéristiques.
- La description des opérations à réaliser par chaque participant.
- Les substances à analyser ainsi que les ordres de grandeur des concentrations et les limites de quantification des méthodes d'analyse utilisées.
- Les flacons à utiliser.
- Les consignes spécifiques pour les métaux.
- Les consignes pour la mesure des paramètres physico-chimiques sur site.

4.2 Flaconnage et conditionnement

Le flaconnage ainsi que les étiquettes d'identification des flacons ont été fournis par l'organisateur. L'ensemble des flacons a été conditionné en laboratoire. Un blanc de flaconnage (flacon + bouchon) a été réalisé par l'organisateur afin de vérifier que celui-ci n'apporte aucune contamination lors des prélèvements réalisés sur site. Les flacons ont été distribués aux participants lors de l'embarquement. L'échantillonnage et le conditionnement des flacons a ensuite été réalisé selon le protocole de chacun.

4.3 Méthodologie d'échantillonnage

Les prélèvements et les mesures *in situ* sur plan d'eau étant soumis aux conditions climatiques, il a donc été établi à l'avance un programme de l'essai sur 2 jours, les 22 et 23 juin 2010. Les participants devaient se rendre par leurs propres moyens sur le lac de Paladru le 22 juin à 7 h 00 précises.

Compte tenu des conditions météorologiques favorables le 22 juin 2010, l'organisateur a décidé de commencer l'essai d'intercomparaison par les opérations de prélèvements (partie 2) et de terminer par les mesures *in situ* (partie 1). Le programme de l'essai est présenté en annexe 9.

La partie 2 était consacrée à l'évaluation de l'impact des protocoles de prélèvements et à l'estimation de la variabilité liée aux opérations de prélèvements. Deux opérations de prélèvement ont été mises en œuvre le jour de l'essai comme l'exige la circulaire DCE 2006/16 relative au programme de surveillance des plans d'eau.

Pour les paramètres chimiques, deux échantillonnages sur une verticale ont été réalisés :

- Un échantillonnage « intégré » sur une tranche d'eau dont la hauteur est égale à 2,5 fois la profondeur de disparition du disque de Secchi ;
- Un échantillonnage effectué à 1 m du fond.

Pour le paramètre *chlorophylle a*, un échantillonnage sur la verticale a été réalisé :

- Un échantillonnage « intégré » sur une colonne d'eau de hauteur égale à 2,5 fois la profondeur de disparition du disque de Secchi.

Voici en détail la procédure adoptée, avec une liste des points par ordre chronologique :

1. Signature de différents documents (acte d'engagement, plan de prévention entre préleveur et observateur) ;
2. Attribution à chaque préleveur d'un observateur et d'un numéro de bouée ; l'organisateur avait prévu à l'avance un schéma de disposition des participants (figure 2) : les bouées rouges destinées aux participants et les bouées bleues disposées entre les deux lignes de bouées rouges destinées aux organisateurs, bouées destinées à vérifier la variabilité spatiale des concentrations des éléments recherchés ;

Afin de tenir compte d'une éventuelle variabilité du milieu, le suivi spatial et temporel du plan d'eau a été réalisé par l'organisateur (INRA) pendant l'essai pour l'ensemble des paramètres. Les prélèvements T1 T2 T3 T4 n'ont pas été effectués en parallèle avec ceux des participants, mais se sont déroulés avant le début des opérations de prélèvements (T1), pendant les opérations de prélèvements des préleveurs (T2, T3) et après la fin des opérations de prélèvements (T4).

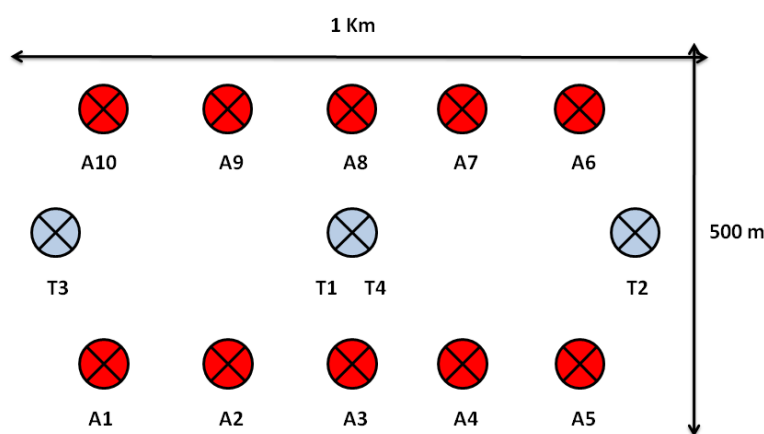


Figure 2 : Disposition spatiale des participants sur le lac pendant l'essai

3. Embarquement de chaque équipe (préleveur et observateur) dans l'embarcation du préleveur ;
4. Déplacement au point spécifique de chaque préleveur assigné par l'organisateur et matérialisé par une bouée (Figure 3). L'embarcation est restée amarrée à la bouée durant toute la durée de l'essai ;
5. Temps de stabilisation et préparation du matériel des préleveurs ;



Figure 3 : Emplacement de l'embarcation et du préleveur par rapport à la bouée

6. Mesure de la profondeur : chaque préleveur a été invité à mesurer la profondeur selon sa propre technique et avec son propre matériel de mesure, au niveau de son point d'ancrage. Les mesures ont été répétées 2 fois. Les moyennes individuelles ont été transmises à l'organisateur, qui a pu ainsi s'assurer que toutes les embarcations étaient situées dans une zone de même profondeur. Les valeurs mesurées étaient comprises entre 33,1 et 37 mètres. La mesure de la profondeur est le paramètre de référence pour les profils verticaux (paramètre de calage pour l'exploitation des profils verticaux) ;
7. Mesure doublée du profil vertical : Les préleveurs ont réalisé la mesure des profils verticaux : pH, température, conductivité et oxygène dissous. Un exemple de sonde utilisé est représenté en Figure 4 ;



Figure 4 : Exemple de sonde utilisé pour la mesure des paramètres physico-chimiques

8. Mesure de la transparence : chaque préleveur a été invité à mesurer la transparence selon sa propre technique et avec son propre matériel de mesure, au niveau de son point d'ancrage. Les mesures ont été répétées plusieurs fois. Les données individuelles ont été collectées et moyennées par l'organisateur, qui a déterminé la profondeur de la zone trophogène, soit 12,5 mètres ;
9. Réalisation doublée d'un prélèvement intégré : Les préleveurs ont réalisé les 2 prélèvements intégrés dans la zone trophogène, au même moment, sur une profondeur de 12,5 mètres, selon leur propre technique et avec leur propre matériel de prélèvement. Les 2 prises d'essais ont été issues de 2 prélèvements différents ;
10. Réalisation doublée d'un prélèvement de fond. Il a été effectué dans l'hypolimnion (hors influence des sédiments). Les préleveurs ont réalisé les 2 prélèvements au même moment, sur la même période de temps, selon leur propre technique et avec leur propre matériel de prélèvement. Les 2 prises d'essais ont été issues de 2 prélèvements différents.

Durant toutes ces étapes, les observateurs, aidés de leur grille d'observation, ont étudié les pratiques et les matériels mis en œuvre par les préleveurs. Ils ont consigné l'ensemble de leurs remarques et de leurs observations dans ces grilles.

4.4 Constitution de l'échantillon

La constitution de l'échantillon a été réalisée sur le bateau. Le moteur du bateau était arrêté durant toutes les opérations de prélèvement et de conditionnement des échantillons. La conservation pendant la phase de prélèvement était de la responsabilité de chaque préleveur.

4.5 Transport

Les échantillons ont été conservés par les participants jusqu'à la fin de la demi-journée. Les échantillons ont ensuite été remis à l'INERIS qui s'est chargé du regroupement et du transport au laboratoire, en glacières réfrigérées. La société privée du lac de Paladru a mis à disposition de l'INERIS, sur les berges du lac un local, dans lequel a été installé un congélateur pour permettre une bonne gestion de la chaîne du froid des blocs eutectiques avant de les placer dans les colis. Des enregistreurs de suivi de la température ont été placés aléatoirement dans 5 colis.

Les échantillons destinés à être analysés par le laboratoire de l'INERIS ont été récupérés par un transporteur privé le 22 juin à 17h00 au local de la société privée du lac de Paladru. Les autres échantillons (composés azotés et phosphatés, *chlorophylle a*) sont partis en fin de journée au laboratoire de l'INRA de Thonon-les-Bains (74).

Tous les échantillons expédiés par transporteur ont été reçus le lendemain matin dans de bonnes conditions (absence de casse). Le suivi de température (Figure 5) réalisé aléatoirement sur 5 colis montre que la température de l'enceinte réfrigérée est constante et située autour de 5 °C.

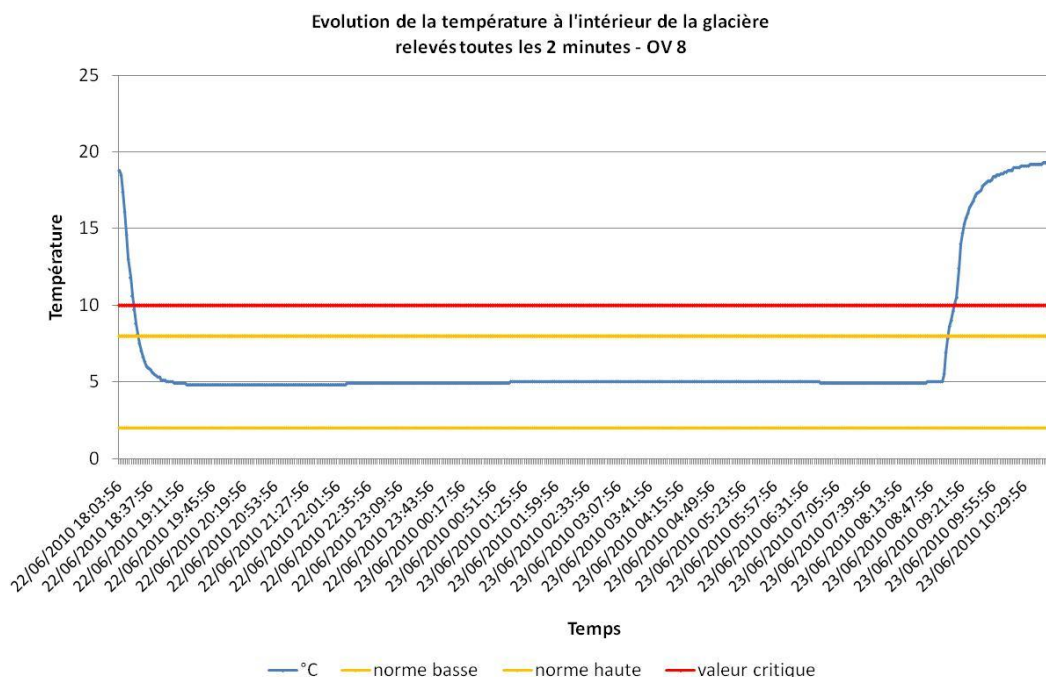


Figure 5 : Evolution de la température des enceintes frigorifiques pendant le transport

4.6 Analyses

Les analyses ont été réalisées en mettant en œuvre les méthodes officielles en vigueur. Elles ont été réalisées dans les laboratoires de l'INERIS à l'exception des analyses des paramètres suivants : Nitrites, Azote ammoniacal, Phosphore total, Ortho phosphates, Chlorophylle *a*, qui ont été sous traitées à l'INRA.

Les filtrations pour les métaux, la chlorophylle *a* et le carbone organique dissous ainsi que les extractions pour les pesticides ont toutes été réalisées le lendemain du prélèvement, soit le 23 juin 2010.

Les méthodes d'analyses utilisées et leurs caractéristiques sont décrites les chapitres spécifiques aux paramètres.

La stratégie analytique adoptée a été la suivante :

Afin de minimiser les effets liés à l'analyse et de limiter les effets de dérive des appareils dans le traitement des résultats, les échantillons ont été analysés dans une même série analytique et dans un ordre aléatoire.

4.7 Conditions météorologiques

Les conditions météorologiques ont été correctes pendant toute la durée de l'essai.

Le 22 juin 2010, durant les opérations de prélèvements sur le lac de Paladru, les conditions météorologiques ont été les suivantes :

- temps sec et ensoleillé (température de l'ordre de 15 - 18 °C) ;
- vent sud de force moyenne ;
- surface de l'eau faiblement agitée (hauteur des vagues : 10 cm).

Le 23 juin 2010, durant les opérations d'étalonnage et de vérification des appareils de mesures, les conditions météorologiques ont été les suivantes :

- temps sec et très ensoleillé (température de l'ordre de 20-25 °C).

4.8 Suivi du site

Des prélèvements et analyses de contrôle du site pendant l'essai ont été effectués par l'INRA, pour l'ensemble des paramètres. Ces contrôles ont eu lieu avant le lancement des opérations de prélèvements, pendant les opérations de prélèvements des participants et après la fin des opérations de prélèvements des participants. La Figure 2 présente les endroits où ont été réalisés les contrôles :

- T1 : avant le début des opérations de prélèvements,
- T2, T3 : pendant les opérations de prélèvements des préleveurs,
- T4 : après la fin des opérations de prélèvements,

Ils avaient pour but de vérifier la stabilité des concentrations des différents paramètres étudiés au cours de l'essai.

Le suivi a été effectué dans les conditions suivantes. Concernant le prélèvement intégré, l'INRA a utilisé :

- Matériel de prélèvement : cloche intégratrice Pelletier lestée,
- Nature du matériel : PVC, joint caoutchouc ,
- Mesure transparence : P1 : 4,8 mètres ; P2 : 4,5 mètres ; P3 : 4,3 mètres ; P4 : 4,5 mètres,
- Zone prélevée : P1 : 12 mètres ; P2 : 12,5 mètres ; P3 : 12,5 mètres ; P4 : 12,5 mètres (zone intégrée identique à celle des participants),
- Flaconnage identique à celui des participants (flaconnage fourni par organisateur).



Figure 6 : Cloche intégratrice Pelletier mise en œuvre pour le prélèvement intégré lors du suivi

Concernant le prélèvement de fond, l'INRA a utilisé :

- Matériel de prélèvement : bouteille cylindrique verticale à déclencheur type NISKIN,
- Nature du matériel : PVC, joint caoutchouc,
- Zone prélevée : P1 : 33 mètres ; P2 : 34 mètres ; P3 : 33 mètres ; P4 : 33 mètres,
- Flaconnage identique à celui des participants (flaconnage fourni par organisateur).



Figure 7 : Bouteille cylindrique mise en œuvre pour le prélèvement de fond lors du suivi

Le matériel de prélèvement a été conditionné en amont des opérations dans le laboratoire de l'INRA. La méthodologie mise en œuvre est un rinçage à l'eau potable suivie d'un rinçage à l'eau déminéralisée.

Dans la suite du rapport les informations relatives au suivi du site sont présentées suivant le graphe type Figure 8. Sur ce même graphe, sera rajouté, les valeurs mesurées par les préleveurs A1, A2, etc.

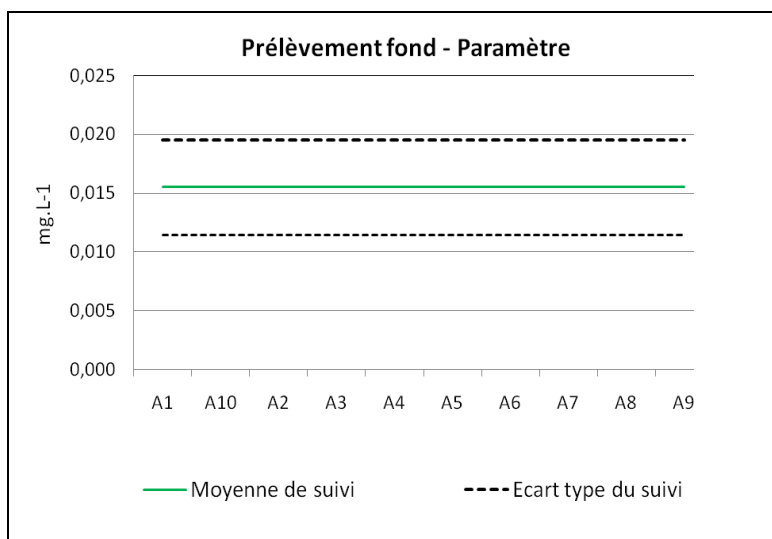


Figure 8 : Présentation type des résultats de suivi du site avant, pendant et après les opérations de prélèvements des participants

Sur chaque graphique, la courbe verte correspond à la moyenne des 4 résultats (T1, T2, T3, T4). L'intervalle associé correspond à un intervalle de largeur égale à l'écart type de reproductibilité pour l'ensemble des données obtenues sur les échantillons du suivi. La valeur de la moyenne ainsi que le coefficient de variation de la reproductibilité permettront de vérifier la stabilité et l'homogénéité du lac sur la zone étudiée.

4.9 Exploitation de l'essai

Afin de répondre au mieux aux objectifs de l'essai, l'exploitation a été organisée en trois étapes :

- Exploitation des enquêtes envoyées préalablement aux participants (§ 5)
- Exploitation des observations des pratiques sur le site pendant l'essai (§ 6)
- Exploitation quantitative (§ 7)

Le traitement et l'exploitation des résultats de l'essai concernant les paramètres physico-chimiques de terrain sont différents de celui appliqué pour les paramètres chimiques. Ils sont décrits dans le paragraphe 13.

5. Exploitation des enquêtes

5.1 Méthodologie

Deux enquêtes ont été envoyées pour l'organisation de cet essai collaboratif sur site :

- Une première enquête élaborée par les organisateurs (INERIS/INRA) en 2009 avait pour objectifs de recenser les équipements de chaque préleveur et leurs besoins pour réaliser des prélèvements dans de bonnes conditions. Les résultats de cette enquête ont permis de déterminer la meilleure façon d'organiser l'essai sur site (embarcation individuelle propre à chaque participant ou embarcation unique) et de sélectionner le site final. Sous le terme équipement, il faut englober le type d'embarcation, les appareillages de prélèvements et de mesures *in situ*. L'enquête type est présentée en annexe 6. Elle a été envoyée aux participants potentiels par l'intermédiaire des agences de l'eau en juin 2009.
- Une seconde enquête a été envoyée en avril 2010. Cette enquête avait pour but de recenser pour chaque organisme : ses reconnaissances (système qualité, démarche qualité, accréditation) ainsi que les démarches mises en place afin d'assurer la qualité de l'échantillonnage, la préparation des opérations de prélèvement, l'étalonnage et le suivi des appareillages de terrain etc. L'enquête type est présentée en annexe 10. Elle a été envoyée aux participants inscrits par l'intermédiaire des agences de l'eau pour une restitution le 12 mai 2010.

Les principaux résultats sont décrits ci-dessous.

5.2 Informations générales

Sur 10 organismes, 8 ont une démarche ou un système d'assurance qualité :

- Certification : 2 organismes
- Accréditation : 6 organismes dont 4 accrédités pour les prélèvements d'eaux superficielles cours d'eau, 2 pour les eaux superficielles plan d'eau, 1 pour les eaux destinées à la consommation humaine, 1 pour les eaux de loisirs naturelles, 1 pour les eaux résiduelles et 1 pour les eaux souterraines.

2 participants sont accrédités pour les mesures *in situ* dont 2 pour le pH, 2 pour la conductivité, 2 pour l'oxygène dissous et 1 pour le potentiel rédox, le chlore libre et le chlore total ; aucun n'est accrédité pour la mesure de la transparence.

Le nombre de préleveurs habilités à réaliser des prélèvements en plan d'eau dans chaque organisme est compris entre 1 et 14. Le nombre de prélèvements annuels varie entre 7 et 350 avec une moyenne de l'ordre de 70. Les principaux contextes d'intervention cités sont les suivants : agences de l'eau, DREAL, syndicats, communes, industriels. Un participant a une activité analytique en plus de leur activité de prélèvement.

5.3 Personnel

Les 10 organismes déclarent former leur personnel par des formations internes ou du compagnonnage, un par formation externe (réunion d'information réalisée par l'Agence de l'eau).

9 organismes déclarent assurer le maintien des compétences de leur personnel par une formation interne annuelle, des interventions croisées entre les opérateurs, des opérations d'intercalibrations externes ou lors d'un entretien annuel.

5.4 Sécurité

La sécurité semble avoir été prise en compte par les organismes préleveurs puisque l'ensemble des participants déclare toujours partir *a minima* en binôme pour les prélèvements en plan d'eau (« Jamais seul dans un bateau »).

Tous les participants déclarent être équipés de gilets de sauvetage et 9 d'entre eux se munissent d'un téléphone portable.

6 participants déclarent posséder un document listant les consignes de sécurité, 5 d'entre eux précisent qu'il s'agit du « document unique »¹¹, 1 participant a une procédure interne, 1 participant fait du compagnonnage oral et 2 participants déclarent ne pas avoir de procédure.

7 participants déclarent que des problèmes d'accessibilité au site pourraient empêcher le prélèvement.

Les principales conditions climatiques citées qui pourraient empêcher l'intervention sur un plan d'eau sont : le vent violent, la houle trop forte, l'orage, le gel et le brouillard.

5.5 Préparation de la campagne de prélèvement

Les principales informations liées au point de prélèvement sont fournies par le donneur d'ordre qui peut être l'agence de l'eau, le gestionnaire ou le propriétaire de l'ouvrage. Les informations dont disposent généralement les préleveurs pour réaliser les campagnes de prélèvement sont :

- La profondeur maximale attendue (7).
- La bathymétrie (3).
- Le lieu (2).
- L'accès (2).
- Variable (2).
- La zone de plus grande profondeur, la superficie, le marnage, les coordonnées GPS.

et parfois rien ...

Les informations qui leur manquent le plus souvent sont :

- La bathymétrie (4).
- Les coordonnées GPS (2).
- Le marnage (2).
- Le nom du gestionnaire, les conditions du moment liées aux prélèvements récents, l'accessibilité

Un participant déclare que les informations sont en général disponibles, mais qu'elles ne sont pas toujours exactes.

Quatre participants, soit moins de la moitié, reçoivent des demandes de prélèvement au format SANDRE EDILABO.

Tous les organismes de prélèvements disposent d'un bateau pour réaliser les prélèvements en plan d'eau. La longueur des bateaux oscille entre 2,4 m et 4,7 m avec une moyenne de 4 m. La capacité maximale des bateaux varie entre 240 kg et 1 300 kg avec une moyenne de 670 kg.

5.6 Matériel de prélèvement

Tous les participants déclarent effectuer des contrôles et/ou conditionnement sur les matériels de prélèvement avant le départ sur le terrain, que ce soit sur les bouteilles de prélèvement mises en œuvre (9) ou les tuyaux utilisés dans le cas d'un prélèvement par pompe (2).

Les actions effectuées sont les suivantes : contrôle du système de déclenchement, vérification du bon état de fonctionnement, vérification de l'intégrité et de la propreté.

La nature des matériaux des systèmes de prélèvement est :

- PVC (2).
- PVC revêtement téflon (2).
- Autres : Laiton, Acier, Plexiglas, PEHD, polypropylène, tuyau silicone alimentaire.

¹¹ En France, le document unique (ou Document unique d'évaluation des risques) a été créé par le décret n° 2001-1016 du 5 novembre 2001. Le décret a adopté la directive européenne sur la prévention de risque professionnel. Il est la transposition, par écrit, de l'évaluation des risques, imposée à tout employeur par le Code du Travail (article R. 4121-1 et suivants du code du travail français). Il est obligatoire pour toutes les entreprises et associations de plus d'un salarié. Le document unique permet de lister et hiérarchiser les risques pouvant nuire à la sécurité de tout salarié et de préconiser des actions visant à les réduire voire les supprimer.

5.7 Mesures des paramètres physico-chimiques sur site

L'exploitation de ce sujet est traitée en 13.1.

5.8 Prélèvement sur plan d'eau

5.8.1 Référentiels

6 organismes disposent de procédures ou modes opératoires décrivant les opérations de prélèvement en plan d'eau. Les procédures s'appuient sur les référentiels suivants :

- La diagnose rapide du Cemagref (5) ;
- Le fascicule de documentation FD T 90-523-1 (2) ;
- Le protocole standardisé d'échantillonnage phytoplancton du Cemagref (2) ;
- Le cahier des charges fourni par le donneur d'ordre etc.

Les organismes consignent les observations faites sur le terrain, sur un formulaire type (7), sur un formulaire spécifique à la demande (2) ou sur tout autre type de format de restitution (1). Ils notent notamment :

- La date (6) ;
- Le lieu (6) ;
- L'heure (5) ;
- Les conditions météorologiques (5) ;
- Les mesures physico-chimiques (3) ;
- Les coordonnées GPS (3) ;
- La couleur de l'eau (3) ;
- Autres : le nom du préleveur, la valeur de Secchi, le matériel mis en œuvre, le volume filtré

...

4 organismes, soit moins de la moitié, utilisent le format SANDRE EDILABO pour restituer les indications de terrain ou les résultats d'analyses sur site.

5.8.2 Méthodologie

7 organismes déclarent réaliser les mesures *in situ* (profil vertical) avant les opérations de prélèvement, 1 les réalise en parallèle et les 2 autres ne précisent rien.

Ensuite la majorité des organismes (8) mettent en œuvre dans un premier temps le prélèvement intégré, puis le prélèvement de fond.

Les organismes déclarent assurer la conservation des échantillons entre le prélèvement et le retour à la berge grâce à des glacières équipées ou non de blocs réfrigérants.

5.8.3 Prélèvement intégré

Avant de réaliser le prélèvement intégré, l'ensemble des participants réalise la mesure de la transparence avec un disque de Secchi. Les caractéristiques des disques de Secchi sont différentes selon les organismes :

- Diamètre déclaré varie entre 20 cm (5), 25 cm (3) et 30 cm (2).
- Couleur déclarée : noire et blanche (8), blanche (1), non précisé (1)

La mesure de la transparence est déterminée selon les méthodologies suivantes :

- Profondeur de disparition du disque de Secchi (4) ;
- Moyenne entre profondeur de disparition et de réapparition - 1 mesure (3) ;
- Moyenne entre profondeur de disparition et de réapparition - 2 mesures (1) ;
- Moyenne entre profondeur de disparition et de réapparition - 5 mesures (1) ;
- Mesure réalisée par 2 agents préleveurs différents (1).

A partir de la valeur de la transparence mesurée, l'ensemble des participants détermine la zone de prélèvement intégré par calcul (2,5 fois la valeur de la transparence mesurée).

Les systèmes de prélèvement mis en œuvre sont : bouteille verticale, tube intégrateur, bouteille intégratrice, pompe. Les volumes déclarés des bouteilles utilisées pour réaliser des prélèvements intégrés varient de 1 à 5 litres.

Le système de prélèvement est descendu soit manuellement (4), soit à l'aide d'un treuil (3), soit à l'aide d'un enrouleur (1), à une profondeur mesurée par corde graduée (4), tuyau gradué (1), poulie compteuse (2) ou capteur de pression présent sur le préleveur (1).

Le prélèvement intégré est réalisé soit par plusieurs prélèvements successifs puis homogénéisation (8), soit par prélèvement par bouteille intégratrice (1) ou par programmation de la profondeur maximale de la zone à intégrer (1).

5.8.4 Prélèvement de fond

Les systèmes de prélèvement mis en œuvre pour réaliser les prélèvements de fond sont : bouteille verticale, bouteille horizontale, pompe. Les volumes déclarés des bouteilles utilisées pour réaliser des prélèvements de fond varient de 1 à 5 litres.

Le système est descendu soit manuellement (4), soit à l'aide d'un treuil (3), soit à l'aide d'un enrouleur (1), à une profondeur mesurée par corde graduée (4), tuyau gradué (1), poulie compteuse (2) ou capteur de pression présent sur le préleveur (1).

5.9 Contrôles qualité

D'une manière générale, les blancs de terrain et les témoins¹² de terrain ne sont pas réalisés systématiquement par les organismes. Mais les organismes précisent que ces contrôles peuvent être réalisés à la demande des laboratoires et des donneurs d'ordres.

1 organisme déclare réaliser un « témoin de matériel » entre deux prélèvements différents réalisés sur une même journée.

5.10 Flaconnage, conservation et transport

8 organismes déclarent qu'il existe une concertation étroite entre le laboratoire et l'agent préleveur : notamment, pour sélectionner le flaconnage adapté aux paramètres analytiques (4) ou du fait que le laboratoire d'analyse appartient au même organisme (1). Ces échanges se font par courrier, autre transmission documentaire, téléphone, lors de réunions ou de visites.

Tous les participants déclarent que le laboratoire est responsable de la sélection des flaconnages, des agents de conservation adéquats. Il est également responsable de l'envoi des flacons aux organismes de prélèvements.

¹² Echantillon contenant l'élément recherché et exposé aux mêmes conditions sur le terrain et pendant le transport que les échantillons prélevés

Les organismes déclarent ne rajouter aucun agent conservateur sur le terrain, ce sont les laboratoires qui leur envoient directement les flacons conditionnés sauf pour la détermination du phytoplancton (2).

2 organismes ont pour habitude de filtrer sur le terrain les échantillons destinés à l'analyse de la *chlorophylle a*, par contre aucun organisme ne filtre systématiquement les échantillons destinés à l'analyse des métaux. Ils indiquent que la filtration sur le terrain ne sera mise en œuvre que si les cahiers des charges ou les laboratoires d'analyse leur impose de le faire.

Au retour, la traçabilité des échantillons entre l'organisme et le laboratoire est assurée par :

- La fiche de prélèvement englobant l'ensemble des données issue du prélèvement et l'étiquetage des échantillons (6)
- La fiche du laboratoire et l'étiquetage des échantillons (2)
- L'étiquetage des échantillons (2)

Les principales informations reportées sur les flacons sont : la date (8), la localisation du prélèvement (7), l'heure (2), le type de prélèvement (intégré ou fond) (2), la présence d'agent stabilisant (2) ...

En fonction de la localisation et de la durée des campagnes, les échantillons sont acheminés au laboratoire soit par un transporteur soit par l'agent préleveur. Aucun contrôle du transport « témoin de transport » n'est prévu par les organismes.

6. Exploitation des observations

6.1 Objectif et observateurs

Une part importante du résultat de cet essai consistait à observer les pratiques des préleveurs participants afin :

- De mieux interpréter les résultats de l'essai concernant la variabilité des résultats de mesure ;
- D'améliorer les pratiques ;
- Dans l'avenir, de faire évoluer si nécessaire : les préconisations des guides, normes ou cahiers des charges relatifs à l'échantillonnage en plan d'eau.

Les observations des pratiques ont été réalisées avec la participation des personnes et organismes cités dans le Tableau 3. Une trame commune (annexe 11) a été élaborée à partir des résultats de l'enquête. Elle a été présentée à l'ensemble des observateurs en amont de l'essai afin que chaque préleveur soit évalué de manière identique.

Tableau 3 : Liste des observateurs

Observateurs	Organisme
HIELARD Gaëlle	AEAG
MÉHEUST David	AELB
IMBERT Loïc	AERMC
HEBERT Aurélie	INRA
LAZZAROTTO Jérôme	INRA
BLANQUET Jean-Pierre	INERIS
LEPOT Bénédicte	INERIS
FERRET Céline	INERIS
GUIGUES Nathalie	LNE
CHAMPION Rachel	LNE

Les observations ont porté sur :

- L'état général de l'embarcation
 - La protection du préleveur
 - Le conditionnement des systèmes de prélèvement avant réalisation des opérations de prélèvement
 - La méthodologie mise en œuvre pour la mesure de la profondeur et de la transparence
 - La nature des organes des systèmes de prélèvement (prélèvement intégré et fond)
 - Les méthodologies mises en œuvre pour les prélèvements intégrés et les prélèvements de fond
- La maîtrise du prélèvement

L'ensemble des observations réalisées sur le terrain est regroupé en annexe. L'Annexe 13 rassemble les données portant sur l'organisation générale sur l'embarcation (état de l'embarcation, sécurité du préleveur, mesure de la profondeur et de la transparence), l'Annexe 14 regroupe les observations liées aux opérations de prélèvement intégré tandis que l'Annexe 15 synthétise l'ensemble des pratiques mises en œuvre lors du prélèvement de fond.

6.2 Embarcation

Compte tenu du type d'essai sur plan d'eau, un bon état général de l'embarcation ainsi que des équipements de sécurité doivent être pris en compte.

Une liste des équipements de sécurité présents sur les embarcations a été indiquée. Nous avons pu constater une hétérogénéité des équipements de sécurité présents dans les embarcations. Néanmoins, les agents ne prélèvent jamais seuls et disposent d'un téléphone. Comme le montre la Figure 9, l'espace de travail sur un bateau est par ailleurs très réduit, en raison des nombreux instruments nécessaires aux prélèvements.



Figure 9 : Espace de travail sur un bateau utilisé pour le prélèvement

6.3 Sécurité du préleveur

Lors de l'essai, tous les préleveurs étaient équipés de gilets de sauvetage.

6.4 Sécurité du préleveur

Concernant la protection du préleveur, seulement deux préleveurs sur dix ont porté des gants pendant les opérations de prélèvement et/ou de conditionnement (Figure 10). Etant donné que certains plans d'eau peuvent présenter des concentrations non négligeables en molécules toxiques, il est recommandé aux préleveurs de se munir de gants. De plus le port de gant permet de s'affranchir d'une éventuelle contamination de l'échantillon.



Figure 10 : Exemple d'opération de conditionnement sans gants

6.5 Conditionnement des systèmes de prélèvement

5 préleveurs indiquent ne réaliser aucun nettoyage au laboratoire. 3 préleveurs procèdent à un rinçage de leur système de prélèvement (eau du robinet, eau déminéralisée). 1 préleveur laisse sécher son matériel de prélèvement.

On a enregistré un total de 9 préleveurs effectuant un rinçage avec l'eau du milieu. Le nombre de rinçage des systèmes de prélèvement varie entre un et trois.

6.6 Mesure de la profondeur

Les 10 participants ont mesuré la profondeur du lac au début de leur intervention.

Pour la mesure de la profondeur, chaque participant a utilisé sa propre méthode. 8 préleveurs sur 10 ont utilisé un échosondeur, 1 préleveur a utilisé un sonar embarqué et 1 préleveur une corde graduée. La moitié de ces appareils (5 sur 10) étaient référencés. Tous les participants indiquent précisément la profondeur mesurée sur leur relevé de terrain. Les mesures de la profondeur de lac varient entre 32,5 m et 37 m, avec une moyenne de 34,9 m et un écart type entre les mesures de 1,35 m.



Figure 11 : Type d'échosondeur utilisé lors de l'essai

Les deux participants ayant utilisé soit un sonar embarqué, soit une corde graduée ont donné une valeur proche de la moyenne (35,7 m et 36 m). La différence n'est donc pas significative. Elle est plutôt liée à l'irrégularité du fond du lac plutôt qu'à l'instrumentation. La variabilité du fond, bien que faible était présente.

Dans tous les cas, les préleveurs doivent utiliser un instrument de mesure de la profondeur identifié et vérifié régulièrement. Lors des opérations sur le terrain, les préleveurs doivent tracer leurs résultats de mesure de profondeur et l'instrument qu'ils ont utilisé dans les relevés de terrain.

6.7 Mesure de la transparence

Pour le prélèvement intégré, les participants ont dû mesurer la transparence, évaluée au moyen du disque de Secchi. Un disque de Secchi est un dispositif permettant de mesurer la transparence d'une étendue d'eau. Cette mesure est liée à la turbidité. Il s'agit d'un disque d'une vingtaine de centimètres, divisé en 4 parties colorées alternativement en noir et en blanc. Le disque est fixé au bout d'une corde et lesté, on le laisse descendre jusqu'à disparition, puis on note la longueur de la corde. On remonte ensuite la corde jusqu'à réapparition puis on note la longueur de la corde. Cet exercice peut être répété plusieurs fois de suite. La profondeur mesurée au disque de Secchi est le point médian entre la profondeur de disparition et la profondeur de réapparition.



Figure 12 : Exemple de disque de Secchi

Les disques de Secchi mis en œuvre par les préleveurs sont de diamètre et de couleur différents (§ 5.8.3). De même, les méthodologies mises en œuvre pour mesurer la transparence varient d'un préleveur à un autre (§ 5.8.3). La Figure 13 présente l'ensemble des valeurs de transparence mesurées par les opérateurs. Les valeurs mesurées ne fournissent pas une mesure exacte de la transparence, car il peut y avoir des variations inhérentes au diamètre du disque utilisé, au reflet du soleil sur l'eau, au positionnement de l'opérateur par rapport au soleil, ou à la vue de l'opérateur.

Cette mesure est primordiale car c'est elle qui conditionne la zone euphotique sur laquelle le prélèvement intégré devra être réalisé (correspondant à la tranche d'eau comprise entre la surface et 2,5 fois la profondeur de disparition du disque de Secchi). L'opérateur A8, ayant trouvé une valeur de transparence de 4,1 mètres, aurait réalisé un prélèvement intégré sur une profondeur de 10,25 mètres, tandis que l'opérateur A3 aurait réalisé un prélèvement intégré sur une profondeur de 14,25 mètres. La différence (4 mètres) est significative.

La mesure de la transparence doit être, dans ces conditions, harmonisée.

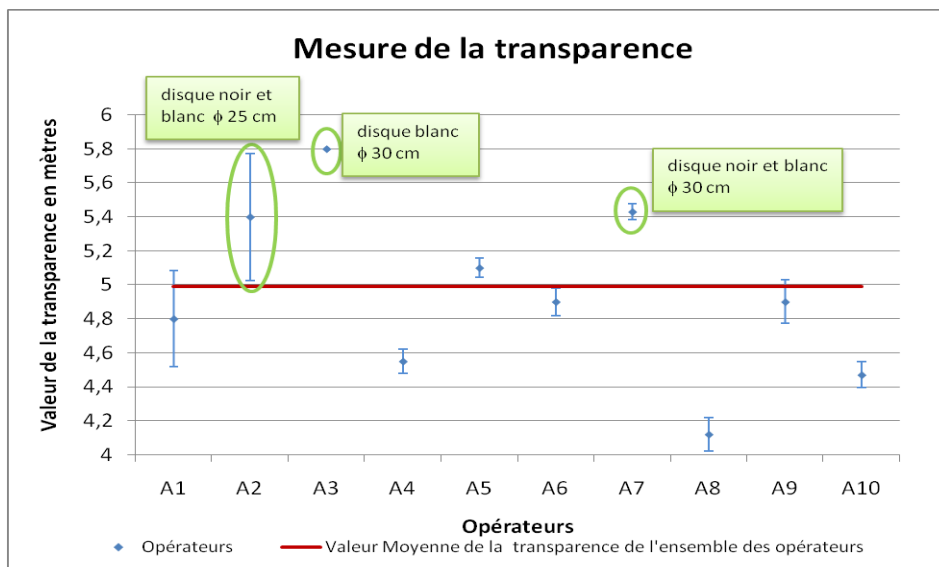


Figure 13 : Valeurs de transparence mesurées par les opérateurs

Au cours de l'essai pour minimiser les erreurs liées à la mesure de la transparence, l'organisateur a collecté rapidement sur site les mesures individuelles de la transparence obtenues par les opérateurs, les a moyennées et a multiplié cette valeur par 2,5. La valeur maximale de 12,5 mètres de profondeur a donc été retenue pour le prélèvement intégré.

6.8 Prélèvement intégré

5 préleveurs ont utilisé une bouteille verticale, 2 préleveurs une pompe et 3 préleveurs une bouteille intégratrice. Les corps des bouteilles étaient dans 6 cas sur 10 en PVC (Figure 14), un préleveur a utilisé des bouteilles en plexiglas et un autre une bouteille intégratrice en PEHD.



Figure 14 : Photo de la bouteille de prélèvement intégré INRA

2 préleveurs ont utilisé une pompe pour prélever, les tuyaux de ces pompes étaient soit en silicone soit en polyéthylène. En ce qui concerne l'état des organes de prélèvement, 1 participant a utilisé une bouteille abîmée, avec un élastique cassé, renoué, mais qui trempait dans l'échantillon.

A propos du respect de la zone d'échantillonnage, tous les préleveurs ont bien prélevé de la surface jusqu'à 12,5 mètres de profondeur. Concernant le conditionnement en flacon, un préleveur a rempli directement les flacons destinés à l'analyse à l'aide des robinets de vidange présents sur la bouteille. Les 9 autres ont versé chaque prélèvement ponctuel dans un flacon intermédiaire (seaux inox, poubelle, glacière, bassine bleue, béccher en verre, etc.), puis après homogénéisation ont transféré l'échantillon dans le flacon à l'aide d'un récipient en plastique ou en inox.

Plusieurs volumes d'eau ont été prélevés, variant de 1 litre jusqu'à 10 litres. La majorité a prélevé 5 litres (4 préleveurs). Tous les préleveurs ont bien rempli les flacons jusqu'au ras bord en respectant les consignes de l'organisateur. Les observateurs ont également signalé que les préleveurs ne portaient pas de gants.

La nature des tubes et des tuyaux de prélèvement n'était pas toujours signalée, mais on constate des articles en polyéthylène, en silicone, en pvc et en nylon. 8 préleveurs sur 10 ont utilisé des joints, constitués de différents matériaux, comme le caoutchouc ou le nylon.

Globalement, selon les observateurs, si on prend en compte l'ensemble de points listés précédemment, 8 préleveurs sur 10 auraient une maîtrise de la contamination pendant le prélèvement et une bonne organisation générale pendant le prélèvement intégré. L'organisateur précise toutefois, qu'aucun préleveur ne porte de gants durant les étapes de

répartition de l'échantillon dans les flacons. De notre point de vue, la maîtrise de la contamination n'est pas complète.

6.9 Prélèvement de fond

7 préleveurs ont utilisé une bouteille verticale, 2 une bouteille horizontale et 1 un système avec une pompe. 5 préleveurs ont prélevé 5 litres d'eau et les autres ont prélevé des volumes inférieurs, de préférence 2 litres. La nature du corps des bouteilles est variable : la majorité des préleveurs mettent en œuvre des bouteilles en PVC (5 sur 10), mais on recense également des bouteilles en inox, en plexiglas, en téflon ou en PEHD. Ces bouteilles contiennent également des joints. Ils assurent l'étanchéité de la bouteille lorsque celle-ci se referme après envoi du message par le préleveur (Figure 15). Les observateurs ont indiqué que les joints semblaient en très bon état ou neufs.

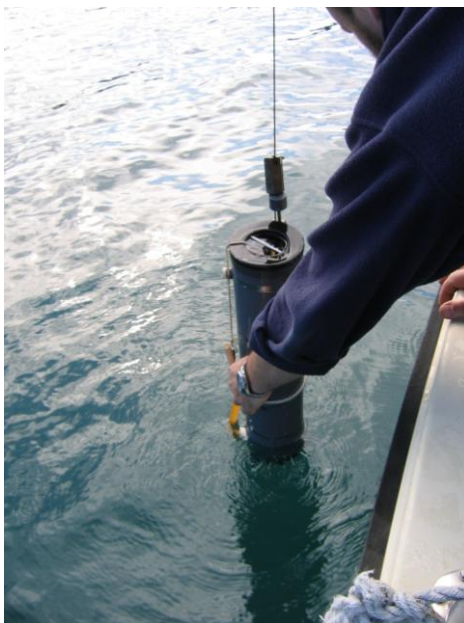


Figure 15 : Exemple de bouteille verticale avec présence du joint

Avant la mise en œuvre du prélèvement sur le fond du lac, tous les préleveurs ont contrôlé la profondeur.

Concernant le conditionnement en flacon, 4 préleveurs sur 10 ont utilisé un intermédiaire (seau, bassine pigmentée etc.), les autres ont rempli les flacons directement depuis la bouteille de prélèvement. Tous les préleveurs ont bien rempli les flacons à ras bord et ont conservé les échantillons au frais jusqu'au retour au port.

Il a été observé que plusieurs préleveurs ne prenaient aucune précaution particulière lors de l'homogénéisation (mélange avec les mains ou à l'aide d'un intermédiaire sans porter de gants) et lors du remplissage des flacons (contact des bouchons et des opercules avec les doigts sans porter de gants)

6.10 Conservation de l'échantillon

Ce point a été peu pris en compte dans l'essai car l'objectif était principalement orienté vers les pratiques d'échantillonnage et moins sur les pratiques de conditionnement, de conservation et de transport. Tous les participants disposaient sur l'embarcation d'un moyen pour conserver les flacons au froid après échantillonnage (glacière avec plus ou moins de blocs eutectiques). Seul un préleveur a utilisé une sonde thermique dans ses glacières.

6.11 *Recommandations*

Les points ci-dessous devraient être pris en compte afin de limiter les contaminations possibles des échantillons.

Embarcation - organisation

Les normes de sécurité doivent être en accord avec le document unique¹¹.

Dans certains cas, la présence de carburant sur le bateau, proche du lieu d'échantillonnage, était susceptible d'entraîner une contamination des échantillons. Il est recommandé de stocker le bidon de carburant loin du matériel de prélèvement et si possible de l'enfermer dans un endroit étanche.

Afin d'optimiser l'espace de travail disponible sur l'embarcation il est indispensable de définir les endroits pour entreposer le matériel et que les tâches soient correctement réparties entre les préleveurs.

Sécurité et protection du préleveur

Il est recommandé d'utiliser des gants de manutention pour les opérations d'échantillonnage (montée/descente de corde). En revanche il est impératif, d'utiliser des gants nitriles sans talc à usage unique pour les opérations d'homogénéisation et de remplissage des flacons. Ceci pour limiter les risques de contamination des échantillons par le préleveur et du préleveur par le milieu.

Conditionnement du matériel

Il est indispensable de conditionner le matériel de prélèvement avant départ sur site. Pour cela, il est conseillé de s'assurer de l'absence de relargage de ses instruments (blancs de système de prélèvement) afin de maîtriser les risques de contamination des échantillons.

Avant tout prélèvement, il est préconisé de rincer plusieurs fois le matériel de prélèvement, les intermédiaires (louche, seau, bassine...) ainsi que le flaconnage fourni par le laboratoire (sauf avis contraire du laboratoire) avec l'eau du milieu.

Profondeur

Si la profondeur du plan d'eau est telle que la sonde multi-paramètres ne permet pas de couvrir toute la verticale, des mesures ponctuelles sont conseillées sur des échantillonnages d'eau réalisés à différentes profondeurs intermédiaires. Le nombre de points de mesure doit être suffisant pour obtenir une bonne représentativité des variations des paramètres sur un profil vertical.

Transparence

Pour la mesure de transparence, la technique du disque de Secchi est fortement conseillée^{13 14}. Toutefois, le disque de Secchi doit être de format standardisé (diamètre et couleur). Le modèle le plus utilisé est un disque lesté de diamètre 20 cm, séparé en quatre parties, chaque quart de cercle étant, en alternance, noir et blanc (Figure 16) et est en accord avec celui proposé dans le protocole de mesure de la transparence de l'eau au Canada. Il est immergé au bout d'une corde graduée ou un ruban métrique. Dans le cas d'une corde graduée, les repères visuels doivent identifier tous les mètres et tous les décimètres avec des marques de couleurs différentes afin de bien distinguer les unités.

¹³ NF EN ISO 7027- Qualité de l'eau - Détermination de la turbidité - Méthode faisant appel à un disque d'évaluation de la transparence.

¹⁴ Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP) et Conseil régional de l'environnement des Laurentides (CRE Laurentides), 2007. Protocole de mesure de la transparence de l'eau, mai 2007, 2^e édition mai 2009, Québec, MDDEP et CRE Laurentides, ISBN 978-2-550-5573-9 (version imprimée), 8 p

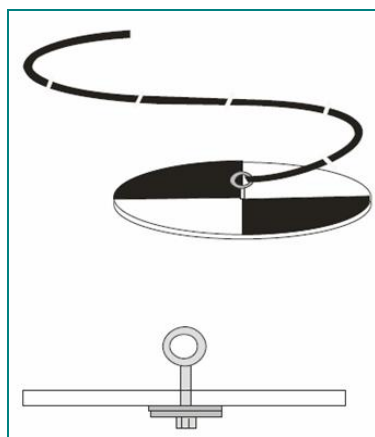


Figure 16 : disque de Secchi le plus utilisé lors de l'essai

Les mesures de la transparence doivent être réalisées au dessus de la zone la plus profonde du lac et de préférence entre 10 heures et 14 heures¹⁵ afin que le degré d'éclairement soit constant.

Il est recommandé d'éviter les conditions venteuses et pluvieuses et de s'installer dos au soleil, de manière à ce que l'ombre de l'opérateur et celle de l'embarcation bloquent les reflets aveuglants du soleil sur l'eau. Le port de lunettes de soleil est déconseillé.

Une méthodologie unique pour mesurer la transparence est également fortement conseillée. Le principe¹⁶ est le suivant :

- Faire descendre doucement dans l'eau le disque de Secchi jusqu'au point de disparition
- Faire remonter le disque de Secchi jusqu'à apparition, puis le descendre à nouveau afin de trouver le point exact où il disparaît
- Noter la valeur
- Refaire *a minima* une seconde mesure en appliquant le même protocole.

Prélèvement

Il est fortement conseillé de limiter au maximum le nombre de récipients ou de matériels intermédiaires entre le système de prélèvement et le flaconnage. Si un intermédiaire est indispensable il est primordial de le conditionner et de s'assurer de l'absence de polluants.

L'utilisation de matériel contenant des raccords en métal (Inox, laiton), en plastique (PVC) devrait être proscrite pour des prélèvements destinés aux analyses de métaux. Le plastique type PVC est également à proscrire pour des prélèvements destinés aux analyses de micropolluants organiques. De tels composants pourraient fortement modifier les résultats et amener à une surestimation.

Conservation des échantillons

Il est recommandé d'adapter la taille et le nombre de glacières au nombre d'échantillons à prélever. Les glacières doivent être équipées d'un nombre suffisant de blocs eutectiques. Les échantillons doivent être conservés durant le transport dans une enceinte maintenue à une température de $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$. Le maintien de ces conditions est atteignable si cette étape est bien organisée (§4.5).

¹⁵ Cole, Gerald A. (1994). Manuel de limnologie. 4ème E-D. Waveland Press Inc., tailles de perspective

¹⁶ Protocole de mesure de la transparence de l'eau - Protocole élaboré dans le cadre de la surveillance volontaire des lacs - Mai 2007 -Québec.

7. Exploitation Quantitative

7.1 Objectif

L'objectif d'une exploitation quantitative des données obtenues lors de l'essai consiste à essayer d'évaluer quantitativement la part des opérations d'échantillonnage dans la variabilité des résultats de mesure. Il ne s'agit pas d'un essai d'aptitude mais d'un exercice de démonstration sur un site bien précis. Les résultats des participants présentés sous forme de tableaux et de graphiques, n'ont pas vocation dans l'immédiat à être généralisés à toutes les opérations de prélèvement effectuées au niveau national. Il ne sera pas attribué de « score » tel que cela se pratique dans les essais d'aptitude classiques. Cette donnée ne correspond pas aux objectifs premiers de l'essai.

7.2 Récapitulatif des données disponibles

Pour chaque paramètre, les données disponibles sont :

- Pour les 10 participants : 2 résultats correspondants à un résultat d'analyse pour 2 prélèvements effectués dans la demi journée de présence ;
- Des résultats de contrôle du site (prélèvements INRA) répartis sur la journée de l'essai, soit au total 4 prélèvements doublés répartis sur la journée et une analyse sur chaque prélèvement (§4.8).

7.3 Représentation graphique

Les résultats seront présentés sous forme d'un graphique dont un exemple type est donné à la Figure 17. Les caractéristiques de ce graphique sont les suivantes :

- En abscisse : code des participants rangés dans l'ordre croissant des résultats obtenus sur la moyenne des deux prélèvements effectués pour la substance considérée ;
- En ordonnée : concentration de la substance (mg.L^{-1} , $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou ng.L^{-1} selon le paramètre).

