

RAPPORT D'ÉTUDE

17/01/2008

N° DRC-07-86076-16167B

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

Essai national sur site du 26 juin 2007

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

Essai national sur site du 26 juin 2007

Verneuil-en-Halatte, Oise

Client :

Ministère de l'écologie, du développement et de l'Aménagement Durables

Liste des personnes ayant participé à l'étude :

JP. Blanquet, N. Chatellier, MP. Strub, B. Lepot

PRÉAMBULE

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	Bénédicte LEPOT	Marie-Pierre STRUB	Anne MORIN	Olivier AGUERRE-CHARIOL
Qualité	Ingénieur à l'Unité « Chimie Analytique et Environnementale »	Ingénieur à l'Unité « Chimie Analytique et Environnementale	Coordinatrice des Programmes « Qualité de l'eau »	Responsable de l'Unité « Chimie Analytique et Environnementale »
Visa				

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES ABREVIATIONS	5
TABLES DES ILLUSTRATIONS	6
Liste des tableaux	6
Liste des figures	7
RESUME	9
1. INTRODUCTION	10
2. ORGANISATION DE L'ESSAI SUR SITE	11
2.1 Contexte	11
2.2 Description de l'étude	11
2.3 Sélection des paramètres	12
2.4 Sélection du site	13
2.4.1 Recherche d'une station au niveau national	13
2.4.2 Caractérisation préalable de la station sélectionnée	13
2.5 Sélection des participants	14
3. EXPLOITATION SPECIFIQUE AUX MESURES SUR SITE	16
3.1 Méthodologie des mesures sur site	16
1.2 Etat des lieux des pratiques	16
1.3 Résultats des mesures sur site	17
4. EXPLOITATION SPECIFIQUE RELEVÉ DE TERRAIN	22
4.1 Reconnaissance de la station de mesure par le préleveur	22
4.2 Report des informations de terrain	23
4.3 Fiches descriptives fournies par les commanditaires	24
4.4 Equipements de protection individuels	25
5. HOMOGENEITE DU COURS D'EAU	26
5.1 Conditions météorologiques	26
5.2 Suivi des paramètres in situ	27
5.3 Suivi des paramètres spécifiques	28
5.3.1 Suivi des nitrites	29
5.3.2 Suivi des Orthophosphates	29
5.3.3 Suivi des MES	30
5.3.4 Suivi du Baryum	31
5.3.5 Suivi des COHV	32
5.3.6 Suivi du di(ethylhexyl)phtalate	33

6. APPROCHES DES TECHNIQUES DE PRELEVEMENT	35
6.1 Protocole mis en œuvre par les préleveurs participants	35
6.1.1 <i>Lieu et technique de prélèvement</i>	36
6.1.2 <i>Flaconnage utilisé</i>	39
6.1.3 <i>Organisation des participants sur le terrain</i>	46
6.2 Protocole imposé par les organisateurs	52
6.2.1 <i>Flaconnage fourni par les organisateurs</i>	53
6.2.2 <i>Respect de la méthodologie imposée par les organisateurs</i>	53
7. LES RESULTATS	56
7.1 Traitement et mise en forme des résultats	56
7.2 Evaluation de la variabilité globale.....	56
7.3 Evaluation de l'impact des différents protocoles	59
7.3.1 <i>Protocole Libre</i>	59
7.3.2 <i>Protocole Imposé</i>	61
7.3.3 <i>Comparaison des deux protocoles</i>	63
7.4 Estimation de la variabilité liée aux opérations de prélèvements	67
7.4.1 <i>Répétabilité liée aux opérations de prélèvements</i>	69
7.4.2 <i>Justesse</i>	69
8. CONCLUSION	77
9. LISTE DES ANNEXES.....	80