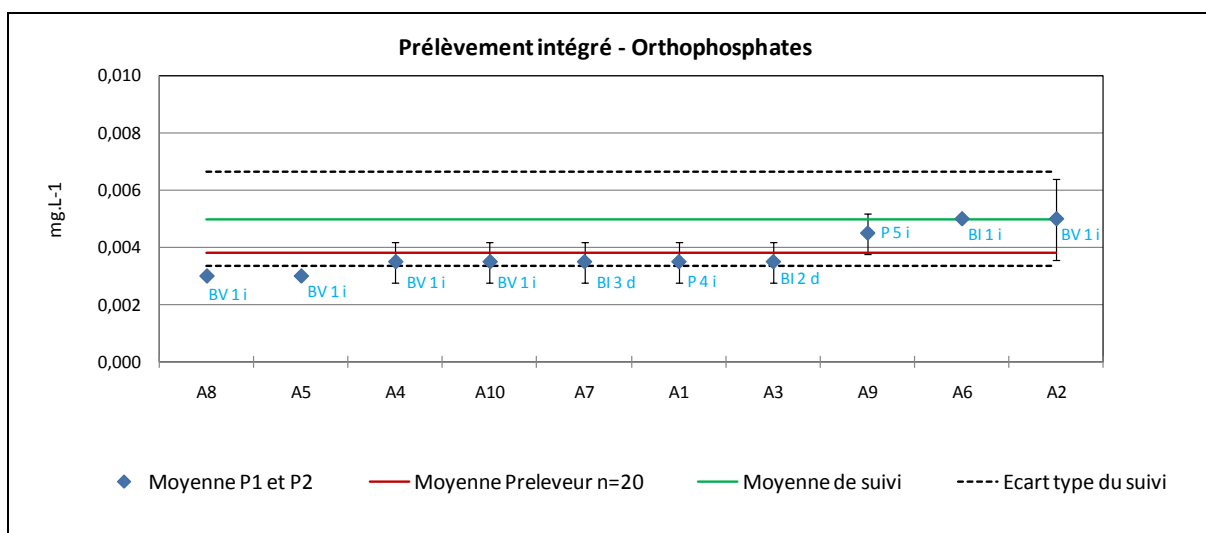


Figure 17 : Représentation graphique type des résultats de l'essai pour un paramètre

Légende :

- Ligne rouge : moyenne des 20 mesures des préleveurs sans traitement statistique (données brutes)
- Ligne verte : moyenne des mesures de suivi réalisées par INRA.
- Lignes en pointillés : correspond à la moyenne des mesures du suivi $\pm$ un écart type de reproductibilité des mesures du suivi ;
- Carré bleus : pour chaque participant, il s'agit de la moyenne des résultats obtenus pour les deux prélèvements réalisés.
- Les barres d'erreur associées à chaque point caractérisent l'écart-type observé sur les deux prélèvements réalisés par chaque participant (répétabilité du prélèvement).

Sur certains graphiques, vous trouverez « une codification méthode » (Ex : BV 1 i Figure 18). Cette codification est présentée pour les paramètres pour lesquels une incertitude due à l'échantillonnage a été mise en évidence. Cette codification associe les informations : type de système de prélèvement, nature du système de prélèvement et méthode de confection de l'échantillon moyen.

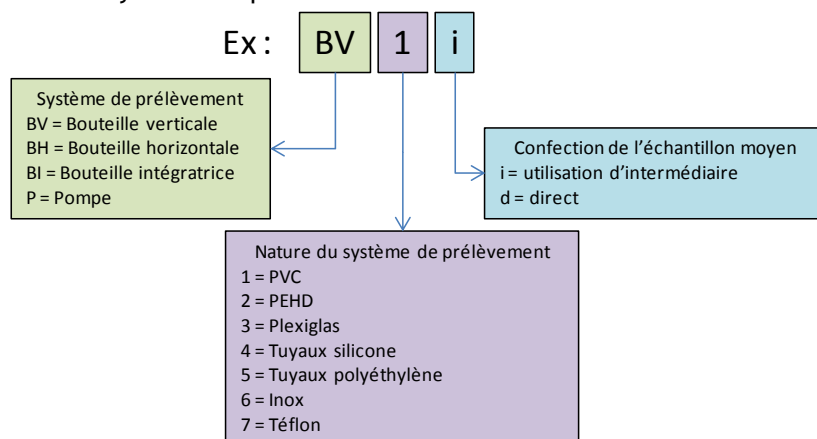


Figure 18 : Signification de la « codification méthode »

Pour plus d'information concernant les matériels et les méthodes de prélèvement mises en œuvre, vous trouverez le détail des informations recueillies sur le terrain en Annexe 14 pour le prélèvement intégré et en Annexe 15 pour le prélèvement de fond.

7.4 Exploitation statistique

L'exploitation statistique a été effectuée à l'aide du logiciel Analyse statistique version 3.0 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 5725-5¹⁷. La méthode NF ISO 5725-5 ou analyse robuste a l'avantage de calculer la valeur assignée et d'autres paramètres statistiques à partir de la totalité des données y compris celles qui pourraient être jugées comme suspectes par un avis d'expert ou par un test de valeur aberrante : le traitement des données appliqué minimise le poids des valeurs suspectes c'est à dire des valeurs « extrêmes », pour que ces dernières n'impactent pas de façon significative la moyenne. Ainsi, les calculs de la moyenne robuste et des écarts types ne sont pas affectés par le jugement de l'analyste des données. Les résultats des participants sont traités en toute impartialité et transparence.

Les traitements présentés, pour chaque type de prélèvement (fond, intégré) et pour chaque paramètre sont :

- Une évaluation de la variabilité globale des résultats bruts synthétisée dans l'Annexe 17 et l'Annexe 18. Elle correspond à la première partie du tableau et présente les résultats bruts sans traitement statistique, l'écart type de répétabilité S_r et l'écart type de reproductibilité S_R ont été calculés en s'appuyant sur la norme NF ISO 5725-2¹⁸.

¹⁷ NF ISO 5725-5 : Exactitude (justesse et fidélité) des résultats de mesure –Partie 5 : Méthodes alternatives pour la détermination de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée

¹⁸ ISO 5725-2 : Exactitude (justesse et fidélité) des résultats de mesures – méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée.

- Une évaluation de la variabilité globale des résultats selon le référentiel NF ISO 5725-5 (analyse robuste) synthétisée dans l'Annexe 17 et l'Annexe 18. Elle correspond à la seconde partie du tableau et présente les résultats après traitement statistique selon la norme NF ISO 5725-5. Ce sont ces données qui seront utilisées pour estimer la variabilité liée aux opérations de prélèvement.

Le terme variabilité globale englobe l'opération de prélèvement intégré, le transport ainsi que l'analyse des échantillons. Les échantillons ont été acheminés et analysés par un unique laboratoire, INERIS. Les méthodes utilisées dans le cadre de cet essai national sur site s'appuient sur des méthodes normalisées.

- Une mise en évidence des valeurs aberrantes par les tests de Cochran (dispersion) et de Grubbs (justesse) : Quand il a été possible, une justification des valeurs aberrantes a été donnée en se basant sur les observations réalisées par les membres du groupe de prélèvements sur le terrain.
- Une estimation de la variabilité liée aux opérations de prélèvements, par comparaison entre la variabilité globale obtenue par l'approche NF ISO 5725-5 et l'incertitude analytique déterminée le jour de l'essai par l'approche contrôle interne selon la Norme XP T90-220¹⁹ (avec k=2) pour chaque paramètre. Elle a été obtenue par la somme quadratique : $(\text{Incertainitude globale})^2 = (\text{incertitude échantillonnage})^2 + (\text{incertitude analytique})^2$. L'Annexe 19 regroupe l'estimation des incertitudes liées à l'échantillonnage pour l'ensemble des paramètres étudiés.

Les résultats estimés de la variabilité des opérations de prélèvements seront présentés sous forme d'un tableau dont un exemple type est donné Tableau 4.

Tableau 4 : Tableau type de présentation de l'estimation de la variabilité des opérations de prélèvements par paramètre

Prélèvement intégré				
Paramètre	Incertainitude Globale (k=2)	Incertainitude analytique (k=2)	Incertainitude* échantillonnage (k=2)	Part incertainitude échantillonnage en %
Cobalt	37,2%	11%	35,6%	91,3%
Prélèvement fond				
Paramètre	Incertainitude Globale (k=2)	Incertainitude analytique (k=2)	Incertainitude* échantillonnage (k=2)	Part incertainitude échantillonnage en %
Cobalt	68,5%	11%	67,6%	97,4%

Par « estimation de la variabilité liée aux opérations de prélèvements », on sous-entend la variabilité liée à l'action de prélèvement mais également la variabilité liée aux conditions météorologiques.

Toutes ces notions et informations sont détaillées à l'Annexe 16.

Avertissement

Les statistiques calculées ne sont représentatives que de cet essai (site, participants présents). Elles n'ont pas vocation à être généralisées à d'autres contextes. Elles ont l'avantage d'estimer l'impact des opérations d'échantillonnage en plan d'eau dans cette situation bien précise (données rares jusqu'à présent). Compte tenu du nombre limité de répétitions sur le prélèvement et du nombre limité de participants, les calculs statistiques calculés sont à interpréter avec prudence. Seules les grandes tendances sont à considérer (prépondérance de l'analyse, prépondérance de l'effet préleveur).

¹⁹ XPT 90-220 – Qualité de l'eau – Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes physico-chimiques.

8. Résultats des anions

8.1 Paramètres

Les anions recherchés dans le cadre de cet essai font partie des paramètres recherchés dans le cadre des programmes de surveillance (arrêté du 25 janvier 2010²⁰). Les ions nitrate (NO_3^-), nitrite (NO_2^-) et orthophosphate (PO_4^{3-}) font partie des éléments physico-chimiques du groupe 2bis tandis que les ions chlorure (Cl^-) et sulfate (SO_4^{2-}) font partie du groupe 3.

Ces paramètres sont mesurés afin d'évaluer l'état écologique d'une masse d'eau.

Les valeurs seuils²⁸ « très bon état » à respecter pour certains de ces paramètres sont :

$\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$: 0,2 mgN.L⁻¹

PO_4^{3-} : 0,01 mgP.L⁻¹

NO_3^- : 10 mg.L⁻¹ (cas général pour les cours d'eau)

8.2 Méthodes d'analyse

Les échantillons destinés à l'analyse des paramètres chlorures (Cl^-), nitrates (NO_3^-) et sulfates (SO_4^{2-}), ont été analysés dans les laboratoires de l'INERIS à réception dès le 23 juin 2010 selon la norme NF EN ISO 10304²¹. La technique mise en œuvre est la chromatographie ionique avec détection conductimétrique. Le matériel utilisé est une chromatographie ionique de marque Metrohm 761 Compact IC (colonne metrosep Asupp5, éluant carbonate/bicarbonate).

Les échantillons destinés à l'analyse des paramètres nitrites et orthophosphates ont été analysés dans les laboratoires de l'INRA. Les normes mises en œuvre sont :

- La norme NF EN 26777²² pour les nitrites. La technique mise en œuvre est la colorimétrie par diazotation
- La norme NF EN 1189²³ pour les orthophosphates. La technique mise en œuvre est la colorimétrie de Murphy et Riley, colorimétrie au molybdate et antimoine de tartrate et réduction par acide ascorbique

Les échantillons ont été analysés dans un ordre aléatoire incluant les échantillons des participants et les échantillons de suivi de site. Des solutions de contrôle de la séquence analytique ont été ajoutées.

Le Tableau 5 présente la nature et le niveau de concentration des étalons de contrôle intégrés à la séquence analytique, les incertitudes analytiques ainsi que les limites de quantification pour chacun des anions étudiés.

²⁰ Arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement

²¹ NF EN ISO 10304 - Qualité de l'eau - Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide - Partie 1 : dosage du bromure, chlorure, fluorure, nitrate, nitrite, phosphate et sulfate

²² NF EN 26777 - Qualité de l'eau - Dosage des nitrites - Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire

²³ NF EN 1189 Qualité de l'eau - Dosage du phosphore - Dosage spectrométrique à l'aide du molybdate d'ammonium.

Tableau 5 : Caractéristiques de la méthode d'analyse - Anions

Anions	LQ	Incertitudes (k=2)	Obtenue à partir d'une carte de contrôle réalisée sur	Approche incertitude
Chlorures	0,05 mg Cl ⁻ .L ⁻¹	0.6%	eau naturelle dopée à 0,5 mg.L ⁻¹	Interpolation selon la norme NF ISO 5725
Nitrates	0,01 mg NO ₃ ⁻ .L ⁻¹	0.5%	eau naturelle dopée à 5 mg.L ⁻¹	Approche contrôle interne de la norme XP T90-220
Sulfates	0,02 mg SO ₄ ²⁻ .L ⁻¹	0.9%	eau naturelle dopée à 5 mg.L ⁻¹	Approche contrôle interne de la norme XP T90-220
Nitrites	0,5 µg N.L ⁻¹	6%	eau artificielle de référence à 12,1 µg N/L	Approche contrôle interne de la norme XP T90-220
Orthophosphates	2 µg P.L ⁻¹	6%	eau artificielle de référence à 13 µg P/L	Approche contrôle interne de la norme XP T90-220

8.3 Les ions Chlorure

La moyenne calculée sur les 20 prélèvements est de 12,23 mg.L⁻¹ pour le prélèvement intégré et de 12,09 mg.L⁻¹ pour le prélèvement de fond (Figure 19). Les écarts types sont respectivement de 0,03 mg.L⁻¹ (CV_R : 0,26%) pour le prélèvement intégré et de 0,05mg.L⁻¹ (CV_R : 0,46%) pour le prélèvement de fond. Les concentrations et les écarts types sont du même ordre de grandeur sur toute la colonne d'eau du lac de Paladru.

La moyenne calculée sur les 4 suivis pour le prélèvement intégré est de 12,19 mg.L⁻¹ (CV_R : 0,3%) et pour le prélèvement de fond de 12,06 mg.L⁻¹ (CV_R : 0,1%). Le suivi met en évidence que la zone étudiée était stable et homogène pour les ions chlorure.

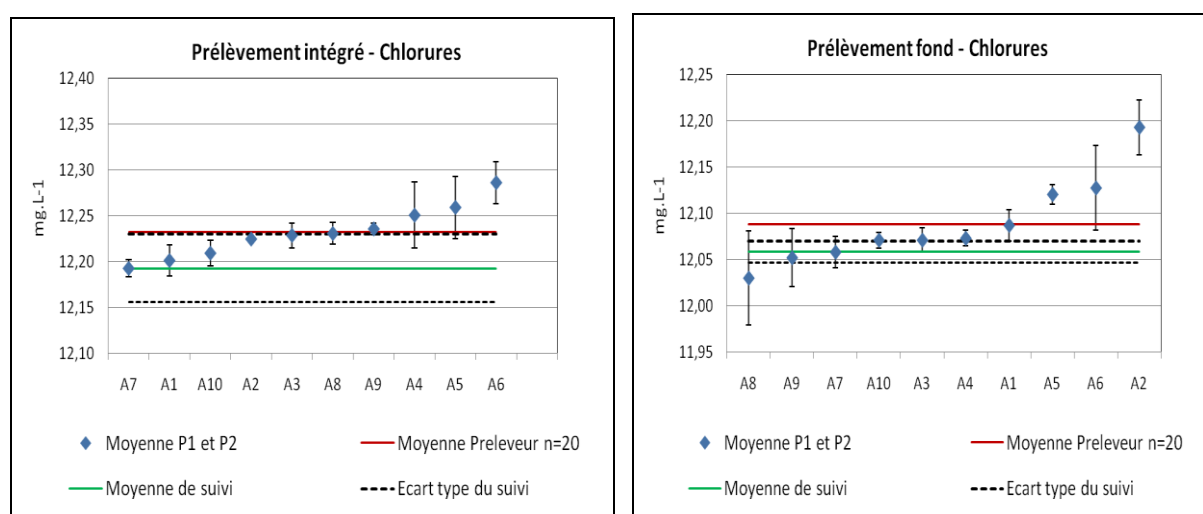


Figure 19 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour les ions chlorure

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

- On observe une différence entre les résultats issus du suivi et les résultats des préleveurs. Les résultats du suivi, quelque soit le lieu de prélèvement sont inférieurs de 0,03 mg.L⁻¹ à la moyenne des résultats des préleveurs.
- Aucun effet significatif lié aux diverses pratiques d'échantillonnage n'est identifié par les tests de Cochran (dispersion) et de Grubbs (justesse).

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 effectuée avec le logiciel Analyse statistique version 3.0 développé à l'INERIS et l'incertitude analytique obtenue selon la Norme

XP T90-220 (avec k=2) pour les ions chlorure permet la répartition suivante de l'incertitude liée à l'analyse et à l'échantillonnage. Le détail de l'obtention de l'incertitude analytique pour les ions chlorure est précisé dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour les ions chlorure

Prélèvement intégré				
Anions	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude* échantillonnage (k=2)	Part incertitude échantillonnage en %
Chlorures	0,5%	0,6%	/	/
Prélèvement de fond				
Anions	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude* échantillonnage (k=2)	Part incertitude échantillonnage en %
Chlorures	0,8%	0,6%	0,4%	32,6%

**obtenue par la somme quadratique : $(\text{Incertitude globale})^2 = (\text{incertitude échantillonnage})^2 + (\text{incertitude analytique})^2$*

L'incertitude globale observée sur l'ensemble des résultats est très faible : 0,5% (intégré), 0,8% (fond).

La part relative à l'effet « échantillonnage » est faible et négligeable devant l'incertitude analytique. En d'autres termes, dans le cadre de cet essai, les diverses pratiques des participants n'ont pas influencé de façon significative les résultats.

C'est l'incertitude analytique qui est majoritaire.

8.4 Les ions Nitrate

La moyenne calculée sur les 20 prélèvements est de 6,33 mg.L⁻¹ pour le prélèvement intégré et de 4,47 mg.L⁻¹ pour le prélèvement de fond (Figure 20). Les écarts types sont respectivement de 0,025 mg.L⁻¹ (CV_R : 0,39%) pour le prélèvement intégré et de 0,51 mg.L⁻¹ (CV_R : 11,4%) pour le prélèvement de fond. Les concentrations sont plus faibles au fond du lac : ceci peut s'expliquer par la réduction des ions nitrate en nitrite en milieu anaérobie.

Les concentrations retrouvées sont du même ordre de grandeur que la valeur seuil de « très bon état » (10 mg.L⁻¹, très bon état indiqué pour les cours d'eau cas général).

La moyenne calculée sur les 4 suivis pour le prélèvement intégré est de 6,34 mg.L⁻¹ (CV_R : 0,2%) et pour le prélèvement de fond de 3,90 mg.L⁻¹ (CV_R : 7,1%). Le suivi met en évidence que la zone étudiée était stable et homogène pour les ions nitrate.

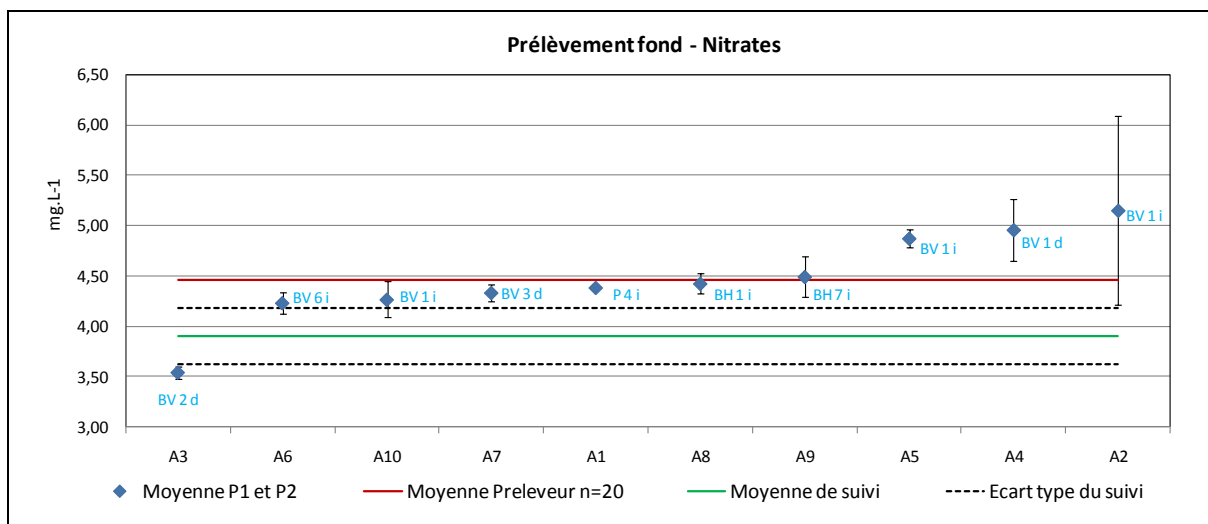
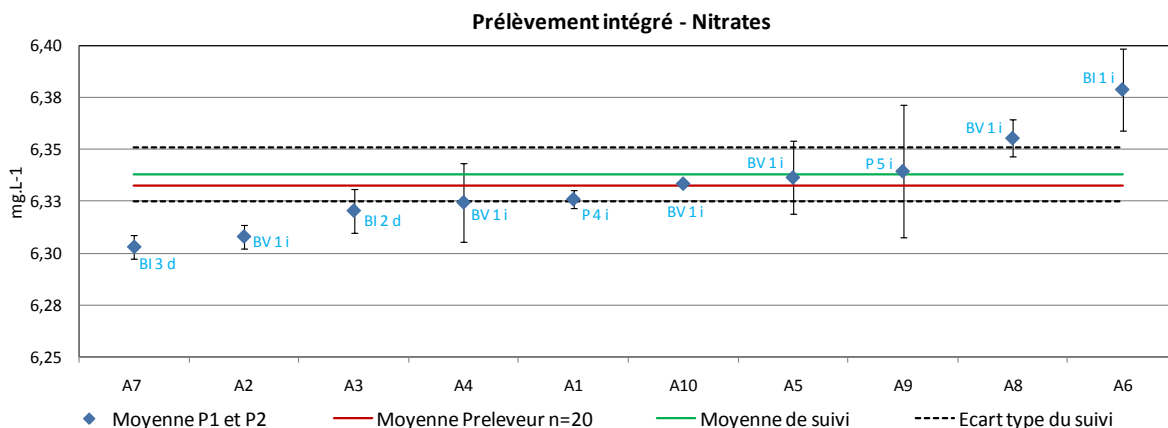


Figure 20 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour les ions nitrate

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

- La moyenne des concentrations des 20 prélèvements au fond du lac de Paladru dépasse sensiblement la valeur maximale de l'intervalle des prélèvements du suivi ;
- La variabilité individuelle des participants est plus importante lors du prélèvement intégré que lors du prélèvement de fond. L'ion nitrate est consommé par l'activité phytoplanctonique. Il peut donc présenter un gradient de concentration dans la colonne d'eau. C'est pourquoi la variabilité est plus importante dans le prélèvement intégré car de faibles variations de prélèvements (profondeurs prélevées, systèmes de prélèvement mis en œuvre (bouteille verticale, pompe, bouteille intégratrice, § 6.8) et méthodologie de confection de l'échantillon (flacon intermédiaire)) peuvent engendrer une variabilité de la concentration finale de l'échantillon ;
- Les valeurs obtenues lors du prélèvement de fond par le préleveur A2 sont considérées aberrantes par le Test de Cochran (dispersion importante). Cette dispersion n'est pas observée lors du prélèvement intégré. Une explication pourrait être liée au commentaire que l'on retrouve par l'observateur, où il fait mention d'une bouteille de prélèvement verticale abîmée, avec un élastique cassé (et renoué) qui trempe dans l'échantillon, suivie d'une homogénéisation à la main et sans gants dans une poubelle avant remplissage des flacons destinés à l'analyse.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 effectuée avec le logiciel Analyse statistique version 3.0 développé à l'INERIS et l'incertitude analytique obtenue selon la Norme XP T90-220 (avec $k=2$) pour les nitrates permet la répartition suivante de l'incertitude liée à l'analyse et à l'échantillonnage. Le détail de l'obtention de l'incertitude analytique pour les ions nitrate est précisé dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour les ions nitrate

Prélèvement intégré				
Anions	Incertitude Globale ($k=2$)	Incertitude analytique ($k=2$)	Incertitude* échantillonnage ($k=2$)	Part incertitude échantillonnage en %
Nitrates	0,7%	0,5%	0,5%	50,4%
Prélèvement de fond				
Anions	Incertitude Globale ($k=2$)	Incertitude analytique ($k=2$)	Incertitude* échantillonnage ($k=2$)	Part de l'incertitude Echantillonnage en %
Nitrates	20,9%	0,5%	20,8%	99,9%

**obtenue par la somme quadratique : $(\text{Incertitude globale})^2 = (\text{incertitude échantillonnage})^2 + (\text{incertitude analytique})^2$*

L'incertitude globale observée sur l'ensemble des résultats est très faible pour le prélèvement intégré : 0,7% ; par contre l'incertitude globale observée sur l'ensemble des résultats pour le prélèvement de fond est nettement plus importante : 20,9%.

La part relative à l'effet « échantillonnage » est importante devant l'incertitude analytique pour le prélèvement de fond. En d'autres termes, dans le cadre de cet essai, les diverses pratiques des participants ont influencé de façon significative les résultats du prélèvement de fond.

C'est l'incertitude échantillonnage qui est majoritaire sur ce paramètre.

8.5 Les ions Sulfate

La moyenne calculée sur les 20 prélèvements est de 9,41 mg.L⁻¹ pour le prélèvement intégré et de 9,43 mg.L⁻¹ pour le prélèvement de fond (Figure 21). Les écarts types sont respectivement de 0,025 mg.L⁻¹ (CV_R : 0,26%) pour le prélèvement intégré et de 0,18 mg.L⁻¹ (CV_R : 1,9%) pour le prélèvement de fond.

Les concentrations sont du même ordre de grandeur sur toute la colonne d'eau du lac de Paladru.

La moyenne calculée sur les 4 suivis pour le prélèvement intégré est de 9,38 mg.L⁻¹ (CV_R : 0,4%) et pour le prélèvement de fond de 9,33 mg.L⁻¹ (CV_R : 2,9%). Le suivi met en évidence que la zone étudiée était stable et homogène pour les ions sulfate.

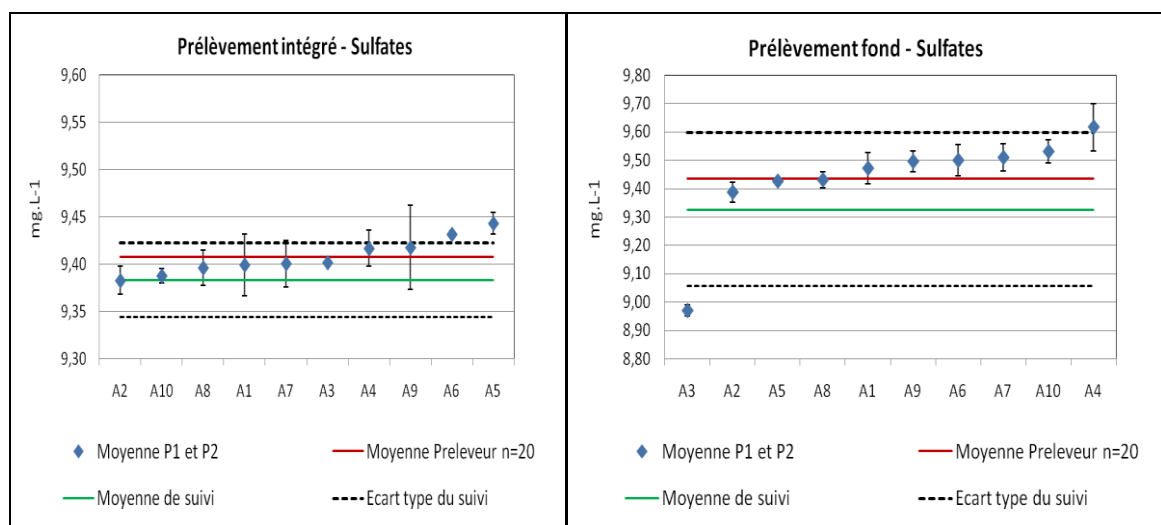


Figure 21 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour les ions sulfate

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

- La moyenne des concentrations des 20 prélèvements intégrés et la moyenne des concentrations des 20 prélèvements de fond ne dépassent pas la valeur maximale de l'intervalle de confiance des prélèvements du suivi.
- Les valeurs obtenues lors du prélèvement de fond par le préleveur A3 sont considérées aberrantes par le Test de Grubbs (problème de justesse). Cette difficulté n'est pas observée lors du prélèvement intégré. Aucune explication n'a pu être mise en évidence par les retours des observateurs.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 effectuée avec le logiciel Analyse statistique version 3.0 développé à l'INERIS et l'incertitude analytique obtenue selon la Norme XPT 90-220 (avec k=2) pour les sulfates permet la répartition suivante de l'incertitude liée à l'analyse et à l'échantillonnage. Le détail de l'obtention de l'incertitude analytique pour les ions sulfate est précisé dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour les ions sulfate

Prélèvement intégré				
Anions	Incrtitude Globale (k=2)	Incrtitude analytique (k=2)	Incrtitude* échantillonnage (k=2)	Part incrtitude échantillonnage en %
Sulfates	0,5%	0,9%	/	/
Prélèvement de fond				
Anions	Incrtitude Globale (k=2)	Incrtitude analytique (k=2)	Incrtitude* échantillonnage (k=2)	Part incrtitude échantillonnage en %
Sulfates	1,9%	0,9%	1,6%	76,4%

*obtenue par la somme quadratique : $(\text{Incrtitude globale})^2 = (\text{incrtitude échantillonnage})^2 + (\text{incrtitude analytique})^2$

L'incertitude globale observée sur l'ensemble des résultats est très faible 0,5% (intégré) et 1,9% (fond).

Quelque soit le type de prélèvement, l'incertitude globale est faible.

8.6 Les ions nitrite

La moyenne calculée sur les 20 prélèvements est de $0,012 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le prélèvement intégré et de $0,24 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le prélèvement de fond (Figure 22). L'écart type pour le prélèvement intégré est de $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$ (CV_R : 5,4%) contre $0,06 \text{ mg.L}^{-1}$ (CV_R : 27,1%) pour le prélèvement de fond. Les concentrations de la zone intégrée et celles du fond ne sont pas du même ordre de grandeur, celles retrouvées au fond sont plus élevées d'un facteur 20. Cette augmentation s'explique en partie par la réduction des ions nitrate en nitrite en milieu anaérobie.

La moyenne calculée sur les 4 suivis pour le prélèvement intégré est de $0,012 \text{ mg.L}^{-1}$ (CV_R : 4,1%) et pour le prélèvement de fond de $0,29 \text{ mg.L}^{-1}$ (CV_R : 9,9%). Le suivi met en évidence que la zone étudiée était stable et homogène pour les ions nitrite.

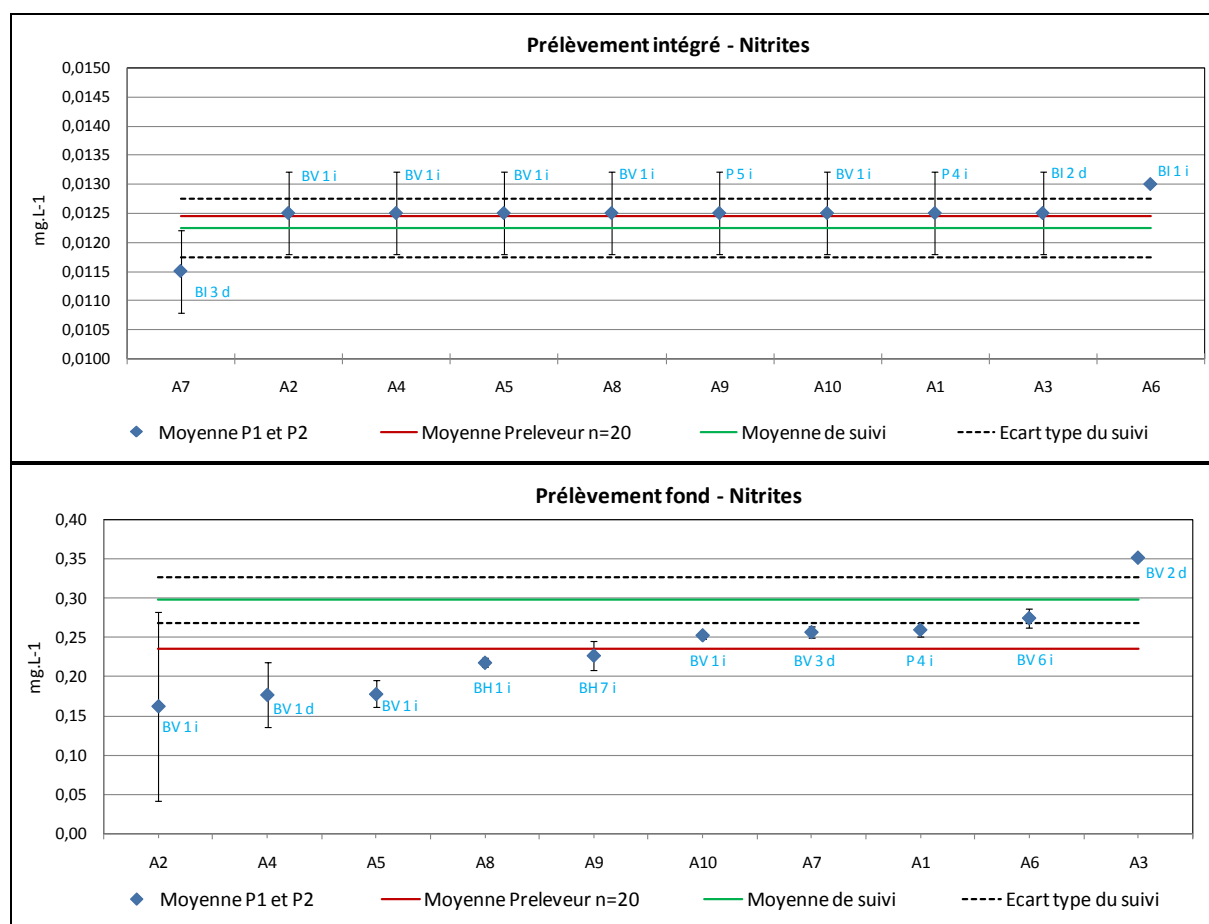


Figure 22 : Résultats obtenus par les participants du suivi pour les ions nitrite

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

- La moyenne des concentrations des 20 prélèvements intégrés ne dépassent pas la valeur maximale de l'intervalle de confiance des prélèvements du suivi, Alors que la moyenne des concentrations des 20 prélèvements de fond est inférieure à la valeur minimale de l'intervalle de confiance des prélèvements de suivi.
- Le coefficient de variation de la reproductibilité est faible pour le prélèvement intégré $\text{CV}_R = 5,4\%$, contre 27% pour le prélèvement de fond alors que les concentrations sont plus éloignées de la limite de quantification ($0,0005 \text{ mg.L}^{-1}$).

- Les valeurs obtenues lors du prélèvement de fond par le préleveur A2 sont considérées aberrantes par le Test de Cochran (dispersion importante). Cette difficulté n'est pas observée lors du prélèvement intégré. Ce participant rencontrait cette même difficulté pour le paramètre nitrates.
- Les valeurs obtenues par les préleveurs A6 et A7 lors du prélèvement intégré sont considérées aberrantes par le Test de Grubbs (problème de justesse). Le préleveur A6 a réalisé ses deux prélèvements à l'aide d'une bouteille intégratrice (bouteille pelletier) suivie d'une homogénéisation dans un seau en inox et d'un remplissage des flacons destinés à l'analyse à l'aide d'un entonnoir inox. Quand au préleveur A7, il a réalisé ses prélèvements à l'aide d'une bouteille intégratrice automatique de type IWS Hydrobios suivi d'un remplissage direct des flacons destinés à l'analyse via le robinet de vidange de la bouteille.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 effectuée avec le logiciel Analyse statistique version 3.0 développé à l'INERIS et l'incertitude analytique obtenue selon la Norme XP T 90-220 (avec $k=2$) pour les ions nitrite permet la répartition suivante de l'incertitude liée à l'analyse et à l'échantillonnage. Le détail de l'obtention de l'incertitude analytique pour les ions nitrite est précisé dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour les ions nitrite

Prélèvement intégré				
Anions	Incertitude Globale ($k=2$)	Incertitude analytique ($k=2$)	Incertitude* échantillonnage ($k=2$)	Part incertitude échantillonnage en %
Nitrites	11,8%	6%	10,1%	74%
Prélèvement de fond				
Anions	Incertitude Globale ($k=2$)	Incertitude analytique ($k=2$)	Incertitude* échantillonnage ($k=2$)	Part incertitude échantillonnage en %
Nitrites	49%	6%	48,6%	98,5%

*obtenue par la somme quadratique : $(\text{Incertitude globale})^2 = (\text{incertitude échantillonnage})^2 + (\text{incertitude analytique})^2$

L'incertitude globale observée pour le paramètre nitrites dépend du type de prélèvement (intégré, fond). Elle est importante dans le cas du prélèvement de fond : 49%.

Quelque soit le type de prélèvement, la part relative à l'effet échantillonnage est majoritaire à celle de la part relative à l'analyse. Elle est quasi totale pour le prélèvement de fond (98,5%).

8.7 Les ions Orthophosphate

La moyenne calculée sur les 20 prélèvements est de 0,004 mg.L⁻¹ pour le prélèvement intégré et de 0,007 mg.L⁻¹ pour le prélèvement de fond (Figure 23). L'écart type pour le prélèvement intégré est de 0,001 mg.L⁻¹ (CV_R : 23,8%) contre 0,002 mg.L⁻¹ (CV_R : 37%) pour le prélèvement de fond. Les concentrations dans la zone intégrée et dans le fond sont du même ordre de grandeur.

Les concentrations sont très faibles et bien en dessous de la valeur seuil de « très bon état » (PO₄³⁻ : 0,01 mgP.L⁻¹).

La moyenne calculée sur les 4 suivis pour le prélèvement intégré est de 0,005 mg.L⁻¹ (CV_R : 32,7%) et pour le prélèvement de fond de 0,007 mg.L⁻¹ (CV_R : 45,2%).

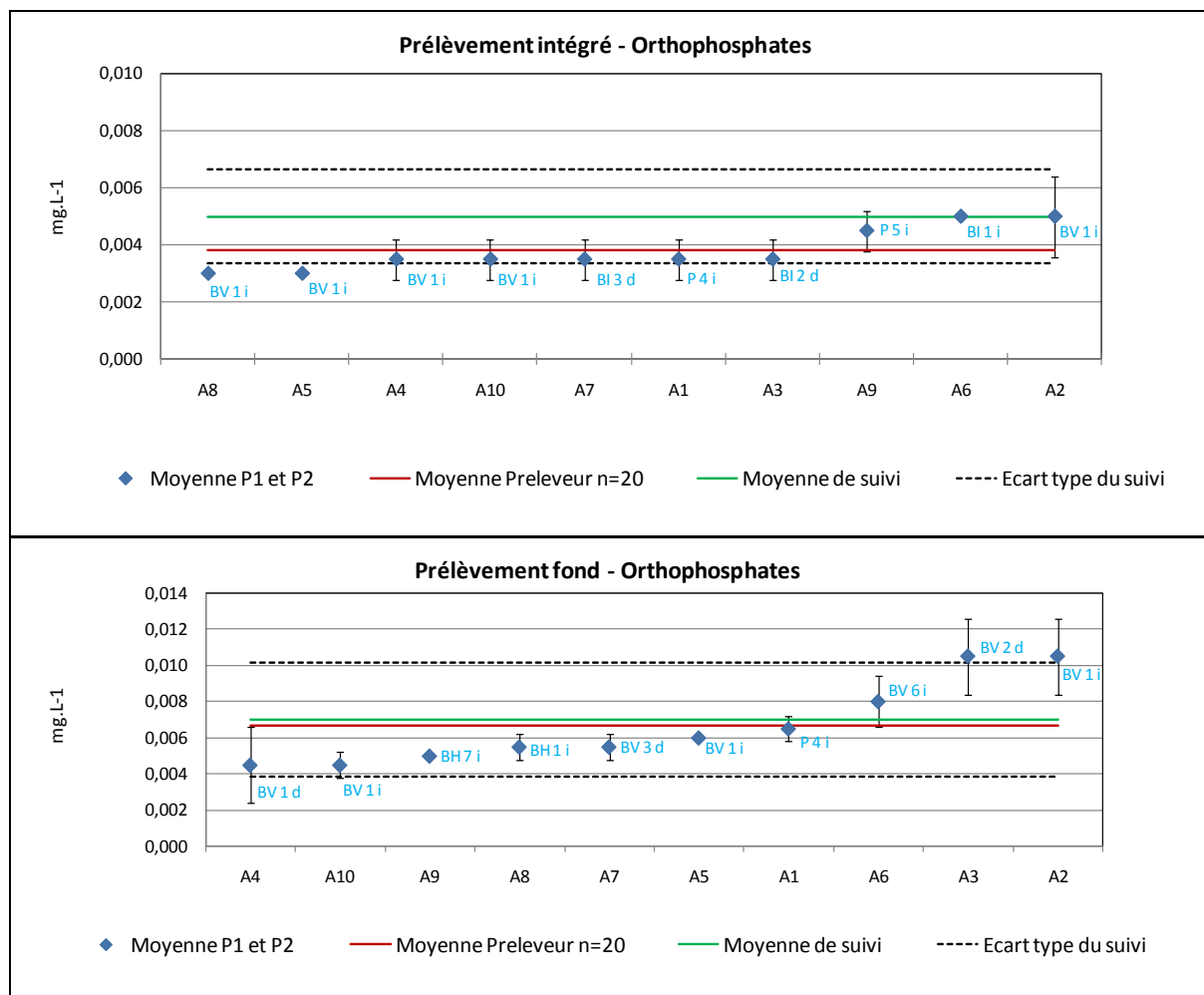


Figure 23 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour les ions Orthophosphate

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

- La moyenne des concentrations des 20 prélèvements intégrés et des 20 prélèvements de fond est proche de celle mesurée par le suivi.
- Les coefficients de variation de la reproductibilité sont du même ordre de grandeur [CV_R de 23,8% pour les prélèvements intégrés et 36,9% pour les prélèvements de fond]. Cette variabilité peut sembler importante mais elle se justifie par le niveau très faible des ions orthophosphate présents dans le lac, teneur très proche de la limite de quantification de la méthode d'analyse ($LQ = 0,002 \text{ mg.L}^{-1}$) et par une remise en suspension éventuelle de sédiments et d'eau interstitielle.
- Aucune valeur aberrante n'a été identifiée par le test de Cochran (dispersion) et le test de Grubbs (justesse).

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 effectuée avec le logiciel Analyse statistique version 3.0 développé à l'INERIS et l'incertitude analytique obtenue selon la Norme XP T90-220 (avec $k=2$) pour les ions orthophosphate permet la répartition suivante de l'incertitude liée à l'analyse et à l'échantillonnage. Le détail de l'obtention de l'incertitude analytique pour les ions orthophosphate est précisé dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour les ions orthophosphate

Prélèvement intégré				
Anions	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude* échantillonnage (k=2)	Part incertitude échantillonnage en %
Orthophosphates	40,6%	6 %	40,1%	97,8%
Prélèvement de fond				
Anions	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude* échantillonnage (k=2)	Part incertitude échantillonnage en %
Orthophosphates	61%	6 %	60,8%	99%

**obtenue par la somme quadratique : $(\text{Incertitude globale})^2 = (\text{incertitude échantillonnage})^2 + (\text{incertitude analytique})^2$*

L'incertitude globale observée est relativement importante pour les deux types de prélèvements réalisés. Comme précédemment, l'incertitude globale est plus importante dans le cas de prélèvements de fond (61%) que pour le prélèvement intégré (40,6%).

Dans les deux cas, la part relative à l'effet échantillonnage est plus importante (>97,8%) que celle relative à l'analyse (6%).

C'est l'incertitude échantillonnage qui est majoritaire dans le cadre de cet essai pour les ions orthophosphate. Toutefois les concentrations quantifiées sont très faibles et bien en dessous de la valeur seuil de bon état (0,01 mgP.L⁻¹).

8.8 Synthèse anions

Dans le cadre de cet essai, la part de l'incertitude « échantillonnage », quel que soit l'anion concerné (chlorures, nitrates, sulfates, nitrites et orthophosphates), est plus importante pour le prélèvement de fond que pour le prélèvement intégré.

Les paramètres sensibles à l'échantillonnage sont les ions nitrate, nitrite et orthophosphate. Il s'agit de paramètres peu stables (en relation avec la phase biologique) et sensibles aux variations de la concentration en oxygène.

Ces trois anions sont des paramètres couramment recherchés dans le cadre du programme de surveillance. Les teneurs retrouvées dans le lac de Paladru sont inférieures voire proches des valeurs seuil « Très bon état ».

La part relative à l'effet échantillonnage représente plus de 98,5% de la part globale de l'incertitude pour le prélèvement de fond. En d'autres termes, dans le cadre de cet essai, les diverses pratiques des participants influencent de façon significative les résultats des ions nitrate, nitrite et orthophosphate.

L'origine de cette incertitude « échantillonnage » est certainement liée à l'instabilité de ces paramètres face aux variations de la concentration en oxygène et à la variabilité due à l'activité biologique.

Afin de réduire l'incertitude « échantillonnage et conditionnement », il est recommandé :

- De limiter au maximum les étapes intermédiaires (homogénéisation dans un intermédiaire, reprise par un entonnoir, louche) qui favorisent les échanges air/eau du milieu ;
- De remplir à ras bord les flacons destinés à l'analyse en évitant le barbotage et le bullage afin de limiter les échanges air/eau du milieu ;
- De s'assurer d'être au moins à 1 mètre du fond pour le prélèvement de fond.

9. Cations majeurs

9.1 Paramètres

Les cations inorganiques recherchés dans le cadre de cet essai font partie des paramètres recherchés dans le cadre des programmes de surveillance (arrêté du 25 janvier 2010²⁴). Le calcium (Ca^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}), le sodium (Na^+) et le potassium (K^+) font partie des éléments physico-chimiques du groupe 3 tandis que l'azote ammoniacal (NH_4^+) fait partie du groupe 2 bis.

Ces paramètres sont mesurés afin d'évaluer l'état écologique d'une masse d'eau.

Les valeurs seuils²⁸ « très bon état » à respecter pour certains de ces paramètres sont :

$\text{NO}_2^- + \text{NH}_4^+$: 0,2 mgN/L

9.2 Méthodes d'analyse

Les échantillons destinés à l'analyse des paramètres calcium (Ca^{2+}), magnésium (Mg^{2+}), sodium (Na^+), potassium (K^+) ont été analysés dans les laboratoires de l'INERIS dès réception le 23 juin 2010 selon la norme NF EN ISO 11885²⁵. La technique mise en œuvre est la spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif (ICP/OES). Le matériel utilisé est un spectromètre Jobin Yvon Ultima 2. A réception, le 23 juin 2010, les échantillons ont été filtrés à 0,45 μm et acidifiés à pH 2 à l'aide d'acide nitrique à 0,5% de qualité appropriée aux métaux traces. Des blancs de filtration ont également été réalisés en parallèle afin de s'assurer de l'absence de contamination.

Les échantillons destinés à l'analyse du paramètre azote ammoniacal (NH_4^+) ont été analysés dans les laboratoires de l'INRA selon la norme NF T90-015-2²⁶. La technique mise en œuvre est la colorimétrie au Bleu d'indophénol.

Les échantillons ont été analysés dans un ordre aléatoire incluant les échantillons des participants et les échantillons de suivi de site. Des solutions de contrôle de la séquence analytique ont été ajoutées.

Le Tableau 11 présente la nature et le niveau de concentration des étalons de contrôle intégrés à la séquence analytique, les incertitudes analytiques ainsi que les limites de quantification pour chacun des cations étudiés.

Tableau 11 : Caractéristiques de la méthode d'analyse - Cations

Cations	LQ	Incertitudes (k=2)	Obtenue à partir d'une carte de contrôle réalisée sur	Approche incertitude
Calcium	0,1 mg.L ⁻¹	4%	Eau de référence SPS_SW2 (eau 24) Eau naturelle dopée	Approche contrôle interne de la norme XP T90-220
Magnésium	0,1 mg.L ⁻¹	3%	Eau de référence SPS_SW2 (eau 24) Eau naturelle dopée	Approche contrôle interne de la norme XP T90-220
Sodium	0,1 mg.L ⁻¹	2%	Eau de référence SPS_SW2 (eau 24) Eau naturelle dopée	Approche contrôle interne de la norme XP T90-220
Potassium	0,1 mg.L ⁻¹	2%	Eau de référence SPS_SW2 (eau 24) Eau naturelle dopée	Approche contrôle interne de la norme XP T90-220
Azote ammoniacal	5 μg .L ⁻¹	6%	Eau artificielle de référence (SCP Sciences) à 50,3 μg N/L	Approche contrôle interne de la norme XP T90-220

²⁴ Arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement

²⁵ NF EN ISO 11885- Qualité de l'eau - Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)

²⁶ NF T 90-015-2- Qualité de l'eau - Dosage de l'ammonium - Partie 2 : méthode spectrophotométrique au bleu d'indophénol

9.3 Le Calcium

La moyenne calculée sur les 20 prélèvements est de 56,49 mg.L⁻¹ pour le prélèvement intégré et de 57,09 mg.L⁻¹ pour le prélèvement de fond (Figure 24). Les écarts types sont respectivement de 1,29 mg.L⁻¹ (CV_R : 2,3%) et de 1,52 mg.L⁻¹ (CV_R : 2,7%). Les concentrations et les écarts types sont du même ordre de grandeur sur toute la colonne d'eau du lac de Paladru. Ce paramètre est stable sur toute la colonne d'eau.

La moyenne calculée sur les 4 suivis pour le prélèvement intégré est de 59,60 mg.L⁻¹ (CV_R : 1,5%) et pour le prélèvement de fond de 60,22 mg.L⁻¹ (CV_R : 1,8%). Le suivi met en évidence que la zone étudiée était stable et homogène pour le calcium.

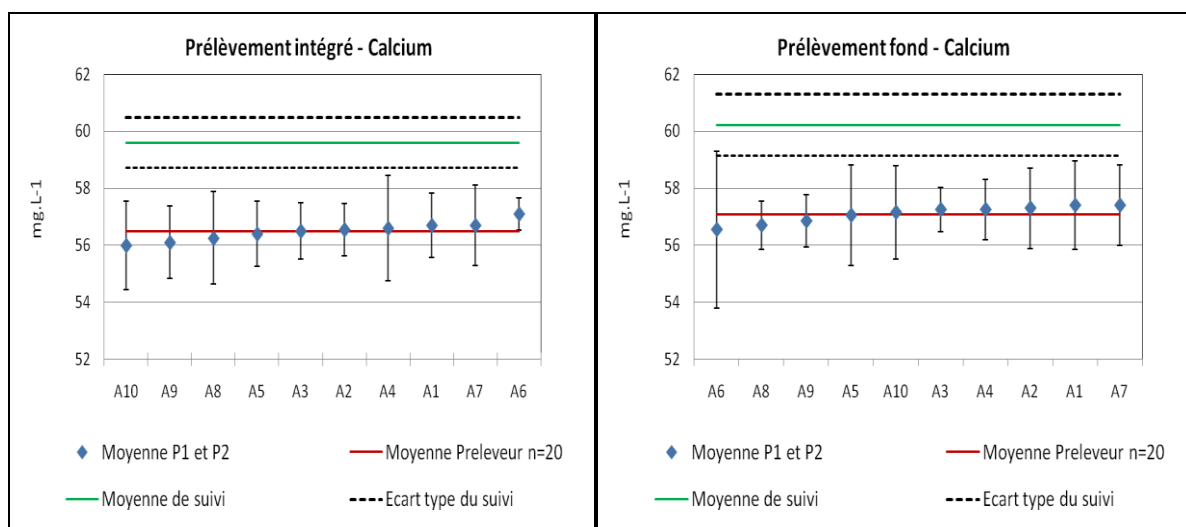


Figure 24 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le calcium

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

- On observe une différence importante entre les résultats issus du suivi du plan d'eau réalisé par l'INRA et les résultats des préleveurs. Les résultats du suivi, quel que soit le lieu de prélèvement (intégré ou fond) sont supérieurs de 3 mg.L⁻¹ à la moyenne des 20 prélèvements effectués par les préleveurs. On peut supposer une variabilité spatiale due à une modification de l'équilibre calco-carbonique, due à une variabilité spatiale de la photosynthèse ou une pollution non identifiée en calcium.
- Aucune valeur aberrante n'a été mise en évidence par le test de Cochran (dispersion) et par le test de Grubbs (justesse).

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 effectuée avec le logiciel Analyse statistique version 3.0 développé à l'INERIS et l'incertitude analytique obtenue selon la Norme XPT 90-220 (avec $k=2$) pour le calcium permet la répartition suivante de l'incertitude liée à l'analyse et à l'échantillonnage. Le détail de l'obtention de l'incertitude analytique pour le calcium est précisé dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour le calcium

Prélèvement intégré				
Cations	Incertitude Globale ($k=2$)	Incertitude analytique ($k=2$)	Incertitude* échantillonnage ($k=2$)	Part incertitude échantillonnage en %
Calcium	5%	4%	3%	36,8%
Prélèvement de fond				
Cations	Incertitude Globale ($k=2$)	Incertitude analytique ($k=2$)	Incertitude* échantillonnage ($k=2$)	Part incertitude échantillonnage en %
Calcium	5,8%	4%	4,2%	52,8%

**obtenue par la somme quadratique : $(\text{Incertitude globale})^2 = (\text{incertitude échantillonnage})^2 + (\text{incertitude analytique})^2$*

L'incertitude globale observée pour le calcium est faible et du même ordre de grandeur quelque soit le type de prélèvement (intégré, fond).

Pour cet élément, aucune influence liée aux pratiques de prélèvement ou de conditionnement des différents participants n'est identifiée (ou influence faible). L'incertitude globale des résultats est majoritairement liée à l'analyse.

9.4 Le Magnésium

La moyenne calculée sur les 20 prélèvements est de $1,32 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le prélèvement intégré et de $1,33 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le prélèvement de fond (Figure 25). Les écarts types sont respectivement de $0,015 \text{ mg.L}^{-1}$ ($CV_R : 1,1\%$) et de $0,016 \text{ mg.L}^{-1}$ ($CV_R : 1,2\%$). Les concentrations et les écarts types sont du même ordre de grandeur sur toute la colonne d'eau du lac de Paladru. Ce paramètre est stable sur toute la colonne d'eau.

La moyenne calculée sur les 4 suivis pour le prélèvement intégré est de $1,37 \text{ mg.L}^{-1}$ ($CV_R : 1,1\%$) et pour le prélèvement de fond de $1,38 \text{ mg.L}^{-1}$ ($CV_R : 0,9\%$). Le suivi met en évidence que la zone étudiée était stable et homogène pour le magnésium.

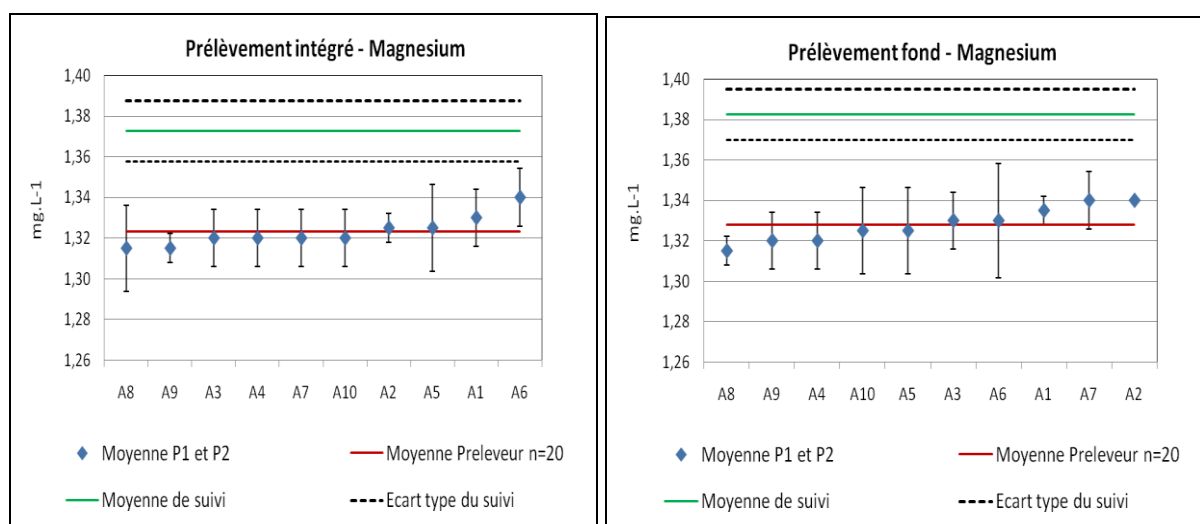


Figure 25 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le magnésium

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

- Le même constat que pour le calcium est mis en évidence pour le magnésium. On observe une différence importante entre les résultats issus du suivi du plan d'eau réalisé par l'INRA et les résultats des préleveurs. Les résultats du suivi, quel que soit le lieu de prélèvement (intégré ou fond) sont supérieurs de 0,05 mg.L⁻¹ à la moyenne des 20 prélèvements effectués par les préleveurs. On peut supposer une variabilité spatiale sur le site pour ce paramètre due à une modification de l'équilibre calco-carbonique, due à une variabilité spatiale de la photosynthèse ou une pollution non identifiée en magnésium.
- Aucune valeur aberrante n'a été mise en évidence par le test de Cochran (dispersion) et par le test de Grubbs (justesse).

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 effectuée avec le logiciel Analyse statistique version 3.0 développé à l'INERIS et l'incertitude analytique obtenue selon la Norme XP T90-220 (avec k=2) pour le magnésium permet la répartition suivante de l'incertitude liée à l'analyse et à l'échantillonnage. Le détail de l'obtention de l'incertitude analytique pour le magnésium est précisé dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour le magnésium

Prélèvement intégré				
Cations	Incetitude Globale (k=2)	Incetitude analytique (k=2)	Incetitude* échantillonnage (k=2)	Part incetitude échantillonnage en %
Magnésium	2,5%	3%	/	/
Prélèvement de fond				
Cations	Incetitude Globale (k=2)	Incetitude analytique (k=2)	Incetitude* échantillonnage (k=2)	Part incetitude échantillonnage en %
Magnésium	2,7%	3%	/	/

*obtenue par la somme quadratique : $(\text{Incetitude globale})^2 = (\text{incetitude échantillonnage})^2 + (\text{incetitude analytique})^2$

L'incertitude globale observée pour le magnésium est faible et du même ordre de grandeur quelque soit le type de prélèvement (intégré, fond).

Pour cet élément, aucune influence liée aux pratiques de prélèvement ou de conditionnement des différents participants n'est identifiée (ou influence faible et non significative). L'incertitude globale des résultats est majoritairement liée à l'analyse.

9.5 Le Potassium

La moyenne calculée sur les 20 prélèvements est de $1,39 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le prélèvement intégré et de $1,45 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le prélèvement de fond (Figure 26). Les écarts types sont respectivement de $0,06 \text{ mg.L}^{-1}$ ($\text{CV}_R : 4,3\%$) et de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ ($\text{CV}_R : 3,7\%$). Les concentrations et les écarts types sont du même ordre de grandeur sur toute la colonne d'eau du lac de Paladru. Ce paramètre est stable sur toute la colonne d'eau.

La moyenne calculée sur les 4 suivis pour le prélèvement intégré est de $1,36 \text{ mg.L}^{-1}$ ($\text{CV}_R : 2,5\%$) et pour le prélèvement de fond de $1,39 \text{ mg.L}^{-1}$ ($\text{CV}_R : 2,4\%$). Le suivi met en évidence que la zone étudiée était stable et homogène pour le potassium.

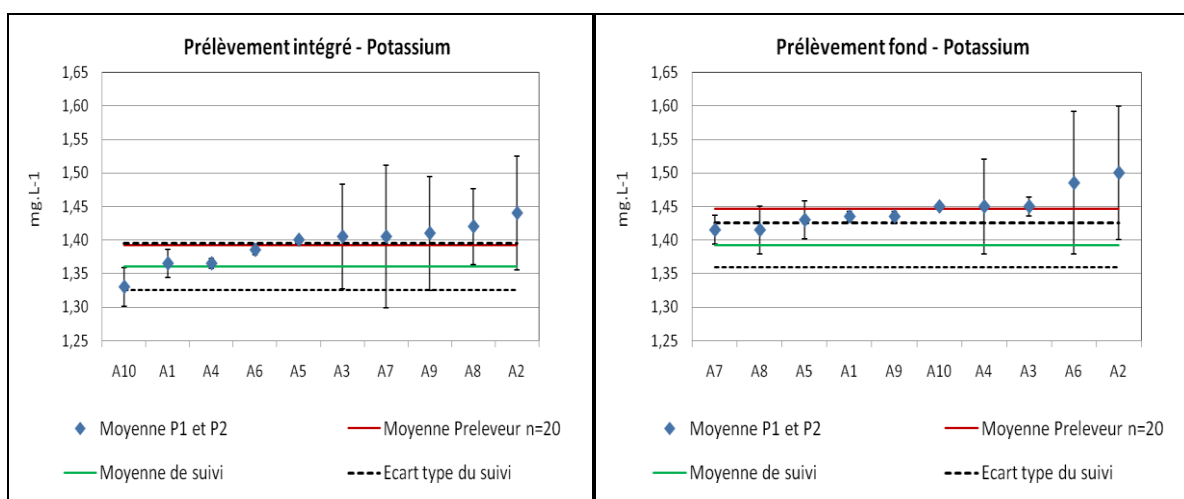


Figure 26 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le potassium

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

- On constate un décalage moindre entre les résultats des préleveurs et les résultats issus du suivi.
- Aucune valeur aberrante n'a été mise en évidence par le test de Cochran (dispersion). Toutefois, il est intéressant de remarquer que le préleveur A2 présente une dispersion importante à la fois sur son prélèvement de fond et sur son prélèvement intégré. Dans le cadre de ses prélèvements, il a toujours utilisé le même système de prélèvement : une bouteille verticale.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 effectuée avec le logiciel Analyse statistique version 3.0 développé à l'INERIS et l'incertitude analytique obtenue selon la Norme XP T90-220 (avec $k=2$) pour le potassium permet la répartition suivante de l'incertitude liée à l'analyse et à l'échantillonnage. Le détail de l'obtention de l'incertitude analytique pour le potassium est précisé dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour le potassium

Prélèvement intégré				
Cations	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude* échantillonnage (k=2)	Part incertitude échantillonnage en %
Potassium	9,5%	2%	9,3%	95,5%
Prélèvement de fond				
Cations	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude* échantillonnage (k=2)	Part incertitude échantillonnage en %
Potassium	7%	2%	6,7%	91,8%

*obtenue par la somme quadratique : $(\text{Incertitude globale})^2 = (\text{incertitude échantillonnage})^2 + (\text{incertitude analytique})^2$

L'incertitude globale observée pour le potassium est faible quelque soit le type de prélèvement intégré (9,5%), fond (7%).

La part relative à l'effet échantillonnage est importante (>91,8%) par rapport à celle de l'analyse (2%) quelque soit le type de prélèvement.

9.6 Le Sodium

La moyenne calculée sur les 20 prélèvements est de 4,96 mg.L⁻¹ pour le prélèvement intégré et de 4,90 mg.L⁻¹ pour le prélèvement de fond (Figure 27). Les écarts types sont respectivement de 0,04 mg.L⁻¹ (CV_R : 0,9%) et de 0,07 mg.L⁻¹ (CV_R : 1,6%). Les concentrations et les écarts types sont du même ordre de grandeur sur toute la colonne d'eau du lac de Paladru. Ce paramètre est stable sur toute la colonne d'eau.

La moyenne calculée sur les 4 suivis pour le prélèvement intégré est de 4,95 mg.L⁻¹ (CV_R : 1,8%) et pour le prélèvement de fond de 4,90 mg.L⁻¹ (CV_R : 0,3%). Le suivi met en évidence que la zone étudiée était stable et homogène pour le sodium.

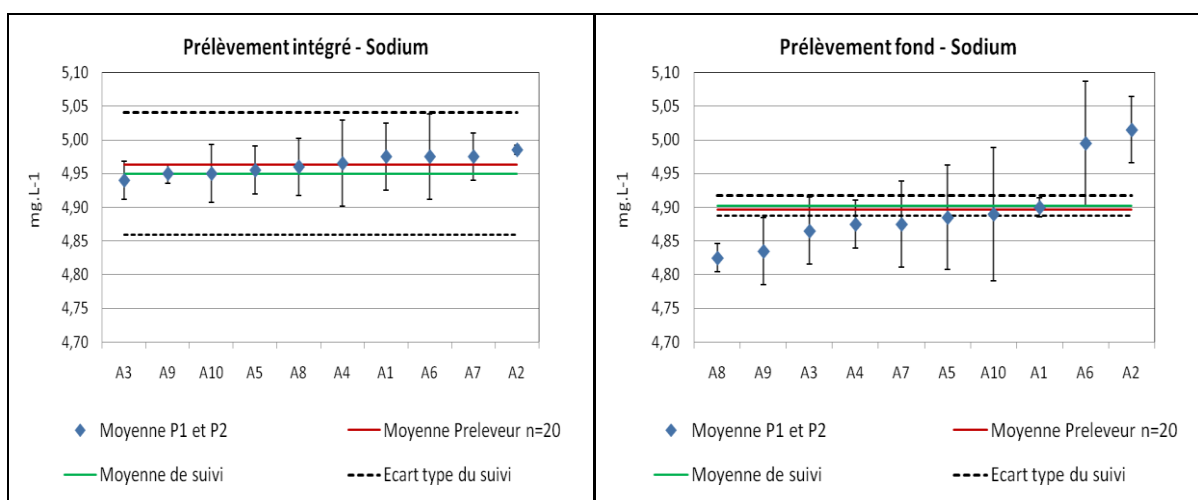


Figure 27 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le sodium

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

- On n'observe aucune différence significative entre la moyenne des concentrations pour les 20 prélèvements intégrés et les 20 prélèvements de fond et celle du suivi.
- Pour le prélèvement de fond, la variabilité de la mesure du sodium entre le premier et le second prélèvement est plus forte que celle observée pendant le prélèvement intégré, particulièrement pour le préleveur A6 (écart type intra laboratoire 1,8%) et le préleveur A10 (écart type intra laboratoire 2%).

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 effectuée avec le logiciel Analyse statistique version 3.0 développé à l'INERIS et l'incertitude analytique obtenue selon la Norme XPT 90-220²⁷ (avec $k=2$) pour le sodium permet la répartition suivante de l'incertitude liée à l'analyse et à l'échantillonnage. Le détail de l'obtention de l'incertitude analytique pour le sodium est précisé dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour le sodium

Prélèvement intégré				
Cations	Incetitude Globale ($k=2$)	Incetitude analytique ($k=2$)	Incetitude* échantillonnage ($k=2$)	Part incetitude échantillonnage en %
Sodium	1,9%	2%	/	/
Prélèvement de fond				
Cations	Incetitude Globale ($k=2$)	Incetitude analytique ($k=2$)	Incetitude* échantillonnage ($k=2$)	Part incetitude échantillonnage en %
Sodium	3%	2%	2,2%	55,1%

*obtenue par la somme quadratique : $(\text{Incetitude globale})^2 = (\text{incetitude échantillonnage})^2 + (\text{incetitude analytique})^2$

L'incertitude globale observée pour le potassium est faible quelque soit le type de prélèvement intégré (1,9%), fond (3%).

La part relative à l'effet échantillonnage est négligeable par rapport à celle de l'analyse pour le prélèvement intégré. Pour le prélèvement de fond, il est difficile de statuer et aucune conclusion robuste ne peut être émise.

9.7 L'azote ammoniacal

La moyenne calculée sur les 20 prélèvements est de 0,010 mg.L⁻¹ pour le prélèvement intégré et de 0,008 mg.L⁻¹ pour le prélèvement de fond (Figure 28). Les écarts types sont respectivement de 0,003 mg.L⁻¹ (CV_R : 35,9%) et de 0,006 mg.L⁻¹ (CV_R : 70,8%).

Les concentrations quantifiées sont très faibles et bien en dessous de la valeur seuil de bon état (NO₃⁻ + NH₄⁺ : 0,2 mgN.L⁻¹). Elles sont du même ordre de grandeur sur toute la colonne d'eau du lac de Paladru comme les écarts types.

La moyenne calculée sur les 4 suivis pour le prélèvement intégré est de 0,007 mg.L⁻¹ (CV_R : 17,2%) et pour le prélèvement de fond de 0,005 mg.L⁻¹ (CV_R : 9,5%). Le suivi met en évidence que la zone étudiée était stable et homogène pour l'azote ammoniacal.

²⁷ XPT 90-220 – Qualité de l'eau – Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes physico-chimiques.

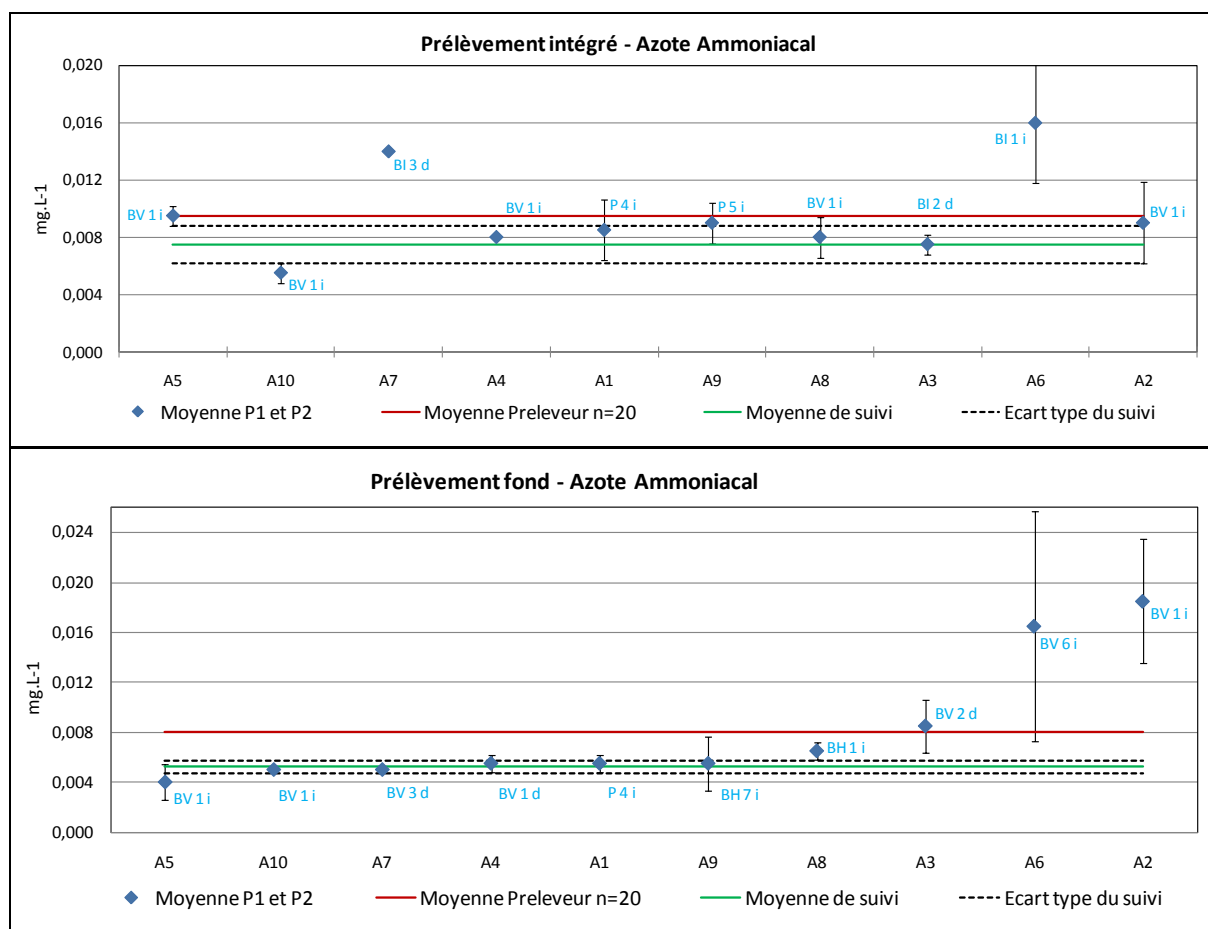


Figure 28 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le paramètre azote ammoniacal

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

- On observe une différence entre les résultats issus du suivi du plan d'eau réalisé par l'INRA et les résultats des préleveurs. Les résultats du suivi, quel que soit le lieu de prélèvement (intégré ou fond) sont inférieurs de 0,003 mg.L⁻¹ à la moyenne des 20 prélèvements effectués par les préleveurs.
- Une forte variabilité pour le prélèvement de fond est observée (CV_R : 70,8%), cette variabilité peut sembler importante mais elle se justifie par le niveau très faible des ions azote ammoniacal présents dans le lac, teneur très proche de la limite de quantification de la méthode d'analyse ($LQ = 0,005 \text{ mg.L}^{-1}$) et par une remise en suspension éventuelle de sédiments et d'eau interstitielle.
- Les valeurs obtenues par les préleveurs A2 et A6 lors du prélèvement de fond sont considérées aberrantes par le Test de Grubbs (problème de justesse). Le préleveur A6 a réalisé ses deux prélèvements à l'aide d'une bouteille verticale suivie d'une homogénéisation dans un seau en inox et d'un remplissage des flacons destinés à l'analyse à l'aide d'un entonnoir inox. Quand au préleveur A2, il a déjà été identifié comme ayant des difficultés de répétabilité pour les autres paramètres azotés (nitrates et nitrites).
- Les valeurs obtenues par les préleveurs A7 et A6 lors du prélèvement intégré sont considérées comme douteuses par le test de Grubbs. Le préleveur A6, dont les valeurs pour le paramètre nitrites ont été identifiées aberrantes, a réalisé ses prélèvements à l'aide d'une bouteille intégratrice (bouteille Pelletier) suivie d'une homogénéisation dans un seau en inox et d'un remplissage des flacons destinés à l'analyse à l'aide d'un entonnoir inox. Quand au préleveur A7, il a réalisé ses prélèvements à l'aide d'une bouteille intégratrice automatique de type IWS Hydrobios suivi d'un remplissage direct des flacons destinés à l'analyse via le robinet de vidange de la bouteille.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 effectuée avec le logiciel Analyse statistique version 3.0 développé à l'INERIS et l'incertitude analytique obtenue selon la Norme

XPT 90-220 (avec $k=2$) pour l'azote ammoniacal permet la répartition suivante de l'incertitude liée à l'analyse et à l'échantillonnage. Le détail de l'obtention de l'incertitude analytique pour l'azote ammoniacal est précisé dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour l'azote ammoniacal

Prélèvement intégré				
Cations	Incrtitude Globale ($k=2$)	Incrtitude analytique ($k=2$)	Incrtitude* échantillonnage ($k=2$)	Part incrtitude échantillonnage en %
Azote ammoniacal	36,6%	6%	36,1%	97,3%
Prélèvement de fond				
Cations	Incrtitude Globale ($k=2$)	Incrtitude analytique ($k=2$)	Incrtitude* échantillonnage ($k=2$)	Part incrtitude échantillonnage en %
Azote ammoniacal	54%	6%	53,7%	98,8%

**obtenue par la somme quadratique : $(\text{Incrtitude globale})^2 = (\text{incrtitude échantillonnage})^2 + (\text{incrtitude analytique})^2$*

L'incertitude globale observée est relativement importante pour les deux types de prélèvements réalisés. L'incertitude globale est plus importante dans le cas de prélèvement de fond (54%) que pour le prélèvement intégré (36,6%).

Dans les deux cas, la part relative à l'effet échantillonnage est plus importante (>97,3%) que celle de l'analyse.

C'est l'incertitude échantillonnage qui est majoritaire dans le cadre de cet essai pour le paramètre azote ammoniacal. Toutefois les concentrations quantifiées sont très faibles et bien en dessous de la valeur seuil de bon état ($\text{NO}_2^- + \text{NH}_4^+$: 0,2 mgN.L⁻¹).

9.8 Synthèse cations

Dans le cadre de cet essai, l'incertitude globale sur l'ensemble de la mesure (échantillonnage + analyse) est relativement faible pour les paramètres suivants : calcium, magnésium, sodium et potassium. Elle est comprise entre 1,9% et 9,5%.

Par contre, pour le paramètre azote ammoniacal, l'incertitude globale est non négligeable quelque soit le type de prélèvement mis en œuvre (intégré, fond). Elle est de 36,6% pour le prélèvement intégré et de 54% pour le prélèvement de fond.

Ce paramètre est couramment recherché dans le cadre du programme de surveillance. Les teneurs retrouvées dans le lac de Paladru sont très proches des limites de quantification (LQ = 0,005 mg.L⁻¹) et bien inférieures aux valeurs seuil « Très bon état ».

Pour le paramètre azote ammoniacal et à ces niveaux de concentration, la part relative à l'effet « échantillonnage » est plus importante que la part relative à l'analyse. Elle représente plus de 97,3% de la part globale de l'incertitude.

Ce constat rejoint les constats mis en évidence pour les ions nitrate, nitrite et orthophosphate.

10. Résultats des pesticides

10.1 Paramètres

Deux pesticides et leurs métabolites étaient ciblés pour cet essai car ils avaient été quantifiés au cours des essais préliminaires sur le site.

Il s'agit de l'atrazine et de la terbutylazine, dont les métabolites respectifs sont la déséthylatrazine et la déséthylterbutylazine.

L'atrazine fait partie des paramètres pour lesquels une valeur seuil (NQE) est établie dans l'Arrêté du 25 janvier 2010²⁸. Cette valeur est fixée à 0,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Il s'agit également d'une substance prioritaire de la directive cadre sur l'eau.

10.2 Méthodes d'analyse

Les échantillons ont été analysés dans les laboratoires de l'INERIS les 23 et 24 juin 2010. Les échantillons d'eau ont été injectés en direct sur extraction phase solide en ligne couplée à une chromatographie liquide avec un détecteur de spectrométrie de masse/masse (LC/SPE on line/MS/MS). Le spectromètre de masse utilisé est de marque Waters TQD. Un étalon interne de trietazine a été rajouté au processus analytique. Les échantillons ont été répartis aléatoirement dans la séquence d'analyse.

Le Tableau 17 présente la nature et le niveau de concentration des étalons de contrôle intégrés à la séquence analytique, les incertitudes analytiques ainsi que les limites de quantification pour chacun des pesticides étudiés.

Tableau 17 : Caractéristiques de la méthode d'analyse - Pesticides

Pesticides	LQ	Incertitudes (k=2)	Obtenue à partir d'une carte de contrôle réalisée sur	Approche incertitude
Atrazine	5 ng.L^{-1}	5%	eau naturelle dopée à 20 ng.L^{-1}	Approche contrôle interne de la norme XP T90-220
Déséthylatrazine	5 ng.L^{-1}	4,6%	eau naturelle dopée à 22,7 ng.L^{-1}	Approche contrôle interne de la norme XP T90-220
Terbutylazine	5 ng.L^{-1}	11,7%	eau naturelle dopée à 21,5 ng.L^{-1}	Approche contrôle interne de la norme XP T90-220
Déséthylterbutylazine	10 ng.L^{-1}	17,9%	eau naturelle dopée à 20 ng.L^{-1}	Approche contrôle interne de la norme XP T90-220

10.3 Résultats pour la mesure de l'atrazine et de la terbutylazine

Pour l'atrazine et la terbutylazine, tous les résultats sont inférieurs à la limite de quantification. Aucune contamination par le système de prélèvement n'est donc détectée pour ces substances.

Ces deux pesticides, herbicides de la famille des triazines sont interdits d'utilisation depuis 2003.

L'atrazine était couramment utilisé sur le maïs, appliqué d'avril à mai avant et après semi, tandis que la terbutylazine était utilisée pour le désherbage de la vigne.

²⁸ Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement

10.4 Paramètre déséthylatrazine

La moyenne calculée sur les 20 prélèvements est de 17,65 ng.L⁻¹ pour le prélèvement intégré et de 20,05 ng.L⁻¹ pour le prélèvement de fond (Figure 29). Les écarts types sont respectivement de 1,74 ng.L⁻¹ (CV_R : 9,8%) et de 2,59 ng.L⁻¹ (CV_R : 12,9%). Les concentrations et les écarts types sont du même ordre de grandeur sur toute la colonne d'eau du lac de Paladru.

La moyenne calculée sur les 4 suivis pour le prélèvement intégré est de 16,50 ng.L⁻¹ (CV_R : 7,8%) et pour le prélèvement de fond de 20,50 ng.L⁻¹ (CV_R : 10,2%). Le suivi met en évidence que la zone étudiée était stable et homogène pour la déséthylatrazine.

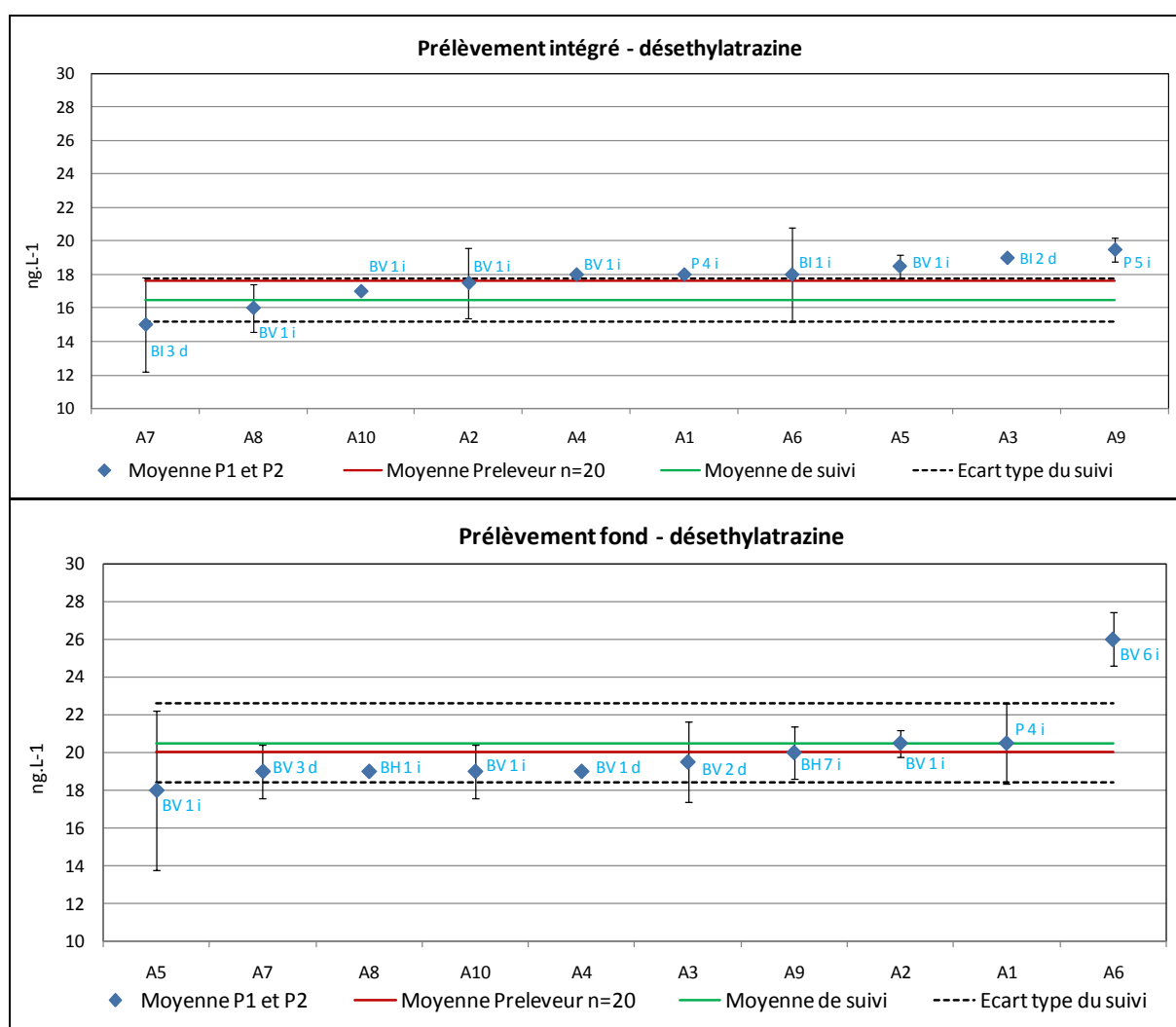


Figure 29 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour paramètre déséthylatrazine

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

- Les valeurs retrouvées dans le suivi du plan d'eau sont en accord avec celles retrouvées par l'ensemble des participants.
- Les valeurs obtenues par le préleveur A6 lors du prélèvement de fond sont considérées aberrantes par le Test de Grubbs (problème de justesse). Le préleveur A6 a réalisé ses deux prélèvements à l'aide d'une bouteille verticale suivie d'une homogénéisation dans un seau en inox et d'un remplissage des flacons destinés à l'analyse à l'aide d'un entonnoir inox. L'inox n'est pas reconnu comme pouvant relarguer des pesticides.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 effectuée avec le logiciel Analyse statistique version 3.0 développé à l'INERIS et l'incertitude analytique obtenue selon la Norme XP T90-220 (avec k=2) pour la déséthylatrazine permet la répartition suivante de l'incertitude liée à l'analyse et à l'échantillonnage. Le détail de l'obtention de l'incertitude analytique pour la déséthylatrazine est précisé dans le Tableau 18.

Tableau 18 Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour la déséthylatrazine

Prélèvement intégré				
Pesticides	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude* échantillonnage (k=2)	Part incertitude échantillonnage en %
déséthylatrazine	20,3%	4,6%	19,8%	94,9%
déséthylatrazine				
Pesticides	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude* échantillonnage (k=2)	Part incertitude échantillonnage en %
déséthylatrazine	18,1%	4,6%	17,5%	93,5%

**obtenue par la somme quadratique : $(\text{Incertitude globale})^2 = (\text{incertitude échantillonnage})^2 + (\text{incertitude analytique})^2$*

L'incertitude globale observée sur l'ensemble des résultats est relativement faible pour ce type de micropolluants organiques. Elle est du même ordre de grandeur quelque soit le type de prélèvement réalisé : 20,3% (intégré), 18,1% (fond).

La part relative à l'effet « échantillonnage » est plus importante (> 93,5%) que la part relative à l'analyse. En d'autres termes, dans le cadre de cet essai, les diverses pratiques des participants ont influencé de façon significative les résultats de la déséthylatrazine.

C'est l'incertitude échantillonnage qui est majoritaire.

10.5 Paramètre déséthylterbutylazine

La moyenne calculée sur les 20 prélèvements est de 15,80 ng.L⁻¹ pour le prélèvement intégré et de 17,75 ng.L⁻¹ pour le prélèvement de fond (Figure 30). Les écarts types sont respectivement de 2,77 ng.L⁻¹ (CV_R : 17,5%) et de 2,55 ng.L⁻¹ (CV_R : 14,4%). Les concentrations et les écarts types sont du même ordre de grandeur sur toute la colonne d'eau du lac de Paladru.

La moyenne calculée sur les 4 suivis pour le prélèvement intégré est de 15,00 ng.L⁻¹ (CV_R : 12,2%) et pour le prélèvement de fond de 17,00 ng.L⁻¹ (CV_R : 19,2%). Le suivi met en évidence que la zone étudiée était stable et homogène pour la déséthylterbutylazine.

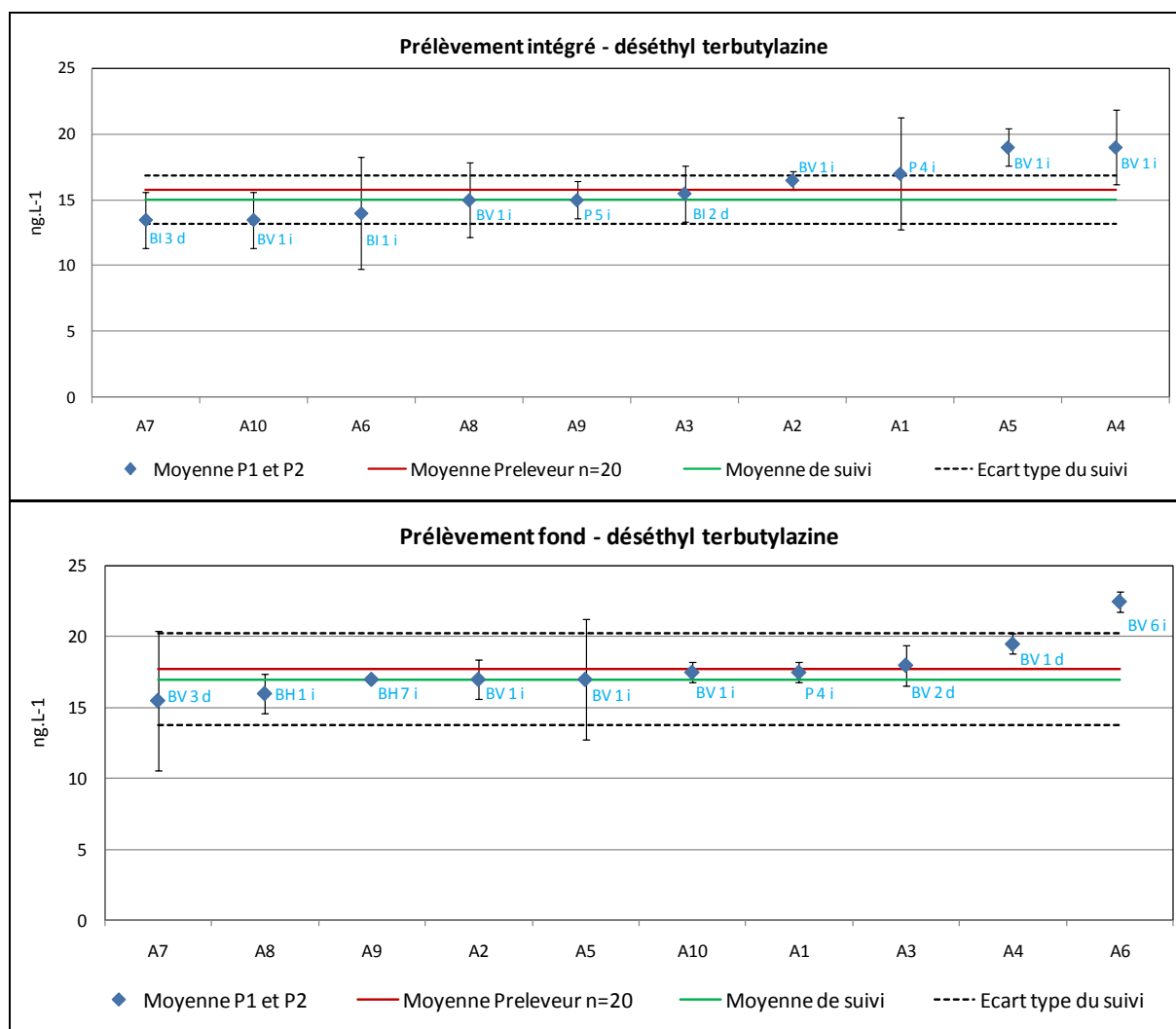


Figure 30 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour paramètre déséthyl terbutylazine

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

- Les valeurs retrouvées dans le suivi du plan d'eau sont en accord avec celles retrouvées par l'ensemble des participants.
- Les valeurs obtenues par le préleveur A6 lors du prélèvement de fond sont considérées douteuses par le Test de Grubbs (problème de justesse). Le préleveur A6 a réalisé ses deux prélèvements à l'aide d'une bouteille verticale suivie d'une homogénéisation dans un seau en inox et d'un remplissage des flacons destinés à l'analyse à l'aide d'un entonnoir inox.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 effectuée avec le logiciel Analyse statistique version 3.0 développé à l'INERIS et l'incertitude analytique obtenue selon la Norme XP T90-220 (avec $k=2$) pour la déséthylterbutylazine permet la répartition suivante de l'incertitude liée à l'analyse et à l'échantillonnage. Le détail de l'obtention de l'incertitude analytique pour la déséthylterbutylazine est précisé dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour la déséthylatrazine

Prélèvement intégré				
Pesticides	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude* échantillonnage (k=2)	Part incertitude échantillonnage en %
déséthyl terbutylazine	39,2%	17,9%	34,9%	79,1%
Prélèvement de fond				
Pesticides	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude* échantillonnage (k=2)	Part incertitude échantillonnage en %
déséthyl terbutylazine	22,1%	17,9%	12,9%	34,3%

**obtenue par la somme quadratique : $(\text{Incertitude globale})^2 = (\text{incertitude échantillonnage})^2 + (\text{incertitude analytique})^2$*

L'incertitude globale observée sur l'ensemble des résultats de la déséthylterbutylazine est plus importante que celle observée pour la déséthylatrazine. Dans le cadre de cet essai, elle dépend du type de prélèvement réalisé. Elle est plus importante pour le prélèvement intégré (39,2%) que pour le prélèvement de fond (22,1%).

Pour le prélèvement intégré, la part relative à l'effet « échantillonnage » est plus importante (79,1%) que la part relative à l'analyse. Ce constat n'est pas observé pour le prélèvement de fond. Les diverses pratiques des participants semblent influencer uniquement les résultats de la déséthylterbutylazine pour le prélèvement intégré.

10.6 Synthèse Pesticides

Dans le cadre de cet essai, les valeurs quantifiées en déséthylatrazine et en déséthylterbutylazine sont très faibles et voisines des limites de quantification.

L'incertitude globale (échantillonnage + analyse) pour la déséthylatrazine est relativement faible, de l'ordre de 20%, quelque soit le type de prélèvement réalisé. Par contre, pour la déséthylterbutylazine elle est plus importante pour le prélèvement intégré (39,2%).

Pour ces deux substances, la part de l'incertitude « échantillonnage » est prépondérante par rapport à celle de l'incertitude analytique pour le prélèvement intégré.

11. Résultats des éléments traces

La liste des éléments traces analysés lors de l'essai est la suivante :

- Le baryum, le manganèse, le strontium et le zinc étaient les principaux éléments « trace » quantifiés sur le site lors de la campagne de reconnaissance (Annexe 5).
- Les paramètres Cu, Al, As, Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Sb, Se, Sn, Ti, U, V et Pb ont également été analysés afin de détecter d'éventuelles pollutions liées au système de prélèvement.

Uniquement à titre informatif et pour donner des ordres de grandeur de concentrations à rechercher dans les masses d'eau, le Tableau 20 reprend les NQE ou les NQE provisoires fixées dans l'arrêté du 25 janvier 2010 pour les eaux de surface²⁹.

Tableau 20 : NQE métaux

Nom de la substance	NQE moyenne annuelle en µg/L
Arsenic dissous	4,2*
Cadmium dissous	Suivant les classes de dureté : classe 1 : ≤ 0,08 classe 2 : 0,08 classe 3 : 0,09 classe 4 : 0,15 classe 5 : 0,25
Chrome dissous	3,4*
Cuivre dissous	1,4*
Plomb dissous	7,2
Mercure dissous	0,05
Nickel dissous	20
Zinc dissous	Dureté inférieure ou égale à 24 µg CaCO ₃ /l : 3,1* Dureté supérieure à 24 µg CaCO ₃ /l : 7,8*
* Ces normes ont un caractère provisoire car elles ne correspondent pas pleinement à la définition d'une NQE. Ces valeurs ne sont protectrices que pour les organismes de la colonne d'eau et ne prennent notamment pas en compte l'intoxication secondaire.	

11.1 Méthodes d'analyse

Dès réception au laboratoire de l'INERIS, c'est-à-dire dès le 23 juin en début de matinée, les échantillons ont été filtrés. Les filtres utilisés sont des filtres seringue avec une porosité de 0.45 µm (MINISART RC25). Chaque filtre a été conditionné avec 12 ml d'échantillon injecté via une seringue de 50 ml en PP sans joint. Ensuite l'échantillon a été acidifié à pH 2 avec de l'acide nitrique pour analyse de métaux traces. Des blancs de filtration ont été réalisés en parallèle afin de s'assurer de l'absence de contamination.

²⁹Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement

Pour l'analyse, deux techniques et deux appareils ont permis de quantifier les éléments traces, notamment :

- La spectrométrie d'émission optique (ICP-OES), appareil JOBIN YVON / ULTIMA 2 pour l'analyse du strontium ;
- La spectrométrie de masse (ICP-MS), avec un matériel de marque PERKIN ELMER / ELAN6100 DRC pour l'ensemble des autres paramètres.

Le Tableau 21 présente la nature et le niveau de concentration des étalons de contrôle intégrés à la séquence analytique, les incertitudes analytiques ainsi que les limites de quantification pour chacun des métaux étudiés.

Tableau 21 : Caractéristiques de la méthode d'analyse - éléments traces

Métaux	LQ en µg/L	Incertitudes (k=2)	Obtenue à partir d'une carte de contrôle réalisée sur	Approche incertitude
Ba	0,5	5%	Eaux de référence SLRS-5, TMDA-54.4 et SRM 1643e	Approche contrôle interne de la norme XP T90-220
Mn	0,5	9,2%		
Zn	0,54	8,6%		
Al	1	12%		
As	0,5	5%		
Co	0,5	11%		
Cr	0,5	11,1%		
V	0,54	8%		
Se	0,5	6%		
Cd	0,5	6%		
Mo	0,8	9%		
Ni	0,5	8%		
Pb	0,5	4%		
Sb	0,5	4%		
Sn	0,54	6%		
Ti	0,5	12%		
Sr	20	8%	Eau de référence SPS_SW2 Eau naturelle dopée	

Pour les éléments As, Cr, V, Se, Cd, Mo, Sb et Sn, aucune concentration dans les échantillons n'a pas été quantifiée. Les données pour ces éléments ne sont pas présentées excepté pour les blancs de système de prélèvement.

11.2 Blancs de système de prélèvement

Des blancs de système de prélèvement ont été effectués par chaque participant avant départ sur le lieu de prélèvement. Seuls les métaux ont été recherchés sur les blancs et non l'ensemble des substances retenues pour l'essai collaboratif. Ce blanc englobe le système de prélèvement (bouteille, tuyau, pompe) mais également tous les intermédiaires (seau, entonnoir, tige d'agitation etc) intervenant dans la confection de l'échantillon destinés à l'analyse. L'objectif des blancs « système de prélèvement » était de vérifier l'absence de contamination du matériel spécifique aux participants mais également de tester la capacité à réaliser « en routine » ce type de contrôle

qualité. Pour cela, l'organisateur a fourni l'eau nécessaire à la réalisation de ce blanc. La méthodologie était de faire passer de l'eau exempte en micropolluants dans chaque système de prélèvement et de collecter les eaux en vue de les analyser. L'analyse a porté sur l'ensemble des métaux.

Aucune contamination potentielle du matériel utilisé par l'INRA n'est présente pour l'ensemble des métaux étudiés.

La méthodologie employée permet de réaliser ces contrôles qualité de façon fiable et reproductible pour les éléments et les concentrations ciblées.

Il s'agit là de contrôles qualité indispensables à réaliser en routine pour assurer la fiabilité de résultats sur les éléments traces à bas niveau.

11.2.1 Blanc Eau ultra-pure utilisée pour réaliser les blancs de systèmes de prélèvement

Ces blancs ont été effectués en utilisant de l'eau ultra pure de type MilliQ, préparée la semaine précédant l'essai. Un prélèvement de cette eau sans aucun traitement a été effectué avant fourniture aux participants dans un flacon préalablement conditionné (flacon identique et conditionné dans les mêmes conditions que ceux fournis aux participants). Les flacons ont été rincés sur le terrain avec cette eau dans les mêmes conditions que les échantillons. Les flacons ont ensuite été remplis avec l'eau ultra pure. Les résultats de ces blancs « Eau ultra-pure utilisée pour réaliser les blancs de systèmes de prélèvement » sont présentés dans les tableaux 22 et 23. L'analyse de l'eau ultra-pure utilisée pour les blancs de systèmes de prélèvement est exempte de toute contamination. Les flacons fournis par l'INERIS n'ont donc pas relargé de métaux.

11.2.2 Blanc système prélèvement : prélèvement intégré

Chaque préleveur a réalisé un blanc de système de prélèvement de son propre matériel de prélèvement. Aucune contamination n'a été mise en évidence pour les métaux suivants : Arsenic, Cobalt, Chrome, Vanadium, Sélénium, Cadmium, Molybdène, Strontium.

Neufs éléments ont été quantifiés à l'état de trace dans les blancs effectués sur le système de prélèvement intégré. Il s'agit de : Al, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, Ba, Mn, Zn (tableau 22). Certaines concentrations retrouvées dans le blanc sont de l'ordre des NQE voire supérieures aux NQE. C'est le cas du zinc pour les préleveurs A3, A4, A5, A8. Et le cas du plomb pour le préleveur A2.

Une forte contamination est enregistrée pour le zinc (9 préleveurs sur 10), pour le baryum (7 sur 10), pour le manganèse et l'aluminium (5 sur 10) et en moindre mesure pour le nickel (4 sur 10). Les concentrations en zinc sont particulièrement élevées : elles atteignent une valeur maximale de $64,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le système de prélèvement intégré du préleveur A4. Pour le même préleveur, on enregistre également les plus fortes concentrations en baryum, en aluminium et en manganèse. C'est également ce préleveur qui présente le plus grand nombre de métaux quantifiés dans le blanc. Les observations faites sur le terrain, montrent que ce préleveur possède une bouteille verticale en PVC avec des joints siliconés.

Pour le paramètre aluminium, 5 préleveurs sur 10 ont des blancs contaminés. Les concentrations retrouvées sont variables et comprises entre $1,69 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le préleveur A8, pour la concentration la plus faible) et $38,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le préleveur A4 qui a la concentration la plus forte. Ils utilisent des systèmes de prélèvement et /ou intermédiaires en PVC avec présence de joints en silicone ou de peson en inox. Pour l'antimoine et le titane, un cas isolé et des concentrations très faibles sont enregistrées. Quatre préleveurs présentent une contamination en Nickel, avec une concentration maximale de $1,48 \mu\text{g.L}^{-1}$. Pour la mesure du plomb, la contamination la plus élevée est celle du préleveur A2, avec une concentration qui atteint $7,5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Enfin, quatre préleveurs dépassent la limite de quantification pour la mesure du paramètre étain.

La contamination en aluminium pourrait être liée aux accroches de la bouteille du préleveur A4, qui sont probablement constituées de métal contenant de l'aluminium.

Métal en µg/L	NQE moyenne annuelle en µg/L	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	Eau Ultra-Pure utilisée pour réaliser les blancs des systèmes de prélèvement	INRA
Al		< LQ	< LQ	< LQ	38.6	1.92	2.79	< LQ	1.69	< LQ	9.33	< LQ	< LQ
As	4,2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Co		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Cr	3,4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
V		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Se		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Cd	Classe 1 : < 0,08 µg/L	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Mo		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ni	20	< LQ	< LQ	< LQ	1.28	< LQ	0.65	0.63	< LQ	< LQ	1.48	< LQ	< LQ
Pb	7,2	< LQ	7.5	< LQ	0.68	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Sb		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1.19	< LQ	< LQ	< LQ
Sn		< LQ	< LQ	0.61	0.72	< LQ	< LQ	0.57	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ti		< LQ	< LQ	< LQ	1.40	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Sr		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ba		0.57	0.66	0.54	6.20	1.14	0.65	< LQ	0.81	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Mn		1.03	< LQ	< LQ	3.90	< LQ	1.86	< LQ	1.17	< LQ	9.75	< LQ	< LQ
Zn	Dureté ≤ 24 µg de CaCO ₃ /L : 3,1	27.1	3.1	8.25	64.2	49.8	14	9.23	12.5	< LQ	3.42	< LQ	< LQ
Nombre de métaux quantifiés	/	3	3	3	8	3	5	3	4	1	4	/	/

Tableau 22 : Récapitulatif des concentrations dans les blancs pour les prélèvements intégrés

11.2.3 Blanc système prélèvement : prélèvement de fond

Une mesure de la contamination potentielle a également été effectuée sur les systèmes de prélèvement mis en œuvre pour le prélèvement de fond. Comme précédemment, aucune contamination n'a été mise en évidence pour les métaux suivants : Arsenic, Cobalt, Chrome, Vanadium, Sélénium, Cadmium, Titane, Strontium. A cette liste se rajoutent le molybdène et l'antimoine.