LISTE DES ABREVIATIONS

ACOS :	Aspect, Couleur, Odeur, Saveur
Action 3RSDE :	Action nationale de Recherche et de Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau
AE :	Agence de l'Eau
AQUAREF :	Laboratoire national de référence de l'eau et des milieux aquatiques (BRGM, CEMAGREF, IFREMER, INERIS, LNE)
COHV :	Composés Organiques Halogénés Volatils
CV_R :	Coefficient de variation de la reproductibilité
CV_{rép} :	Coefficient de variation de la répétabilité
CV_{rép pré} :	Coefficient de variation de la répétabilité lié aux opérations de prélèvements
DEHP :	Di(éthylhexyl)phtalate
DIREN :	Directions Régionales de l'ENvironnement
LD :	Limite de Détection (plus petite quantité d'un analyte observable dans un échantillon donné)
LQ :	Limite de Quantification (valeur au-dessous de laquelle il est difficile de quantifier une substance avec une incertitude acceptable. En général, cette valeur est 5 à 10 fois celle de la limite de détection).
MEDAD :	Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement Durables
MES :	Matières En Suspension
NO₂⁻ :	Nitrites
PO₄²⁻ :	Orthophosphates
RNB :	Réseau National du Bassin

TABLES DES ILLUSTRATIONS

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Caractérisation préliminaire du site d'Epône	14
Tableau 2 : Caractéristiques des solutions Etalons pH et Conductivité utilisées	16
Tableau 3 : Contrôle métrologique réalisé par les participants avant les mesures sur site .	18
Tableau 4 : Résultats des mesures sur site [Données avant détection des valeurs aberrantes et après élimination].....	20
Tableau 5 : Avantages et inconvénients des prélèvements en amont ou en aval d'un pont.....	38
Tableau 6 : Caractéristiques (nature, volume, conservation) utilisées pour la conservation des échantillons prélevés selon le protocole libre	40
Tableau 7 : Caractéristiques du flaconnage fourni par INERIS – Protocole Imposé.....	53
Tableau 8 : Résultats globaux des opérations de prélèvements sur site [Données avant détection des valeurs aberrantes et après élimination]	58
Tableau 9 : Résultats Protocole Libre des opérations de prélèvements sur site [Données avant détection des valeurs aberrantes et après élimination].....	60
Tableau 10 : Résultats Protocole imposé des opérations de prélèvements sur site [Données avant détection des valeurs aberrantes et après élimination].....	62
Tableau 11 : Incertitude analytique	68
Tableau 12 : Estimation de la variabilité liée au prélèvement.....	68
Tableau 13 : Valeurs moyennes consensuelles (valeurs de référence) par tranche horaire et coefficient de variation de la reproductibilité lié au prélèvement utilisé pour la 1 ^{ère} approche	70

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Déroulement et mise en place de l'essai sur site.....	12
Figure 2 : Répartition des organismes de prélèvement par agence de l'eau	15
Figure 3 : Type d'instruments de mesure utilisés sur site et répartition selon les organismes de prélèvements	17
Figure 4 : Pratiques mises en œuvre pour appréhender une station de mesure	23
Figure 5 : Caractérisation de la fiche « Station de mesure 03170100 » par les préleveurs ..	24
Figure 6 : Suivi du débit du cours d'eau Epône le 26 juin 2007	26
Figure 7 : Suivi de la température en amont et aval durant l'essai sur site	27
Figure 8 : Suivi du pH en amont et aval pendant l'opération sur site	27
Figure 9 : Suivi de la conductivité en amont et en aval pendant l'essai sur site.....	28
Figure 10 : Suivi des nitrites durant les opérations de prélèvements.....	29
Figure 11 : Suivi des orthophosphates pendant les opérations de prélèvements	30
Figure 12 : Suivi des MES pendant les opérations de prélèvements.....	31
Figure 13 : Suivi du baryum pendant les opérations de prélèvements	32
Figure 14 : Suivi des 2 COHV pendant les opérations de prélèvements	33
Figure 15 : Suivi du DEHP pendant les opérations de prélèvements	34
Figure 16 : Lieu et technique de prélèvement choisis par les participants le jour de l'essai sur site	37
Figure 17 : Répartition du lieu de prélèvement sur le pont pour les 13 préleveurs mettant en œuvre cette technique.....	38
Figure 18 : Répartition de la composition du récipient de prélèvement	43
Figure 19 : Répartition du nombre de rinçage réalisé par les préleveurs avant le prélèvement des échantillons.....	47
Figure 20 : Répartition des participants en fonction du traitement réalisé sur le volume prélevé.....	48
Figure 21 : Type de documents accompagnant les échantillons restitués au laboratoire d'analyse.....	49
Figure 22 : Informations indiquées sur les flacons collectés.....	50
Figure 23 : Nombre d'informations indiquées sur les flacons par participant.	51
Figure 24 : Protocole imposé : Respect du nombre de rinçage par les participants	54
Figure 25 : Comparaison Moyenne et écart type de reproductibilité entre protocole libre, protocole imposé, évolution du cours d'eau pour le trichloroéthylène	64
Figure 26 : Comparaison Moyenne et écart type de reproductibilité entre protocole libre, protocole imposé, évolution du cours d'eau pour le tetrachloroéthylène	64
Figure 27 : Comparaison Moyenne et écart type de reproductibilité entre protocole libre, protocole imposé, évolution du cours d'eau pour le DEHP	65