Six éléments ont été quantifiés à l'état de trace dans les blancs effectués sur le système de prélèvement de fond. Il s'agit : Al, Ni, Sn, Ba, Mn, Zn (Tableau 23). Comme précédemment, certaines concentrations retrouvées dans le blanc sont de l'ordre des NQE voire supérieures aux NQE. C'est le cas du zinc pour les préleveurs A5, A8 et A10.

Les résultats des blancs de système de prélèvement de fond sont meilleurs que ceux observés pour les blancs de système intégré. L'explication est que certains systèmes de prélèvement sont communs aux deux modes de prélèvement. Dans ce cas là, le système de prélèvement a subi un double blanc. Il s'agit des systèmes de prélèvements des préleveurs suivants : A1, A2, A4, A5, A7, A10.

Pour le manganèse, le taux de quantification a baissé par rapport aux blancs de systèmes de prélèvement intégré, exception faite pour le préleveur A10, qui reste par ailleurs sur les mêmes niveaux de contamination. Pour les 2 prélèvements (intégré et fond) ce préleveur a utilisé le même système de prélèvement et les mêmes intermédiaires (bouteille verticale en PVC, seau en inox, louche). Ces moyens sont probablement à l'origine de cette contamination.

La valeur maximale de zinc a été enregistrée pour le blanc du préleveur A8. Une valeur aberrante de $105 \mu\text{g.L}^{-1}$ a été quantifiée. L'origine de cette contamination semble également provenir du système de prélèvement (bouteille horizontale en PVC).

L'aluminium est encore présent à une concentration élevée dans les blancs. Cela montre une fois de plus la sensibilité de ce paramètre aux contaminations lors du prélèvement.

Une seule contamination est enregistrée pour les paramètres Nickel et plomb. La concentration du plomb est toutefois assez élevée ($10,2 \mu\text{g.L}^{-1}$) pour le préleveur A2. L'origine de cette contamination semble également provenir du système de prélèvement et des intermédiaires (bouteille verticale en PVC, poubelle).

Pour la mesure de l'étain, les blancs présentent des niveaux de contamination similaires (proches de la limite de quantification) à ceux enregistré pour les blancs de l'échantillonnage intégré. Ces contaminations ne concernent pas les mêmes préleveurs, à l'exception du préleveur A8.

Tableau 23 : Récapitulatif des concentrations dans les blancs pour les prélèvements au fond du lac

Métal en µg/L	NQE moyenne annuelle en µg/L	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	Eau Ultra-Pure utilisée pour réaliser les blancs des systèmes de prélèvement	INRA
Al		< LQ	1.91	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	15.4	< LQ	< LQ
As	4,2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Co		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Cr	3,4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
V		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Se		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Cd	Classe 1 : < 0,08 µg/L	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Mo		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ni	20	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2.27	< LQ	< LQ
Pb	7,2	< LQ	10.2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Sb		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Sn		< LQ	< LQ	< LQ	0.58	< LQ	0.85	0.66	1.78	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ti		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Sr		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ba		< LQ	0.79	< LQ	5.69	0.62	< LQ	< LQ	2.18	3.08	0.64	< LQ	< LQ
Mn		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	13.8	< LQ	< LQ
Zn	Dureté ≤ 24 µg de CaCO3/L : 3,1	1.13	5.84	< LQ	1.73	18.6	< LQ	5.4	105	< LQ	31.7	< LQ	< LQ
Total métaux quantifiés	/	1	4	/	3	2	/	2	3		5	/	/

11.2.4 Synthèse blancs de système de prélèvements

Les valeurs quantifiées dans les blancs de systèmes de prélèvement mettent en évidence l'absence de nettoyage du système de prélèvement avant départ sur site et/ou un relargage très important de métaux par les outils utilisés.

L'enquête réalisée en amont (§5.6) indique que les préleveurs avant départ sur site, contrôlent le système de déclenchement, vérifient le bon état de fonctionnement et vérifient l'intégrité et la propreté du système de prélèvement. Par contre, les échanges réalisés le jour de l'essai montrent que le nettoyage réalisé se limite souvent à un unique séchage du matériel et/ou parfois à un rinçage à l'eau du robinet/eau déminéralisée.

L'origine de ces contaminations en métaux provient essentiellement de la nature des matériaux des systèmes de prélèvement et/ou des intermédiaires utilisés. En effet, tous les préleveurs possédant un système de prélèvement en PVC et/ou des intermédiaires en PVC et/ou des joints en silicone présentent des teneurs non négligeables en métaux dans le blanc de système de prélèvement.

Il est rappelé que les matériaux plastiques de type PVC contiennent des plastifiants (phtalates, organoétains), des stabilisateurs (cadmium, baryum) et des conservateurs de couleur (plomb, cadmium). Ces matériaux plastiques sont fortement déconseillés lorsque des métaux sont à rechercher dans le cadre du programme de surveillance.

Il est rappelé également que les tuyaux en silicone sont également déconseillés pour l'échantillonnage des eaux, ils relargent également des métaux³⁰.

De même, le matériau inox est reconnu comme pouvant relarguer les métaux suivants : chrome, cuivre, zinc, fer et nickel. Par contre, il peut être utilisé pour le prélèvement de micropolluants organiques.

Les systèmes de prélèvement par pompage (tuyau polyéthylène) et intermédiaires en verre (A9) semblent être moins contaminants.

Pour maîtriser ces contaminations, il est fortement recommandé :

- de rincer avec l'eau du milieu les systèmes de prélèvement avant toute opération d'échantillonnage ;
- de nettoyer et de conditionner (rinçage eau, eau acidifiée, eau déminéralisée etc) le système de prélèvement au laboratoire, entre chaque campagne de prélèvement;
- de privilégier les matériaux plastiques de type polytetrafluoroéthylène (PTFE ou téflon), polyéthylène haute densité. Ces plastiques sont reconnus comme chimiquement inertes ;
- de supprimer tous les récipients ou matériels intermédiaires non indispensables ;
- de supprimer tous les éléments métalliques non indispensables ;
- de contrôler l'absence de relargage des outils en introduisant des contrôles qualité de type blanc de système de prélèvement.

³⁰ Retours d'expériences issues de la première campagne « Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées ». Actuellement, les échantillonneurs automatiques sont équipés de tuyaux en téflon (matériaux inertes).

11.3 Paramètre Cobalt

La moyenne calculée sur les 20 prélèvements est de $2,62 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le prélèvement intégré et de $2,42 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le prélèvement de fond (Figure 31). Les écarts types sont respectivement de $0,49 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($\text{CV}_R : 18,6\%$) et de $0,76 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($\text{CV}_R : 31,5\%$). Les concentrations sont du même ordre de grandeur sur toute la colonne d'eau du lac de Paladru, et sont voisines de la limite de quantification ($0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$).

La moyenne calculée sur les 4 suivis pour le prélèvement intégré est de $2,79 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($\text{CV}_R : 11,5\%$) et pour le prélèvement de fond de $2,32 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($\text{CV}_R : 19,2\%$). Le suivi met en évidence que la zone étudiée était stable et homogène pour le cobalt.

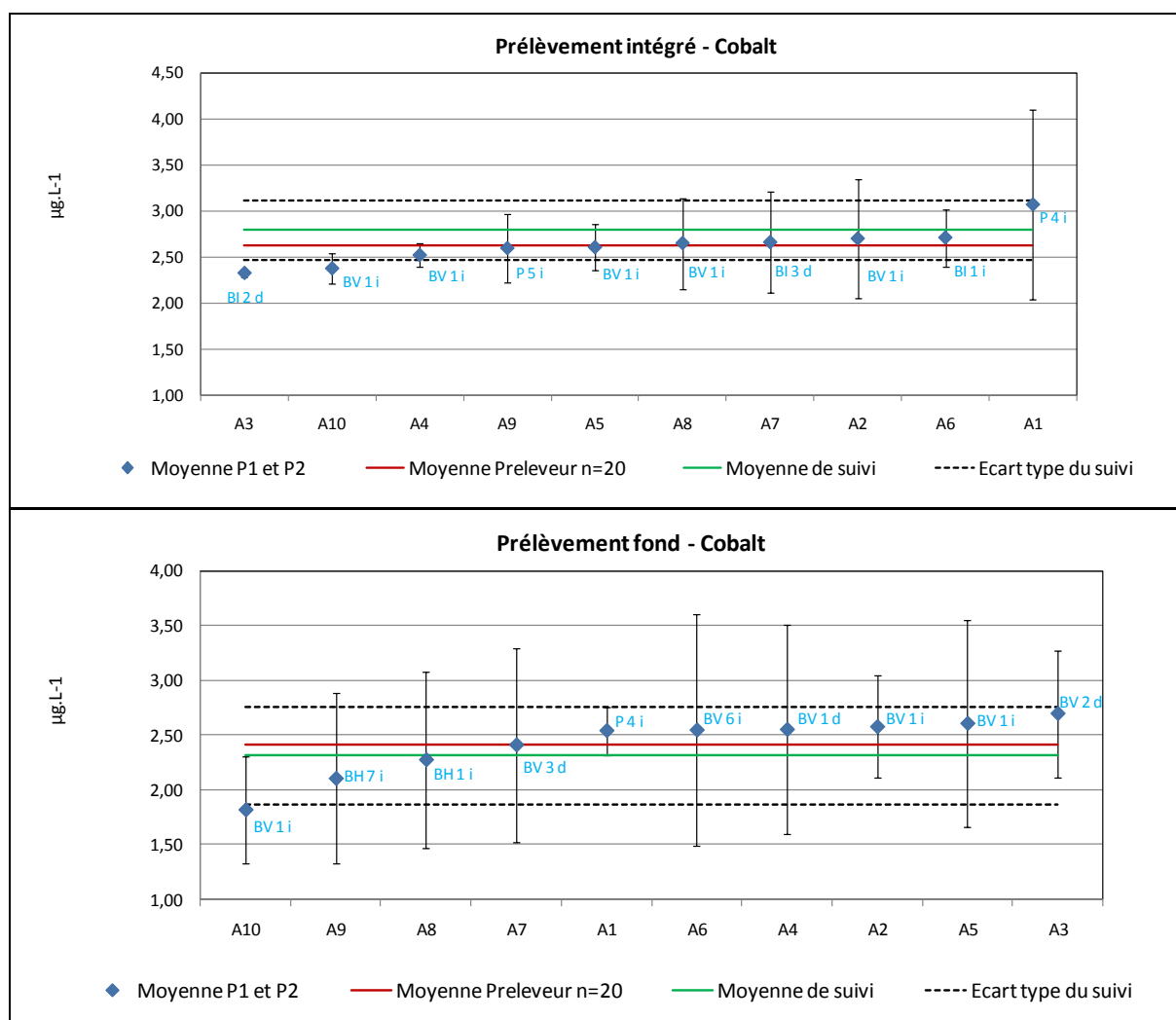


Figure 31 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le cobalt

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

- Les valeurs retrouvées dans le suivi du plan d'eau sont en accord avec celles retrouvées par l'ensemble des participants.
- La dispersion des résultats est plus importante pour le prélèvement de fond ($\text{CV}_R : 31,5\%$) contre $18,6\%$ pour le prélèvement intégré. Une explication pourrait être une remise en suspension du sédiment lors du prélèvement de fond.

- Les valeurs obtenues par les préleveurs A9 et A10 lors du prélèvement de fond sont considérées douteuses par le Test de Grubbs (problème de justesse).
- Aucune contamination en cobalt n'a été identifiée dans les blancs de système de prélèvement et/ou intermédiaires.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 effectuée avec le logiciel Analyse statistique version 3.0 développé à l'INERIS et l'incertitude analytique obtenue selon la Norme XPT 90-220 (avec k=2) pour le cobalt permet la répartition suivante de l'incertitude liée à l'analyse et à l'échantillonnage. Le détail de l'obtention de l'incertitude analytique pour le cobalt est précisé dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour le cobalt

Prélèvement intégré				
Métaux	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude* échantillonnage (k=2)	Part incertitude échantillonnage en %
Cobalt	37,2%	11%	35,6%	91,3%
Prélèvement de fond				
Métaux	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude* échantillonnage (k=2)	Part de l'incertitude Echantillonnage en %
Cobalt	68,5%	11%	67,6%	97,4%

**obtenue par la somme quadratique : $(\text{Incertitude globale})^2 = (\text{incertitude échantillonnage})^2 + (\text{incertitude analytique})^2$*

Les concentrations mesurées sont faibles (de l'ordre de 2,5 µg.L⁻¹) et voisines des limites de quantification (LQ : 0,5 µg.L⁻¹).

L'impact des opérations de prélèvement n'est pas négligeable quelque soit le type de prélèvement (intégré : 35,6% ; fond : 67,6%). Plus de 90% de la variabilité globale des résultats est liée aux opérations de prélèvement/conditionnement.

11.4 Paramètre Nickel

La moyenne calculée sur les 20 prélèvements est de 0,74 µg.L⁻¹ pour le prélèvement intégré et de 0,70 µg.L⁻¹ pour le prélèvement de fond (

Figure 32). Les écarts types sont respectivement de 0,26 µg.L⁻¹ (CV_R : 34,9%) et de 0,19 µg.L⁻¹ (CV_R : 27,7%). Les concentrations sont du même ordre de grandeur sur toute la colonne d'eau du lac de Paladru, et sont très voisines de la limite de quantification (0,5 µg.L⁻¹).

La moyenne calculée sur les 4 suivis pour le prélèvement intégré est de 0,66 µg.L⁻¹ (CV_R : 32,6%) et pour le prélèvement de fond de 0,63 µg.L⁻¹ (CV_R : 13,8%). Le suivi met en évidence que la zone étudiée était stable et homogène pour le nickel.

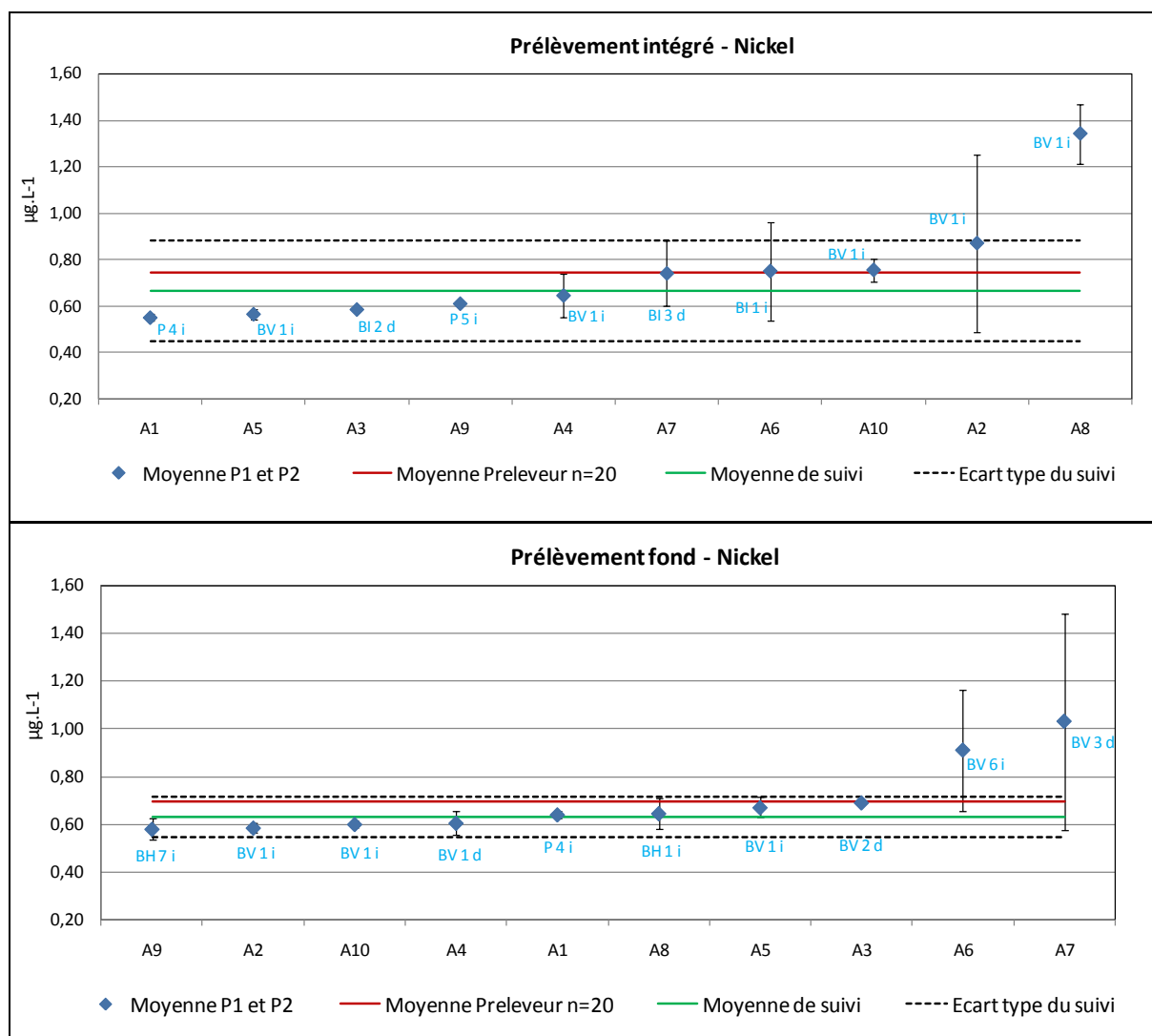


Figure 32 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le paramètre nickel

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

- Les valeurs retrouvées dans le suivi du plan d'eau sont en accord avec celles retrouvées par l'ensemble des participants.
- Les valeurs obtenues par les préleveurs A6 et A7 lors du prélèvement de fond sont considérées aberrantes par le Test de Cochran (problème dispersion). Un problème de justesse est également observé. Aucune contamination pour cet élément n'a été mise en évidence dans le blanc de système de prélèvement de fond. Le préleveur A6, lors de la confection de l'échantillon, réalise une étape d'homogénéisation dans des intermédiaires en inox sans protection individuelle (contact des mains avec les opercules des flacons). Une explication pourrait être le relargage de nickel par les intermédiaires en inox. Une autre explication est également mise en avant par les observations, il s'agit de la dérive du préleveur A6 vers le préleveur A7 durant l'étape de prélèvement de fond. L'ancre du préleveur A6 dérivant a pu perturber la zone de prélèvement (remise en suspension du prélèvement) et par la même occasion perturber le préleveur A7.
- Les valeurs obtenues par le préleveur A8 lors du prélèvement intégré sont considérées aberrantes par le Test de Grubbs (problème de justesse).

- Aucune contamination pour cet élément n'a été mise en évidence dans le blanc de système de prélèvement intégré. Une explication pourrait être le manque de protection individuelle (absence de gants) et contact de l'échantillon avec les mains ayant été en contact également avec des matériaux pouvant relarguer du nickel (peson inox).

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 effectuée avec le logiciel Analyse statistique version 3.0 développé à l'INERIS et l'incertitude analytique obtenue selon la Norme XP T90-220 (avec $k=2$) pour le nickel permet la répartition suivante de l'incertitude liée à l'analyse et à l'échantillonnage. Le détail de l'obtention de l'incertitude analytique pour le nickel est précisé dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour le nickel

Prélèvement intégré				
Métaux	Incrtitude Globale ($k=2$)	Incrtitude analytique ($k=2$)	Incrtitude* échantillonnage ($k=2$)	Part incrtitude échantillonnage en %
Nickel	48,9%	8%	48,3%	97,3%
Prélèvement de fond				
Métaux	Incrtitude Globale ($k=2$)	Incrtitude analytique ($k=2$)	Incrtitude* échantillonnage ($k=2$)	Part de l'incrtitude Echantillonnage en %
Nickel	29,7%	8%	28,9%	92,9%

*obtenue par la somme quadratique : $(\text{Incrtitude globale})^2 = (\text{incrtitude échantillonnage})^2 + (\text{incrtitude analytique})^2$

Cet élément est régulièrement recherché dans le cadre des programmes de surveillance. La valeur seuil fixée pour le nickel est de $20 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Dans le cadre de cet essai, les concentrations mesurées sont très faibles (de l'ordre de $0,7 \mu\text{g.L}^{-1}$) et voisines des limites de quantification (LQ : $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$). Les résultats doivent être interprétés avec précaution.

L'impact des opérations de prélèvement est fortement majoritaire par rapport à la variabilité analytique. Plus de 90% de la variabilité globale des résultats est liée aux opérations de prélèvement/conditionnement.

11.5 Paramètre Strontium

La moyenne calculée sur les 20 prélèvements est de $221,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le prélèvement intégré et de $224,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le prélèvement de fond (Figure 33). Les écarts types sont respectivement de $2,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ (CV_R : 1,2%) et de $4,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (CV_R : 1,8%). Les concentrations sont du même ordre de grandeur sur toute la colonne d'eau du lac de Paladru.

La moyenne calculée sur les 4 suivis pour le prélèvement intégré est de $224,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ (CV_R : 3%) et pour le prélèvement de fond de $221,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ (CV_R : 0,2%). Le suivi met en évidence que la zone étudiée était stable et homogène pour le strontium.

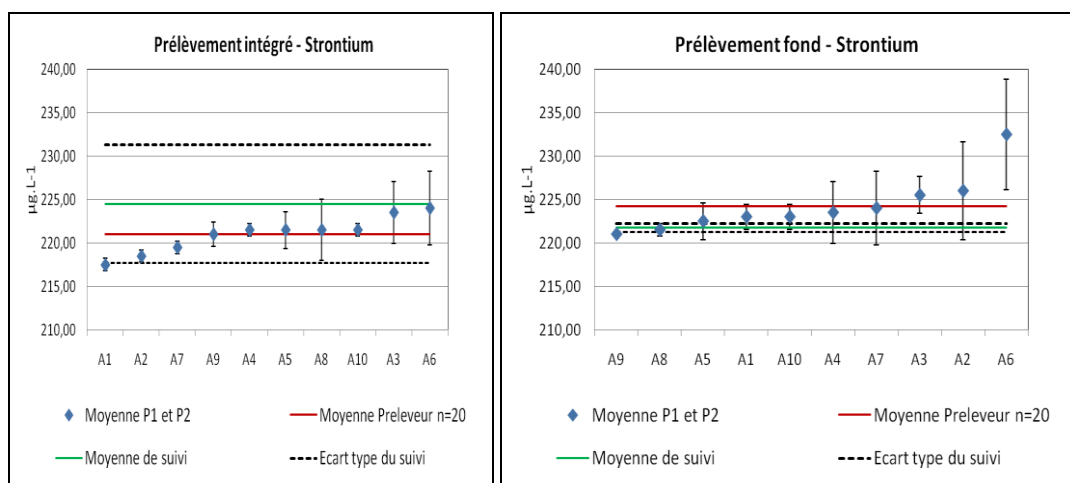


Figure 33 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le paramètre strontium

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

- Les valeurs retrouvées dans le suivi du plan d'eau sont en accord avec celles retrouvées par l'ensemble des participants.
- Les valeurs obtenues par le préleveur A6 lors du prélèvement de fond sont considérées aberrantes par le Test de Grubbs (problème de justesse). Ce préleveur a déjà été identifié pour l'élément nickel.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 effectuée avec le logiciel Analyse statistique version 3.0 développé à l'INERIS et l'incertitude analytique obtenue selon la Norme XPT 90-220 (avec $k=2$) pour le strontium permet la répartition suivante de l'incertitude liée à l'analyse et à l'échantillonnage. Le détail de l'obtention de l'incertitude analytique pour le strontium est précisé dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour le strontium

Prélèvement intégré				
Métaux	Incertitude Globale ($k=2$)	Incertitude analytique ($k=2$)	Incertitude* échantillonnage ($k=2$)	Part incertitude échantillonnage en %
Strontium	2,6%	8%	/	/
Prélèvement de fond				
Métaux	Incertitude Globale ($k=2$)	Incertitude analytique ($k=2$)	Incertitude échantillonnage ($k=2$)	Part incertitude échantillonnage en %
Strontium	3,3%	8%	/	/

*obtenue par la somme quadratique : $(\text{Incertitude globale})^2 = (\text{incertitude échantillonnage})^2 + (\text{incertitude analytique})^2$

Cet élément n'est que très rarement recherché dans les plans d'eau. Aucune valeur seuil n'est fixée pour le strontium dans le cadre des programmes de surveillance des eaux de lac.

Dans le cadre de cet essai, les concentrations mesurées sont importantes (de l'ordre de $220 \mu\text{g.L}^{-1}$). L'incertitude globale observée est très faible (de l'ordre de 3%) quelque soit le type de prélèvement mis en œuvre.

C'est l'incertitude analytique qui est identifiée comme majoritaire.

11.6 Paramètre baryum

La moyenne calculée sur les 20 prélèvements est de $14,21 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le prélèvement intégré et de $14,86 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le prélèvement de fond (Figure 34). Les écarts types sont respectivement de $0,27 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($\text{CV}_R : 1,9\%$) et de $0,57 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($\text{CV}_R : 3,9\%$). Les concentrations sont du même ordre de grandeur sur toute la colonne d'eau du lac de Paladru. Par contre, les écarts types sont nettement plus importants lors du prélèvement de fond. Le même constat est observé avec les résultats du suivi.

La moyenne calculée sur les 4 suivis pour le prélèvement intégré est de $14,10 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($\text{CV}_R : 1\%$) et pour le prélèvement de fond de $15,00 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($\text{CV}_R : 5,4\%$). Le suivi met en évidence que la zone étudiée était stable et homogène pour le baryum.

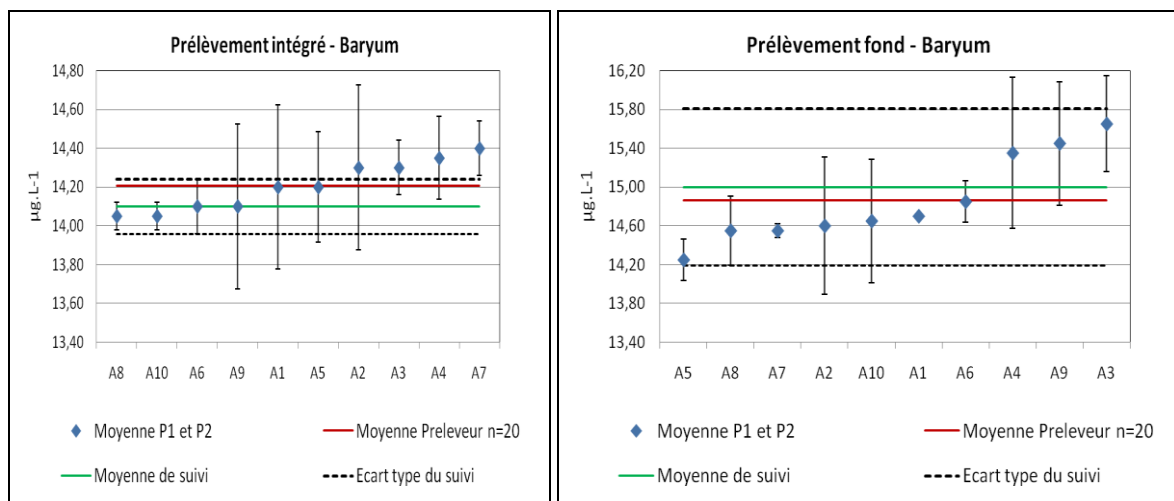


Figure 34 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le paramètre baryum

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

- Les valeurs retrouvées dans le suivi du plan d'eau sont en accord avec celles retrouvées par l'ensemble des participants.
- Aucune valeur aberrante n'a été mise en évidence par les tests de Cochran (dispersion) et de Grubbs (justesse). Toutefois, les valeurs des préleveurs A2, A4 et A9 sont très dispersées quelque soit le type de prélèvement (intégré, fond).
- Les blancs de système de prélèvement intégrés et/ou intermédiaires des préleveurs A1, A2, A3, A4, A5, A6 et A8 présentent une contamination en baryum. De même, une contamination est mise en évidence dans les blancs de système de prélèvement de fond et/ou intermédiaires des préleveurs A2, A4, A5, A8, A9 et A10. La dispersion observée semble en lien étroit avec les résultats des blancs obtenus.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 effectuée avec le logiciel Analyse statistique version 3.0 développé à l'INERIS et l'incertitude analytique obtenue selon la Norme XP T90-220 (avec $k=2$) pour le baryum permet la répartition suivante de l'incertitude liée à l'analyse et à l'échantillonnage. Le détail de l'obtention de l'incertitude analytique pour le baryum est précisé dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour le baryum

Prélèvement intégré				
Métaux	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude* échantillonnage (k=2)	Part incertitude échantillonnage en %
Baryum	4,2%	5%	/	/
Prélèvement de fond				
Métaux	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude* échantillonnage (k=2)	Part incertitude échantillonnage en %
Baryum	8,7%	5%	7,3%	71,8%

**obtenue par la somme quadratique : $(\text{Incertitude globale})^2 = (\text{incertitude échantillonnage})^2 + (\text{incertitude analytique})^2$*

Cet élément n'est que très rarement recherché dans les plans d'eaux. Aucune valeur seuil n'est fixée pour le baryum dans le cadre des programmes de surveillance des eaux de lacs.

L'incertitude globale, quel que soit le type de prélèvement mis en œuvre est faible (elle oscille entre 4,2% et 8,7%). Dans le cadre de cet essai, il est difficile de statuer sur ce paramètre. Il semble difficile d'attribuer la part d'incertitude relative à l'analyse et celle relative à l'échantillonnage.

Ces données laissent penser qu'il n'y a pas d'effet préleveur. En effet, on observe uniquement dans le cas des prélèvements de fond une part d'incertitude « échantillonnage ». Les deux types de prélèvements ont été réalisés par une même équipe, seuls les systèmes de prélèvement mis en œuvre peuvent être différents.

11.7 Autres éléments traces quantifiés uniquement par quelques participants

Plusieurs autres métaux ont été quantifiés par certains préleveurs. Il s'agit des métaux suivants : l'aluminium, le titane, le plomb, le manganèse et le zinc. Pour ces métaux, l'estimation de l'incertitude des opérations d'échantillonnage n'a été réalisée.

11.7.1 Aluminium

La moyenne calculée sur les 16 prélèvements est de 1,07 µg.L⁻¹. L'écart type est de 0,74µg.L⁻¹ (CV_R : 41,7%) (Figure 35).

L'aluminium n'a pas été quantifié dans le suivi réalisé par l'INRA.

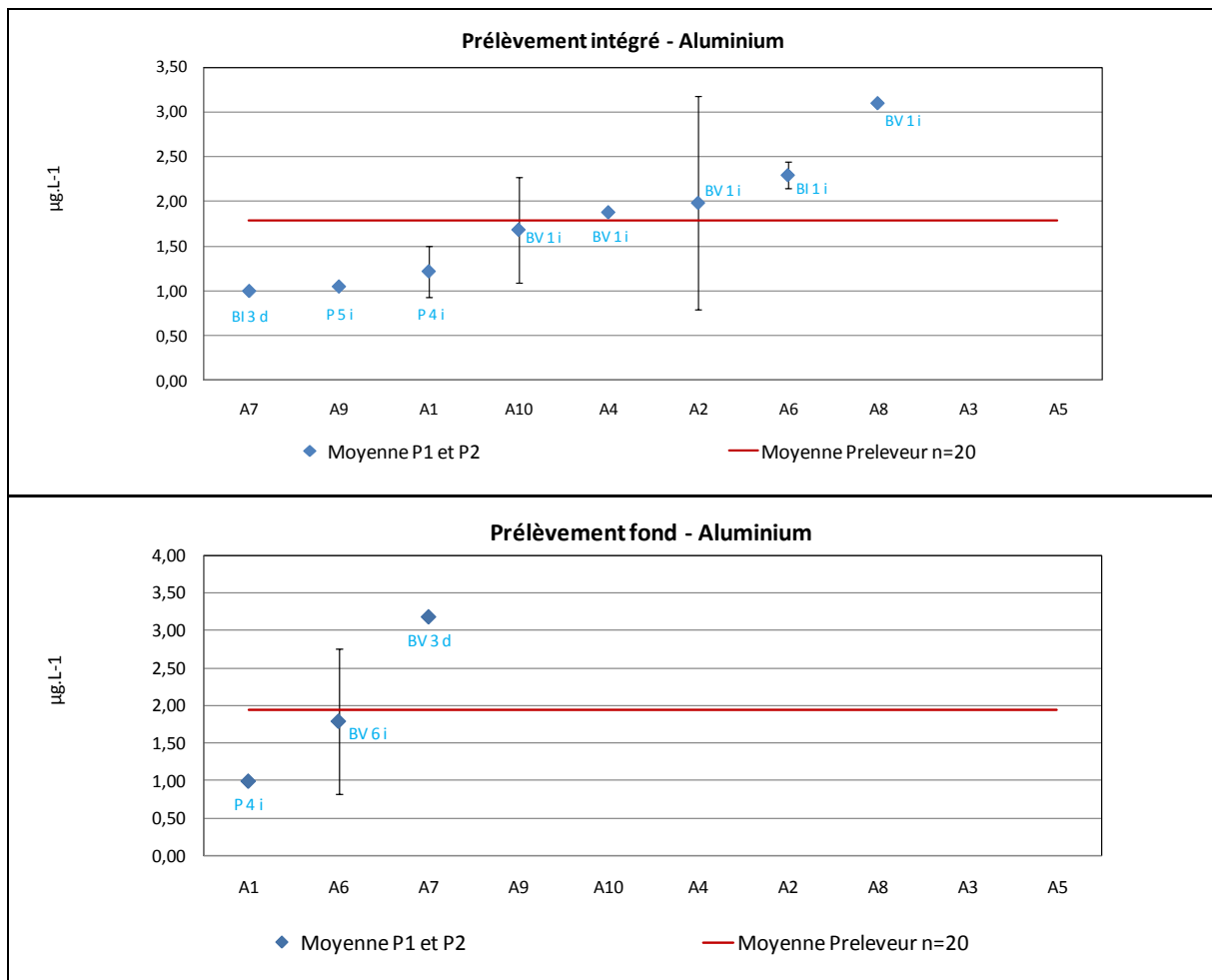


Figure 35 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour paramètre Aluminium

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

- La limite de quantification de l'aluminium est de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les préleveurs A4, A6, A8 et A10 ont été identifiés comme relargant de l'aluminium dans le blanc de système de prélèvement intégré.
- L'origine de cette contamination provient essentiellement de la nature des matériaux des systèmes de prélèvement et/ou des intermédiaires utilisés

11.7.2 Titane

La moyenne calculée est de $0,55 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le prélèvement intégré et de $0,53 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le prélèvement de fond (Figure 36). Les concentrations entre la partie superficielle et le fond sont du même ordre.

Le titane n'a pas été quantifié dans le suivi du fond du lac de Paladru réalisé par l'INRA.

La moyenne calculée sur les 4 suivis pour le prélèvement intégré est de $0,57 \mu\text{g.L}^{-1}$ (CV_R : 6,1%).

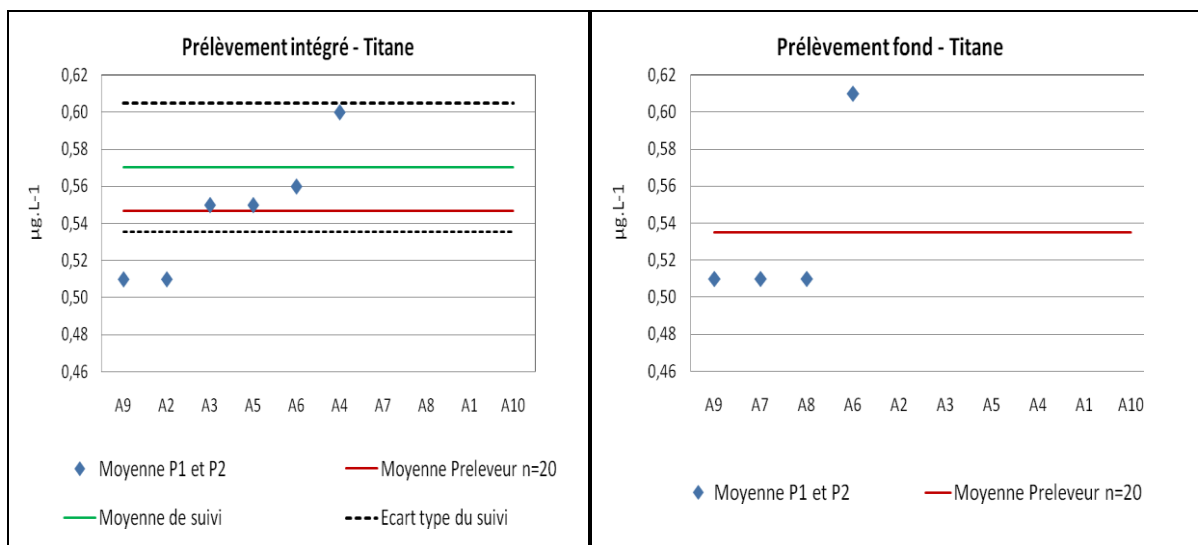


Figure 36 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour paramètre Titane

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

- La limite de quantification du titane est de 0,50 µg.L⁻¹. Les valeurs retrouvées sont très proches des limites de quantification. Seul le préleveur A4 a été identifié comme relargant du titane dans le blanc de système de prélèvement intégré.
- L'origine de cette contamination provient essentiellement de la nature des matériaux des systèmes de prélèvement et/ou des intermédiaires utilisés. Le préleveur A4 a utilisé une bouteille verticale en PVC avec joints siliconés et homogénéisé dans une glacière avant distribution dans flacons destinés à l'analyse.

11.7.3 Plomb

La moyenne calculée sur les 4 prélèvements est de 1,84 µg.L⁻¹ pour le prélèvement intégré (Figure 37).

Le plomb n'a pas été quantifié dans le suivi réalisé par l'INRA.

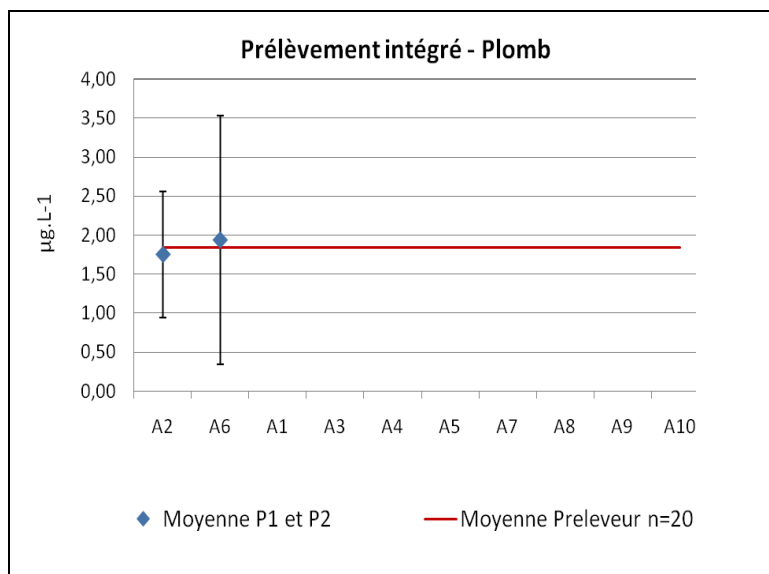


Figure 37 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le paramètre plomb

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

- La limite de quantification du plomb est de $0,50 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les valeurs retrouvées sont nettement supérieures à la limite de quantification.
- Le préleveur A2 a été identifié comme relargant du plomb dans le blanc de système de prélèvement intégré. L'origine de cette contamination provient essentiellement de la nature des matériaux des systèmes de prélèvement et/ou des intermédiaires utilisés.
- Par contre pour le préleveur A6, l'analyse des blancs ne montre pas de contamination par le plomb. Une anomalie est toutefois commune aux deux préleveurs : dans leur système de prélèvement, le joint sur le haut de la bouteille peut être/est en contact avec l'échantillon.

11.7.4 Manganèse

La moyenne calculée sur les 8 prélèvements est de $5,17 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le prélèvement de fond (Figure 38).

Le manganèse n'a pas été quantifié dans le suivi réalisé par l'INRA.

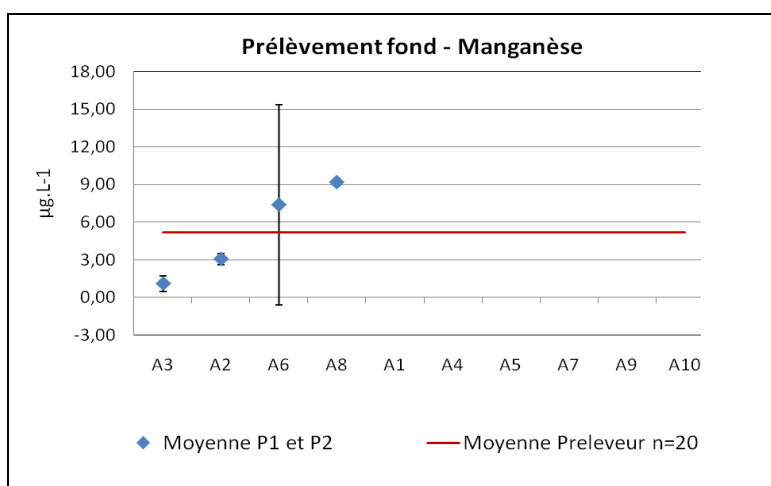


Figure 38 : Résultats obtenus par les participants et du suivi pour le paramètre manganèse

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

- La limite de quantification du manganèse est de $0,50 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les valeurs retrouvées sont nettement supérieures à la limite de quantification.
- Aucun de ces 4 préleveurs ne présente de valeurs quantifiées dans leurs blancs de système de prélèvement de fond.

11.7.5 Zinc

La moyenne calculée sur les 8 préleveurs est de $1,26 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le prélèvement intégré et de $5,71 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le prélèvement de fond (Figure 39).

Le zinc n'a pas été quantifié dans le suivi réalisé par l'INRA

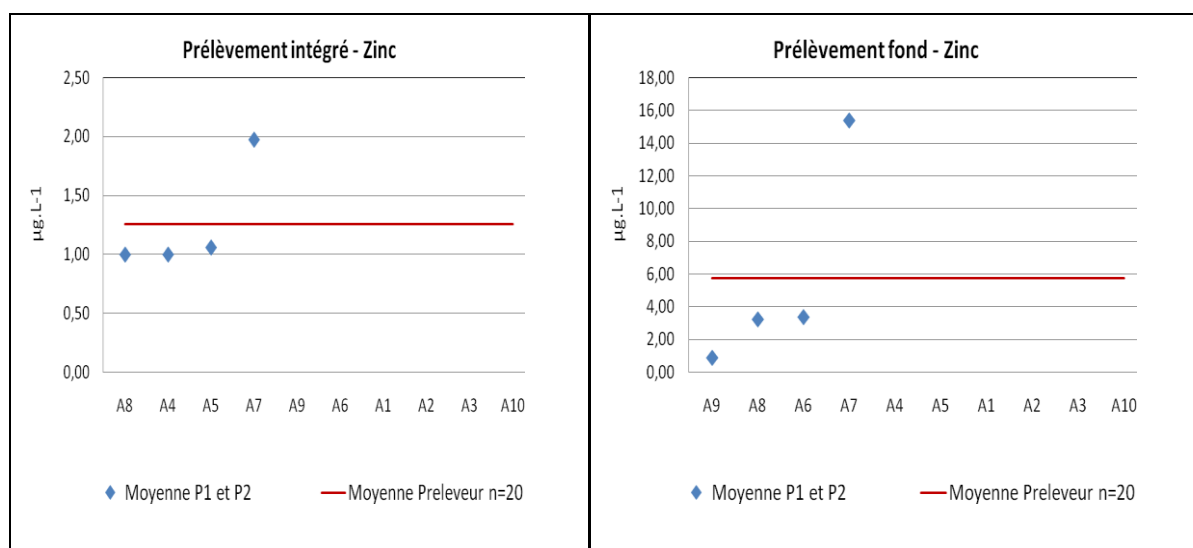


Figure 39 : Résultats obtenus par les participants du suivi pour le paramètre zinc

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

- La limite de quantification du zinc est de $0,54 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les valeurs retrouvées sont supérieures à la limite de quantification.
- Les préleveurs A4, A5, A7, A8, A9 ont été identifiés comme relargant du zinc dans leurs blancs de système de prélèvement (fond, intégré). L'origine de cette contamination provient en partie de la nature des matériaux des systèmes de prélèvement et/ou des intermédiaires utilisés (PVC, silicone, inox).
- Une autre explication possible pour le préleveur A7, est le moteur neuf du bateau en cours de rodage. Les parties métalliques sous-marines (hélices du moteur) peuvent être protégées contre la corrosion galvanique avec des anodes de zinc. Dans ce cas, l'appareillage tout neuf pourrait libérer du zinc dans les eaux du lac autour du bateau, et par conséquent biaiser le résultat d'analyse.

11.8 Autres éléments traces non quantifiés

Les métaux suivants : arsenic, chrome, vanadium, sélénium, cadmium, molybdène, antimoine, étain ont été également recherchés dans les échantillons par le laboratoire de l'INERIS. Ils n'ont pas été quantifiés dans le prélèvement intégré ni dans le prélèvement de fond. Les blancs de système prélèvement ne sont également pas pollués par ces éléments. Ces résultats sont cohérents avec les analyses conduites sur le lac de Paladru en 2009, dans la phase préliminaire (annexe 5).

11.9 Synthèse Métaux

Dans le cadre de cet essai et pour les niveaux de concentrations observés en métaux (cobalt et nickel), la part de l'incertitude « échantillonnage » représente plus de 91% de l'incertitude globale, quelque soit le type de prélèvement mis en œuvre (intégré, fond).

Le nickel est un paramètre couramment recherché dans le cadre des programmes de surveillance dans les eaux de surfaces (cours d'eaux). Les valeurs retrouvées dans le lac de Paladru sont relatives faibles ($0,7 \mu\text{g.L}^{-1}$), voisines des limites de quantification (LQ : $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$). La valeur seuil fixée est de $20 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les résultats obtenus doivent être interprétés avec précaution.

L'origine de cette incertitude « échantillonnage » semble fortement liée à la nature des matériaux utilisés pour prélever et confectionner l'échantillon en vue de l'analyser. Ceci est conforté par les résultats des blancs de systèmes de prélèvement (§ 11.2.4) et la quantification de métaux (titane, plomb, manganèse et zinc) dans le lac de Paladru par uniquement quelques préleveurs.

Pour maîtriser cette incertitude « échantillonnage / conditionnement », il est fortement recommandé :

- de privilégier les matériaux plastiques de type polytetrafluoroéthylène (PTFE ou téflon), polyéthylène haute densité. Ces plastiques sont reconnus comme chimiquement inertes ;
- de supprimer tous les récipients ou matériels intermédiaires non indispensables ;
- de supprimer tous les éléments métalliques non indispensables ;
- de nettoyer entre chaque campagne de prélèvement le système de prélèvement et de conditionnement ;
- de contrôler l'absence de relargage des outils en introduisant des contrôles qualité de type blanc de système de prélèvement.

12. Résultats d'autres paramètres

Le phosphore total (P_{tot}), le Carbone Organique Dissous (COD) et la Chlorophylle *a* sont des paramètres du programme de surveillance (arrêté du 25 janvier 2010³¹). Le phosphore total et la Chlorophylle *a* font partie des éléments physico-chimiques du groupe 2 tandis que le carbone organique dissous fait partie du groupe 2 bis.

La chlorophylle *a* n'est à mesurer que lors du prélèvement intégré.

Les valeurs seuils²⁸ « très bon état » à respecter pour certains de ces paramètres sont :

- Phosphore total : $0,015 \text{ mgP.L}^{-1}$;
- Chlorophylle *a* ([Chl-*a*]) : valeur établie par plan d'eau pour le paramètre moyenne estivale de la concentration en chlorophylle *a* selon formules précisées dans l'arrêté du 25 janvier 2010 (Pour le lac de Paladru profondeur : 30 mètres : $1,94 \mu\text{g.L}^{-1}$) ;
- Carbone organique dissous : 5 mgC.L^{-1} (valeur cours d'eau).

12.1 Méthodes d'analyse

Les deux premiers paramètres ont été analysés par l'INRA de Thonon-les-Bains. Dès réception, le 23 juin 2010, les échantillons (1 Litre) destinés à l'analyse de la chlorophylle *a* ont été filtrés. Les filtres utilisés sont des filtres en fibres de verre borosilicaté de $1 \mu\text{m}$ et de 47 mm de diamètre.

Le carbone organique dissous (COD) a été analysé par l'INERIS. Dès réception, le 23 juin 2010, les échantillons ont été filtrés. Les filtres utilisés sont des filtres seringue avec une porosité de $0.45 \mu\text{m}$ (MINISART RC25) Chaque filtre a été conditionné avec 12 ml d'échantillon injecté via une seringue de 50 ml en PP sans joint.

Les normes mises en œuvre sont :

³¹ Arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement

- La norme NF EN 1189³² pour le phosphore total. La technique mise en œuvre est une minéralisation en milieu acide peroxodisulfate.
- La norme XP T90-117³³ pour la chlorophylle *a*. la technique mise en œuvre est une extraction suivie par spectrométrie d'absorption moléculaire.
- La norme EN 1484³⁴ pour le carbone organique dissous.

Le Tableau 28 présente la nature et le niveau de concentration des étalons de contrôle intégrés à la séquence analytique, les incertitudes analytiques ainsi que les limites de quantification pour chacun des métaux étudiés.

Les échantillons ont été analysés dans un ordre aléatoire incluant les échantillons des participants et les échantillons de suivi de site. Des solutions de contrôle de la séquence analytique ont été ajoutées.

Tableau 28 : Caractérisation des méthodes d'analyse pour les paramètres P_{tot}, COD, chlorophylle *a*

	LQ	Incertitudes (k=2)	Obtenue à partir d'une carte de contrôle réalisée sur	Approche incertitude
Phosphore total	2 µg P.L ⁻¹	7%	Eau artificielle de référence (SCP Sciences) à 13,6 µgP/L	Approche contrôle interne de la norme XP T90-220
Chlorophylle <i>a</i>	0,5 µg/L	5%	Solution préparée à partir Etalon (extrait éthanolé à 1 mg/L de DHI) : à différentes concentrations comprises entre 0,5 et 10µg/L	Approche contrôle interne de la norme XP T90-220
COD	0,5 mg C.L ⁻¹	11,4%	Eau naturelle dopée à 0,5 mg.L ⁻¹	Approche contrôle interne de la norme XP T90-220

12.2 Résultats pour la mesure du Phosphore total

La moyenne calculée sur les 20 prélèvements est de 0,008 mg.L⁻¹ pour le prélèvement intégré et de 0,016 mg.L⁻¹ pour le prélèvement de fond (Figure 40). Les écarts types sont respectivement de 0,002 mg.L⁻¹ (CV_R : 21,8%) et de 0,006 mg.L⁻¹ (CV_R : 36%).

La moyenne calculée sur les 4 suivis pour le prélèvement intégré est de 0,01 mg.L⁻¹ (CV_R : 29,1%) et pour le prélèvement de fond de 0,016 mg.L⁻¹ (CV_R : 26,1%). Le suivi met en évidence que la zone étudiée était stable et homogène pour le phosphore total.

³² NF EN 1189 Qualité de l'eau - Dosage du phosphore - Dosage spectrométrique à l'aide du molybdate d'ammonium.

³³ XP T 90-117 Qualité de l'eau Dosage de la chlorophylle *a* et d'un indice phéopigments Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire

³⁴ EN 1484 Analyse de l'eau - Lignes directrices pour le dosage du carbone organique total (TOC) et carbone organique dissous (COD)

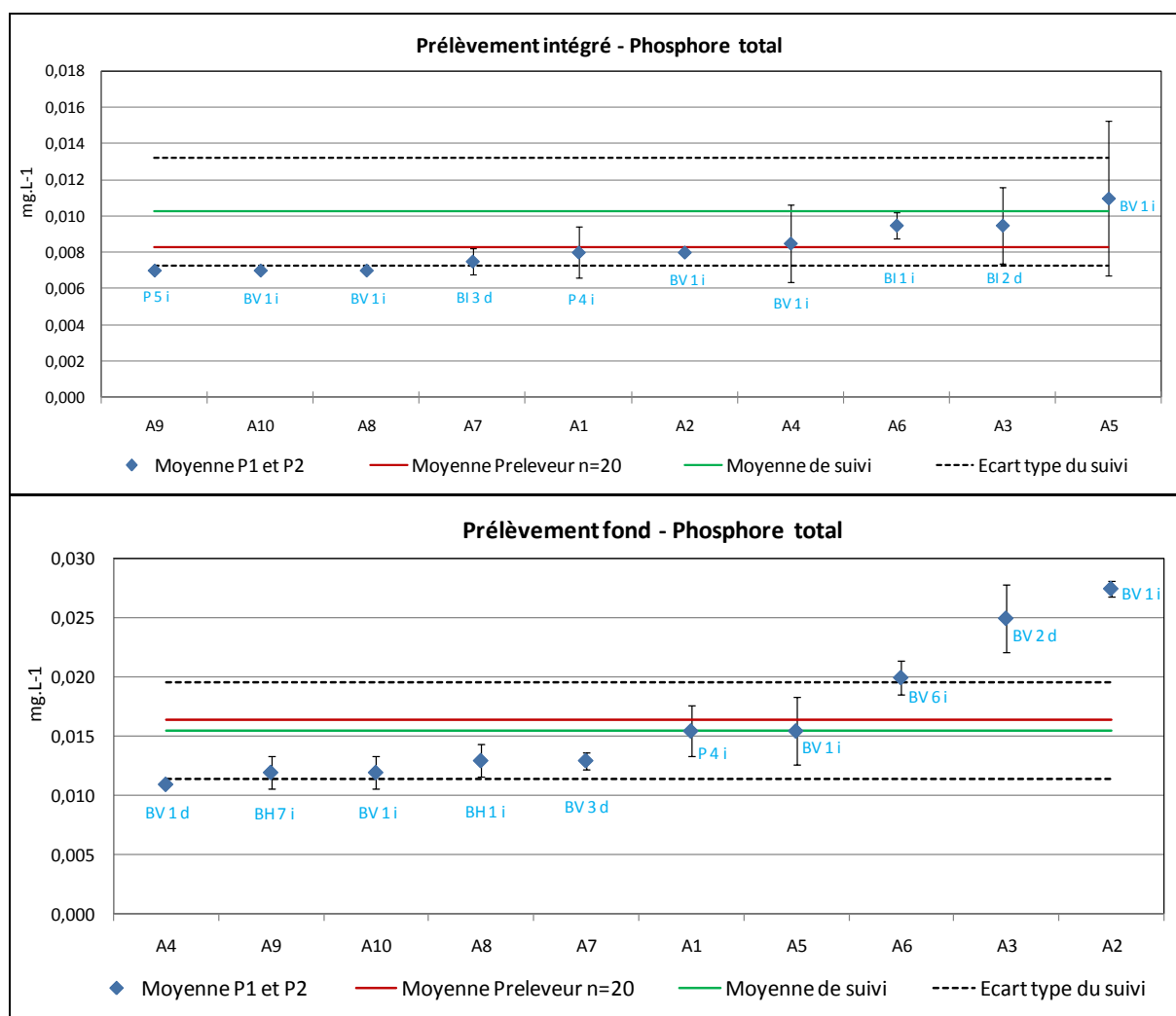


Figure 40 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour paramètre Phosphore total

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

- Les concentrations entre la partie superficielle et le fond sont du même ordre, mais légèrement plus fortes dans le prélèvement de fond, ceci est lié au relargage du phosphore au niveau de l'interface eau-sédiment et des sédiments due à la désoxygénation du fond.
- Aucune valeur aberrante n'a été identifiée par les tests de Cochran (dispersion) et de Grubbs (justesse).

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 effectuée avec le logiciel Analyse statistique version 3.0 développé à l'INERIS et l'incertitude analytique obtenue selon la Norme XP T90-220 (avec $k=2$) pour le phosphore total permet la répartition suivante de l'incertitude liée à l'analyse et à l'échantillonnage. Le détail de l'obtention de l'incertitude analytique pour le phosphore total est précisé dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour le phosphore total

Prélèvement intégré				
	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude* échantillonnage (k=2)	Part incertitude échantillonnage en %
Phosphore total	34,2%	7%	33,4%	95,8%
Prélèvement de fond				
	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude* échantillonnage (k=2)	Part incertitude échantillonnage en %
Phosphore total	57,2%	7%	56,8%	98,5%

**obtenue par la somme quadratique : $(\text{Incertitude globale})^2 = (\text{incertitude échantillonnage})^2 + (\text{incertitude analytique})^2$*

Cet élément est régulièrement recherché dans le cadre des programmes de surveillance. La valeur seuil « très bon état » est à 0,015 mg.L⁻¹.

Dans le cadre de cet essai, les concentrations mesurées sont de l'ordre de la valeur seuil pour le prélèvement de fond (0,0016 mg.L⁻¹) et nettement plus faibles pour le prélèvement intégré (0,0008 mg.L⁻¹). Les résultats doivent être interprétés avec précaution.

A ces faibles teneurs, l'incertitude globale (échantillonnage et analyse) est de 34,2% pour le prélèvement intégré et de 57,2% pour le prélèvement de fond.

L'impact des opérations de prélèvement est fortement majoritaire par rapport à la variabilité analytique. Plus de 95% de la variabilité globale des résultats est liée aux opérations de prélèvement/conditionnement.

12.3 Paramètre Chlorophylle *a*

La moyenne calculée sur les 20 prélèvements est de 3,47 µg.L⁻¹ pour le prélèvement intégré. L'écart type est de 0,414 µg.L⁻¹ (CV_R : 11,9%) (Figure 41).

La moyenne calculée sur les 4 suivis pour le prélèvement intégré est de 3,61 µg.L⁻¹ (CV_R : 2,4%). Le suivi met en évidence que la zone étudiée était stable et homogène pour la chlorophylle *a*.

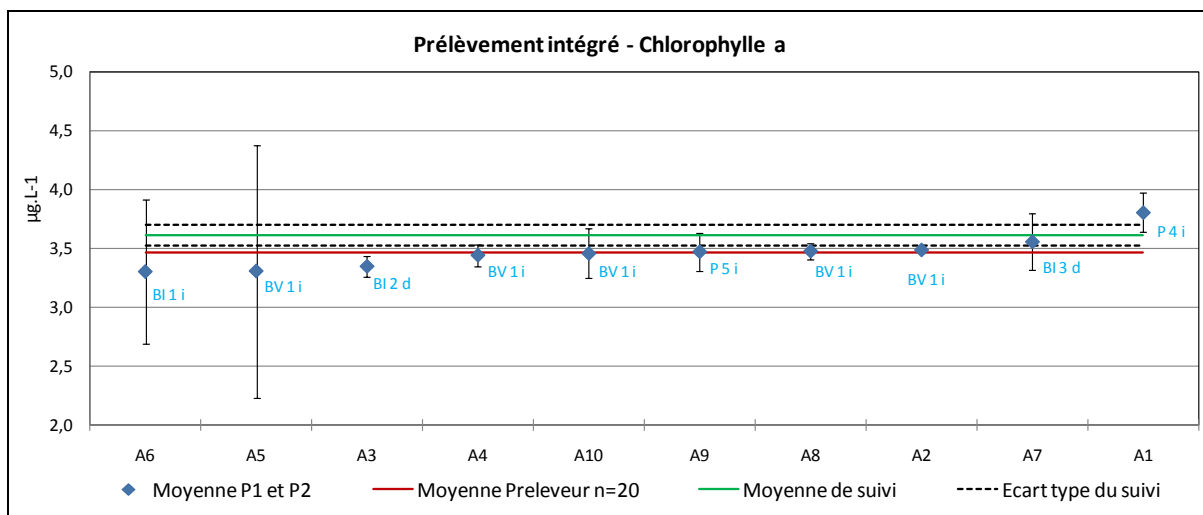


Figure 41 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour paramètre Chlorophylle a

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

- Les valeurs obtenues par le préleveur A5 sont considérées douteuses par le test de Cochran (dispersion). Aucune explication n'a pu être mise en évidence par les observations. Il a utilisé une bouteille verticale et a réalisé 6 prélèvements équidistants à 0 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 ; 10 et 12,5 mètres et une homogénéisation dans un intermédiaire (bassine) avant de confectionner l'échantillon. Plusieurs autres préleveurs ont mis en œuvre cette même méthodologie (A4, A9, A8, A10, A2).
- La mesure de la chlorophylle a est un indicateur de la biomasse phytoplanctonique du milieu marin. Ce pigment est présent chez tous les organismes photosynthétiques aérobies ; il est sensible à la lumière et peut être dégradé assez rapidement. L'étape d'homogénéisation de l'échantillon n'a probablement pas été effectuée à la même vitesse entre les deux prélèvements et a pu causer une dégradation majeure de la chlorophylle a dans un des deux échantillons (très inférieur par rapport à la moyenne).

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 effectuée avec le logiciel Analyse statistique version 3.0 développé à l'INERIS et l'incertitude analytique obtenue selon la Norme XP T90-220 (avec $k=2$) pour la chlorophylle a permet la répartition suivante de l'incertitude liée à l'analyse et à l'échantillonnage. Le détail de l'obtention de l'incertitude analytique pour la chlorophylle a est précisé dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour la chlorophylle a

Prélèvement intégré				
	Incrtitude Globale ($k=2$)	Incrtitude analytique ($k=2$)	Incrtitude* échantillonnage ($k=2$)	Part incrtitude échantillonnage en %
Chlorophylle a	14,3%	5%	13,4%	87,8%

*obtenue par la somme quadratique : $(\text{Incrtitude globale})^2 = (\text{incrtitude échantillonnage})^2 + (\text{incrtitude analytique})^2$

Cet élément est régulièrement recherché dans le cadre des programmes de surveillance. La valeur limite de très bon état est d'environ $1,94 \mu\text{g L}^{-1}$. Les concentrations mesurées de $3,47 \mu\text{g L}^{-1}$ sont voisines de la valeur seuil.

Dans le cadre de cet essai, l'incertitude globale (échantillonnage et analyse) est relativement faible (14,3%) pour cet élément qui est très photosensible.

L'impact des opérations de prélèvement est fortement majoritaire par rapport à la variabilité analytique. Il représente plus de 87,8% de la variabilité globale des résultats.

Les étapes de prélèvement et de conditionnement doivent être réalisées le plus rapidement possible et en évitant au maximum la lumière. Les pigments chlorophylliens sont très photosensibles et se dégradent très rapidement.

La concentration en chlorophylle *a* de l'eau prélevée, et des extraits, varient au cours du temps. La conservation des échantillons à l'obscurité (flacon verre ambré) et au froid, ou des extraits au congélateur, limite cette évolution mais celle-ci est inévitable.

12.4 Paramètre Carbone Organique Dissous

La moyenne calculée sur les 20 prélèvements est de 2,03 mg.L⁻¹ pour le prélèvement intégré et de 1,83 mg.L⁻¹ pour le prélèvement de fond (Figure 42). Les écarts types sont respectivement de 0,24 mg.L⁻¹ (CV_R : 12%) et de 0,21 mg.L⁻¹ (CV_R : 11,2%). Les concentrations et les écarts types sont du même ordre de grandeur sur toute la colonne d'eau du lac de Paladru.

La moyenne calculée sur les 4 suivis est de 1,99 mg.L⁻¹ (CV_R : 4,9%) pour le prélèvement intégré et de 1,61 mg.L⁻¹ (CV_R : 5,4%) pour le prélèvement de fond. Le suivi met en évidence que la zone étudiée était stable et homogène pour le carbone organique dissous.

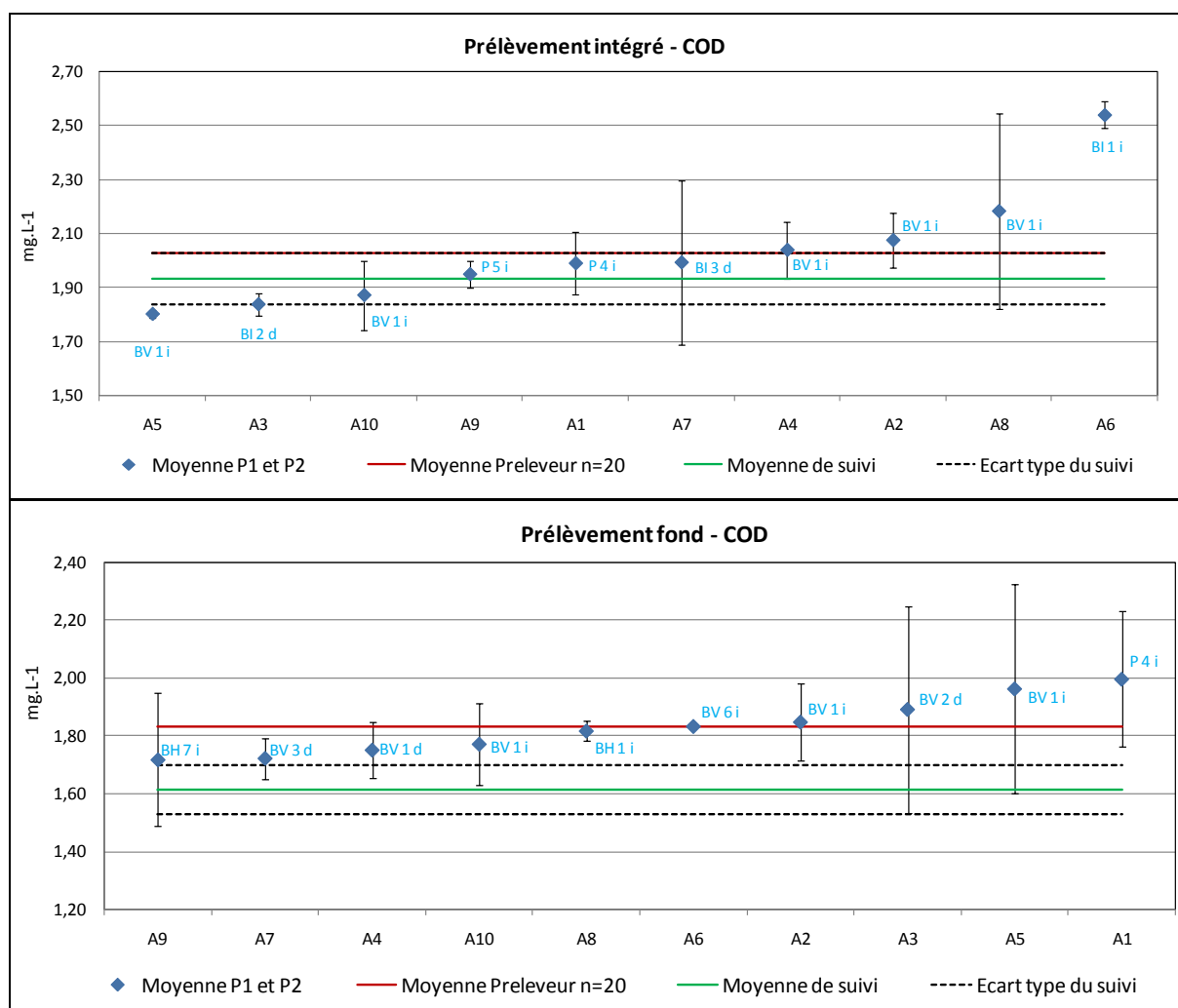


Figure 42 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour paramètre COD

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

- Les valeurs retrouvées dans le suivi du plan d'eau sont légèrement plus faibles que celles retrouvées par les préleveurs.
- Les valeurs obtenues par les préleveurs A6 et A8 sont considérées douteuses par le test de Grubbs (justesse). Une explication pouvant être mise en avant par les observations est le manque de protection du préleveur vis-à-vis de l'échantillon (mains en contact avec l'intérieur des flacons (opercule)).
- La mesure du COD étant très sensible, toute trace de matière organique sur le matériel de prélèvement (flacon, filtre si filtration, bouchon, etc.) sera quantifiée. Il ne faut en aucun cas toucher l'échantillon avec les doigts (possibilité de contaminer l'échantillon). Si cette condition n'est pas remplie, un biais très important peut être enregistré surtout à ces niveaux de concentration.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 effectuée avec le logiciel Analyse statistique version 3.0 développé à l'INERIS et l'incertitude analytique obtenue selon la Norme XPT 90-220 (avec $k=2$) pour le COD permet la répartition suivante de l'incertitude liée à l'analyse et à l'échantillonnage. Le détail de l'obtention de l'incertitude analytique pour le COD est précisé dans le Tableau 31.

Tableau 31 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour le COD

Prélèvement intégré				
	Incertitude Globale ($k=2$)	Incertitude analytique ($k=2$)	Incertitude* échantillonnage ($k=2$)	Part incertitude échantillonnage en %
COD	19,1%	11%	15,4%	65%
Prélèvement de fond				
	Incertitude Globale ($k=2$)	Incertitude analytique ($k=2$)	Incertitude* échantillonnage ($k=2$)	Part incertitude échantillonnage en %
COD	24,6%	11%	21,8%	78,9%

**obtenue par la somme quadratique : $(\text{Incertitude globale})^2 = (\text{incertitude échantillonnage})^2 + (\text{incertitude analytique})^2$*

Cet élément est régulièrement recherché dans le cadre des programmes de surveillance. Les concentrations mesurées de l'ordre de 2mg.L^{-1} sont inférieures à la valeur limite de très bon état fixée à 5mgC.L^{-1} pour les cours d'eau.

Dans le cadre de cet essai et pour cet élément, l'incertitude globale observée (échantillonnage et analyse) est d'environ 21% quelque soit le type de prélèvement mis en œuvre (intégré, fond). Cette incertitude est relativement faible vis-à-vis des valeurs mesurées (proche de la limite de quantification).

L'incertitude globale (échantillonnage + analyse) se répartit entre l'analyse et le prélèvement/conditionnement.

12.5 Synthèse autres paramètres

Les paramètres phosphore total et carbone organique dissous sont des éléments physico-chimiques généraux intervenant essentiellement comme facteurs explicatifs des conditions biologiques, le paramètre chlorophylle *a*, quant à lui, est un élément biologique. Ils contribuent à évaluer l'état écologique d'une masse d'eau.

Dans le cadre de cet essai, les concentrations mesurées pour ces 3 paramètres sont très faibles et sont voisines voire inférieures aux valeurs seuils « très bon état » fixées pour le programme de surveillance plan d'eau. Les résultats sont à interpréter avec précaution.

Pour le phosphore total, la part relative aux opérations d'échantillonnage et de conditionnement est importante vis-à-vis de celle de l'analyse. Environ 96% de l'incertitude globale (échantillonnage + analyse) provient des opérations de prélèvements et de conditionnement (cause possible : remise en suspension des sédiments de fond).

Pour le COD, la part de l'incertitude globale observée est distribuée entre les opérations d'analyse (environ $\frac{1}{4}$) et les opérations de prélèvements et de conditionnement (entre $\frac{2}{3}$ et $\frac{3}{4}$).

Concernant la chlorophylle *a*, la part de l'incertitude globale observée dans cet essai se répartit de la façon suivante :

- $\frac{3}{4}$ de l'incertitude globale provient des opérations de prélèvement ;
- $\frac{1}{4}$ provient de l'incertitude analytique.

L'origine de l'incertitude « échantillonnage » pour la chlorophylle *a* pourrait être liée à l'étape d'homogénéisation dans un intermédiaire, étape pouvant favoriser la dégradation du pigment qui est très sensible à la lumière. Pour ce paramètre, il est donc indispensable que les opérations de prélèvement soient effectuées rapidement.

13. Paramètres physico-chimiques de terrain (LNE)

En 2009, l'essai inter-laboratoires sur une eau souterraine organisé dans le cadre d'Aquaref, a mis en évidence la corrélation entre la stabilité des mesures des paramètres physico-chimiques et les écarts sur les valeurs des concentrations des métaux, signe que la stabilité des paramètres physico-chimiques est un facteur influent sur le résultat final. Malgré la simplicité apparente des mesures des paramètres physico-chimiques on constate encore des mauvaises pratiques sur le terrain. Des améliorations sur ces pratiques sont à donc apporter pour que les informations issues des mesures terrain soient utilisées au mieux de leur capacité.

Aussi, la comparaison des mesures des paramètres physico-chimiques de l'essai inter-laboratoires 2010, réalisée sur un plan d'eau, a pour but d'approfondir et de maîtriser les pratiques de ces mesures sur site. Cette comparaison a permis d'étudier les pratiques de ces mesures lors de prélèvement sur un plan d'eau, leur réalisation sur site et d'estimer les incertitudes de mesures des participants.

13.1 Bilan des questionnaires

En amont de l'essai sur site, chaque participant a accepté de répondre à un questionnaire donné en Annexe 11.

Ce questionnaire permet de faire un bilan sur

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

13.1.1 Appareillage et pratiques d'étalonnage des participants

Conformément au cahier des charges établi lors de la présentation de l'essai inter-laboratoires, les participants mesurent :

- le pH en unité pH, avec 1 ou 2 chiffres après la virgule,
- la conductivité en $\mu\text{S}/\text{cm}$, à l'unité
- l'oxygène dissous en mg/L , avec 1 chiffre après la virgule
- la température en $^{\circ}\text{C}$, avec 1 chiffre après la virgule

Le tableau 33 ci-après fait le bilan des appareils utilisés par les participants lors de l'essai collaboratif.

Tableau 32 : Appareils de mesures physico-chimiques utilisés par les participants

Participant	Marque de l'appareil	Type de sonde		
		pH	conductivité	O ₂ dissous
A1	PONSEL monoparamètre	Electrode de verre à gel	Sonde à 2 électrodes	Sonde à membrane
A2	Hydrolab Quanta multiparamètres	Electrode de verre	Sonde à 2 électrodes	Sonde à membrane
A3	Hydrolab Quanta multiparamètres	Electrode de verre avec une référence	Sonde à 2 électrodes	Sonde à membrane
A4	Hach Lange multiparamètres	Electrode de verre à gel	WTW	Sonde optique
A5	Hydrolab Quanta multiparamètres	Electrode de verre	Sonde à 2 électrodes	Sonde optique
A6	WTW monoparamètre et multiparamètres	Electrode de verre	Sonde à 4 électrodes	Sonde à membrane
A7	Multiparamètres WTW	Electrode de verre	Sonde à 2 électrodes	Sonde à membrane
A8	YSI multiparamètres	Electrode de verre	Sonde à 2 électrodes	Sonde à membrane
A9	WTW monoparamètre	Electrode de verre	Sonde à 4 électrodes	Sonde à membrane
A10	Multiparamètres OTT hydrolab	Electrode de verre à gel		Sonde optique

8 participants sur 10 utilisent un appareil multiparamètres. Les systèmes de mesure ne sont pas tous des systèmes de grande profondeur, 3 participants utilisent des sondes de petite profondeur avec un système de pompage (ou avec une bouteille) et font une mesure « déportée » des paramètres physico-chimiques. 5 marques différentes d'appareils sont utilisées, et on constate une dominante Hydrolab et WTW.

13.1.2 Accréditation des participants

L'accréditation pour les mesures sur sites n'étant pas une obligation, tous les participants ne sont pas accrédités. En effet, 2 participants sont accrédités pour les mesures sur sites et pour tous les paramètres mesurés. 3 laboratoires ont engagé une démarche d'accréditation. Les autres participants, notamment les petites structures font remarquer que compte-tenu du coût la demande d'accréditation n'est pas d'actualité.

Tous les participants ont mis en place des procédures qualité pour l'utilisation des appareils de mesures, celles-ci sont facilement accessibles sur le terrain.

13.1.3 Ajustage des appareils des participants

Tous les participants ont répondu que l'ajustage des appareils de mesure de paramètres physico-chimiques s'effectue au laboratoire pour le pH et la conductivité.

Lorsque les participants ont des campagnes de prélèvement longues, une vérification journalière sur le terrain du pH et de la conductivité est effectuée. L'ajustage de la sonde à oxygène dissous est effectué systématiquement sur le terrain lorsqu'il s'agit d'une sonde à membrane.

L'ajustage en laboratoire est parfois sous-traité ou confiée en interne à un technicien chargé des opérations de métrologie. Les solutions étalons (de pH et conductivité) utilisées par les participants sont presque toujours fournies et/ou conseillées par le fabricant de l'appareil. Ces solutions sont « certifiées NIST » mais aucune preuve de la traçabilité n'est donnée par le certificat. Un seul participant utilise des solutions accréditées pour lesquelles la traçabilité est établie.

Deux participants ont également effectué une vérification métrologique de leur appareil avant utilisation. Trois participants prévoient des mesures croisées avec d'autres appareils et/ou un autre laboratoire. Un participant assure un suivi de ses appareils avec une carte de contrôle.

On constate que la sonde de température n'est pas toujours vérifiée alors que cette grandeur influence le pH et la conductivité et que la mesure du pH doit être donnée avec la température.

L'ajustage a été réalisé de la façon suivante :

- pour le pH : tous les participants ajustent leur sonde de mesure de pH avec au moins 2 solutions tampons qui encadrent l'échantillon. Un seul participant effectue un ajustage en 3 points. L'ajustage des appareils est réalisé à la température du laboratoire
- pour la conductivité : les participants effectuent l'ajustage de la sonde de conductivité avec 1 point à 1410 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 25 °C, un participant répond qu'il réalise un ajustage en 2 points (le deuxième point étant un contrôle du zéro dans l'air)
- pour l'oxygène dissous : les sondes optiques ne demandent pas d'ajustage. Les participants qui ont des sondes à membranes effectuent un ajustage sur site pour le 100% à l'air (qui est obligatoire, pour connaître la pression atmosphérique le jour de l'essai)

13.2 Résultats des mesures des paramètres physico-chimiques sur site

Les essais se sont déroulés sur 2 jours (les 22 et 23 juin 2010). Le premier jour a été consacré à la réalisation des 2 profils en profondeur suivis des 2 prélèvements dans le lac. Les profils représentent la variation des paramètres physico-chimiques en fonction de la profondeur. Le deuxième jour a été consacré à l'évaluation métrologique des appareils réalisée sur le bord des berges du lac et sur un ponton.

Avant chaque prélèvement, les participants ont mesuré les paramètres physico-chimiques au niveau de la bouée qui leur était attribuée. La position de chaque participant (et de sa bouée) est donnée en Annexe. Le début de l'acquisition des données pour chacun des profils a été imposé par les organisateurs. Le profil 1 a été mesuré entre 11h et 12h, et le profil 2 a été mesuré entre 12h et 13h.



Figure 43 : Mesures des profils dans le lac de Paladru par les participants sur leur embarcation

13.3 Résultats des profils mesurés par l'INRA

L'INRA a réalisé des profils avant, pendant et après les manipulations des participants afin de vérifier l'homogénéité spatiale et temporelle de l'eau du lac. Les profils réalisés avec la sonde 1 de l'INRA sont donnés sur les figures ci-après (*les profils obtenus avec la sonde 2 de l'INRA sont donnés en Annexe*). Les mesures de l'INRA s'étalent entre 10h40 et 14h50 et elles ont été enregistrées à différents points dans le lac (Cf position des bouées des participants et des bouées de l'INRA sur le lac).

Les profils enregistrés par l'INRA sont caractéristiques d'un lac d'altitude en été. On observe distinctement 3 zones qui représentent respectivement :

- l'épilimnion, couche d'eau superficielle comprise entre 0 et 7 m, dont la température est assez élevée
- la thermocline couche intermédiaire entre 7 m et 9 m dans laquelle on observe une forte chute de la température
- l'hypolimnion, couche inférieure entre 9 et 30 m avec des paramètres physico-chimiques stables et une faible température,

13.3.1 Profils en température

La variabilité de la température entre 10h40 et 14h50 est maximale à la surface ; ensuite on a des écarts moyens de 1% (en dehors de la thermoclyne).

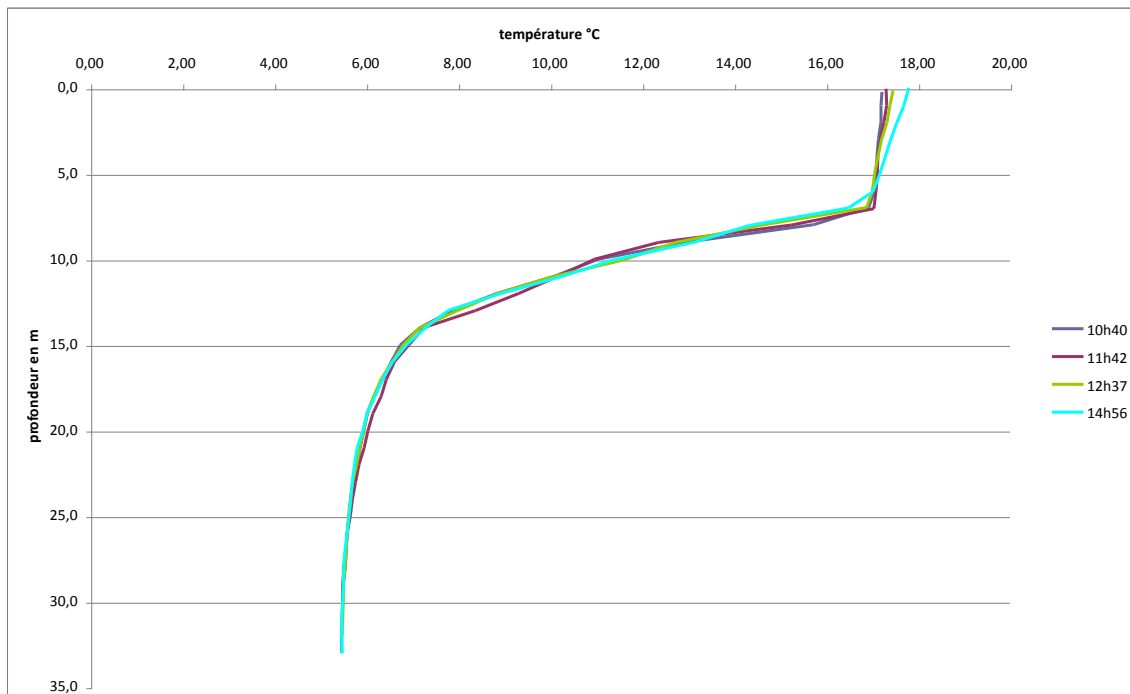


Figure 44 : profils en température mesurés par la sonde 1 de l'INRA entre 10h40 et 14h56

La valeur moyenne à 5 m est de 17,12°C et la valeur moyenne à 20 m est de 5,97°C.

13.3.2 Profils en conductivité

Pour la conductivité, l'écart maximum se trouve entre les profils de 14h56 et 12h37 à une profondeur de 7 m. L'écart est de 0,5% autour de la thermoclyne mais en moyenne l'écart est inférieur à 0,2%.

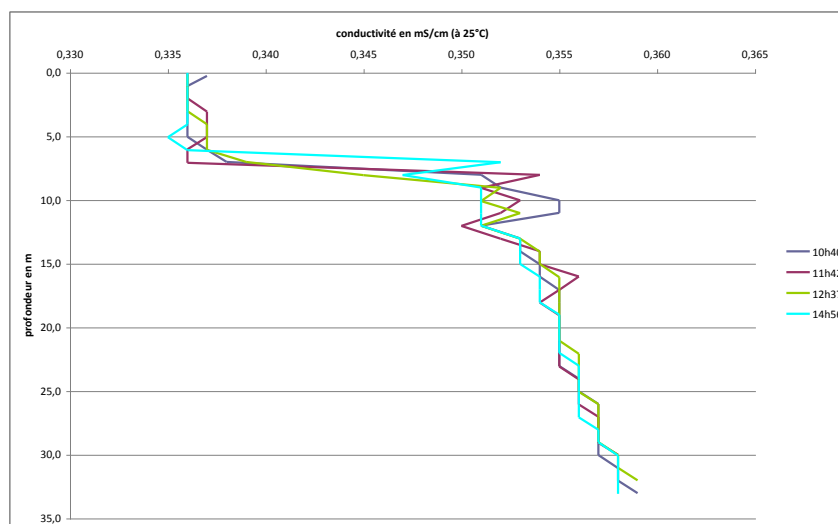


Figure 45 : profils en conductivité mesurés par la sonde 1 de l'INRA entre 10h40 et 14h56

La valeur moyenne à 5 m est de 336 $\mu\text{S/cm}$, et la valeur moyenne à 20 m est de 355 $\mu\text{S/cm}$.

13.3.3 Profils en pH

Pour le pH, le profil mesuré à 10h40 montre un problème de sonde car ce profil est très différent des autres résultats, si on retire les résultats du profil à 10h40 l'écart moyen est de 0,5%. L'écart augmente jusqu'à 1,5% pour des profondeurs supérieures à 25 m

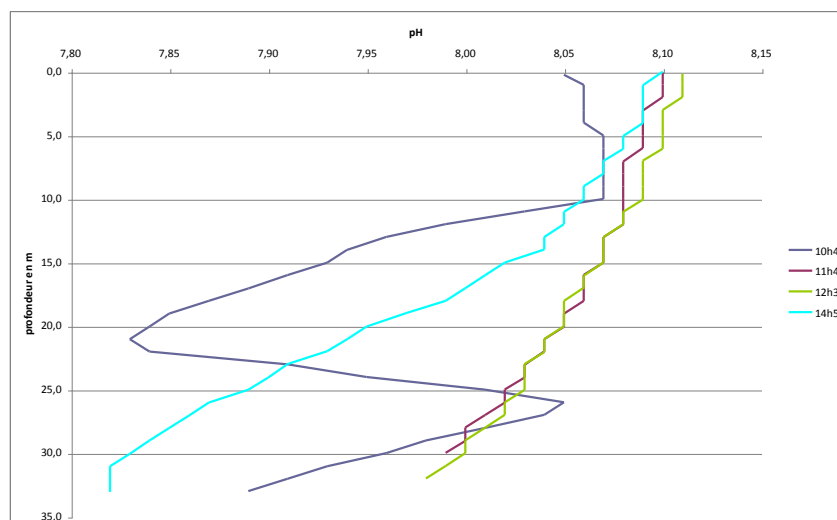


Figure 46 : profils en pH mesurés par la sonde 1 de l'INRA entre 10h40 et 14h56

Le profil mesuré à 14h56 est différent des autres profils, ceci peut s'expliquer par une modification de l'activité biologique (notamment celle des algues) au cours de la journée. La valeur moyenne du pH à 5 m est de 8,08, et la valeur moyenne à 20 m est de 7,92.

13.3.4 Profils en oxygène dissous

Les 4 profils ont une forme identique, mais le profil mesuré à 10h40 est écarté d'environ 3% par rapport aux autres valeurs. Si on retire ce profil, l'écart moyen est de 2 %.

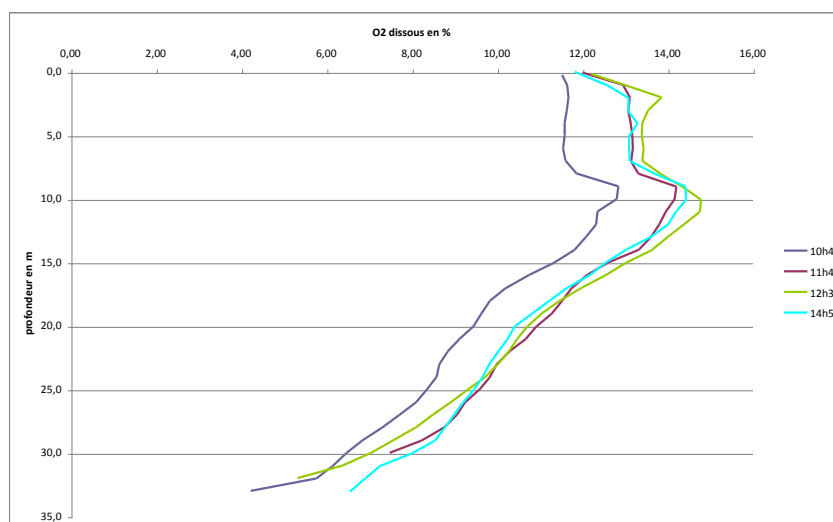


Figure 47 profils en oxygène dissous mesurés par la sonde 1 de l'INRA entre 10h40 et 14h56

Une explication possible pour le profil à 10h40 est la suivante : la nuit l'activité des éléments produisant de la chlorophylle est réduite, alors que lorsque le soleil est présent leur activité augmente et on peut observer une hausse de l'O₂ dissous produit. La valeur moyenne à 5 m est de 12,84 mg/L et la valeur moyenne à 20 m est de 10,38 mg/L.

13.3.5 Conclusion sur les profils mesurés par l'INRA :

Les profils mesurés sont caractéristiques d'un lac d'altitude en été.

Ces profils montrent que la variabilité temporelle et spatiale est :

- ❖ pour la température de 1% en moyenne
- ❖ pour la conductivité de 0,2%
- ❖ pour le pH de 0,5%
- ❖ pour l'oxygène dissous de 2%

13.4 Résultats des profils mesurés par les participants

Pour mesurer la variation des paramètres physico-chimiques en fonction de la profondeur chaque participant a utilisé ses propres moyens d'essais et ses propres procédures, aucune procédure n'a été imposée ; seul le début des mesures a été fixé pour chacun des profils.

13.4.1 Profils en température mesurés par les participants

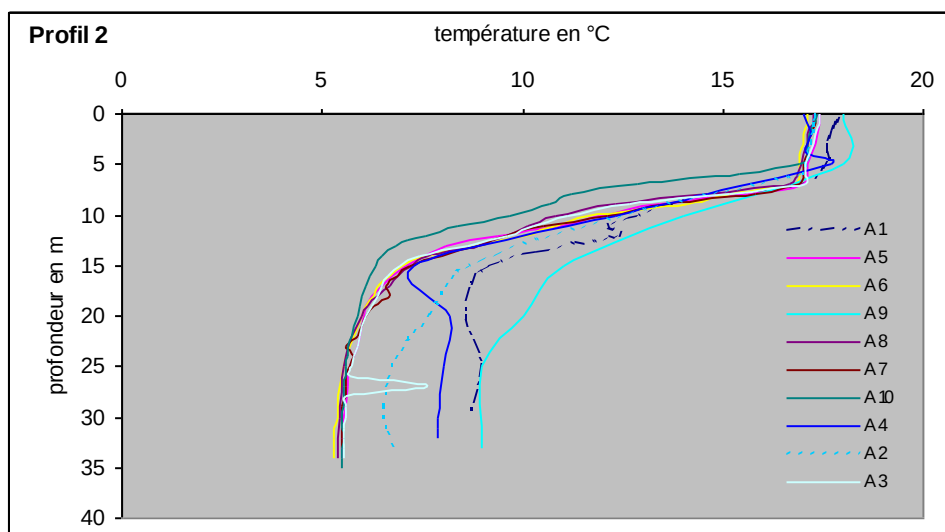


Figure 48 : profils en température mesurés par les participants

On distingue 2 groupes de participants. Le premier groupe avec une majorité de participants (7) qui ont un profil quasi identique avec un écart maximal de 3%. Le deuxième groupe (3 ou 4 participants) qui s'écartent jusqu'à 50% de la valeur moyenne à partir d'une profondeur de 10 m. Après renseignement pris auprès des préleveurs, les participants qui enregistrent un fort écart mesurent la température non pas directement à la profondeur du prélèvement mais une fois l'eau pompée et/ou amenée sur le bateau. Les participants A1 et A9 utilisent une pompe à immersion et représentent le cas le plus défavorable pour la conservation de la mesure de la température de l'hypolimnion. Le participant A2 utilise une bouteille de prélèvement et mesure la température dans un récipient. Enfin le participant A4 mesure la température directement dans le lac jusqu'à une profondeur de 30 m puis utilise une bouteille de prélèvement pour les profondeurs plus grandes, on observe une légère augmentation de ses valeurs mesurées à partir de 30 m sur le profil 1 ; sur le profil 2, ce participant présente un profil semblable à ceux qui ont effectué la mesure de la température hors de l'eau dès 15 m de profondeur. La variation maximale entre le profil 1 et le profil 2 est de 5%.

13.4.2 Profils en conductivité mesurés par les participants

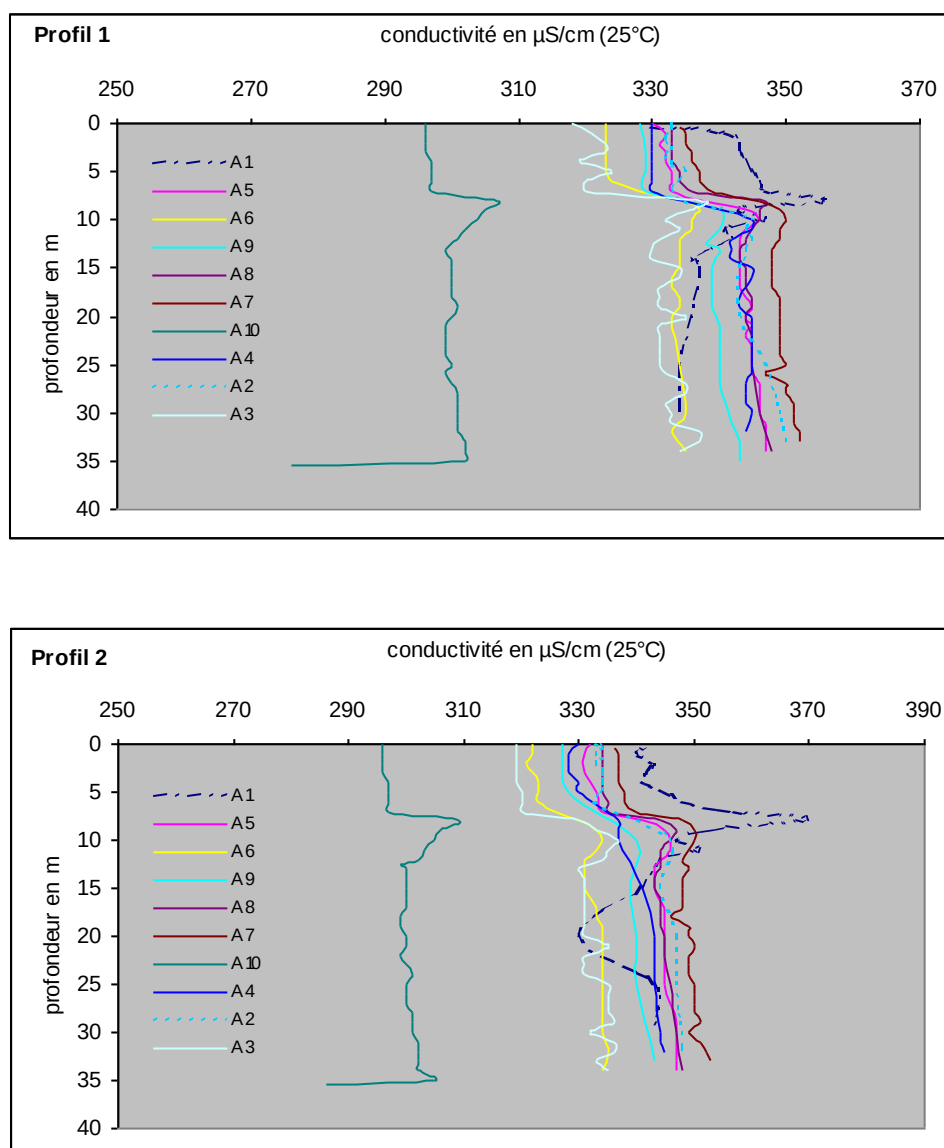


Figure 49 : profils en conductivité mesurés par les participants

Pour les mesures de conductivité, on note une variation de 6% entre la valeur minimale et la valeur maximale. Le participant A10 sort du groupe, il semble que la conductivité enregistrée est non corrigée à 25°C , mais même si on effectue la correction à 25°C , les valeurs de ce participant se rapproche du groupe mais restent encore en dehors de l'écart moyen.

On note que pour tous les participants la répétabilité entre le profil 1 et le profil 2 est très bonne car l'écart maximal est de 1 % entre les 2 profils.

13.4.3 Profils en pH mesurés par les participants

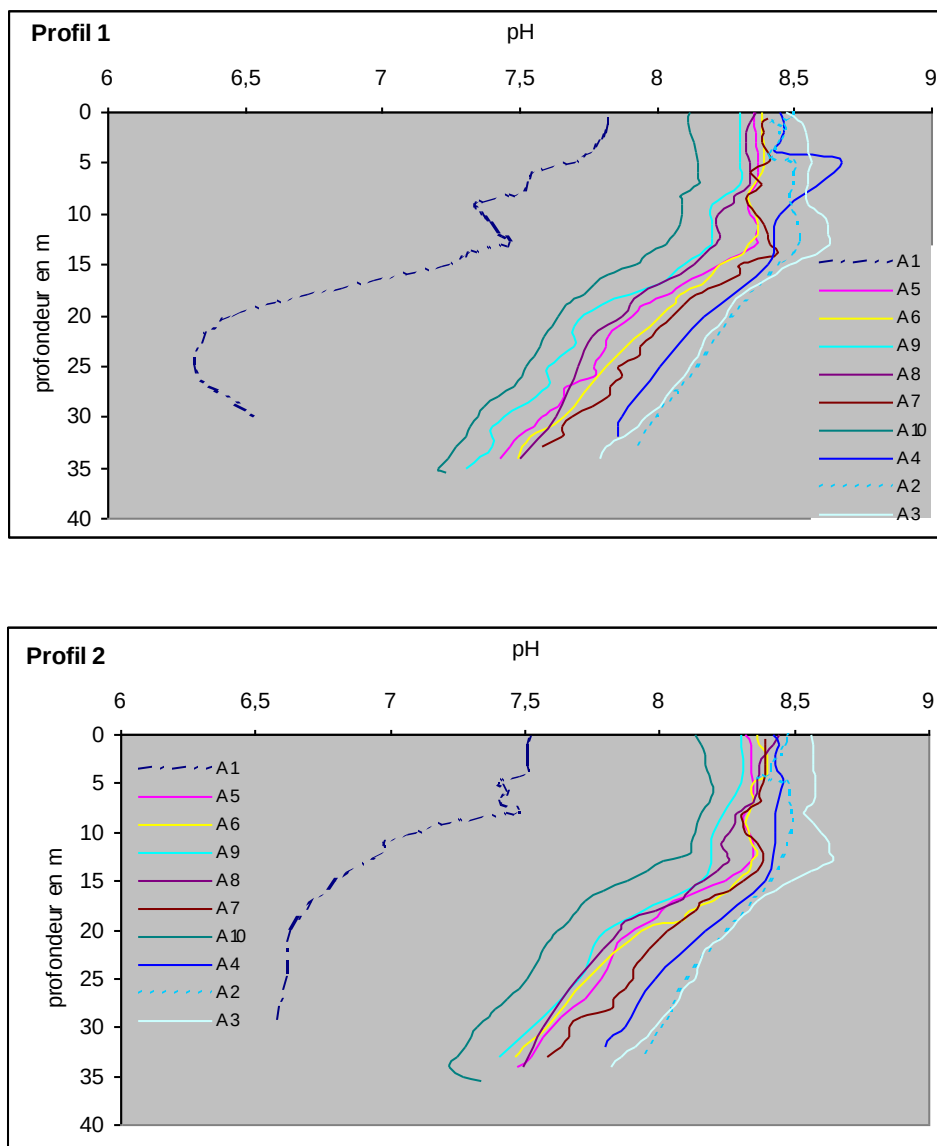


Figure 50 : profils en pH mesurés par les participants

Pour les mesures de pH, l'écart maximal est de 10 % entre les participants, par contre la variation est de 4 % entre le profil 1 et le profil 2. On constate que le participant A1 est très écarté des autres profils. Ce participant a signalé avoir eu un problème de sonde au cours de la réalisation du profil, il a réalisé les 2 profils avec la même sonde et a passé un point de contrôle (à pH 7) pour estimer son écart par rapport à la valeur de l'étalon. Il a noté un écart de 0,59 (pH 7 mesuré à 6,41), si on corrige ses valeurs de cet écart, le participant A1 rejoint le groupe des autres participants.

13.4.4 Profils en oxygène dissous mesurés par les participants

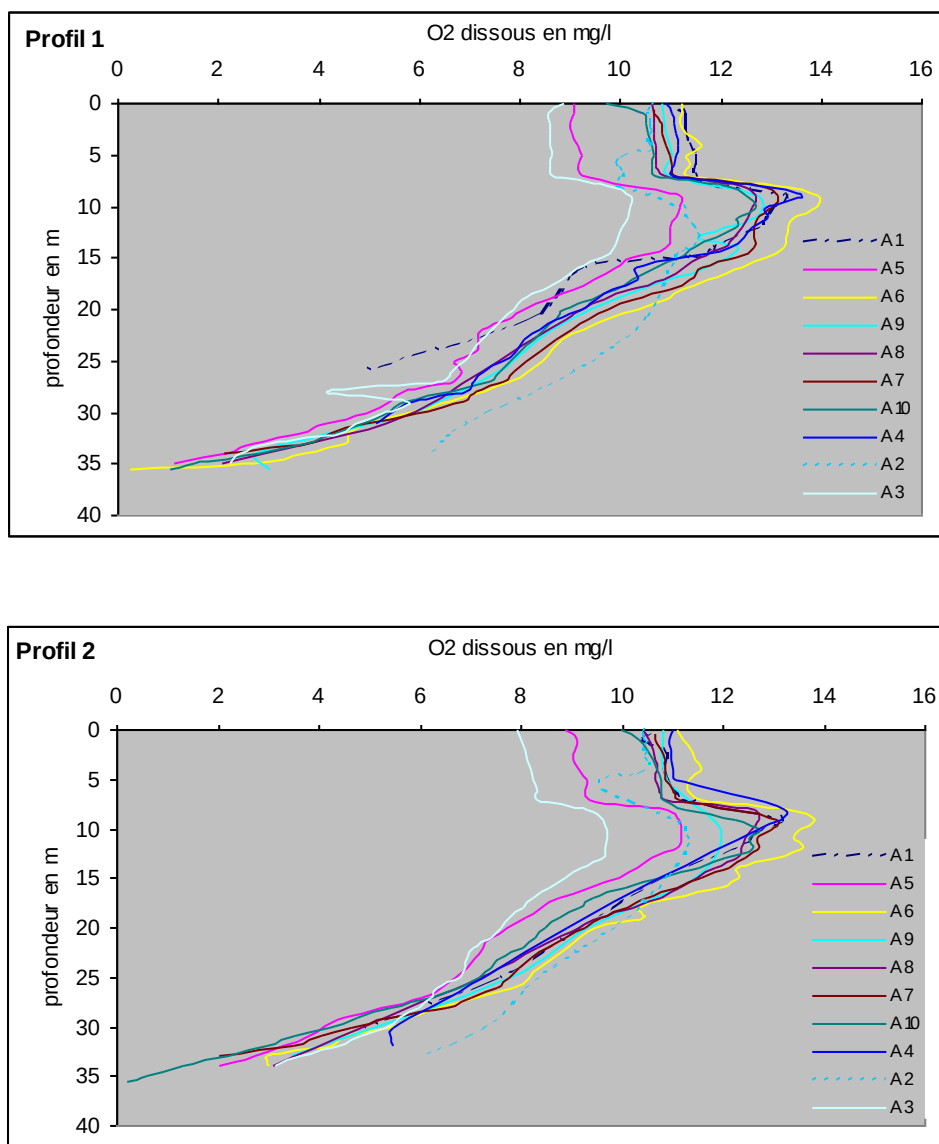


Figure 51 : profils en oxygène dissous mesurés par les participants

Les profils en oxygène dissous ont des allures très semblables entre les participants. De plus, pour un même participant, la variation maximale entre 2 profils d'un participant est de 5%. Malgré la forme des profils très identiques, on enregistre une variation de 30% entre la valeur maximale et la valeur moyenne à une profondeur donnée. Cette variation est 10 fois plus grande que celle calculée pour les profils réalisés par l'INRA seule.

13.4.5 Conclusion sur les mesures de profils

Les écarts sur les mesures de profils enregistrés entre les 10 participants et les profils de l'INRA sont plus importants que la variabilité spatiale et temporelle déterminée par l'INRA. On note cependant

que la répétabilité obtenue par chaque participant est du même ordre de grandeur que celle obtenue par l'INRA.

On constate, dans le tableau, pour tous les paramètres, que l'écart relatif entre les profils de l'INRA (à 5 et 20 m) et les profils des participants est compris dans les écarts enregistrés pour les profils des 10 participants.

Tableau 33 : comparaison des valeurs moyenne pour chacun des paramètres mesurés à 5 m et à 20 m par l'INRA et par les participants lors de la réalisation des profils. (les profils trop écartés n'ont pas été pris pour le calcul de la moyenne).

	moyenne	INRA	participants	Ecart absolu	Ecart relatif (%)
Température (°C)	à 5 m	17,12	17,1	0	0
	à 20 m	5,97	6,1	-0,1	1,7
Conductivité (µS/cm)	à 5 m	336	332	4	1,2
	à 20 m	355	341	14	3,9
pH	à 5 m	8,08	8,39	-0,3	3,7
	à 20 m	7,98	7,9	0	0
O2 dissous (mg/L)	à 5 m	12,82	10,4	2,42	18,8
	à 20 m	10,38	8,84	1,54	14,8

13.5 Résultats des évaluations métrologiques des appareils

L'évaluation métrologique des appareils a pour but de déceler l'origine des variabilités. L'évaluation métrologique des appareils de mesures des paramètres physico-chimiques a été réalisée le 23 juin, le matin entre 10 et 13h. La veille, chaque participant a laissé ses appareils de mesures dans les mêmes conditions que lors de la réalisation des profils.

L'évaluation métrologique s'est déroulée en 5 étapes :

- Etape 1 : 1 mesure d'étalons de pH (pH 7,4) et de conductivité (1408 et 445 µS/cm) dans les mêmes conditions que pour les profils
- Etape 2 : 5 mesures répétées dans l'eau du lac à une profondeur inférieure à 1m depuis un ponton
- Etape 3 : mesures d'étalons (pH 7,4 et 1408 µS/cm), puis ajustage des appareils avec des solutions étalons (pH 4 et 7 et conductivité 1408 µS/cm) accréditées puis de nouveau mesures d'étalons (pH 7,4 et 1408 µS/cm).
- Etape 4 : 5 mesures répétées au même endroit que pour l'étape 2
- Etape 5 : mesures d'étalons de pH (pH 7,4) et de conductivité (1408 et 445 µS/cm)



Figure 52 : Opérations d'ajustage des appareils de mesures des paramètres physico-chimiques sur les berges du lac de Paladru (Etapes 1, 3 et 5)



Figure 53 : Ajustage des appareils par les participants et réalisations des mesures sur le ponton du lac de Paladru par tous les participants (Etapes 2, 4 et 5)

Les participants ont réalisé les mesures de solutions étalons de pH et de conductivité fournies par l'organisateur. Pour la réalisation des étapes 2 et 4, ils se sont positionnés sur le ponton et le début de mesures a été fixé par l'organisateur. L'ajustage des appareils s'est effectué de manière à respecter le plus possible l'ajustage habituellement réalisé par les participants mais avec les solutions étalons fournies (choix pour le pH entre 2 ou 3 étalons pH 4, 7 ou 10).

Les différentes étapes doivent 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 peut ensuite être calculée.

13.6 Réalisation des ajustages et problèmes rencontrés par les participants

Comme détaillé plus haut, habituellement les participants réalisent les ajustages de leur appareil au laboratoire.

Mais afin d'estimer la justesse de leur mesure de conductivité, des vérifications et des ajustages sont entrepris sur site. Tous les participants mesurent les mêmes solutions étalons de pH et de conductivité dans les mêmes conditions et selon leur procédure habituelle.

Le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** résume les écarts relatifs observés entre la valeur nominale des solutions étalons et la valeur mesurée par les participants.

Tableau 34: écarts relatifs entre la valeur nominale des solutions étalons et la valeur mesurée par les participants

	Etape 1 : avant Ajustage			Etape 2 : après ajustage			Etape 5 : après les 5 mesures		
Participant	Δ /pH 7,4 (%)	Δ /1408 μ S/cm (%)	Δ 445 μ S/cm (%)	Δ /pH 7,4 (%)	Δ /1408 μ S/cm (%)	Δ / 445 μ S/cm (%)	Δ /pH 7,4 (%)	Δ /1408 μ S/cm (%)	Δ / 445 μ S/cm (%)
A1	1,7	-4,5	-2,3	-0,4	-3,4	3,6	-1,5	-2,6	0,9
A2	0	-3,1	-10,3	1,1	0,1	1,1	1,8	0	0
A3	-3,5	0,3	0,5	0,1	0,3	-0,7	-0,1	0,6	1,8
A4	-1,6	-2,0	-0,5	-0,7	0	1,5	-0,8	0,6	2
A5	-2,9	-2,9	-3,4	0,1	-0,1	-3,4	0	-0,8	-1,1
A6	0,4	-0,3	-0,7	-0,1	-0,9	-0,2	0,4	0	0,2
A7	-1,1	-4,5	-3,4	-0,4	-0,7	0,4	-0,4	-0,4	0,9
A8	-1,2	-2,0	-1,3	-0,3	1,8	2,2	0,5	0,6	5,2
A9	-0,1	-0,9	-0,2	-0,4	0	0,2	-0,4	0,3	1,1
A10	-0,1	14,9	-6,3	-0,4	/	/	/	/	/

Ces écarts confirment, pour le participant A1, l'écart de justesse constaté lors de la réalisation des mesures de profil sur l'embarcation. Ce participant mesure effectivement une valeur de pH inférieure à la valeur étalon avant ajustage, son ajustage semble correcte mais ensuite il a à nouveau une dérive. Le participant A1, après contact avec son fournisseur, a confirmé que le comportement est dû à un vieillissement de sa sonde. A l'opposé, on note que le participant A3 qui enregistrait les valeurs du pH les plus élevées a également un écart de justesse ; ce participant mesure une valeur de pH supérieure à la valeur étalon.

Pour les mesures de conductivité, on remarque que le participant A10 qui a un large décalage de son profil par rapport aux autres participants, a également un écart de justesse très important et dans le même sens lors la mesure de la solution étalon à 1408 μ S/cm (25°C). Par contre son écart, lors de la mesure de l'étalon à 445 μ S/cm reste inexplicable.

Lors des opérations de vérifications et d'ajustages, plusieurs participants ont rencontré des problèmes de stabilisation de leur mesure, de choix de calibre de leur appareil, de réglage de la température de correction pour la conductivité.

On précise que pour les conditions de mesures le jour des vérifications métrologiques n'étaient pas très aisées car on a enregistré une forte amplitude thermique entre le début des mesures (Etape 1) et la fin des mesures (Etape 4 et 5). Cette forte amplitude est en partie à l'origine des problèmes de stabilisation des mesures de conductivités des solutions étalons. Pour s'en affranchir certains participants ont conservé les solutions qui leur étaient attribuées dans leur glacière et réalisé les mesures si possible dans un lieu à l'abri du soleil.

On compare dans ce qui suit les mesures effectuées dans l'eau du lac à partir du ponton, pour chacun des paramètres avant et après ajustage.

13.7 Evaluation des mesures de température

Il n'est pas effectué d'ajustage pour les mesures de températures, les termes avant et après ajustage correspondent aux étapes 2 et 4 respectivement.

La mesure de température ne doit donc pas subir d'influence due à l'ajustage des différents paramètres, il s'agit ici de déterminer les variances de répétabilité et de reproductibilité à partir des mesures des participants.

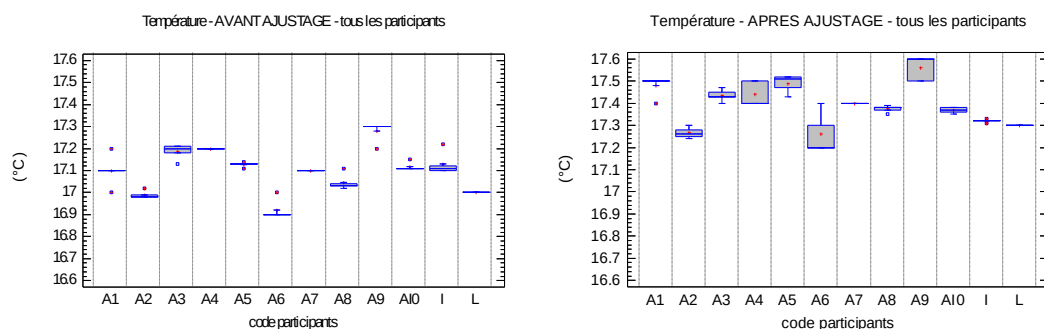


Figure 54: Résultats des mesures de températures des participants sur le ponton lors de l'évaluation métrologique des appareils

La figure 53 représente graphiquement les résultats des mesures de températures de l'eau du lac depuis le ponton. Le LNE et l'INRA ayant participé à ces mesures on compte 12 participants au total. La croix rouge sur le graphique représente la valeur moyenne des 5 mesures d'un participant. Le point rouge représente le point le plus éloigné, les rectangles sur le graphique représentent la dispersion des mesures entre 25% et 75% autour de la moyenne.

Toutes les mesures des participants sont conservées pour effectuer l'étude statistique car les tests de valeur aberrante et d'homogénéité de variances ne rejettent aucun participant.

On constate que la répétabilité pour les mesures après ajustage est moins bonne que pour les mesures avant ajustage. A partir de ces mesures on calcule (selon l'ISO 5725) un écart-type de répétabilité et de reproductibilité, donné dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

Tableau 35 : écart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures de température réalisées depuis le ponton.

	Ajustage	
	Avant	Après
Ecart-type de répétabilité (°C)	0,03	0,04
Ecart-type de reproductibilité (°C)	0,1	0,1

Un calcul plus détaillé est donné en annexe. Le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** confirme que la répétabilité des mesures est moins bonne après la réalisation des ajustages. Cette faible dégradation est certainement due à la hausse progressive de la température de l'eau en surface au cours de l'Etape 4.

13.8 Evaluation des mesures de conductivité

Les résultats de la mesure de la conductivité de l'eau de surface du lac depuis le ponton sont donnés sur la figure. La signification des différents point sur le graphique est la même que pour les résultats de mesure de température.

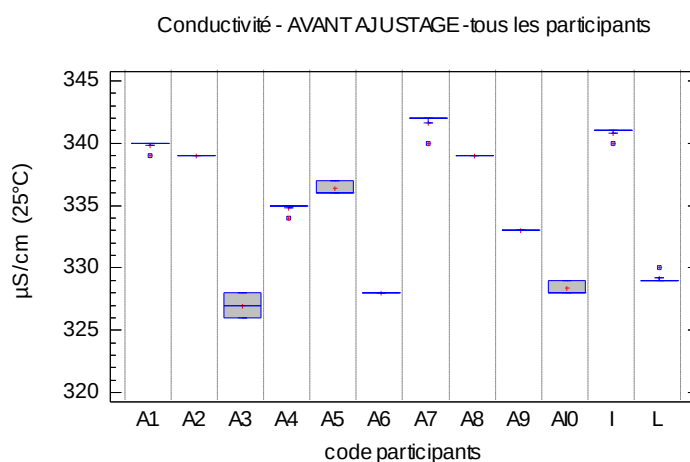


Figure 55 : Résultats des mesures de conductivité des participants sur le ponton lors de l'évaluation métrologique des appareils, avant ajustage des appareils

On constate que les valeurs mesurées sont comprises entre 343 et 325 μ S/cm. Les tests statistiques appliqués à cette série de résultats montrent qu'il n'y a pas de valeur aberrante et qu'il y a une bonne homogénéité des variances. Comme pour les résultats des mesures de températures, on peut calculer les écart-types de répétabilité et de reproductibilité, indiqués dans le tableau 37.

Tableau 36: écart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures de conductivité réalisés depuis le ponton avant ajustage.

	Avant ajustage
Ecart-type de répétabilité (µS/cm)	0,5
Ecart-type de reproductibilité (µS/cm)	5,5

Cet écart-type de reproductibilité (environ 2%) confirme des résultats obtenus lors de la réalisation des profils.

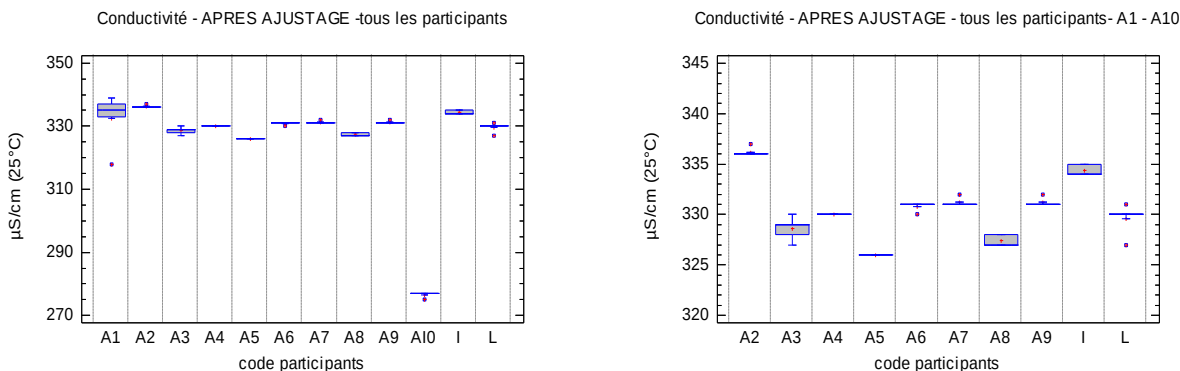


Figure 56 : Résultats des mesures de conductivité des participants sur le ponton lors de l'évaluation métrologique des appareils, après ajustage des appareils

Après l'ajustage des appareils, on note que le participant A10 a de nouveau un fort décalage dans ses mesures (comme pour ses profils). L'application des tests statistiques de valeur aberrante et d'homogénéité des variances nous conduit à ne pas garder les résultats des participants A1 et A10. En effet, la variance des 5 mesures du participant A1 est statistiquement différente des autres variances (test de Cochran) et la valeur moyenne du participant A10 est considérée comme aberrante (selon le test de Grubbs).

On calcule les écart-types de répétabilité et de reproductibilité, indiqués dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

Tableau 37: écart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures de conductivité réalisés depuis le ponton après ajustage.

	Après ajustage
Ecart-type de répétabilité (µS/cm)	0,7
Ecart-type de reproductibilité (µS/cm)	3

Le participant A10 a reconnu avoir eu des problèmes de calibre avec son appareil, un ajustage à 1408 µS/cm entraînait un décalage pour les mesures de conductivité autour de 445 µS /cm. Ce participant a indiqué qu'il s'agissait d'un défaut de la sonde et que le fabricant lui a repris la sonde pour réparation.

13.9 Evaluation des mesures de pH

La figure 56 regroupe les résultats des mesures de pH de l'eau de surface du lac obtenus par les participants. Les résultats avant calibrage montrent que le participant A1 enregistre des mesures inférieures aux autres participants, ce résultat confirme ceux obtenus lors de la mesure des profils. Les valeurs du participant A1 sont considérées comme aberrantes et ne sont pas conservées pour le calcul des écart-types de répétabilité et de reproductibilité.

Les résultats après ajustage du participant A1 sont plus proches des valeurs des autres participants, par contre les valeurs mesurées ne sont pas stables et la variance de ces valeurs est rejetée par le test de Cochran. Ce comportement confirme l'observation effectuée par le participant sur le mauvais fonctionnement de sa sonde de pH.

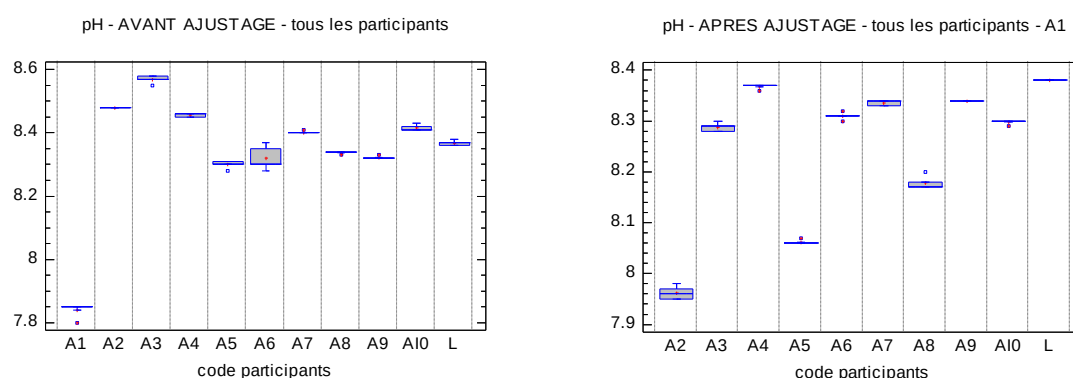


Figure 57 : Résultats des mesures de pH des participants sur le ponton lors de l'évaluation métrologique des appareils, avant et après ajustage des appareils

A partir des mesures de la figure 56, on calcule les écart-types de répétabilité et de reproductibilité, indiqués dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable..**

Tableau 38: écart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures de pH réalisés depuis le ponton après ajustage

	Ajustage	
	Avant	Après
Ecart-type de répétabilité (unité pH)	0,01	0,01
Ecart-type de reproductibilité (unité pH)	0,09	0,14

Les écarts-types de répétabilité et de reproductibilité des mesures de pH conservent avant et après ajustage les mêmes caractéristiques. Le pH étant un paramètre moins influencé par les faibles changements de température, il est plus difficile d'observer des effets dus à un meilleur ajustage.

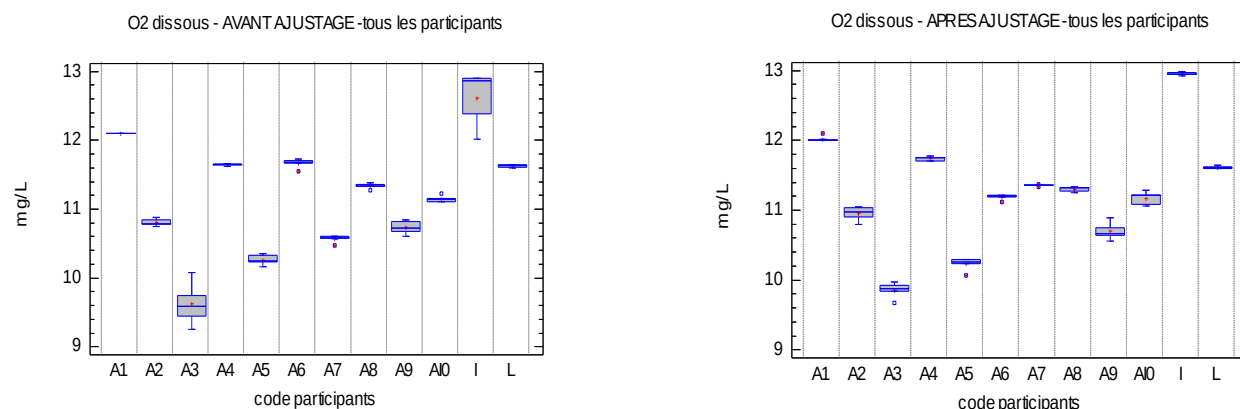
13.10 Evaluation des mesures d'oxygène dissous

Les mesures d'oxygène dissous sont très dépendantes de l'état de la membrane lorsqu'il s'agit d'une sonde à membrane. Les sondes optiques pour la détermination de l'oxygène dissous n'ayant pas besoin de réglage doivent répondre de façon uniforme en fonction du signal mesuré.

Comme il n'existe pas de solution étalon d'oxygène dissous, il n'y a pas eu d'ajustage avec des solutions étalons traçables pour ce paramètre. Les participants ayant une sonde à membrane ont

effectué le jour de l'essai un ajustage du 100% de leur sonde dans l'air afin d'intégrer les conditions atmosphériques du jour de mesure.

La figure 57 présente les résultats des mesures d'oxygène dissous pour tous les participants, avant et après ajustage du pH et de la conductivité. La sonde d'oxygène dissous n'est pas influencée par ces ajustages, on doit donc retrouver dans les deux cas les mêmes ordres de grandeurs non seulement pour les mesures mais aussi pour les écarts-types de répétabilité et de reproductibilité.



Compte-tenu des tests de valeur aberrante et d'homogénéité des variances, toutes les valeurs mesurées sont conservées pour calculer la répétabilité et la reproductibilité sauf pour les mesures avant ajustage, les mesures du participant I sont rejetées (variance trop différente des autres).

Tableau 39: écart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures d'oxygène dissous réalisées depuis le ponton après ajustage.

	Ajustage	
	Avant	Après
Ecart-type de répétabilité (mg/L)	0,06	0,07
Ecart-type de reproductibilité (mg/L)	0,6	0,8

Figure 58 : Résultats des mesures d'oxygène dissous des participants sur le ponton lors de l'évaluation métrologique des appareils, avant et après ajustage des appareils

On constate que les écarts-types sont du même ordre de grandeur avant et après ajustage. Une mesure comparative d'eau à faible teneur en O₂, semblable à la teneur en O₂ pour des profondeurs supérieures à 20 m est réalisée. Pour ce faire une quantité d'eau contenue dans un grand récipient a été désaérée par barbotage à l'azote.

Tous les participants mesurent ensuite en même temps la teneur en O₂ de l'eau contenue dans le récipient.



Figure 59 : Réalisation des mesures comparatives d'O₂ dissous dans une eau dont la teneur en O₂ a été abaissée

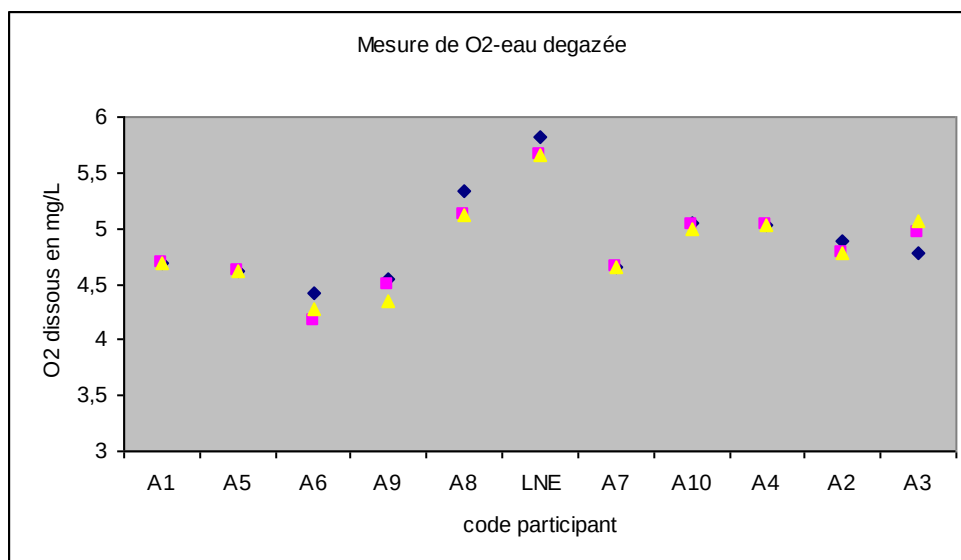
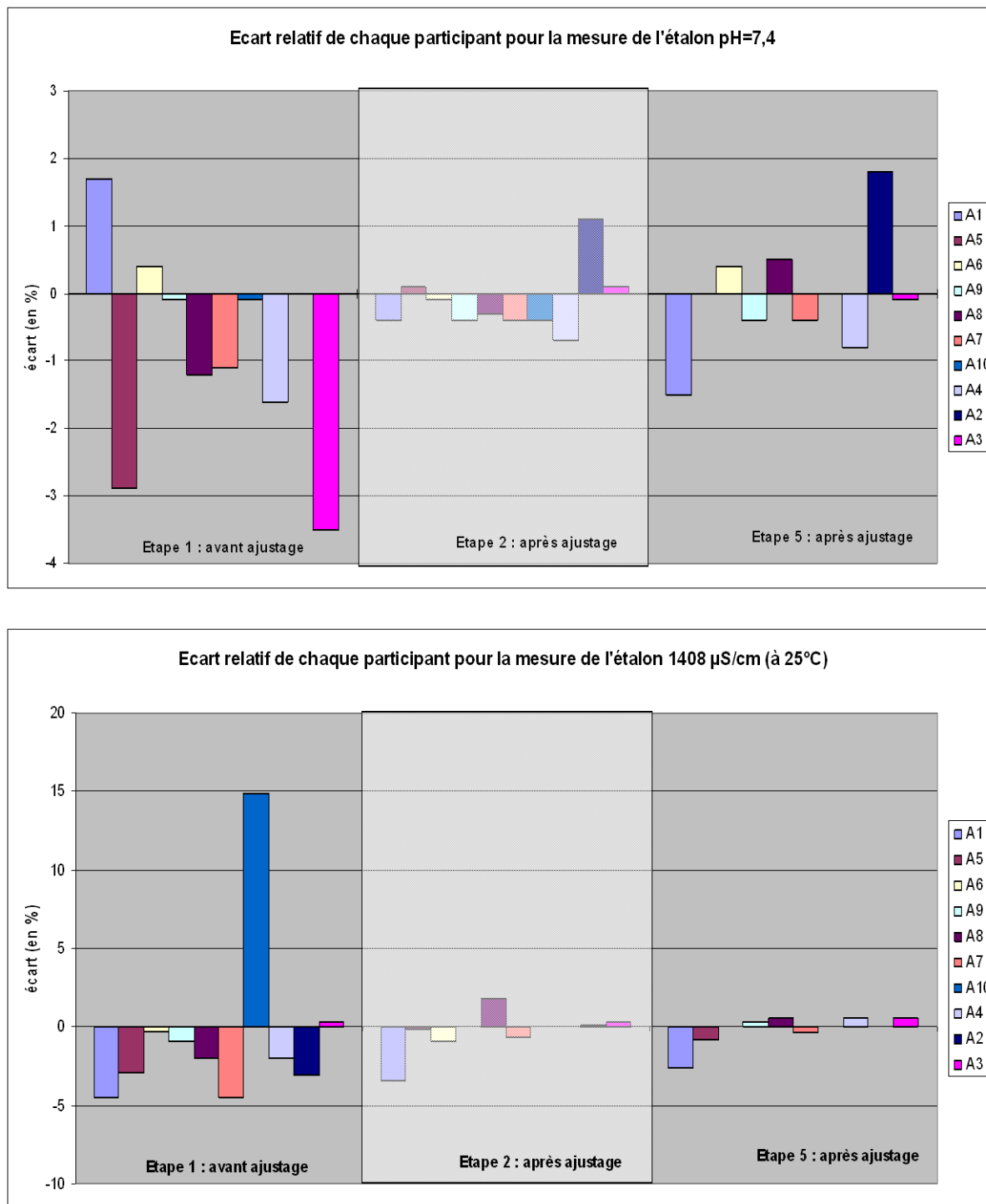


Figure 60 : Résultats des mesures d'O₂ dissous dans une eau à faible teneur en O₂

Comme précédemment aucune valeur ne peut être considérée comme aberrante, la moyenne est de 4,8 et l'écart-type calculé sur toutes les valeurs est de 0,4 mg/L, donc du même ordre de grandeur que ce qui a été calculé plus haut.

13.11 Conclusion sur l'évaluation métrologique des appareils

L'évaluation métrologique a permis, à l'aide de mesures avec solutions étalons raccordées, d'estimer l'écart de justesse pour les mesures de pH et de conductivité.



On constate dans tous les cas que l'écart relatif diminue entre l'étape 1 et l'étape 2. Pour les mesures de pH, les écarts augmentent lors de l'étape 5 (après les mesures dans le lac), ce phénomène peut s'expliquer par une dérive des sondes.

Pour les mesures de conductivités, il y a peu de variation entre les étapes 2 et 5, ce bon comportement des sondes est confirmé par la faible dispersion des mesures dans le l'eau du lac.

A partir des mesures de l'eau de surface du lac depuis le ponton, on a estimé les écarts-types de répétabilité et de reproductibilité pour chacun des paramètres. (Cf. ISO 5725-2). Les valeurs maximales de ces écarts-types sont regroupées dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

Tableau 40: valeurs maximales des écarts-types calculés pour chacun des paramètres

	Température (°C)	Conductivité (μS/cm)	pH	O ₂ dissous (mg/L)
Ecart-type de répétabilité	0,04	0,7	0,01	0,07
Ecart-type de reproductibilité	0,1	5,5	0,14	0,8

La variance de reproductibilité (ou écart-type au carré), ajouté à l'incertitude -type des étalons utilisés pour les mesures de pH et de conductivités sont une bonne estimation de l'incertitude de mesure obtenue pour l'eau du lac de Paladru dans les conditions de l'essai.

Les incertitudes ont été calculées dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** ci-après :

Tableau 41 : estimation des incertitudes-types pour chacun des paramètres

	Température (°C)	Conductivité (μS/cm)	pH	O ₂ dissous (mg/L)
Incertain-type	0,1	6,5	0,15	0,8

Le détail des calculs est donné en Annexe 20. Les incertitudes obtenues pour les mesures de pH sont typiques des incertitudes que l'on peut espérer pour une mesure sur site.

L'incertitude calculée pour les mesures de conductivité est relativement basse, elle s'explique essentiellement par la très bonne répétabilité et reproductibilité qui ont été mesurées pour cet essai.

Les incertitudes pour la température et l'oxygène dissous sont, elles aussi, représentatives des incertitudes que l'on peut obtenir pour des mesures sur site.

13.12 Conclusion

L'estimation de la variabilité liée aux opérations de mesures sur site réalisée au cours de l'essai collaboratif sur le lac de Paladru en juin 2010 s'est déroulée en 2 étapes.

La première étape a été effectuée sur le lac, chaque participant étant affecté à une bouée. Ils ont pu mesurer les variations des paramètres physico-chimiques en fonction de la profondeur (ou profil). A travers l'étude des profils de tous les participants et par comparaison aux profils mesurés par un laboratoire indépendant, il a été mis en évidence que :

- la variabilité sur la mesure de température est due essentiellement au système de pompage utilisé notamment si la mesure est effectuée directement dans le lac (sonde plongée) ou sur le bateau (pompage ou prélèvement)
- dans le cas étudié, pour les paramètres physico-chimiques, la variabilité temporelle et spatiale est négligeable par rapport à la variabilité due aux participants eux-mêmes

L'étude des profils a permis de déceler des problèmes de mesures dus aux appareils (notamment pour l'INRA et le participant A1 pour les mesures de pH, et pour le participant A10 pour les mesures de conductivité). Il est fortement recommandé de vérifier sur le terrain les sondes de mesures à l'aide de solutions étalons.

La deuxième étape qui consistait à évaluer les appareils de mesures utilisés par les participants s'est déroulée sur la berge du lac le lendemain des mesures de profils.

Les ajustages et les mesures de solutions étalons raccordés ont permis de calculer les écarts de justesse. La répétition des mesures de tous les paramètres, de l'eau de surface du lac a permis de calculer les écarts-types de répétabilité et de reproductibilité. Ces écarts-types sont un facteur constituant l'incertitude finale qui a été calculée pour chacun des paramètres.

On observe toutefois que les ajustages avec les solutions raccordées ne permettent pas de diminuer systématiquement les écarts-types de reproductibilité, une grande partie provient de la difficulté de réaliser les ajustages sur sites.

Cet essai a été un lieu d'échange important pour les préleveurs. Ils ont pu discuter et donner des retours d'expérience aussi bien sur le matériel utilisé mais aussi sur les techniques de mesures et de prélèvement. Certains préleveurs ont pu mettre en évidence des problèmes rencontrés avec leur appareil de mesure pour essayer d'identifier leur origine.

14. Conclusions générales de l'essai

Avec le soutien des services de l'état commanditaires de prélèvements et dans le cadre des actions du laboratoire AQUAREF, l'INERIS a organisé, en collaboration avec le LNE et l'INRA, un essai d'inter comparaison sur site les 22 et 23 juin 2010 sur le lac de Paladru en Isère.

Il a permis pour la première fois en France de rassembler 10 équipes de préleveurs sur un même site sur la thématique de l'échantillonnage et des mesures physico-chimiques sur plan d'eau.

L'objectif de cet essai collaboratif, à vocation d'amélioration des pratiques, était de connaître les pratiques des prestataires français afin de vérifier que les exigences des guides et normes en vigueur étaient bien respectées et de tirer des enseignements des pratiques divergentes. Par ailleurs, cet essai avait également un objectif d'acquisition de données afin de connaître l'influence des pratiques d'échantillonnage sur la dispersion des résultats de mesure. Ces données permettront de réaliser des premières estimations d'incertitude liées à l'échantillonnage.

Ce type d'essai est une occasion unique pour les préleveurs en plan d'eau de comparer et d'échanger sur leurs pratiques. Ils ont apprécié cette opération, en particulier au travers de la reconnaissance de leur métier. C'est un moyen, pour eux, de montrer leur compétence et d'échanger sur le terrain avec leur donneur d'ordre.

Les organisateurs ont été impressionnés par la faculté d'organisation et d'adaptation des préleveurs lors de l'essai. Ils sont contraints à réaliser les opérations d'échantillonnage à partir d'une embarcation de quelques mètres carrés alors que ces prélèvements nécessitent un certain nombre d'outils (matériels de sécurité, essence, appareils de mesures *in situ*, matériels de prélèvement, intermédiaires, glacières) sans oublier les opérateurs.

Face à ces conditions de travail, certains préleveurs ont développé des moyens ingénieux afin de limiter les risques de contamination (isolement des bidons d'essence).

L'observation des pratiques des opérateurs sur les aspects relatifs à l'échantillonnage et au conditionnement des échantillons a permis de mettre en évidence que :

- Un certain nombre de pratiques sont divergentes, dont les causes sont multiples : manque de référentiel pour les opérations de prélèvement, ou imprécision dans les méthodes normalisées (mesure de la transparence). Des recommandations sont faites pour harmoniser ces pratiques.
- Quelques pratiques observées devraient être proscrites afin principalement de limiter les risques de contamination des échantillons (conditionnement du matériel, port de gants lors des étapes de conditionnement).
- La nature des systèmes de prélèvement n'est pas appropriée à la recherche de micropolluants.
- Il est fortement conseillé de réaliser des contrôles qualité sur l'échantillonnage notamment des blancs de système de prélèvement et d'adapter son matériel en fonction des paramètres recherchés.

Les résultats relatifs aux paramètres physico-chimiques de terrain ont montré la nécessité de vérifier les sondes de mesure sur site afin de détecter d'éventuelles dérives. Cette vérification implique une bonne connaissance des caractéristiques des appareils de mesure.

En ce qui concerne les données quantitatives des paramètres chimiques obtenues pour les prélèvements réalisés par les participants deux types de résultats sont apparus :

- Pour les paramètres calcium, magnésium, sodium, chlorures, strontium, baryum, et de façon attendue l'incertitude globale sur les résultats provient majoritairement de l'incertitude analytique.
- Pour les paramètres azotés (nitrates, nitrites, azote ammoniacal), les paramètres phosphorés (orthophosphates et phosphore total), les pesticides et les métaux (aluminium,

cobalt, nickel), dans cet essai et en tenant compte de l'ensemble des résultats, l'incertitude échantillonnage est largement prédominante sur l'incertitude analytique. Les faibles concentrations observées doivent cependant être prises en compte dans cette interprétation.

- Pour les métaux, la réalisation de blancs de système de prélèvement a mis en évidence une contamination généralisée. Cette contamination concerne plusieurs métaux (entre autres : aluminium, nickel, étain, baryum, manganèse, zinc) et les concentrations retrouvées sont loin d'être négligeables.

Dans l'optique d'une interprétation plus large des résultats, hors du cadre de l'essai, il convient de prendre en compte les points suivants :

- La morphologie et la bathymétrie du lac de Paladru sont optimales. Il s'agissait en effet, pour l'organisation de ce premier essai et afin de permettre l'exploitation des données de sélectionner un site favorable en termes de régularité de fond.
- Les étapes de l'essai ont été prédéfinies et cadrées tout au long de l'essai (la zone de prélèvement intégré a été imposée).

Compte tenu de ces considérations, les résultats quantitatifs de cet essai n'ont pas vocation à être généralisés. Le cadrage de l'essai et le choix du site font que les résultats obtenus peuvent être considérés comme contrôlés.

La mise en œuvre des recommandations proposées dans ce rapport et notamment l'application de contrôles qualité sur l'échantillonnage notamment des blancs de système de prélèvement et l'adaptation du matériel en fonction des paramètres recherchés permettront d'améliorer les résultats.

15. Perspectives

Ce type d'essai très peu organisé jusqu'à présent a apporté des informations nouvelles et importantes concernant les pratiques d'échantillonnage en plan d'eau et la variabilité des résultats. Il a permis également des échanges, des discussions techniques entre équipes de préleveurs.

Ceci contribue à améliorer la qualité des échantillonnages réalisés dans les programmes de surveillance même si beaucoup de travail reste à faire (formation, assurance qualité, ...).

Il reste cependant que le coût de ce type d'essais est important. Il ne nous semble pas qu'ils aient vocation à devenir des essais de routine de type « essais d'aptitude » (par exemple à vocation réglementaire) comme cela peut exister dans le domaine des analyses de laboratoire.

Les perspectives de ce type d'essai devraient plutôt être orientées vers des problématiques techniques bien spécifiques avec un objectif de collaboration et d'échange afin d'améliorer la qualité globale des données acquises au niveau national. Ainsi, certaines difficultés concrètes dont font régulièrement part les agences de l'eau concernant la surveillance de certaines substances, pourraient être la base d'organisation de tels essais. Dans ce cadre, les deux aspects « échantillonnage » et « analyse » pourraient être envisagés au sein d'un même essai. Il suffirait pour cela de prolonger le type d'essai décrit dans ce rapport par l'envoi d'échantillons ou étalons de contrôle envoyés aux laboratoires participants à la suite de la campagne d'échantillonnage. L'objectif serait d'apporter une solution aux problèmes identifiés et de cibler les opérations critiques entre l'échantillonnage et l'analyse.

D'autres types d'essais sont aussi envisageables en ce qui concerne plus spécifiquement le milieu plan d'eau.

Des points possibles d'amélioration de ce type d'essai sont envisageables, notamment :

- ❖ **Les familles de molécule à suivre** : Dans les années à venir, l'évaluation des tendances à la hausse ou à la baisse des concentrations de polluants ainsi que la mesure des effets de certaines mesures de gestion vont très certainement devenir des enjeux majeurs de la surveillance. Là encore, le choix des substances ou des contextes devrait être fait avec les gestionnaires afin de concentrer les efforts sur les substances les plus pertinentes. L'intégration de l'analyse des micropolluants (pesticides, PCB, HAP, Phtalates) et des micro-contaminants émergents (Médicaments, PBDE, Bisphénol A et Alkyl-Phénols). L'échéance 2015 pour le respect du bon état écologique des rivières communautaires et française s'approche. Pour cela, les réseaux de surveillance doivent fournir des résultats extrêmement fiables, que seulement des protocoles rigides et bien structurés également sur les prélèvements peuvent être garantis.
- ❖ **L'élargissement à d'autres participants** : D'un côté, au niveau français, notamment les centres de recherches, où les protocoles d'échantillonnages ne sont souvent pas pris en compte. Cela peut entraîner de forte incertitude sur des résultats toutefois très intéressants, qui peuvent faire l'objet de l'attention des décideurs. De l'autre côté, compte tenu de la forte réussite des essais que le laboratoire AQUAREF mène depuis plusieurs années, un essai au niveau européen de ce type pourrait être effectué, avec la participation de plusieurs acteurs de différents pays.
- ❖ **Le choix du site** : L'essai décrit dans le rapport a été organisé sur un site qui n'était pas navigable. L'organisation d'un essai collaboratif sur le même principe que celui du rapport mais sur un site avec des nombreux bateaux et source potentielle de contamination pourrait (présence des villes aux alentours) apporter des informations complémentaires, et ceci d'autant plus que ce type de site est majoritaire dans le cadre des réseaux de surveillance nationaux.
- ❖ **La formation du métier de préleveur** : les observations sur les pratiques d'échantillonnage mettent en avant la forte nécessité de former les préleveurs. La plupart des contaminations pourraient être réduites avec une formation solide et approfondie des préleveurs. Cela concerne aussi les mesures *in situ*.
- ❖ **Contamination des bateaux** : soit pour les éléments traces (zinc), soit pour les micropolluants (carburant), les embarcations pourraient être une source potentielle de contamination, compte tenu des différents types de matériaux utilisés pour leur fabrication, fonctionnement et préservation. Pour tous les prélèvements sur plan d'eau, et différemment des autres essais réalisés dans les années précédentes, ce facteur peut jouer un rôle primordial dans l'incertitude liée au prélèvement.

16. Annexes

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Composition du groupe de pilotage « essai plan d'eau	1
Annexe 2	Intervenants lors des campagnes préliminaires de mesure sur le lac de Paladru et la Baie de Grésine – lac du Bourget	1
Annexe 3	Caractéristiques des deux lacs : lac de Paladru et Baie de Grésine – lac du Bourget	1
Annexe 4	Substances quantifiées ou non quantifiées : Baie de Grésine (lac du Bourget) en 2009	2
Annexe 5	Substances quantifiées ou non quantifiées : lac de Paladru en 2009	2
Annexe 6	Mesures in situ – profils verticaux réalisés en 2009	2
Annexe 7	Questionnaire type envoyé aux participants potentiel	1
Annexe 8	Retours sur la faisabilité d'organiser un essai lac sur une embarcation unique ou individuelle	1
Annexe 9	Descriptif du lac et situation géographique	2
Annexe 10	Programme de l'essai	1
Annexe 11	Enquête type envoyée aux préleveurs inscrits	3
Annexe 12	Document type à remplir par les observateurs pendant l'essai	5
Annexe 13	Données relevées sur le terrain et portant sur l'organisation générale sur l'embarcation	3
Annexe 14	Observations liées aux opérations de prélèvement intégré	3
Annexe 15	Observations liées aux opérations de prélèvement de fond	3
Annexe 16	Algorithmes statistiques	4
Annexe 17	Données brutes et approche robuste des résultats issus des opérations de prélèvement intégré	1
Annexe 18	Données brutes et approche robuste des résultats issus des opérations de prélèvement de fond	1
Annexe 19	Estimation de la variabilité des opérations de prélèvements	3
Annexe 20	Questionnaire sur les mesures des paramètres physico-chimiques	12
Annexe 21	Profils mesurés par l'INRA avec la sonde 2	2
Annexe 22	Détail du calcul d'incertitude - p	1

Annexe 1 : Composition du groupe de pilotage « essai plan d'eau »

Réunion GT Prélèvement du 30 novembre 2009

Liste de présence Matin

NOM	ORGANISME	Adresse email
BAURES Estelle	LERES - EHESP	estelle.baures@ehesp.fr
GALINIE Anne Marie	ASLAE - LDA 81	anne-marie.galinie@l81.fr
LADSOUS Djamilia	ASLAE LDA 77	djamilia.ladsous@l77.fr
THOUIN Catherine	DIREN IdF - SEMA	catherine.thouin@developpement-durable.gouv.fr
VOISIN Jean-François	DIREN Ile de France - SEMA	jean-francois.vosin@developpement-durable.gouv.fr
RIOU Claire	Agence de l'Eau Rhin-Meuse	claire.riou@eau-rhin-meuse.fr
DURCETON Joly	AE Loire Bretagne	joly.durceton@eau-loire-bretagne.fr
IMBERT Loïc	AE RMC	loic.imbert@eau-rmc.fr
MÉHEUST David	AE LB	david.mehoust@eau-bix-bretagne.fr
GHESTERM Philippe	BRGM	jp.ghestern@brgm.fr
NAVARRO Lionel	AE RMC	lionel.navarro@eau-rmc.fr
LAZZAROTTO Jérôme	INRA	lazzarotto@thomson.inra.fr
LAMACHERE Sophie	AE Adour Garonne	sofie.gaelle.hielard@eau-adour-garonne.fr
CIRCAL J.P	COPREC	jean-philippe.circal@coprec.fr
SELVE Michelle	ASLAE - LDE 31	michelle.selve@l31.fr

Annexe 2 : Intervenants lors des campagnes préliminaires de mesure sur le lac de Paladru et la Baie de Grésine - lac du Bourget

Intervenants	lac de Paladru	lac du Bourget Baie de Grésine
Opérateur des opérations de prélèvements	Préleveur INRA Système de prélèvement et sonde multi paramètre pour la réalisation des profils verticaux fourni par INRA INRA : Responsable de la qualité, de la propreté du système de prélèvement	Préleveur INRA + Technicien de la communauté de commune de Aix les Bains Système de prélèvement et sonde multi paramètre pour la réalisation des profils verticaux fourni par le Technicien de la communauté de commune de Aix les Bains INRA : Responsable de la qualité, de la propreté du système de prélèvement
Pilote du bateau	Garde Pêche de la société privée du lac de Paladru	Technicien de la communauté de commune d'Aix les Bains
Conditionnement et transport	Flaconnage conditionné, fourni par INERIS Conditionnement et transport en enceinte réfrigérée	Flaconnage conditionné, fourni par INERIS Conditionnement et transport en enceinte réfrigérée
Analyse	INERIS (tous les paramètres hormis la chlorophylle <i>a</i>) INRA : Chlorophylle <i>a</i> Blanc de flacon réalisé en parallèle pour chaque paramètre	INERIS tous les paramètres hormis la chlorophylle <i>a</i>) INRA : Chlorophylle <i>a</i> Blanc de flacon réalisé en parallèle pour chaque paramètre
Accompagnants	LNE, AERMC	LNE, AERMC

Annexe 3 : Caractéristiques des deux lacs : lac de Paladru et Baie de Grésine - lac du Bourget

	lac de Paladru	Baie de Grésine du lac du Bourget
Localisation	région Rhône-Alpes au Nord Ouest du massif de la Chartreuse, dans le département de l'Isère (38)	région Rhône-Alpes, au nord du département de la Savoie (73)
Activités, Usages	Activités économiques principales : le tourisme, l'agriculture et une très légère industrie essentiellement sur Paladru et Charavines (en limite du bassin versant). Ces communes représentent une population sédentaire et saisonnière respectivement de 4500 à 12000 habitants. Activités aquatiques : baignade, voile, ski nautique et pêche constituent les principaux usages.	Lieu touristique très prisé l'été, grâce aux plages, croisières et autres activités nautiques (navigation à voile, ski nautique, plongée). La rive Ouest, de par la raideur des pentes, est restée sauvage, tandis que la rive Est est à l'inverse urbanisée (Aix les bains) et aménagée tout au long de la route et de la voie de chemin de fer. Le lac du Bourget est également doté de nombreux ports dont le Grand Port et le Petit Port à Aix les Bains.
Type	Type : N4 (lac de moyenne montagne calcaire profond à zone littorale)	Type : N4 (lac de moyenne montagne calcaire profond à zone littorale)
Morphologie	Superficie : 3,9 km² Longueur : 5300 m Largeur : 950 m Altitude : 492 m Profondeur : • maximale : 36 m • moyenne : 25 m Volume : 97 m³ Temps de renouvellement estimé : 3,6 ans	Superficie : 44,55 km² Longueur : 18 km Largeur : 1,6 à 3,5 km Altitude : 231,5 m Profondeur : • maximale : 145 m • moyenne : 85 m Profondeur Baie de Grésine : 40 m
Logistique sur site	Lac privé (Société civile du lac de PALADRU) : autorisation accordée pour ce type d'essai Navigation sur le lac contrôlée et délivrance d'autorisation : pas de difficulté pour accueillir les 10 / 15 bateaux Prêt de leurs bateaux (2) et d'un conducteur (Garde du lac) Présence de 2 mises à l'eau Local pouvant être mis à notre disposition (flaconnage, logistique) Moyens de restauration et d'hébergement présents sur site	Navigation sur bateau unique possible sur le lac (location possible auprès de la gare maritime, identification d'un éventuel bateau pouvant correspondre à nos besoins) Site touristique : plus difficile de mettre en place les essais « contrôle métrologique des appareillages de mesures <i>in situ</i> des préleveurs Moyens de restauration et d'hébergement présents sur site

Annexe 4 : Substances quantifiées ou non quantifiées : Baie de Grésine (lac du Bourget) en 2009

Substances	Code SANDRE	Unité	Prélèvement de fond Concentration moyenne des deux prélèvements	Prélèvement intégré Concentration moyenne des deux prélèvements	Limite de quantification	Méthode mise en œuvre
Cations						
Ca ²⁺	1374	mg/l	49,1	48,9	0,1	NF ISO 11885
K ⁺	1367	mg/l	1,6	1,6	0,1	NF ISO 11885
Mg ²⁺	1372	mg/l	5,6	5,6	0,1	NF ISO 11885
Na ⁺	1375	mg/l	5,4	5,4	0,1	NF ISO 11885
NH ₄ ⁺	1335	mg/l	<0,01	<0,01	0,01	NF EN ISO 14911
Anions						
Cl ⁻	1337	mg/l	8,2	8,3	0,1	NF EN ISO 10304
NO ₃ ⁻	1340	mg/l	2,6	1,6	0,05	NF EN ISO 10304
SO ₄ ²⁻	1338	mg/l	13,1	13,2	0,05	NF EN ISO 10304
NO ₂ ⁻	1339	mg/l	<0,05	<0,05	0,05	NF EN ISO 10304
PO ₄ ³⁻	1433	mg/l	<0,1	<0,1	0,1	NF EN ISO 10304
Paramètres de base						
COD	1841	mg/l	1,64	1,83	0,5	NF EN 1484
Chlorophylle <i>a</i>	1439	µg/l	Paramètre non pertinent en prélèvement de fond	1,50	0,3	NF T 90-117
P Total	1350	µg/l	<10	<10	10	NF EN ISO 15587-1, NF ISO 11885
MES	1305	mg/L	<2	<2	2	NF EN 872
Métaux						
Ba	1396	µg/l	11,6	11,2	0,6	ICP MS selon MO 0918 (INERIS)
Sr	1363	µg/l	260	254	Non déterminée	ICP MS selon MO 0918 (INERIS)

Substances	Code SANDRE	Unité	Prélèvement de fond Concentration moyenne des deux prélèvements	Prélèvement intégré Concentration moyenne des deux prélèvements	Limite de quantification	Méthode mise en œuvre
Les autres métaux ont été recherchés en parallèle Cu, Al, As, Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Sb, Se, Sn, Ti, U, V, Pb, Mn, Zn et Fe mais concentrations inférieures aux LQ						
Micropolluants organiques						
Σ HAP (16 EPA)	6136	ng/l	ND	ND	LD = 3	NF EN ISO 17993
COHV	/	µg/l	ND	ND	LD = 0.5	NF EN ISO 11423 et NF EN ISO 10301 (espace de tête statique avec détection SM (quadripole) en Full Scan)
BTEX	5918	µg/l	ND	ND	LD = 0.7	NF EN ISO 11423 et NF EN ISO 10301 (espace de tête statique avec détection SM (quadripole) en Full Scan)
Screening organique	Aucune autre substance organique identifiée					NF EN ISO 6468 (extraction hexane, analyse CG/SM - détecteur type trappe) NF EN ISO 12918 (extraction dichlorométhane, analyse CG/SM- détecteur trappe)

LD : Limite de détection

ND : Non détecté

Annexe 5 : Substances quantifiées ou non quantifiées : lac de Paladru en 2009

Substances	Code SANDRE	Unité	Prélèvement de fond Concentration moyenne des deux prélèvements	Prélèvement intégré Concentration moyenne des deux prélèvements	Limite de quantification	Méthode mise en œuvre
Cations						
Ca ²⁺	1374	mg/l	61,7	57	0,1	NF ISO 11885
K ⁺	1367	mg/l	1,5	1,45	0,1	NF ISO 11885
Mg ²⁺	1372	mg/l	1,37	1,38	0,1	NF ISO 11885
Na ⁺	1375	mg/l	4,70	4,70	0,1	NF ISO 11885
NH ₄ ⁺ *	1335	mg/l	< 0,01	< 0,01	0,01	NF EN ISO 14911
Anions						
Cl ⁻	1337	mg/l	11,65	11,62	0,1	NF EN ISO 10304
NO ₃ ⁻	1340	mg/l	5,47	6,04	0,05	NF EN ISO 10304
SO ₄ ²⁻	1338	mg/l	9,14	9,17	0,05	NF EN ISO 10304
NO ₂ ⁻ *	1339	mg/l	0,07	< 0,05	0,05	NF EN ISO 10304
PO ₄ ³⁻ *	1433	mg/l	< 0,1	< 0,1	0,1	NF EN ISO 10304
Paramètres de base						
COD	1841	mg/l	1,85	1,78	0,5	NF EN 1484
Chlorophylle <i>a</i>	1439	µg/l	Paramètre non pertinent en prélèvement de fond	0,49	0,3	NF T 90-117
P Total*	1350	µg/l	<10	<10	<10	NF EN ISO 15587-1, NF ISO 11885
MES	1305	mg/L	<2	<2	2	NF EN 872
Métaux						
Ba	1396	µg/l	17	15	0,6	ICP MS selon MO 0918 (INERIS)
Mn	1394	µg/l	76	<0,5	0,5	ICP MS selon MO 0918 (INERIS)

Substances	Code SANDRE	Unité	Prélèvement de fond Concentration moyenne des deux prélèvements	Prélèvement intégré Concentration moyenne des deux prélèvements	Limite de quantification	Méthode mise en œuvre
Sr	1363	µg/l	235	230		ICP MS selon MO 0918 (INERIS)
Zn	1383	µg/l	8,16	2,80	0,5	ICP MS selon MO 0918 (INERIS)
Fe	1393	µg/l	11,6	<10	10	ICP MS selon MO 0918 (INERIS)
Les autres métaux ont été recherchés en parallèle Cu, Al, As, Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Sb, Se, Sn, Ti, U, V et Pb mais concentrations inférieures aux LQ						
Micropolluants organiques						
Déséthylatrazine	1108	ng/l	67	45,7	5	Extraction SPE et analyse en LC-MS
Atrazine	1107	ng/l	8	<5	5	Extraction SPE et analyse en LC-MS
Déisopropylatrazine	1109	ng/l	<5	<5	5	Extraction SPE et analyse en LC-MS
Desethyl terbutylazine	/	ng/l	<5	<5	5	Extraction SPE et analyse en LC-MS
Terbutylazine	1268	ng/l	<5	<5	5	Extraction SPE et analyse en LC-MS
Σ HAP (16 EPA)	6136	ng/l	ND	ND	LD = 3	NF EN ISO 17993
COHV	/	µg/l	ND	ND	LD = 0.5	NF EN ISO 11423 et NF EN ISO 10301 (espace de tête statique avec détection SM (quadripole) en Full Scan)
BTEX	5918	µg/l	ND	ND	LD = 0.7	NF EN ISO 11423 et NF EN ISO 10301 (espace de tête statique avec détection SM (quadripole) en Full Scan)
Screening organique	Aucune autre substance organique identifiée					NF EN ISO 6468 (extraction hexane, analyse CG/SM - détecteur type trappe) NF EN ISO 12918 (extraction dichlorométhane, analyse CG/SM - détecteur trappe)

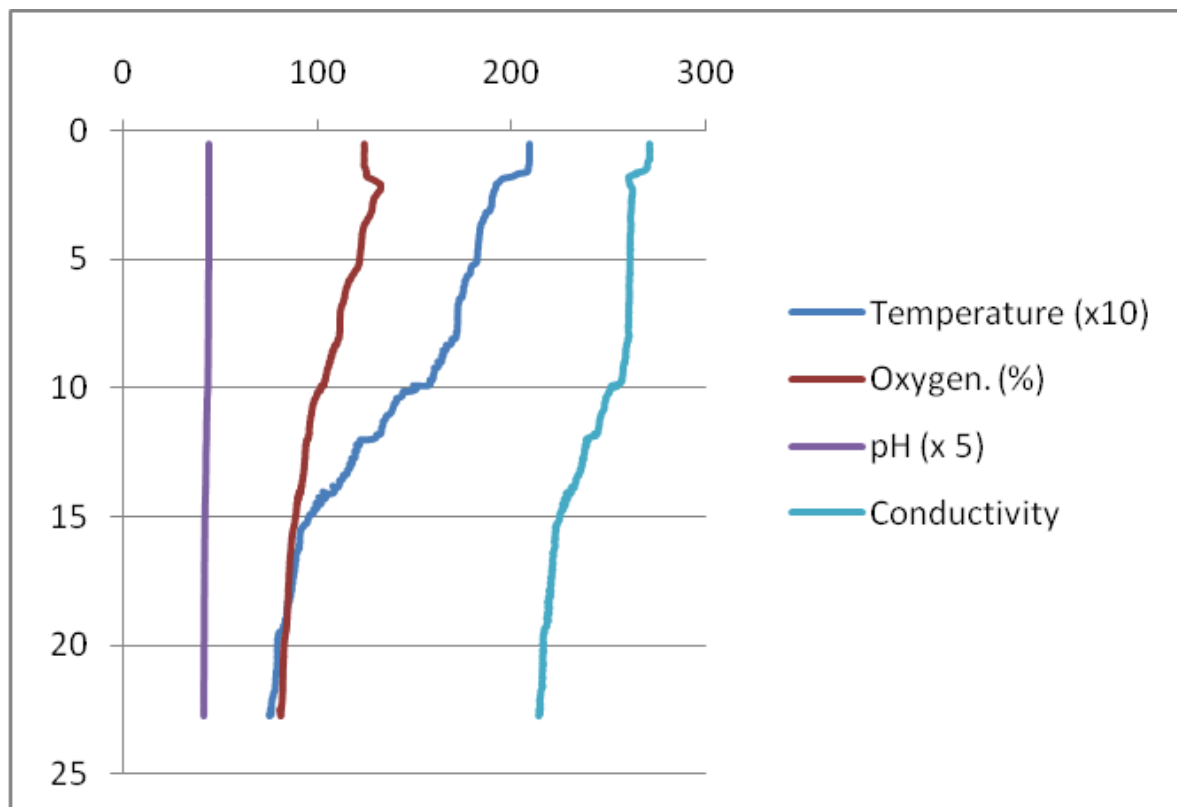
LD : Limite de détection

ND : Non détecté

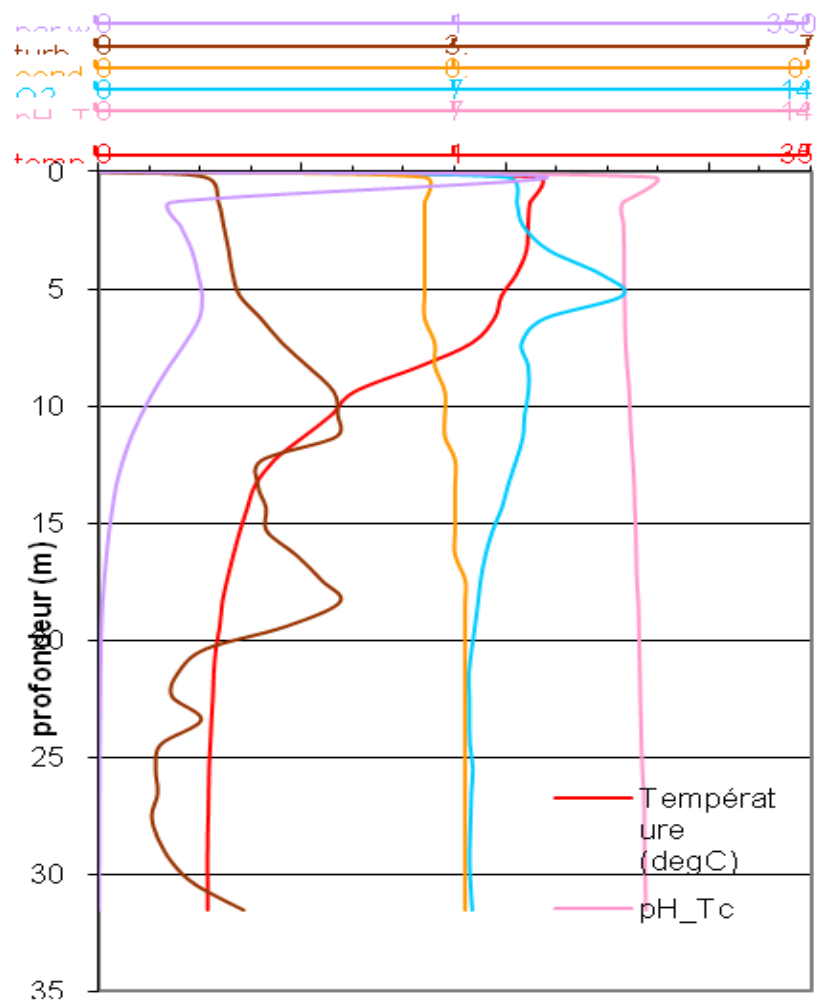
*les valeurs de LQ requises pour l'essai Plan d'eau seront nettement plus basses. Ces paramètres seront analysés par l'INRA, à des LQ de l'ordre de quelques µg/L (valeurs couramment observées dans les eaux de lacs).

Annexe 6 : Mesures in situ - profils verticaux réalisés en 2009

Lac du Bourget - Baie de Grésine



Lac de Paladru



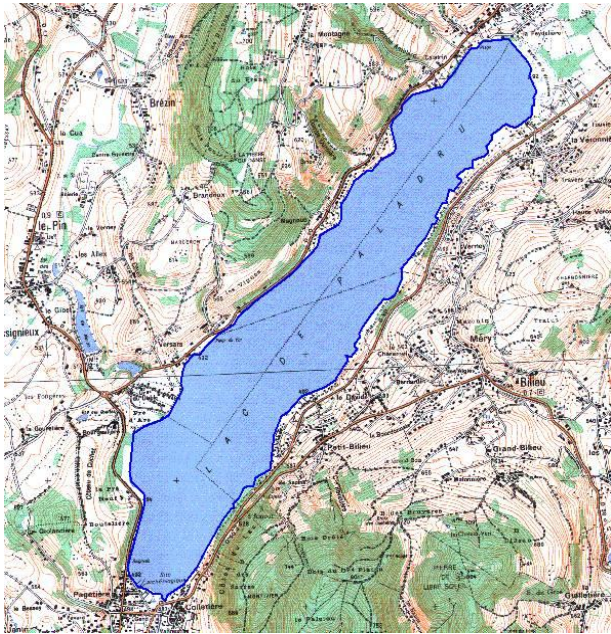
Annexe 7 : Questionnaire type envoyé aux participants potentiels

Enquête préalable auprès des préleveurs pouvant potentiellement participer à l'essai intercomparaison "Plan d'eau" de 2010 Recensement des besoins par les organisateurs (INRA/INERIS)			Restitution le : à Mme LEPOT : benedicte.lepot@ineris.fr	
Identification de l'organisme préleveur				
Nom de l'organisme préleveur :				
Adresse :				
Code postal :				
Ville :				
Nom du correspondant :				
Téléphone :				
Mail :				
Questions	Oui	Non	Choix parmi liste déroulante	Commentaires de l'organisme préleveur
Vos besoins pour réaliser des prélèvements dans de bonnes conditions dans le cadre de la surveillance des plans d'eau				
Quels sont vos besoins en énergie pour mener vos prélèvements ?				
Disposez-vous d'un groupe électrogène pour y répondre?				
Pour mettre en œuvre les opérations de prélèvements, de quel espace minimal disposez-vous généralement? (à préciser approximativement en m ²)				
Si l'essai "Plan d'eau" est organisé sur un unique bateau :				
Quelle longueur de plabord avez-vous besoin?				
Quelle longueur de caisses avez-vous besoin?				
Bateau				
Possédez-vous un bateau pour les prélèvements en Plan d'eau?				
Si oui :				
Quelles sont ses dimensions?				
Longueur en mètres				
Largeur en mètres				
Hauteur en mètres				
Quel est son poids avec moteur en kg?				
Quelle est sa capacité maximale en kg?				
Combien de personnes peut-il accueillir?				
Quelle est la nature de la coque?				
Quel type de moteur est présent sur le bateau?				
Quelle est la puissance maximale du moteur en cv?				
Possédez-vous une remorque de transport?				
Possédez-vous un treuil sur le bateau?				
Si oui :				
Où est-il disposé?				
Peut-il être démonté facilement?				
Type de treuil ?				
Quel poids maximum peut-il soulever en kg?				
Est-il possible de disposer le treuil sur n'importe quel plabord d'un bateau?				
Méthode de mesure de la transparence				
Possédez-vous un disque de Secchi?				
Si oui :				
Quelle est la dimension du disque de Secchi? (diamètre en cm)				
Quelle est la couleur du disque de Secchi?				
Comment est-il descendu?				
Si le disque de Secchi est descendu à l'aide d'un treuil :				
Type de treuil utilisé ?				
Quel poids maximum peut-il soulever en kg?				
Comment est mesurée la transparence?				
Méthode de prélèvement mise en œuvre sur Plan d'eau				
Sur quel référentiel (guide, norme, protocole standardisé etc) vous appuyez-vous pour réaliser vos prélèvements d'eau en plan d'eau?				
Avec quel type de préleveur réalisez-vous les opérations de prélèvement (prélèvement intégré et de fond)?				
Comment est assuré la descente du préleveur ?				
Comment est mesurée la profondeur de prélèvement?				
Comment est effectué le prélèvement intégré?				
Si plusieurs prélèvements successifs puis homogénéisés :				
Dans quel récipient est réalisé l'homogénéisation?				
Où a lieu la confection de l'échantillon moyen destiné à l'analyse ?				
Si une bouteille ou un boyau est mis en œuvre :				
Caractéristiques de la bouteille ou du boyau?				
Nature de la bouteille ou du boyau?				
Volume en millilitres?				
Comment est refermée la bouteille ou le boyau à la profondeur désirée?				
Méthode de mesure in situ				
Quelle méthode mettez-vous en œuvre pour les mesures in situ (pH, Oxygène dissous, conductivité) ?				
1 - Prélèvement ponctuel à profondeur définie et mesure de l'eau échantillonnée sur le terrain				
2 - Prélèvement ponctuel à profondeur définie et mesure de l'eau échantillonnée au laboratoire				
3 - Mesure en continu directement dans la colonne d'eau à l'aide de sondes pour édition des profils verticaux				
Si 1 ou 2 :				
Précisez à quelles profondeurs sont réalisées les prélèvements en vue de déterminer les paramètres pH, Oxygène, conductivité ? (dans le cas d'un lac ayant une profondeur maximale de 40 m)				
Si 3 :				
Précisez le type de sonde mis en œuvre?				
Comment sont récupérées les données lors de la mesure en continu des paramètres in situ?				
Jusqu'à quelle profondeur maximale, ce type de sonde peut être utilisé?				

Annexe 8 : Retours sur la faisabilité d'organiser un essai lac sur une embarcation unique ou individuelle

Enquête sur les équipements liés à l'embarcation	
Option bateau unique :	Option embarcation préleveur :
Espace minimal nécessaire : • 2 à 4 m² pour mettre en œuvre les opérations de prélèvement • longueur de plabord : 2 à 4 m chacun pour fixer le treuil • longueur au sol pour réaliser les opérations de prélèvement (flaconnage) de 0.6 m à 2 m chacun • Treuil : difficile à disposer sur n'importe quel plabord d'un bateau	• 8 organismes disposent de moyens en énergie (batterie, carburant pour moteur thermique, groupe électrogène) • Tous disposent d'un bateau et d'une remorque ✓ Longueur des bateaux : 2.4 m et 4.7 m - moyenne à 4 m ✓ Largeur des bateaux : entre 1.2 m et 1.9 m ✓ Hauteur des bateaux : entre 0.5 m et 1 m ✓ Capacité maximale : entre 240 kg et 1300kg ✓ Bateaux accueillant a minima 3 personnes, au max. 8 ✓ Nature des coques de bateaux : dure (5 organismes), les autres organismes (3) possèdent des bateaux à coque souple (pneumatique) ✓ Type de moteur utilisé : moteur thermique (6 organismes), 2 organismes : moteur électrique. ✓ Puissance maximale : moteur thermique (5 CV à 40CV), moteur électrique 50 lbs

Annexe 9 : Descriptif du lac et situation géographique

Lac de Paladru Code lac : W3125023	
Renseignements généraux	Région : Rhône-Alpes au Nord Ouest du massif de la Chartreuse Département : ISERE Commune : Billeu, Le pin, Paladru, Charavines INSEE : 38292
Renseignements géographiques	X en dms (WGS 84) : E 5° 32'07,2'' Y en dms (WGS 84): N 45° 27'10,5'' Z en m : 490 m
Masse d'eau et Hydro-écorégion	H.E.R : 5 (JURA/ PRE-ALPES DU NORD) Type : N4 (lac de moyenne montagne calcaire profond à zone littorale) Lac naturel, avec régulation à l'exécutoire Lac marnant
Morphologie	Superficie : 382 ha Longueur : 5300 m Largeur : 950 m Altitude : 492 m Profondeur : • maximale : 36 m • moyenne : 25 m Volume : 97 m3 Temps de renouvellement estimé : 3,6 ans
Carte : (extrait SCAN 25, IGN 1/50 000)	

Photos du site	 (source S.T.E / AERMC)  (source société du lac Paladru)
Gestion	Lac privé, géré par la Société civile du lac de PALADRU
Activités, Usages	Activités économiques principales : le tourisme, l'agriculture et une très légère industrie essentiellement sur Paladru et Charavines (en limite du bassin versant). Ces communes représentent une population sédentaire et saisonnière respectivement de 4500 à 12000 habitants. Activités aquatiques : baignade, voile, ski nautique et pêche constituent les principaux usages.
Accès en véhicule	A 71 km de Lyon par la route, vous mettrez environ 1h en prenant l'autoroute A43 jusqu'à la sortie 9 "La Tour du Pin" et en suivant ensuite les indications "Lac de Paladru" sur 17 km. A 42 km de Grenoble par la route, vous mettrez environ 35min en prenant l'autoroute A48 en direction de Lyon jusqu'à la sortie 10 "Voiron" et en suivant ensuite les indications "Lac de Paladru" sur 19 km.

Annexe 10 : Programme de l'essai

1^{ère} Journée : 22 juin 2010	☒ 13 heures : Accueil des participants - Durée de l'opération : 1 heure ▪ Présentation des consignes ☒ 14 heures : Evaluation de l'impact « appareillage » sur les mesures <i>sur site</i> ▪ Etape 1 : Contrôle métrologique réalisé sur la berge (1 heure) ▪ Etape 2 : Vérification de la concordance des paramètres sur site dans une eau commune (1 heure) ☒ 16 heures : Débriefing et Collecte des documents par les organisateurs ☒ 17 heures : Mise à l'eau des embarcations ☒ 18 heures : Fin de la première journée
2^{ème} Journée : 23 juin 2010	☒ 7 heures : Rassemblement des participants ▪ Embarquement des participants et du matériel à bord d'un bateau (3/4 heure) ▪ Déplacement au point de plus haute profondeur, temps de stabilisation et préparation du matériel des préleveurs (3/4 heure) ▪ Observation et évaluation des pratiques de prélèvement (audit de terrain, relevé de terrain avec mesure du profil vertical par chaque participant) : (1 heure 30 minutes) ▪ Evaluation de l'impact des opérations de prélèvement sur la variabilité des résultats (protocole spécifique à chaque préleveur → prélèvement intégré et prélèvement de fond) : (2 heures 30 minutes) ☒ 13 heures : Retour au port ▪ Débriefing ▪ Regroupement des échantillons ▪ Déjeuner ☒ 16 heures : Fin de l'essai sur site - Collecte des échantillons par le transporteur

Annexe 11 : Enquête type envoyée aux préleveurs inscrits :

Essai collaboratif sur site - Opérations de prélèvement en plan d'eau - Questionnaire aux participants			Restitution le : 12 mai 2010 à Mme LEPOT
Questions	Oui	Non	Commentaires / Références des documents
Informations générales			
Votre établissement a-t-il une démarche ou un système d'assurance qualité ?			
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. pH,			
2. Conductivité,			
3. Oxygène dissous,			
4. Transparence,			
5. Autres (si oui, préciser dans commentaires)			
Dans votre établissement, combien d'agents préleveurs sont habilités à réaliser des prélèvements en plan d'eau ?			
Combien de prélèvements en plan d'eau réalisez vous en une année ?			
Dans quels contextes effectuez-vous ces prélèvements (DDASS, Agences de l'eau, ...)?			
Votre établissement a-t-il une activité de laboratoire d'analyse chimique des eaux?			
Personnel			
Comment assurez-vous la formation du personnel affecté aux opérations de prélèvements (formations externes, formations internes, compagnonnage...) ?			
Assurez-vous le maintien des compétences du personnel affecté aux opérations de prélèvements ?			
Si oui par quel moyen (formation externe, interne, ...) et à quelle fréquence ?			
En cas de participation à des formations externes, pouvez-vous préciser le nom des organismes de formation et le titre des formations ?			
Préparation de la campagne de prélèvement			
Quelles informations liées au point de prélèvement demandez-vous pour préparer une campagne de prélèvements en plan d'eau (ex : objectif de l'intervention, bathymétrie, accessibilité, type de polluants présents, teneurs, ...) ? Autres (si oui, préciser dans commentaires).			
De quelles informations liées au point de prélèvement disposez-vous généralement pour réaliser ces campagnes ?			
Qui vous fournit ces informations ? Sous quelles formes ?			
Selon vous quelles sont les informations qui manquent le plus souvent ?			
Recevez-vous des demandes de prélèvement au format SANDRE EDILABO ?			

Matériel de prélèvement			
Effectuez-vous des contrôles et /ou un conditionnement des matériels de prélèvement avant le départ sur le terrain ? Si oui lesquels ?			
1. Bouteilles ?			
2. Pompes ?			
3. Boyaux?			
3. Autres (si oui, préciser dans commentaires)			
Quelle est la nature des matériaux mis en œuvre (ex : PVC, PEHD, etc) ?			
Utilisez-vous d'autres types de matériel de prélèvement ? (si oui, préciser dans commentaires)			
Mesure des paramètres physico-chimiques sur site			
Existe-t-il des procédures d'étalonnage et/ou de vérification pour l'ensemble des appareillages de mesures ? (fournir les références dans commentaires)			
Si oui, sont-elles accessibles facilement au préleveur sur le site ?			
Existe-t-il des procédures de maintenance pour l'ensemble des appareillages de mesures ? (fournir les références dans commentaires)			
L'étalonnage des appareils est-il effectué sur site et/ou en laboratoire ? Préciser pour quels appareils ?			
L'étalonnage est-il effectué avec des solutions raccordées ? Pour quels paramètres? (à préciser dans commentaires)			
Indiquez les références des solutions raccordées utilisées? (à préciser dans commentaires)			
Effectuez-vous une évaluation métrologique de vos appareils ?			
Pour la mesure de l'oxygène dissous, comment effectuez-vous la vérification (1 ou 2 points) ?			
Effectuez-vous sur site avant prélèvement un 100% d'oxygène? Dans l'eau? Dans l'air?			
Effectuez-vous sur site avant prélèvement un zéro-pression ?			
Quel type de mesure utilisez-vous pour la mesure de l'oxygène dissous ? (électrode de Clark à membrane ou sonde optique)			
Effectuez-vous une étude de linéarité de votre oxymètre ?			
Pour la mesure de la conductivité, comment effectuez-vous l'étalonnage (1 ou 2 points) ?			
A quelle température, la mesure de la conductivité est-elle restituée?			
Pour la mesure de pH comment effectuez-vous l'étalonnage (2 points ou multipoints) ?			
Effectuez-vous une évaluation des incertitudes de mesure ?			
Si oui, comment ?			
Un contrôle des appareils est-il effectué à la fin de la journée de prélèvement ?			
Quel est le volume de solutions nécessaire pour l'étalonnage de vos sondes?			
Prélèvements en plan d'eau			
Disposez-vous de procédures ou modes opératoires décrivant les opérations de prélèvements en plan d'eau? (fournir les références dans commentaires)			
Si oui, sont-elles accessibles facilement au préleveur sur le site ?			
Quel est le référentiel normatif ou documentaire auquel vous vous référez pour les prélèvements en plan d'eau?			
Consignez-vous les observations faites sur le terrain ?			
Que regroupent ces observations ? Par exemple : date, lieu de prélèvement, conditions météorologiques, type de prélèvement, mesures physico chimiques de terrain, quantité d'échantillon prélevé etc...			
Disposez vous d'un formulaire type de restitution des campagnes de terrain ? Si oui, pouvez-vous en fournir un exemplaire ?			
Utilisez-vous le format SANDRE EDILABO pour restituer les indications de terrain ou les résultats d'analyse sur site ?			
Comment déterminez-vous le point de prélèvement sur un plan d'eau (point de plus grande profondeur)?			
Sur le site de prélèvement, effectuez-vous un mouillage en vue des opérations de prélèvements?			
Comment effectuez-vous la mesure de la transparence? (avec quoi, référentiel) (à préciser dans commentaires)			
Quelle est la dimension du disque de Secchi? (diamètre en cm)			
Quelle est la couleur du disque de Secchi?			
Quelle est la méthodologie mise en œuvre pour mesurer la transparence?			
Comment déterminez-vous la zone du prélèvement intégré?			
Réalisez-vous vos prélèvements selon une méthodologie définie ? Si oui, selon laquelle?			
1. Prélèvement de fond puis prélèvement intégré			
2. Prélèvement intégré puis prélèvement de fond			
A quel moment les mesures in situ (profil vertical) sont-elles réalisées ?			
1. avant les prélèvements			
2. après les prélèvements			
3. avant et après les prélèvements			
Notez-vous votre position GPS avant et après les opérations de prélèvements?			
Quel est le volume de vos bouteilles de prélèvement?			
1. Volume pour les bouteilles du prélèvement de fond			
2. Volume pour les bouteilles du prélèvement intégré			
Au cours de cet essai, le volume total à prélever est de 12 litres environ, combien de glacières utiliserez-vous?			
Comment assurez-vous la conservation des échantillons entre les opérations de prélèvement et le retour à la berge?			

Contrôles qualité terrain			
Réalisez-vous des contrôles qualité de type " blancs terrain" ?			
Si oui dans quels cas et/ou à quelle fréquence ?			
Réalisez-vous des contrôles qualité de type "témoin de terrain" ? <i>(échantillon contenant l'élément recherché et exposé aux mêmes conditions sur le terrain et pendant le transport que les échantillons prélevés)</i>			
Si oui dans quels cas et/ou à quelle fréquence ?			
Réalisez-vous un témoin de matériel entre deux lieux de prélèvements différents réalisés sur une même journée ? <i>(vérifier que le matériel d'échantillonnage a été décontaminé entre deux prélèvements)</i>			
Flaconnage, conservation et transport			
Existe-il une concertation entre le laboratoire réalisant les analyses et l'agent préleveur avant le prélèvement sur site?			
Si oui, comment est-elle réalisée?			
Sur quelles bases choisissez-vous les flaconnages, agents conservateurs adéquats pour les paramètres à analyser ? (normes, consignes du laboratoire, ...)			
Qui fournit les flaconnages ?			
<u>Certaines substances nécessitent une conservation au frais afin d'éviter toute dégradation</u> , quelles sont les procédures et/ou contrôles qualité mis en œuvre par l'établissement pour respecter la température de conservation des échantillons durant le transport site vers laboratoire d'analyse ?			
<u>Certaines substances nécessitent une analyse rapide afin d'éviter toute dégradation</u> , quelles sont les procédures et/ou contrôles qualité mis en œuvre par l'établissement pour respecter le délai d'analyse des échantillons durant le transport site vers laboratoire d'analyse ?			
Pratiquez-vous des filtrations sur le terrain notamment pour les métaux dissous, la chlorophylle a ? Dans quelles circonstances (contexte, paramètres , ...)?			
Ajoutez-vous les agents conservateurs sur le terrain ? Types d'agents conservateur? <i>(à préciser dans commentaires)</i>			
Les agents conservateurs sont-ils ajoutés dans les flacons avant le départ sur le terrain ?			
Transport des échantillons prélevés			
Comment est réalisé la traçabilité des échantillons entre l'agent préleveur et le laboratoire ?			
1. Par la remise au laboratoire de la fiche de prélèvement englobant l'ensemble des données issues du prélèvement			
2. Par un étiquetage des échantillons précis			
3. Par un autre moyen, à préciser dans commentaires			
Quels sont les renseignements a minima indiqués sur les flacons ?			
L'expédition des échantillons est-elle effectuée par un transporteur (sous traitance) ou par l'agent préleveur lui-même ?			
1. Par un transporteur (sous traitance)			
2. Par l'agent préleveur lui-même			
Réalisez-vous un témoin de transport ? <i>(détermination s'il y a eu contamination de fond ou contamination durant le transport)</i>			
Sécurité au poste de travail			
Quels sont les éléments qui composent votre équipement de protection individuelle lors d'un prélèvement sur plan d'eau?			
En campagne, partez-vous seul en général, ou toujours accompagné?			
Avez-vous d'autres équipements liés à la sécurité, autres que les E.P.I. (téléphone, radio, balise...)? <i>(si oui, préciser dans commentaires)</i>			
Avez-vous un document interne qui liste toutes les consignes de sécurité à prendre lors de ce type d'intervention? <i>(fournir la référence dans commentaires)</i>			
Sur site, quelles sont les principales constatations environnementales (visuelles et géographiques) qui pourraient vous empêcher d'intervenir sur un plan d'eau?			
Sur site, quelles sont les conditions climatiques qui pourraient vous empêcher d'intervenir sur un plan d'eau? Pourquoi?			
Remarques libres sur l'aspect sécurité lors de l'essai sur site			

Annexe 12 : Document type à remplir par les observateurs pendant l'essai

INERIS	Essai national plan d'eau - Feuille d'observation								date de l'essai :	22 /23 juin 2010
Identification de l'organisme préleveur										
Nom organisme prélèvement :						Noms préleveur / accompagnateur :				
Nom organisme observateur :						Nom observateur :				
Etat général Embarcation (cellule à cocher)										
	Correcte	Acceptable	Insatisfaisante	Commentaires de l'observateur						
Propreté intérieure (sol)										
	Oui	Non	Commentaires de l'observateur				Lister les équipements de sécurité présents sur l'embarcation			
Contaminations potentielles (présence bidon essence, huile etc...)						Matériels de sécurité présents dans l'embarcation (bouées, corne de brume, fusée etc...)				
	> 2 m2	> 1 m2	< à 1m2	Commentaires de l'observateur			> 2 m2	> 1 m2	< à 1m2	Commentaires de l'observateur
Espace dédié aux opérations de prélèvements						Espace dédié à la conservation des échantillons				
Protection du préleveur										
Gants	Oui	Non	Gilet de sauvetage	Oui	Non	Autres équipements	Lesquels		Commentaires de l'observateur	
Opérations de prélèvement										
Mesure de la profondeur										
	Marque, Modèle		Oui	Non		Valeur	Valeur		Valeur moyenne des X valeurs	Valeurs moyenne de l'ensemble des préleveurs (fournie par l'organisateur)
Appareil utilisé : 1- Echosondeur 2- Corde graduée 3- Poulie compteuse		Appareil référencé (identification par un code unique interne)			Valeurs lue par le préleveur (au signal donné par l'organisateur)			Moyenne		

INERIS	Essai national plan d'eau - Feuille d'observation							date de l'essai :	22 /23 juin 2010
Identification de l'organisme préleveur									
Nom organisme prélèvement :			Noms préleveur / accompagnateur :						
Nom organisme observateur :			Nom observateur :						
Profil vertical dans la colonne d'eau									
Sonde de mesure									
	Marque, Modèle		Oui	Non	date approximative de l'étalonnage	Solutions étalons utilisées		oui	non
pH		Etalonnage réalisé avant départ sur site (labo)					Vérification réalisée dans l'embarcation avant mesure		
Conductimètre		Etalonnage réalisé avant départ sur site (labo)					Vérification réalisée dans l'embarcation avant mesure		
Oxygène dissous		Etalonnage réalisé avant départ sur site (labo)					Vérification réalisée dans l'embarcation avant mesure		
Température		Etalonnage réalisé avant départ sur site (labo)					Vérification réalisée dans l'embarcation avant mesure		
	Lesquelles (chlorophylle a, etc...)		Commentaires de l'observateur sur les mesures in situ						
Autres électrodes présentes									
Collecte des données (mesures in situ sur la colonne d'eau) (cellule à cocher)									
	Oui	Non	Mesures réalisées tous les x mètres (à préciser)		Oui	Non	Mesures réalisées à quelle fréquence (ex : x secondes, x minutes) à préciser		Lesquels
Données relevées sur la fiche terrain spécifique au préleveur (fiche de terrain à récupérer)				Enregistrement automatique dans l'appareil de mesure (transférer les données à l'INERIS dès retour au labo)				Autres moyens de collecte des données	

INERIS	Essai national plan d'eau - Feuille d'observation								date de l'essai :	22 /23 juin 2010	
Identification de l'organisme préleveur											
Nom organisme prélèvement :				Noms préleveur / accompagnateur :							
Nom organisme observateur :				Nom observateur :							
Mesure de la transparence											
	Couleur	Dimension (diamètre en cm)		A la main (corde graduée)	Poulie compteuse		Lequel		Commentaires de l'observateur		
Caractéristiques du disque de secchi			Moyen utilisé pour descendre le disque de secchi			Référentiel utilisé (norme NF EN ISO 7027, protocole autre à noter)					
	dos au soleil (à l'ombre du bateau)	lecture lors de la descente + lecture en remontant	mesure répétée (nombre de fois)		Valeur 1	Valeur 2	Valeur 3	Valeur 4		Valeur moyenne des X valeurs	Valeur à utiliser pour le prélèvement intégré (fournie par organisateur)
Méthodologie mise en œuvre pour mesure la transparence				Valeurs lues par le préleveur (au signal donné par l'organisateur)					Moyenne obtenue		
Prélèvement intégré <u>Réaliser deux prélèvements distincts</u> <u>Utiliser les flacons vierges</u> <u>Remplissage des flacons à ras bord</u>											
Système de prélèvement mis en œuvre (cellule à cocher)											
Bouteille intégratrice (cloche)		Tube intégrateur		Bouteille verticale		Pompe		Commentaires observateur			
Nature des organes du système de prélèvement											
Corps de la bouteille (exemple PVC, PVC recouvert de téflon, PEHD, plexiglas)		Tube, tuyau (ex silicone, silicone alimentaire)		Présence de joints (relarguage possible de polluants)		Etat des tuyaux, joints (craquelé, jaunâtre etc...)		Commentaires observateur			
Conditionnement du système de prélèvement avant réalisation des opérations de prélèvement											
Nettoyage au laboratoire		Type de nettoyage (eau ultra pure, détergent, eau ultrapure acidifiée, etc..)		Rinçage avec l'eau du milieu à prélever		Nombre de rinçages réalisés		Commentaires observateur			

INERIS	Essai national plan d'eau - Feuille d'observation							date de l'essai :	22 /23 juin 2010
Identification de l'organisme préleveur									
Nom organisme prélèvement :			Noms préleveur / accompagnateur :						
Nom organisme observateur :			Nom observateur :						
Méthodologie mise en œuvre pour le prélèvement intégré									
	Respect		Volume en ml		Description				Oui/Non
Zone échantillonnée en mètres (2,5 x valeur moyenne transparence) Valeur fournie par organisateur		Volume du système de prélèvement		Méthode mise en œuvre en vue de la confection d'un échantillon moyen (utilisation d'un intermédiaire (seau, glacière) ou distribution directement dans les flacons de la façon suivante 1/3, 1/3, 1/3)		Remplissage flacons Ras Bord respecté (si non, le noter et exiger au préleveur de le réaliser)		Contamination potentielle de l'échantillon (gants en contact direct avec l'intérieur du flacon ou l'intérieur du bouchon)	
	Oui	Non	Commentaires observateurs			Echantillon seul	Echantillon + relevé de terrain	Autre	Commentaires observateurs
Réflexe de conserver au frais les flacons					Que fournissez - vous au laboratoire d'analyse?				
Maîtrise du prélèvement intégré									
	Oui	Non	Commentaires observateurs			Oui	Non	Commentaires observateurs	
Maîtrise de la contamination durant le prélèvement (par ex: éviter la pose des bouchons à même le sol etc...)					Bonne organisation générale (flacons, bouchons, etc...)				
Prélèvement de fond Réaliser deux prélèvements distincts Utiliser les flacons marqués d'un scotch INERIS Remplissage des flacons à ras bord									
Système de prélèvement mis en œuvre									
Bouteille horizontale		Bouteille verticale		Autres systèmes à préciser		Volume du système de prélèvement en ml		Commentaires observateur	

INERIS	Essai national plan d'eau - Feuille d'observation								date de l'essai :	22 /23 juin 2010
Identification de l'organisme préleveur										
Nom organisme prélèvement :				Noms préleveur / accompagnateur :						
Nom organisme observateur :				Nom observateur :						
Nature des organes du système de prélèvement										
Corps de la bouteille (exemple PVC, PVC recouvert de téflon, PEHD, plexiglas, inox)		Tube, tuyau (ex silicone, silicone alimentaire)		Présence de joints (relarguage possible de polluants)		Etat des tuyaux (craquelé, jaunâtre etc...)		Commentaires observateur		
Conditionnement du système de prélèvement avant réalisation des opérations de prélèvement										
Nettoyage au laboratoire		Type de nettoyage (eau ultra pure, détergent, eau ultrapure acidifiée, etc...)		Rinçage avec l'eau du milieu à prélever		Nombre de rinçages réalisés		Commentaires observateur		
Méthodologie mise en œuvre pour le prélèvement fond										
	OUI	NON	Valeur		Description				OUI	NON
Contrôle mesure de la profondeur avant prélèvement					Méthode mise en œuvre en vue de la confection d'un échantillon moyen (utilisation d'un intermédiaire (seau, glacière) ou distribution directement dans les flacons de la façon suivante 1/3, 1/3, 1/3)		Remplissage flacons Rat Bord respecté (si non, le noter et exiger au préleveur de le réaliser)		Contamination potentielle de l'échantillon (gants en contact direct avec l'intérieur du flacon ou l'intérieur du bouchon)	
	OUI	NON	Commentaires observateurs				Echantillon seul	Echantillon + relevé de terrain	Autre	Commentaires observateurs
Réflexe de conserver au frais les flacons							Que fournissez - vous au laboratoire d'analyse?			
Maîtrise du prélèvement fond										
	OUI	NON	Commentaires observateurs				OUI	NON	Commentaires observateurs	
Maîtrise de la contamination durant le prélèvement (par ex: éviter la pose des bouchons à même le sol etc...)							Bonne organisation générale (flacons, bouchons, etc...)			
Commentaires autres échanges observateur/préleveur										



Annexe 13 Données relevées sur le terrain et portant sur l'organisation générale sur l'embarcation

ETAT GENERAL DE L'EMBARCATION									
Participants	Propreté intérieure	commentaires	Contaminations potentielles	commentaires	Liste des équipements de sécurité présents sur l'embarcation	Espace dédié aux opérations de prélèvement	commentaires	Espace dédié à la conservation des échantillons	commentaires
A6	correcte	NR	oui	réservoir du bateau	corne de brume, feu automatique à main, trousse de secours, clé de secours, coupe circuit, rames, écope	< 1 m2	surface totale de l'embarcation environ 2 m2	< 1 m2	conservation dans une glacière ; surface totale de l'embarcation environ 2 m2
A4	correcte	éléments stockés dans bidons, sacoche	oui	nourrice	fusée de détresse, corne de brume, écope, extincteur (tout dans un bidon étanche), rames	> 1 m2	NR	> 2 m2	NR
A7	correcte	Moteur neuf, 4 CV en rodage Zodiac neuf blanc 3,2m de long	non	pas de nourrice (capacité réservoir moteur = 2 litres)	gilets de sauvetage, rames (2), téléphone portable, permis bateau (2), agents en Waders, Leatherman (outil multifonction)	> 1 m2	Bateau = 0,7 * 2,2	> 1 m2	2 glacières : 1 pour prélèvement de fond, 1 pour prélèvement intégré ; packs de glace
A5	correcte	3 m 70 * 1 m	oui/non	bidon d'essence près du moteur ; séparation avec le matériel de prélèvement et de mesure	gilets de sauvetage, téléphone, bouée	> 1 m2	NR	< 1 m2	NR
A9	acceptable	bateau du garde du lac	oui	bidon d'essence enfermé dans un espace type placard	rames	> 1 m2	NR	> 1 m2	NR
A3	acceptable	NR	non	Moteur électrique	boot, bouée, fusée, corne de brume, extincteur, écope	> 1 m2	NR	> 1 m2	NR
A1	correcte	très propre et bien rangé	oui	NR	NR	> 1 m2	NR	> 1 m2	NR
A8	correcte	quelques graviers, état ok	NR	moteur thermique bateau sur plan d'eau / cours d'eau ; essence dans le coffre	en binôme, feux de signalisation si de nuit	< 1 m2	environ 1 m2	< 1 m2	NR
A10	correcte	espace optimisé au maxi	oui	bidon mis à l'écart de la zone de prélèvement	gilet, ancre, tout est dans la voiture par faute de place dans le bateau	> 2 m2	organisé	> 2 m2	organisé
A2	correcte	celui qui conduit se lave les mains dans le lac pour éviter la contamination par l'essence des échantillons	oui	nourrice à essence	gilets (portés), ancre (non prise pour l'essai), rames, bouée, gaffe	< 1 m2	= 1 m2 ; espace prélèvement + stockage séparés de la nourrice à essence	> 1 m2	pas de contact glacière / nourrice

Participants	PROTECTION DU PRELEVEUR				MESURE DE LA PROFONDEUR							
	Gants	Gilet de sauvetage	autres équipements	commentaires	Appareil utilisé	Marque	Modèle	Appareil référencé (code unique interne)	Valeur 1 lue par le préleveur (m)	Valeur 2 lue par le préleveur (m)	Moyenne des valeurs (m)	Remarques profondeur
A6	non	oui	NR	NR	échosondeur	Plastimo	Echotest II	oui	35,5	35,5	35,5	2 appareils présents sur le bateau référencés HY 241 et HY 46
A4	non	oui	NR	NR	échosondeur	Humminbird	717	non	33	33,2	33,1	équipement unique
A7	oui	oui	lunettes polarisantes	gants en néoprène pour corde de prélèvement	échosondeur	Garmin	Fishbinder 160	non	33,8	33,8	33,8	
A5	oui	oui	NR	NR	échosondeur	Humminbird	matrix 12 avec GPS	oui	34,4	34,3	34,35	échosondeur 2
A9	non	oui	ancres, corne de brume, ciret, téléphone portable	rien mais seraient équipés	corde graduée	/	/	non	36	35,7	35,85	/
A3	non	oui	bottes, cuissardes	NR	échosondeur	Humminbird	fishfinder 525	non	36,5	37,5	37	/
A1	non	oui	gel de lavage des mains	NR	échosondeur	EAGLE	QD 128	non	33,5		33,5	10h30 mesure de la profondeur ; 10h50 mesure de la transparence 47 m du point initial
A8	NR	oui	NR	NR	échosondeur	NR	NR	oui	35,8		35,8	
A10	non	oui	/	NR	sonar embarqué	NAVMAN	NR	oui	36		36	sonde 001
A2	non	oui	NR	NR	échosondeur	UWITEC	profondimètre	oui	36,4	36,6	36,5	/

MESURE DE LA TRANSPARENCE														
Participants	Couleur disque de Secchi	Dimensions disque de Secchi (diamètre en cm)	Moyen utilisé pour descendre le disque de secchi	référentiel utilisé	Commentaires	Dos au soleil	Lecture lors de la descente + lecture en remontant	nombre de mesures	Valeur 1 lue par le préleveur (m)	Valeur 2 lue par le préleveur (m)	Valeur 3 lue par le préleveur (m)	Valeur 4 lue par le préleveur (m)		Valeur moyenne (m)
A6	1/4 noir, 1/4 blanc, 1/4 noir, 1/4 blanc	20	à la main (corde graduée)	?	mesures réalisées par les 2 opérateurs chacun leur tour	oui	oui	2	4,8	5	4,9	4,9	/	4,9
A4	1/4 noir, 1/4 blanc, 1/4 noir, 1/4 blanc	20	corde graduée sur poulie	NON	NR	non	oui	1	4,6	4,5	/	/	/	4,55
A7	blanc et noir lesté	30	corde graduée sur poulie	?	mesures faites selon pratique apprise à la FAC	non mais lunettes polarisantes	non mais yoyo pour lecture	4	5,5	5,4	5,4	5,45		5,43
A5	blanc et noir	20	corde graduée sur poulie	diagnose rapide en plan d'eau	NR	oui	oui	2	5	5	5,1	5,1		5,1
A9	1/4 noir, 1/4 blanc, 1/4 noir, 1/4 blanc	20	ruban météré	non connaissance d'un référentiel	lecture du Secchi face au soleil => pas correct	non	NR	3	5	4,78	5			4,9
A3	blanc	30	poulie compteuse	protocole interne	NR	oui	oui	4	5,8	5,8	5,8	5,8		5,8
A1	noir et blanc	20	corde graduée (tous les 20 cm)	NR	NR	oui	manip effectuée, les lectures ne sont pas notées	2	4,6	5				4,8
A8	1/4 noir, 1/4 blanc, 1/4 noir, 1/4 blanc lesté	20	à la main descendu avec un décimètre	NR	note apparition / disparition * 5 => moyenne des 10 valeurs	non	oui	5	4,1	4,05	4,07	4,25	4,25	4,12
A10	règlementaire	20	poulie compteuse	aucun	bonne méthode	oui	oui	3	4,45	4,55	4,4			4,47
A2	noir et blanc	25	à la main (corde graduée)	NF ISO 7023	la corde est mesurée par une règle graduée sur le bateau	oui	oui	4	4,9	5,8	5,4	5,5		5,4

Annexe 14 Observations liées aux opérations de prélèvement intégré

Participants	Gants	NATURE DES ORGANES DU SYSTÈME DE PRELEVEMENT							CONDITIONNEMENT DU SYSTÈME DE PRELEVEMENT AVANT REALISATION DES OPERATIONS DE PRELEVEMENT				
		Système de prélèvement mis en œuvre	commentaires	Corps de la bouteille	Tube, tuyau	Présence de joints	Etat des tuyaux, joints	commentaires	Nettoyage au laboratoire	Type de nettoyage	Rinçage avec l'eau du milieu à prélever	Nombre de rinçages réalisés	Commentaires
A6	non	bouteille intégratrice (cloche)	bouteille pelletier	PVC	/	oui	correct	Bouteille INRA ; le joint sur le haut de la bouteille peut être en contact avec l'éch.	séchage	/	oui	1	NR
A4	non	bouteille verticale	NR	PVC	NR	oui	correct	joints en silicone	non	non	oui	NR	NR
A7	oui	autre	bouteille intégratrice automatique "principe seringue" IWS de Hydrobios	plexiglas transparent	/	oui	très bon état	matériel allemand acheté il y a 2 ans (5000€) révision prévue chez le fournisseur (300€)	non	eau INERIS avant départ suite à la demande de l'organisateur	oui	2	Etalonnage système de mesure de profondeur (pression atmosphérique)
A5	oui	bouteille verticale	NR	PVC blanc	non	bouchon, bouteille (noir)	bon état	NR	oui	eau robinet + eau pure	oui	3	NR
A9	non	pompe	Bécher 10/12 L en verre ; flacon verre 500 cc pour remplir	NR	polyéthylène	NR	ok	NR	oui contrôlé lors de l'achat de consommable	fait à la demande de l'observateur	non mais rincé durant la mesure du profil vertical	0	vérification du consommable (DEHP, phtalates) ; procédure en cours
A3	non	bouteille intégratrice (cloche)	NR	PEHD	/	oui	bon état	NR	non	NR	oui	2	NR
A1	non	NR	prélèvement par pompage puis homogénéisation dans flacon	NR	silicone	? Corps de pompe nylon	neufs	NR	rinçage	eau distillée	oui	1 en continu car tube	profil vertical et prélèvement réalisé en même temps
A8	NR	bouteille verticale	un poids est envoyé à la profondeur désirée, la bouteille est envoyée par-dessus et capture l'eau au-dessus.	PVC + peson inox	corde nylon	non	propre	Système apparaît ok et cohérent	NR	NR	oui 3 fois	3	NR
A10	non	bouteille verticale	NR	PVC	NR	caoutchouc	très bon état	NR	non	pas	oui	?	NR
A2	non	bouteille verticale	Van Dorn	PVC	PVC	oui	bon sauf élastique	bouteille qui a lâché pendant la manip (élastique cassé), réparation de fortune mais l'élastique cassé trempe dans l'échantillon	oui	eau robinet	oui	1	d'abord un rinçage (trempage dans le lac) puis bcp car profils verticaux prélevés à la bouteille ; trempage dans le lac

METHODOLOGIE MISE EN ŒUVRE POUR LE PRELEVEMENT INTEGRE									
Participants	Respect zone échantillonnée (12,5 m)	Volume du système de prélèvement	Méthode mise en œuvre en vue de la confection d'un échantillon moyen	Remplissage des flacons ras bord	contamination potentielle de l'échantillon	Reflexe de conserver au frais les flacons	commentaires	Que fournissez-vous au laboratoire d'analyses ?	commentaires
A6	oui	1000 mL sur max 18 m	utilisation d'intermédiaires : seau et entonnoir en inox puis remplissage des flacons chacun leur tour	oui	oui	oui	le préleveur ne portait pas de gants, les clapets ont été touchés lors du conditionnement et lors du remplissage	autre	échantillon + fiche du laboratoire, les fiches terrain sont conservées par GREBE
A4	oui	5000	6 prélèvements ponctuels dans la zone d'échantillonnage équidistants (0 - 2,5 - 5 - 7,5 - 10 - 12,5) ; chaque prélèvement ponctuel est versé dans une glacière ; répartition dans le flacon à l'aide d'un récipient en plastique ou en plongeant les flacons à la main dans la glacière	oui	oui	oui	Pas de gants, bouchons touchés à l'intérieur (pas de précautions), accroches métalliques de la bouteille de prélèvement trempe dans la glacière	autre	dépend du labo d'analyses : certains ne veulent pas des feuilles terrain
A7	oui	5000	Rinçage de tous les flacons ; gants néoprène utilisés pour descendre la bouteille ; descente en fonction de la vitesse demandée à l'appareil jusqu'à la profondeur de 12,5m ; remplissage directement dans les flacons via robinet de vidange de la bouteille pas d'intermédiaire	oui	non	oui	packs de glace encore congelés	échantillon seul	EIMA fournit d'habitude les échantillons au laboratoire + profondeur de chaque point + T°C échantillon
A5	6 prélèvements équidistants 0 / 2,5 / 5 / 7,5 / 10 / 12,5	2000	prélèvement dans bassine bleue 30L ; homogénéisation avec doseur cuisine (bec verseur) ; remplissage des flacons (après 3 rinçages) avec doseur de cuisine ; mesure physico-terrain dans bassine (pH, cond, Température)	oui	oui	oui	après chaque prélèvement	autre	fiche navette fournie par le labo ; envoi des mesures pH, cond, température intégré et fond
A9	oui	pompe	Utilisation d'un bécier à 500 cc conditionné avec le milieu + bécier 12L + louche ; conditionnement des intermédiaires remplissage 1/3 ; 1/3 ; 1/3	oui	non	oui	flacon intermédiaire rincé à chaque point, mesure tous les mètres	autre	RCS => échantillon + feuille navette date, heure, opérateur, flacons conformes, possibilité mesure in situ (eaux de baignade)
A3	oui	volume total 1500 mL ; dans notre cas : 800 mL	pas d'échantillon moyen : P1 : transvasement dans un bécier puis flacons remplis 1 par 1 à ras bord au fur et à mesure que l'eau arrive ; P2 : méthode 1/3, 1/3, 1/3	oui	non	oui	pas de contamination potentielle de l'échantillon mais pas de gants	échantillon + FT	relevé spécifique au labo X, pH... mais pas le profil
A1	12 m car mesures réalisées tous les m	10000	volume à chaque m, calcul en fonction du système final (10L) stocké dans un flacon rincé à l'eau du lac	NR	NR	oui	1 flacon ambré non rempli car problème de volume total lors du prélèvement + rinçage ; réflexe de conserver au frais les flacons avec fermeture de la glacière	échantillon + FT	échantillon + fiche de repérage (identification du prélèvement)
A8	oui	2000	prélèvements à 12,5m - 10,5m ; 10m - 8 m ; 7,5m - 5,5m ; 4m - 2m ; 2m - 0m homogénéisé dans un seau de 11L	oui	pas de gants mais pas de contact doigts / flacon	oui	bloc froid dans glacière sur bateau et congel dans la voiture	échantillon + FT	si du vent la profondeur du poids peut être un peu inférieure
A10	oui	5000	5 prélèvements répartis sur la zone (0, 3, 6, 9, 12) ; homogénéisation dans un seau de 50 L en inox avec louche	oui	non (pas de gants)	oui	NR	échantillon + FT	typique agence
A2	oui	5000	mélange dans poubelle en plastique : 1er en surface, puis tous les m jusqu'à 13 m	oui	main dans la poubelle de mélange	oui	parfois le préleveur utilise une sonde thermique dans les glacières (contrôle de la température à l'arrivée au labo)	échantillon + FT	bordereau de transmission (code marché) ; d'habitude, ils réalisent les mesures in situ sur l'échantillon intégré et fournissent les données au labo

MAITRISE DU PRELEVEMENT INTEGRE				
Participants	Maîtrise de la contamination durant le prélèvement	commentaires	Bonne organisation générale	commentaires
A6	oui	NR	oui	flacons + seau + entonnoir prêts avant de prélever
A4	non	Pas de précautions prises avec les bouchons, récipient et flacons plongés dans la glacière avec la main pour remplir le flacon. Récipient laissé dans la glacière en eau.	oui/non	sur le prélèvement : ok ; sur le remplissage des flacons : non
A7	oui	Pas de contact des gants ni des mains avec l'intérieur des flacons ou bouchons	oui	Simplicité remarquable du système de prélèvement Bonne organisation sur le bateau
A5	oui	NR	oui	NR
A9	oui	si le bouchon tombe au sol, réflexe de le rincer dans le milieu	oui	NR
A3	oui	NR	oui	NR
A1	oui	NR	oui	NR
A8	oui/non	pas de gants ; maîtrise moyenne : contact seau/doigt et flacon/doigt	oui	bouteille vidée dans un seau, seau vidé dans les flacons
A10	oui	NR	oui	NR
A2	oui	prélèvement : flacon sur le bord du bateau ; blanc : flacons + bouchons au sol	oui	Rinçage flacons : 3 fois dans le lac ; remplissage dans la poubelle (mains plongées dans la poubelle) ; respect du guide de prélèvement (mais exprime un doute sur la contamination des flacons par eau de surface) Pas utile de rincer les flacons stériles

Annexe 15 Observations liées aux opérations de prélèvement de fond

		NATURE DES ORGANES DU SYSTÈME DE PRELEVEMENT								CONDITIONNEMENT DU SYSTÈME DE PRELEVEMENT AVANT REALISATION DES OPERATIONS DE PRELEVEMENT					
Participants	Gants	Système de prélèvement mis en œuvre	si autre système, préciser	volume du système de prélèvement (mL)	commentaires	Corps de la bouteille	Tube, tuyau	Présence de joints	Etat des tuyaux	commentaires	Nettoyage au laboratoire	Type de nettoyage	Rinçage avec l'eau du milieu à prélever	Nombre de rinçages réalisés	Commentaires
A6	non	bouteille verticale	/	2000	NR	inox	/	oui	/	NR	séchage	/	oui	1	la bouteille est entreposée ouverte
A4	non	bouteille verticale	NR	5000	NR	PVC	NR	oui	ok	joints siliconés, état ok	non	NR	oui	NR	NR
A7	oui	bouteille verticale	/	5000	même système que pour le prélèvement intégré	plexiglas	/	oui	très bon état	matériel allemand acheté il y a 2 ans (5000€) révision prévue chez le fournisseur (300€)	non	eau INERIS avant départ suite à la demande de l'organisateur	oui	0 (déjà fait pour l'intégré)	Etalonnage système de mesure de profondeur (pression atmosphérique)
A5	oui	bouteille verticale	NR	2000	même système que pour le prélèvement intégré	PVC blanc	non	bouchon, bouteille (noir)	bon état	idem prélèvement intégré	oui	eau robinet + eau pure	oui	3	même système que pour le prélèvement intégré
A9	non	bouteille horizontale	/	5000	téflonné	téflon	/	/	/	descente de la bouteille à la corde	non	réalisé en amont à la demande de l'organisateur	oui	NR	rinçage des flacons INERIS (3 fois)
A3	non	bouteille verticale	NR	3000	NR	PEHD	/ (métal)	joints verts	bon	NR	non	/	oui	1 + 1 autre : eau utilisée pour rincer les flacons	NR
A1	non	autre système	directement sortie du tuyau de pompe	NR	NR	NR	silicone alimentaire	NR	neufs	NR	oui	rinçage eau demi	oui	le temps du pompage	NR
A8	NR	bouteille horizontale	NR	5000	bouteille horizontale avec messenger	PVC voir questionnaire ?	tuyau PVC	oui	propre	bouteille non lestée	non	NR	bouteille non rincée en descendant	NR	NR
A10	non	bouteille verticale	NR	5000	même système que pour le prélèvement intégré	pvc	?	caoutchouc	très bon état	NR	pas de nettoyage au labo	pas	oui	?	NR
A2	non	bouteille verticale	NR	NR	NR	pvc	corde	NR	NR	bouteille abîmée, élastique cassé, renoué, mais qui trempe dans l'échantillon	oui	eau du robinet	oui	bcp car profils verticaux avec prélèvement	NR

METHODOLOGIE MISE EN ŒUVRE POUR LE PRELEVEMENT DE FOND										
Participants	Contrôle de la profondeur avant prélèvement	Valeur (m)	remarques supplémentaires	Méthode mise en œuvre en vue de confectionner un échantillon moyen	Remplissage des flacons ras bord	Contamination potentielle de l'échantillon	Réflexe de conserver au frais les flacons	commentaires	Que fournissez-vous au laboratoire d'analyses ?	commentaires
A6	oui	35		utilisation d'intermédiaires : seau et entonnoir en inox puis remplissage des flacons chacun leur tour	oui	oui	oui	le préleveur ne portait pas de gants, les clapets ont été touchés lors du conditionnement et lors du remplissage	autre	échantillon + fiche du laboratoire, les fiches terrain sont conservées par GREBE
A4	oui	32,5	/	Pas d'intermédiaire : remplissage des flacons directement depuis la bouteille de prélèvement	oui	oui	oui	NR	autre	dépend du labo
A7	oui	32,7		Rinçage de tous les flacons. Bouteille descendue puis remplissage à 32,7 m ; remplissage directement dans les flacons par le robinet de vidange de la bouteille	oui	non	oui	Packs de glace encore congelés	échantillon seul	EIMA fournit d'habitude les échantillons au laboratoire + profondeur de chaque point + T°C échantillon
A5	oui	33,5		prélèvement dans bassine bleue 30L ; homogénéisation avec doseur cuisine (bec verseur) ; remplissage des flacons (après 3 rinçages) avec doseur de cuisine ; mesure physico-terrain dans bassine (pH, cond, Température) ; 2 prélèvements de 2L à 32,5 m	oui	oui	oui	NR	autre	fiche navette fournie par le labo ; envoi des mesures pH, cond, température intégré et fond
A9	oui	35		rinçage des flacons 3 fois	oui	non	oui	bloc froid dans la glacière ok ; mise au froid à la fin de chaque prélèvement	NR	NR
A3	oui	36,5	probablement biais de la sonde de profondeur : utilisation des données de la sonde multiparamètres (pH, profondeur ...) : 34,5 m donc on descend jusqu'à 33,5 m	une bouteille a suffit pour remplir tous les flacons P1	oui	non	oui	pas de contamination potentielle de l'échantillon mais pas de gants	échantillon + FT	relevé spécifique labo
A1	oui	31	/	mélange dans bac	oui	non	oui	NR	autre	échantillon + identification
A8	oui	35,8		à 1 m au dessus du fond prélèvement à 34,8 m	oui	pas de gants ; mais pas de contact doigt/flacon	oui	dans glacière	échantillon + FT	NR
A10	oui	36		5 prélèvements répartis sur la zone (0, 3, 6, 9, 12) ; homogénéisation dans un seau de 50 L en inox avec louche	oui	non (pas de gants)	oui	NR	échantillon + FT	typique agence
A2	oui	35,2	échosondeur, mais la bouteille de prélèvement est au fond à 33 m (corde graduée)	poubelle plastique profondimètre UWITEC (échosondeur)	oui	mains dans la poubelle	oui	NR	échantillon + FT	bordereau de transmission (code marché) ; d'habitude, ils réalisent les mesures in situ sur l'échantillon intégré et fournissent les données au labo

MAITRISE DU PRELEVEMENT DE FOND					
Participants	Maîtrise de la contamination durant le prélèvement	commentaires	Bonne organisation générale	commentaires	Commentaires / autres échanges observateur/préleveur
A6	oui	NR	oui	flacons + seau + entonnoir prêts avant prélèvement	Bonne répartition des tâches entre les 2 personnes : mesures / relevés des résultats ; prélèvement / répartition dans les flacons. Bonne répartition du matériel sur le bateau
A4	non	Rinçage des flacons 1 fois, pas de précaution avec bouchons et opercules	oui/non	suivi prélèvement : ok ; sur-remplissage des flacons : non	NR
A7	oui	Pas de contact des gants ou des mains avec l'intérieur des flacons ou bouchons	oui	Eau de fond prélevée claire donc pas de problème	Fin du prélèvement de fond à 14h15 ; Bouée GREBE a fortement dérivé et très rapidement (sur nous en 20 mn) : à notre niveau à 14 h 10 - bouée 7 n'a pas bougé Coordonnées GPS de la bouée 7 = N45°27'13,8" / E005°31'54,0"
A5	oui	NR	oui	NR	NR
A9	oui	rinçage flacon ; bonne gestion des bouchons	oui	bonne organisation entre les 2 préleveurs	NR
A3	oui	NR	oui	NR	NR
A1	oui	de bonnes précautions sont prises	oui	NR	prélèvement de fond P1 14h25 ; P2 14h30
A8	NR	NR	oui	NR	rinçage des flacons intégré avec eau de surface ; rinçage des flacons fond avec eau déminé - utilisation de la même corde étalonnée en longueur pour fond et intégré
A10	oui	NR	oui	NR	NR
A2	oui	2 prélèvements de 5 L pour pouvoir remplir chaque série de flacons	oui	NR	rinçage flacons conformément au guide de prélèvement (3 fois), est inoportun pour des flacons vierges de contamination (stériles)

Annexe 16 : Algorithmes statistiques

Le traitement statistique et l'interprétation des données ont été réalisés selon la norme NF ISO 5725-5³⁵. La méthode NF ISO 5725-5 ou analyse robuste à l'avantage de calculer la valeur assignée et autres paramètres statistiques à partir de la totalité des données y compris celles qui pourraient être jugées comme suspectes par un dire d'expert ou par un test de valeur aberrante : le traitement des données appliqué minimise le poids des valeurs suspectes c'est à dire des valeurs « extrêmes », pour que ces dernières n'impactent pas de façon significative la valeur de cette valeur assignée. Ainsi, les calculs de la valeur assignée (valeur de référence), des écarts types ne sont pas affectés par le jugement de l'analyste des données. Les résultats des participants sont traités en toute impartialité et transparence.

Détermination de la moyenne robuste :

La valeur assignée est prise égale à la moyenne robuste des résultats fournis par les participants de l'essai d'intercomparaison. Même si des valeurs aberrantes sont détectées par les tests de valeurs aberrantes, elles ne sont pas exclues pour le calcul de la moyenne robuste (cf point 3).

La moyenne robuste $\bar{x}^*$ est calculée en appliquant l'algorithme A. Les itérations sont répétées jusqu'à ce que la convergence soit assurée c'est à dire que la 3^{ème} décimale arrondie de la moyenne robuste et de l'écart-type robuste ne change plus.

La moyenne $\bar{x}_i$ de chacun des p participants est calculée puis les p moyennes sont classées par ordre croissant.

- La valeur initiale de la moyenne robuste x^* , est égale à la médiane des p moyennes.

$$x^* = \text{médiane de } \bar{x}_i \quad (i = 1, 2, \dots, p)$$

La valeur initiale de l'écart-type robuste s^* est égale à :

$$s^* = 1,483 \times \text{médiane de } |\bar{x}_i - x^*| \quad (i = 1, 2, \dots, p)$$

- La valeur de x^* est mise à jour comme suit :

$$\varphi = 1,5 \times s^*$$

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \varphi & \text{si } \bar{x}_i < x^* - \varphi \\ x^* + \varphi & \text{si } \bar{x}_i > x^* + \varphi \\ x_i^* & \text{sinon} \end{cases}$$

Pour chaque valeur $\bar{x}_i$, il est calculé :

La nouvelle valeur de moyenne robuste est égale à :

$$x^* = \sum_{i=1}^p \frac{x_i^*}{p}$$

La nouvelle valeur d'écart-type robuste est égale à :

$$s^* = 1,134 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (x_i^* - x^*)^2}{p-1}}$$

Calcul de l'écart type de reproductibilité :

L'écart-type de reproductibilité S_R est donné par l'équation suivante :

$$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2}$$

Avec :

³⁵ ISO 5725-5 : Exactitude (justesse et fidélité) des résultats de mesure –Partie 5 : Méthodes alternatives pour la détermination de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée

S_r : écart-type de répétabilité

S_L : écart-type interlaboratoire

L'écart-type de répétabilité S_r est calculé comme suit :

$$S_r = w^*$$

Où :

w^* est l'écart type robuste, obtenue par application de « l'algorithme S ».

L'algorithme S fournit une valeur combinée robuste des écarts types auxquelles il est appliqué.

L'écart type w_i entre les 2 résultats de mesurages de chacun des p participants est calculée puis les p écarts-type sont classés par ordre croissant.

La valeur initiale de w^* est égale à la médiane des p écarts-types.

$$w^* = \text{médiane de } w_i \quad (i = 1, 2, \dots, p)$$

La valeur de w^* est mise à jour comme suit :

$$\psi = \eta \times w^*$$

$$w_i^* = \begin{cases} \psi & \text{si } w_i > \psi \\ w_i & \text{sinon} \end{cases}$$

Pour chaque valeur w_i , il est calculé :

La nouvelle valeur d'écart type robuste est égale à :

$$w^* = \xi \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p w_i^{*2}}{p}}$$

$$\text{Avec } \begin{cases} \eta = 1,645 \\ \xi = 1,097 \end{cases}$$

L'estimation robuste de w^* est répétée par itération jusqu'à ce que la convergence soit assurée c'est à dire que la 3ième décimale arrondie de w^* ne change plus.

L'écart-type interlaboratoire S_L est calculée comme suit :

$$S_L = \sqrt{S_d^2 - \frac{S_r^2}{n}}$$

Où :

S_d est une estimation robuste de l'écart-type des moyennes des laboratoires, soit $S_d = s^*$

n est le nombre de mesurages réalisés par chaque laboratoire.

Si $S_d - \frac{S_r^2}{n} < 0$ alors $S_L = 0$.

Tests de valeurs aberrantes

Test de Cochran

Le test de Cochran est un test de variabilité intralaboratoire. Il permet de détecter les valeurs aberrantes en termes de dispersion et permet donc de tester l'homogénéité des écarts-types de répétabilité obtenues pour un essai. Le test de Cochran ne s'applique que pour les données des laboratoires qui ont effectué au moins deux mesures pour un même matériau d'essai.

Lorsque le test conduit à la détection d'un résultat aberrant ou douteux, une analyse des données sera effectuée pour en rechercher la cause.

La statistique C du test de Cochran est calculée comme suit :

$$C = \frac{s_{i,\max}^2}{\sum_{i=1}^p s_i^2}$$

Où :

s_i est l'écart-type du laboratoire i ,

$s_{i,\max}$ est l'écart-type maximum parmi les écarts-types des p laboratoires participants.

La valeur de la statistique C est comparée aux valeurs critiques à 5 % et à 1 % :

- Si la statistique du test est $\leq$ à sa valeur critique à 5 %, le résultat est considéré comme correct ;
- Si la statistique du test est supérieure à la valeur critique à 5 % et inférieure ou égale à la valeur critique à 1 %, le résultat est considéré comme douteux ;
- Si la statistique du test est $>$ à la valeur critique à 1 %, le résultat est considéré comme aberrant et est exclu.

Les valeurs critiques utilisées pour le test de Cochran sont données en §8.1 (tableau 4) de la norme NF ISO 5725-2.

Tests de Grubbs

Soit un ensemble de données x_i pour $i = 1, 2, \dots, p$, rangées en ordre croissant, alors pour déterminer si la plus grande observation est une valeur aberrante en utilisant le test de Grubbs, calculer la statistique de Grubbs, G_p :

$$G_p = \frac{x_p - \bar{x}}{s}$$

Où $\bar{x}$ et s sont respectivement la moyenne et l'écart-type de l'ensemble des données x_i pour $i = 1, 2, \dots, p$. Pour tester la signification de la plus petite observation, calculer la statistique du test

$$G_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{s}$$

- Si la statistique du test est inférieure ou égale à sa valeur critique à 5 %, l'individu testé est accepté comme étant correct.
- Si la statistique du test est supérieure à la valeur critique à 5 % et inférieure ou égale à la valeur critique à 1 %, le résultat est considéré comme douteux ;
- Si la statistique du test est supérieure à sa valeur critique à 1 %, l'individu testé est appelé valeur statistique aberrante.

Si le test simple ainsi mis en application ne détecte pas de valeur aberrante, le test double de Grubbs décrit ci-dessous est appliqué.

Pour tester si les deux plus grandes observations peuvent être des valeurs aberrantes, calculer la statistique du test de Grubbs, G :

$$G = \frac{s_{p-1,p}^2}{s_0^2}$$

Où

$$s_0^2 = \sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2,$$

$$s_{p-1,p}^2 = \sum_{i=1}^{p-2} (x_i - \bar{x}_{p-1,p})^2,$$

$$\bar{x}_{p-1,p} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=1}^{p-2} x_i.$$

Alternativement, pour tester les deux plus petites observations, calculer la statistique du test de Grubbs, G :

$$G = \frac{s_{1,2}^2}{s_0^2},$$

Où :

$$s_{1,2}^2 = \sum_{i=3}^p (x_i - \bar{x}_{1,2})^2,$$

$$\bar{x}_{1,2} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=3}^p x_i.$$

Les valeurs critiques utilisées pour le test Grubbs sont données au §8.2 tableau 5 de la norme NF ISO 5725-2.

Annexe 17 : Données brutes et approche robuste des résultats issus des opérations de prélèvement intégré

	Données brutes						Synthèse statistique – Approche robuste selon NF ISO 5725-5					
Substances ou Paramètres	Nombre de valeurs ^ε	Moyenne Globale	Ecart-type reproductibilité S_R	CV_R en %	Ecart-type de répétabilité S_r	$CV_{rép}$ en %	Moyenne robuste	Incertitude type u_x^* (moyenne robuste)	Reproductibilité		Répétabilité	
									Ecart-type reproductibilité S_R	Incertitude élargie * (k=2) relative $\pm$	Ecart type répétabilité S_r	$CV_{rép}$ en %
Déséthylatrazine en ng/l	20	17,65	1,735	9,83%	1,533	8,69%	17,71	0,550	1,7973	20,3%	1,6073	9,1%
Déséthylterbutylazine en ng/l	20	15,80	2,771	17,54%	2,646	16,75%	15,80	0,916	3,0959	39,2%	2,9024	18,4%
Chlorures en mg/l	20	12,23	0,031	0,26%	0,020	0,16%	12,23	0,012	0,0330	0,5%	0,0214	0,2%
Nitrates en mg/l	20	6,33	0,025	0,39%	0,015	0,24%	6,33	0,008	0,0238	0,8%	0,0152	0,2%
Sulfates en mg/l	20	9,41	0,025	0,26%	0,022	0,23%	9,41	0,008	0,0256	0,5%	0,0221	0,2%
COD en mg/l	20	2,03	0,245	12,06%	0,168	8,27%	2,00	0,064	0,1909	19,1%	0,1411	7,1%
Nitrites en mg/l	20	0,012	0,001	5,39%	0,001	5,39%	0,013	0,00000	0,0007	11,8%	0,0007	5,9%
Azote ammoniacal en mg/l	20	0,010	0,003	35,90%	0,002	19,97%	0,009	0,001	0,0016	36,6%	0,0013	15,2%
Orthophosphates en mg/l	20	0,004	0,001	23,78%	0,001	18,61%	0,004	0,0002	0,0007	40,6%	0,0007	20,3%
Phosphore total en mg/l	20	0,008	0,002	21,85%	0,002	20,87%	0,008	0,001	0,0015	35,8%	0,0009	10,7%
Chlorophylle a en mg/l	20	3,47	0,414	11,93%	0,414	11,93%	3,45	0,047	0,2474	14,3%	0,2474	7,2%
Ca en mg/l	20	56,49	1,295	2,29%	1,295	2,29%	56,48	0,134	1,4206	5,0%	1,4206	2,5%
Mg en mg/l	20	1,32	0,015	1,12%	0,015	1,12%	1,32	0,003	0,0163	2,5%	0,0163	1,2%
Na en mg/l	20	4,96	0,042	0,85%	0,042	0,85%	4,96	0,006	0,0462	1,9%	0,0462	0,9%
K en mg/l	20	1,39	0,060	4,32%	0,060	4,32%	1,39	0,013	0,0660	9,5%	0,0660	4,7%
Al en µg/l	16	1,78	0,744	41,70%	0,685	38,39%	1,74	0,322	0,7470	85,7%	0,2896	16,6%
Co en µg/l	20	2,62	0,488	18,62%	0,488	18,62%	2,60	0,072	0,4842	37,2%	0,4842	18,6%
Ni en µg/l	20	0,74	0,258	34,88%	0,154	20,85%	0,70	0,057	0,1710	49,0%	0,1273	18,2%
Sr en µg/l	20	221,00	2,591	1,17%	2,280	1,03%	221,01	0,901	2,8690	2,6%	2,4631	1,1%
Ba en µg/l	20	14,21	0,271	1,91%	0,271	1,91%	14,21	0,057	0,2974	4,2%	0,2974	2,1%

ε : le nombre de valeurs correspond aux 20 prélèvements réalisés par les opérateurs (prélèvement doublé)

* : l'incertitude élargie (k=2) est obtenue comme étant deux fois le CV_R (CV_R étant le rapport de l'écart type reproductibilité sur la moyenne exprimé en pourcentage)

Annexe 18 : Données brutes et approche robuste des résultats issus des opérations de prélèvement de fond

	<i>Données brutes</i>						<i>Synthèse statistique – Approche robuste selon NF ISO 5725-5</i>					
<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>Nombre de valeurs^c</i>	<i>Moyenne Globale</i>	<i>Ecart-type reproductibilité S_R</i>	<i>CV_R en %</i>	<i>Ecart-type de répétabilité S_r</i>	<i>CV_{rép} en %</i>	<i>Moyenne robuste</i>	<i>Incertitu de type u_x* (moyenn e robuste)</i>	<i>Reproductibilité</i>		<i>Répétabilité</i>	
									<i>Ecart-type reproductibilité S_R</i>	<i>Incertitu de élargie * (k=2) relative ±</i>	<i>Ecart type répétabilité S_r</i>	<i>CV_{rép} en %</i>
Déséthylatrazine en ng/l	20	20,05	2,5970	12,95%	1,8841	9,40%	19,57	0,433	1,7671	18,1%	1,7671	9,0%
Déséthyl terbutylazine en ng/l	20	17,75	2,5462	14,35%	2,2472	12,66%	17,48	0,605	1,9296	22,1%	1,6604	9,5%
Chlorures en mg/l	20	12,09	0,0510	0,42%	0,0275	0,23%	12,08	0,016	0,0464	0,8%	0,0297	0,2%
Nitrates en mg/l	20	4,47	0,5107	11,43%	0,3309	7,41%	4,49	0,177	0,4688	20,9%	0,1922	4,3%
Sulfates en mg/l	20	9,43	0,1779	1,89%	0,0457	0,48%	9,47	0,032	0,0887	1,9%	0,0498	0,5%
COD en mg/l	20	1,83	0,2056	11,22%	0,2056	11,22%	1,83	0,043	0,2255	24,6%	0,2255	12,3%
Nitrites en mg/l	20	0,24	0,0639	27,07%	0,0416	17,61%	0,23	0,022	0,0569	49,0%	0,0178	7,7%
Azote ammoniacal en mg/l	20	0,008	0,0057	70,81%	0,0035	43,30%	0,006	0,0005	0,0016	54,0%	0,0014	23,5%
Orthophosphates en mg/l	20	0,007	0,0025	36,97%	0,0013	19,89%	0,006	0,001	0,0019	61,1%	0,0009	15,1%
Phosphore total en mg/l	20	0,016	0,0059	36,02%	0,0017	10,44%	0,015	0,002	0,0045	58,6%	0,0019	12,3%
Ca en mg/l	20	57,09	1,5195	2,66%	1,5195	2,66%	57,10	0,128	1,6622	5,8%	1,6622	2,9%
Mg en mg/l	20	1,33	0,0161	1,21%	0,0161	1,21%	1,33	0,004	0,0177	2,7%	0,0177	1,3%
Na en mg/l	20	4,90	0,0758	1,55%	0,0613	1,25%	4,89	0,022	0,0730	3,0%	0,0673	1,4%
K en mg/l	20	1,45	0,0537	3,71%	0,0537	3,71%	1,45	0,011	0,0504	7,0%	0,0504	3,5%
Co en µg/l	20	2,42	0,7622	31,54%	0,7622	31,54%	2,44	0,097	1,2808	128,6%	0,6136	30,8%
Ni en µg/l	20	0,70	0,1924	27,67%	0,1675	24,08%	0,66	0,035	0,8362	68,5%	0,8362	34,2%
Sr en µg/l	20	224,25	4,0832	1,82%	3,4132	1,52%	223,70	0,874	0,0989	30,0%	0,0602	9,1%
Ba en µg/l	20	14,86	0,5759	3,88%	0,4879	3,28%	14,86	0,206	3,6825	3,3%	3,6825	1,6%

ε : le nombre de valeurs correspond aux 20 prélèvements réalisés par les opérateurs (prélèvement doublé)

* : l'incertitude élargie (k=2) est obtenue comme étant deux fois le CV_R (CV_R étant le rapport de l'écart type reproductibilité sur la moyenne exprimé en pourcentage)

Annexe 19 : Estimation de la variabilité des opérations de prélèvements

Anions :

Prélèvement intégré				
Anions	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude* échantillonnage (k=2)	Part incertitude échantillonnage en %
Chlorures	0,5%	0,6%	/	/
Nitrates	0,7%	0,5%	0,5%	50,4%
Sulfates	0,5%	0,9%	/	/
Nitrites	11,8%	6%	10,1%	74%
Orthophosphates	40,6%	6 %	40,1%	97,8%
Prélèvement de fond				
Anions	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude échantillonnage (k=2)	Part incertitude échantillonnage en %
Chlorures	0,8%	0,6%	0,4%	32,6%
Nitrates	20,9%	0,5%	20,8%	99,9%
Sulfates	1,88%	0,9%	1,6%	76,4%
Nitrites	49%	6%	48,6%	98,5%
Orthophosphates	61%	6 %	60,8%	99%

Cations

Prélèvement intégré				
Cations	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude* échantillonnage (k=2)	Part incertitude échantillonnage en %
Calcium	5%	4%	3%	36,8%
Magnésium	2,5%	3%	/	/
Sodium	1,9%	2%	/	/
Potassium	9,5%	2%	9,3%	95,5%
Azote ammoniacal	36,6%	6%	36,1%	97,3%
Prélèvement de fond				
Cations	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude échantillonnage (k=2)	Part de l'incertitude Echantillonnage en %
Calcium	5,8%	4%	4,2%	52,8%
Magnésium	2,7%	3%	/	/
Sodium	3%	2%	2,2%	55,1%
Potassium	7%	2%	6,7%	91,8%
Azote ammoniacal	54%	6%	53,7%	98,8%

Pesticides

Prélèvement intégré				
Pesticides	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude* échantillonnage (k=2)	Part incertitude échantillonnage en %
déséthylatrazine	20,3%	4,6%	19,8%	94,9%
déséthyl terbutylazine	39,2%	17,9%	34,9%	79,1%
Prélèvement de fond				
Pesticides	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude échantillonnage (k=2)	Part de l'incertitude Echantillonnage en %
déséthylatrazine	18,1%	4,6%	17,5%	93,5%
déséthyl terbutylazine	22,1%	17,9%	12,9%	34,3%

Métaux

Prélèvement intégré				
Métaux	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude* échantillonnage (k=2)	Part incertitude échantillonnage en %
Aluminium	85,7%	12%	84,8%	98%
Cobalt	37,2%	11%	35,6%	91,3%
Nickel	48,9%	8%	48,3%	97,3%
Strontium	2,6%	8%	/	/
Baryum	4,2%	5%	/	/
Prélèvement de fond				
Métaux	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude échantillonnage (k=2)	Part de l'incertitude Echantillonnage en %
Cobalt	68,5%	11%	67,6%	97,4%
Nickel	29,7%	8%	28,9%	92,9%
Strontium	3,3%	8%	/	/
Baryum	8,7%	5%	7,3%	71,8%

Phosphore total, COD, chlorophylle a

Prélèvement intégré				
	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude* échantillonnage (k=2)	Part incertitude échantillonnage en %
Phosphore total	35,8%	7%	35,1%	96,2%
Chlorophylle a	14,3%	5%	13,4%	87,8%
COD	19,1%	11%	15,4%	65%
Prélèvement de fond				
	Incertitude Globale (k=2)	Incertitude analytique (k=2)	Incertitude échantillonnage (k=2)	Part incertitude Echantillonnage en %
Phosphore total	58,6%	7%	58,1%	98,6%
COD	24,6%	11%	21,8%	78,9%

Annexe 20 : Questionnaire sur les mesures des paramètres physico-chimiques

Mesure des paramètres physico-chimiques sur site				
	Questionnaire Participants A8	X		Procédures internes
	Questionnaire Participants A5	X		Les opérations d'étalonnages et/ou de calibration des sondes sont faites systématiquement selon les caractéristiques propres à chaque sonde et nous suivons les recommandations en la matière ; de manière générale, calibration pour l'oxygène avant chaque prélèvement ; étalonnage du pH 1 à plusieurs fois par semaine ; conductivité tous les 3 ou 6 mois (sauf dérive constatée et /ou doute).
	Questionnaire Participants A2	X		FIN D2 001-02 (entretien et étalonnage des sondes) / PRO D2 009-00 (Maîtrise de la qualité des résultats)
	Questionnaire Participants A7	X		procédures WTW pour son matériel : multi 350 i
	Questionnaire Participants A6		Non	bonne pratique régulière des matériels
	Questionnaire Participants A9	X		Procédures sous assurance qualité
	Questionnaire Participants A3	X		
	Questionnaire Participants A10	x		"fiche signalétiques des matériels" + extrait des modes d'emplois
	Questionnaire Participants A4	X		Fiche simplifiée du Manuel de l'appareillage
	Questionnaire Participants A1			bien sûr : étalonnage et contre-mesure
Existe-t-il des procédures d'étalonnage et/ou de vérification pour l'ensemble des appareillages de mesures ? (fournir les références dans commentaires)		8	1	9

	Questionnaire Participants A8	X		
		X		
	Questionnaire Participants A5	X		Le préleveur dispose systématiquement des notices propres à chaque sonde, ainsi que de "kits" pour toutes les opérations d'étalonnage (solutions étalons notamment) et de maintenance classique.
				Les préleveurs l'ont systématiquement sur le terrain
	Questionnaire Participants A2	X		
		X		
	Questionnaire Participants A7	X		
	Questionnaire Participants A6	oui	Non	bonne pratique régulière des matériels
				topo récapitulatif
	Questionnaire Participants A9	X		Le préleveur dispose d'une copie
		X		
	Questionnaire Participants A3		X	oui pour la sonde multiparamètre, non pour les appareils de secours (oxymètre, pHmètre et conductimètre)
	Questionnaire Participants A10	x		
		x		
	Questionnaire Participants A4	X		Elles accompagnent le matériel
	Questionnaire Participants A1	X		malette + fiches d'étalonnage
		X		
Si oui, sont-elles accessibles facilement au préleveur sur le site ?		14	2	8

	Questionnaire Participants A8	X		Procédures internes
	Questionnaire Participants A5	X		Procédures précisées dans des notices simplifiées ; toutes les opérations de maintenance régulière ou liées à des événements particuliers sont consignées dans des classeurs spécifiques
	Questionnaire Participants A2	X		PRO D2 008-01 (Manutention des échantillons) / FIN D2 001-02 (entretien et étalonnage des sondes)
	Questionnaire Participants A7	X		procédures WTW pour son matériel : multi 350 i
	Questionnaire Participants A6	Oui		
	Questionnaire Participants A9	X		Fiche de vie
	Questionnaire Participants A3	X		
	Questionnaire Participants A10	x		"fiche signalétiques des matériels"
	Questionnaire Participants A4	X		Vérification et étalonnage régulier, suivi des actions entreprises
	Questionnaire Participants A1	X		suivi de vie appareils et sondes
Existe-t-il des procédures de maintenance pour l'ensemble des appareillages de mesures ? (fournir les références dans commentaires)		10		8

	Questionnaire Participants A8			Etalonnage avant départ puis contrôle quotidien de la dérive en cours de campagne pour le pH et la conductivité
	Questionnaire Participants A5			Oxymètre : sur site ; pHmètre et conductimètre au laboratoire (sauf nécessité ensuite sur le terrain) ; multiparamètre : sur site (oxygène) et laboratoire (autres paramètres)
	Questionnaire Participants A2			Les sondes sont étalonnées au labo la veille du terrain puis vérifiées le matin des prélèvements
	Questionnaire Participants A7			au laboratoire pour le pH et la conductivité et sur site pour l'oxygène : sonde multiparamètres WTW 350 i
	Questionnaire Participants A6			sur site pour les oxymètres, au labo pour les pHmètres
	Questionnaire Participants A9	X		Etalonnage au labo en début de semaine puis contrôle d'étalonnage sur site avant réalisation des mesures
	Questionnaire Participants A3			au laboratoire : sonde multiparamètres et appareils de secours : oxymètre, pHmètre et conductimètre
	Questionnaire Participants A10			En priorité en laboratoire pour tous les appareils par un technicien responsable
	Questionnaire Participants A4	X		Etalonnage conducti et pH normalement au laboratoire. Etalonnage des oxy WTW sur site, pas d'étalonnage nécessaire pour l'OXY HQ30D
	Questionnaire Participants A1			a minima : en labo en début de semaine pour tous et sur site à chaque mesure pour O2
L'étalonnage des appareils est-il effectué sur site et/ou en laboratoire ? Préciser pour quels appareils ?		2	10	

	Questionnaire Participants A8	X		Etalonnage réalisé avec des solutions standards raccordées à des solutions certifiées (DKD) pour le pH et la conductivité
	Questionnaire Participants A5	X		Solutions étalons pour pHmètres, conductimètre et multiparamètre
	Questionnaire Participants A2	X		pH / conductivité / Rédox
	Questionnaire Participants A7	X		pour le pH et la conductivité
	Questionnaire Participants A6		Non	
	Questionnaire Participants A9	X		ph, Conductivité, Rédox, température
	Questionnaire Participants A3	X		etalonnage avec des solutions prête à l'emploi pour le pH et la conductivité
	Questionnaire Participants A10	x		Solutions VWR en majorité
	Questionnaire Participants A4	X		pour conducti et pH
	Questionnaire Participants A1			étalonnages réalisés avec solutions certifiées fournies / conseillées par le fabricant d'appareils
L'étalonnage est-il effectué avec des solutions raccordées ? Pour quels paramètres? (à préciser dans commentaires)		8	1	9

	Questionnaire Participants A8			pH standard (4, 7 et 10) : tampons TEC WTW; pH certifié (4, 7 et 10) DKD (radiometer); Etalon conductivité standard 1413 microS/cm radiometer; Etalon certifié DKD radiometer 1015 microS/cm.
	Questionnaire Participants A5			Solutions étalons WTW pour la multiparamètre
	Questionnaire Participants A2			Un lot de solutions par jeu de sondes. Pour chaque sonde, les références des solutions utilisées ainsi que leurs dates de péremption sont indiquées sur la fiche d'étalonnage du matériel
	Questionnaire Participants A7	X		Prolabo titrinorm pH 4 et pH7, potassium chloride 0.01 mol/l 1.41mS/cm
	Questionnaire Participants A6		Non	
	Questionnaire Participants A3			Carlo Erba pour le pH, Hydrolab pour la conductivité
	Questionnaire Participants A10			Variables, souvent celles préconisées par les fournisseurs de matériel.
	Questionnaire Participants A1			solutions Ponsel
Indiquez les références des solutions raccordées utilisées? (à préciser dans commentaires)		1	1	7
	Questionnaire Participants A8		X	Fera prochainement l'objet d'une procédure
	Questionnaire Participants A5			En interne : mesures croisées avec différents types de sondes
	Questionnaire Participants A2	X		
	Questionnaire Participants A7		X	
	Questionnaire Participants A6		non	
	Questionnaire Participants A9			Suivi des étalonnages par carte de contrôle + contrôle annuel température
	Questionnaire Participants A3		X	
	Questionnaire Participants A10	x		
	Questionnaire Participants A4		X	
	Questionnaire Participants A1			contre-mesures avec différents appareils + inter-calibration avec LDA26
Effectuez-vous une évaluation métrologique de vos appareils ?		2	5	4

	Questionnaire Participants A8	X		Contrôle annuel 0% et 100% (méthode winkler)
	Questionnaire Participants A5			Calibration de la sonde sur site sur 1 point ; contrôle de la vraisemblance des données oxygène dissous/saturation en oxygène/température de l'eau et du couple pH / saturation en oxygène
	Questionnaire Participants A2			1 point
	Questionnaire Participants A7			Application du protocole WTW pour ces sondes oxygènes : système Oxycal
	Questionnaire Participants A6			1 point 100 % saturation
	Questionnaire Participants A9			vérification 1 point (saturation) pour chaque mesure, contrôle du zéro annuellement
	Questionnaire Participants A3			1 point (le 100 % oxygène)
	Questionnaire Participants A10			1
	Questionnaire Participants A4		X	
	Questionnaire Participants A1			en labo : 2 points ; sur site : 100% seul
Pour la mesure de l'oxygène dissous, comment effectuez-vous la vérification (1 ou 2 points) ?		1	1	9
	Questionnaire Participants A8	X		100% air saturé pour les sondes à membrane (fonction AutoCal WTW).
	Questionnaire Participants A5	X		Calibration des oxymètres WTW et de la multiparamètre Quanta dans l'air basée sur un 100 % oxygène (Quanta) ou 102 % (appareils WTW)
	Questionnaire Participants A2	X		dans l'air, avec une saturation en oxygène à 100 % (bol renversé et fermé rempli d'eau jusqu'à la limite de la membrane de la sonde = saturation en O2)
	Questionnaire Participants A7	X		milieu humide
	Questionnaire Participants A6	Oui		air (dans le capuchon)
	Questionnaire Participants A9	X		saturation dans l'air
	Questionnaire Participants A3	X		dans l'air
	Questionnaire Participants A10			Pas préconisé par le fabricant sur les appareils que nous utilisons actuellement (pas possible d'ailleurs)
	Questionnaire Participants A4	X		Pour les WTW

	Questionnaire Participants A1			dans manchon d'air immergé dans l'eau =>étalonnage à la température du milieu ET en atmosphère saturée humidité
Effectuez-vous sur site avant prélèvement un 100% d'oxygène? Dans l'eau? Dans l'air?		8		10
	Questionnaire Participants A8		X	
	Questionnaire Participants A5		X	Non mentionné dans les notices des sondes utilisées
	Questionnaire Participants A2	X		
	Questionnaire Participants A7		X	
	Questionnaire Participants A6		non	
	Questionnaire Participants A9		X	
	Questionnaire Participants A3		X	Saisie manuel dans l'appareil de la pression atm avant les mesures sur site
	Questionnaire Participants A10		x	?
	Questionnaire Participants A4		X	
	Questionnaire Participants A1			non, en labo chaque début de semaine
Effectuez-vous sur site avant prélèvement un zéro-pression ?		1	8	4
	Questionnaire Participants A8	X		Electrode à membrane
	Questionnaire Participants A5			En plan d'eau : soit oxymètre grande profondeur Hach mesure LDO (mesure optique), soit multiparamètre Quanta (électrode de Clark à membrane)
	Questionnaire Participants A2			électrode à membrane / sonde optique (nous avons les 2 types de sonde)
	Questionnaire Participants A7			Electrode à membrane
	Questionnaire Participants A6			électrode à membrane
	Questionnaire Participants A9			électrode à membrane
	Questionnaire Participants A3			à membrane
	Questionnaire Participants A10			Sonde optique
	Questionnaire Participants A4			Les deux, mais prioritairement sondes optiques

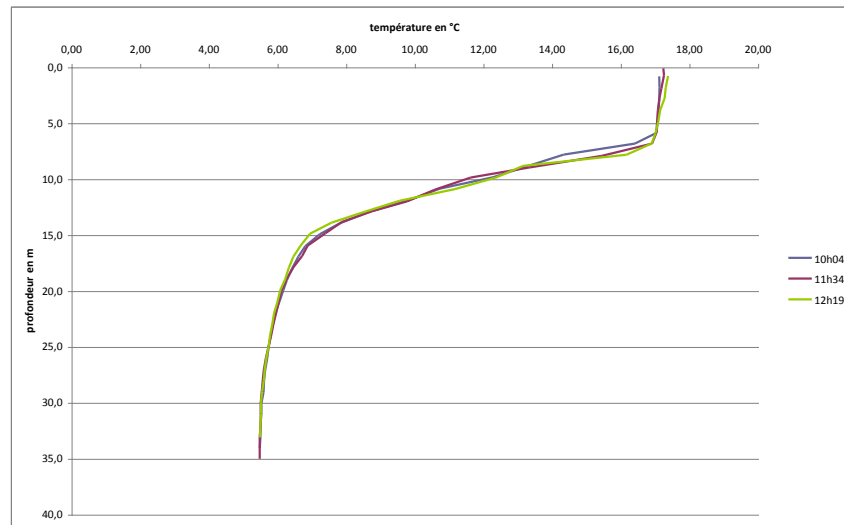
	Questionnaire Participants A1			Clark
Quel type de mesure utilisez-vous pour la mesure de l'oxygène dissous ? (électrode de Clark à membrane ou sonde optique)		1		10
	Questionnaire Participants A8		X	
	Questionnaire Participants A5		X	
	Questionnaire Participants A2		X	
	Questionnaire Participants A7		X	
	Questionnaire Participants A6		non	
	Questionnaire Participants A9		X	
	Questionnaire Participants A3		X	
	Questionnaire Participants A10		x	
	Questionnaire Participants A4		X	
	Questionnaire Participants A1		X	
Effectuez-vous une étude de linéarité de votre oxymètre ?			10	
	Questionnaire Participants A8			1 point à 1413 microS/cm
	Questionnaire Participants A5			Etalonnage et/ou vérification avec une solution étalon (1 413 μ S/cm à 25 °C)
	Questionnaire Participants A2			1 point
	Questionnaire Participants A7			1 point (procédure WTW)
	Questionnaire Participants A6			pas d'étalonnage : test avec deux matériels en parallèle
	Questionnaire Participants A9			contrôle de la réponse en 2 points, étalonnage annuel en 2 points
	Questionnaire Participants A3			1 point (500 μ S/cm)
	Questionnaire Participants A10			2 points
	Questionnaire Participants A4			1 point
	Questionnaire Participants A1			2 points. Zéro d'abord, puis pente (méthodo appliquée pour tous paramètres)
Pour la mesure de la conductivité, comment effectuez-vous l'étalonnage (1 ou 2 points) ?				10

	Questionnaire Participants A8			T réf = 25°C
	Questionnaire Participants A5			25°C
	Questionnaire Participants A2			20°C
	Questionnaire Participants A7			25°C
	Questionnaire Participants A6			20 °C
	Questionnaire Participants A9	25		
	Questionnaire Participants A3			25°
	Questionnaire Participants A10			20°C
	Questionnaire Participants A4			25°C
	Questionnaire Participants A1			25°C
A quelle température, la mesure de la conductivité est-elle restituée?		1		9
	Questionnaire Participants A8			3 points
	Questionnaire Participants A5			Multiparamètre Quanta : Etalonnage avec 2 solutions tampons : 7 et 10 ou 4 et 7 selon les sites de mesures
	Questionnaire Participants A2			multipoints (2 à 3 points)
	Questionnaire Participants A7			2 points (pH 4 et 7)
	Questionnaire Participants A6			2 points
	Questionnaire Participants A9	2		
	Questionnaire Participants A3			2 points (pH 4 et 7)
	Questionnaire Participants A10			Multipoints
	Questionnaire Participants A4			2 points
	Questionnaire Participants A1			Ponselle : 2 points, et contrôle sur un 3° tampon pH WTW : 3 points
Pour la mesure de pH comment effectuez-vous l'étalonnage (2 points ou multipoints) ?		1		9

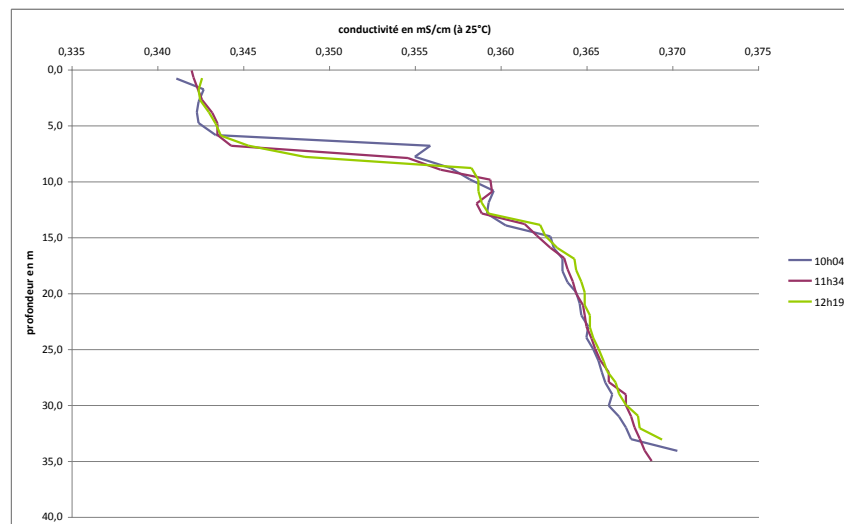
	Questionnaire Participants A8		X	Fera prochainement l'objet d'une procédure
	Questionnaire Participants A5		X	
	Questionnaire Participants A2	X		
	Questionnaire Participants A7		X	
	Questionnaire Participants A6		non	
	Questionnaire Participants A3		X	
	Questionnaire Participants A10		x	
	Questionnaire Participants A4		X	
	Questionnaire Participants A1		X	
Effectuez-vous une évaluation des incertitudes de mesure ?		1	8	1
	Questionnaire Participants A8			A définir
	Questionnaire Participants A2			Comparaison sondes en interne
Si oui, comment ?				2
	Questionnaire Participants A8	X		Contrôle en lecture pour le pH et la conductivité
	Questionnaire Participants A5			Parfois (pH mètre notamment)
	Questionnaire Participants A2		X	
	Questionnaire Participants A7		X	
	Questionnaire Participants A6		non	
	Questionnaire Participants A9		X	
	Questionnaire Participants A3		X	
	Questionnaire Participants A10			Si dérive suspectée
	Questionnaire Participants A4		X	
	Questionnaire Participants A1			non régulièrement, surtout sur doute (et donc sur le champ) au vu des lectures faites pendant la manip (valeurs instables, ou apparaissant bizarres, ou écarts importants d'une mesure à l'autre,...
Un contrôle des appareils est il effectué à la fin de la journée de prélèvement ?		1	6	4

	Questionnaire Participants A8			environ 80mL par tampon/étalon
	Questionnaire Participants A5			Variable selon les sondes
	Questionnaire Participants A2			En fonction du matériel utilisé
	Questionnaire Participants A7			30 ml
	Questionnaire Participants A6			Volume variable en fonction du flacon utilisé. Quantité nécessaire pour que la sonde et le capteur thermique soient immergés
	Questionnaire Participants A9			50 ml
	Questionnaire Participants A3			environ 20cl pour chaque sonde
	Questionnaire Participants A10			?
	Questionnaire Participants A4			Variable
	Questionnaire Participants A1			variable selon paramètre et dimension de la sonde correspondante, de l'ordre de qq ml à dizaines de ml

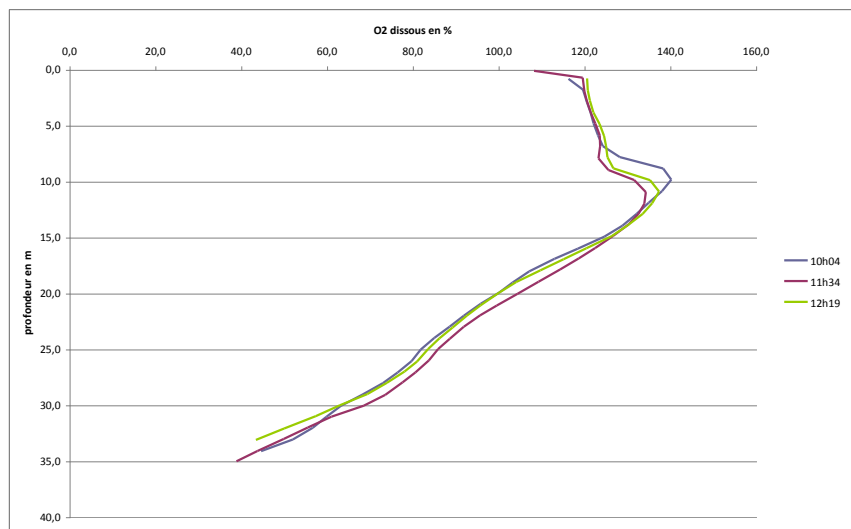
Annexe 21 : Profils mesurés par l'INRA avec la sonde 2



Profils en température mesurés par l'INRA avec la sonde 2



Profils en conductivité mesurés par l'INRA avec la sonde 2



Profils en O₂ dissous mesurés par l'INRA avec la sonde 2

Annexe 22 : Détail du calcul d'incertitude - pH

En s'appuyant sur l'ISO 5725-2, on peut définir le mesurande y par l'équation suivante :

$$y = m + \text{effet prélèvement} + \text{justesse}$$

avec m : moyenne des mesures pour un paramètre lors du prélèvement

L'effet prélèvement est représenté par la reproductibilité des mesures entre les 10 participants.

La justesse des mesures est estimée à partir des solutions étalons utilisées pour ajuster l'appareil et à partir de la vérification métrologique réalisée sur site.

Alors, on définit l'incertitude type $u(y)$ tel que :

$$u(y) = \frac{S_r^2}{n} + S_{2\text{prélèvement}}^2 + \frac{\left(\frac{\text{écart} / \text{solution étalon}}{3}\right)^2}{3} + u_{\text{solution étalon}}^2$$

S_r^2 : variance de répétabilité

n : nombre total de mesures

$S_{2\text{prélèvement}}^2$: variance de reproductibilité entre les 10 participants calculée selon l'ISO 5725-2

écart/solution étalon : écart maximum mesuré lors de la vérification métrologique sur site entre la valeur théorique de la solution étalon et la valeur mesurée par le participant

$u_{\text{solution étalon}}$: incertitude type de la solution étalon utilisée pour ajuster l'appareil de mesure

La variance de répétabilité est négligeable par rapport à la variance de reproductibilité.

Si on choisit de prendre un écart moyen de 0,06 par rapport à la valeur nominale de l'étalon pH 7,4, on obtient une incertitude de mesure que présentée dans le tableau 9.