Figure 28 : Comparaison Moyenne et écart type de reproductibilité entre protocole libre, protocole imposé, évolution du cours d'eau pour le baryum	65
Figure 29 : Comparaison Moyenne et écart type de reproductibilité entre protocole libre, protocole imposé, évolution du cours d'eau pour les MES	66
Figure 30 : Comparaison Moyenne et écart type de reproductibilité entre protocole libre, protocole imposé, évolution du cours d'eau pour les nitrites.....	66
Figure 31 : Comparaison Moyenne et écart type de reproductibilité entre protocole libre, protocole imposé, évolution du cours d'eau pour les orthophosphates.....	67
Figure 32 : Résultat individuel de chaque préleveur, pour chaque protocole, pour le trichloroéthylène, par rapport aux valeurs moyennes consensuelles par tranche horaire.....	72
Figure 33 : Résultat individuel de chaque préleveur, pour chaque protocole, pour le tétrachloroéthylène, par rapport aux valeurs moyennes consensuelles par tranche horaire.....	73
Figure 34 : Résultat individuel de chaque préleveur, pour chaque protocole, pour le DEHP, par rapport aux valeurs moyennes consensuelles par tranche horaire	73
Figure 35 : Résultat individuel de chaque préleveur, pour chaque protocole, pour le Baryum, par rapport aux valeurs moyennes consensuelles par tranche horaire.....	74
Figure 36 : Résultat individuel de chaque préleveur, pour chaque protocole, pour les MES, par rapport aux valeurs moyennes consensuelles par tranche horaire	74
Figure 37 : Résultat individuel de chaque préleveur, pour chaque protocole, pour les nitrites, par rapport aux valeurs moyennes consensuelles par tranche horaire.....	75
Figure 38 : Résultat individuel de chaque préleveur, pour chaque protocole, pour les orthophosphates, par rapport aux valeurs moyennes consensuelles par tranche horaire.....	75

RESUME

Avec le soutien des services de l'état commanditaires de prélèvements (Agences de l'eau), les DIREN, la direction de l'eau du Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement Durables, l'INERIS a organisé un essai sur site le 26 juin 2007, sur un cours d'eau situé dans les Yvelines à Epône (78).

C'était une première action phare pour la connaissance des pratiques de prélèvements d'eaux superficielles dans le cadre du Réseau National de Bassin.

14 préleveurs ont participé à cet essai. Ils ont été sélectionnés par les agences de l'eau.

Le site d'Epône a été choisi, pour sa position géographique centrale, son caractère rural représentatif des stations de mesures rencontrées dans le cadre du RNB et sa capacité à accueillir 40 personnes dans de bonnes conditions de sécurité.

Les paramètres étudiés au cours de l'essai étaient :

- le pH, l'oxygène dissous, la température de l'eau et la conductivité (paramètres mesurés sur site) ;
- les matières en suspension, les nitrites, les orthophosphates, le baryum, le di(éthylhexyl)phthalate, le tétrachloroéthylène et le trichloroéthylène (paramètres analysés au laboratoire).

L'objectif de cet essai était de tester plusieurs protocoles de prélèvements en vue d'estimer la variabilité des opérations de prélèvements par rapport à la variabilité analytique. Ce fut également l'occasion d'observer et d'étudier les méthodologies de prélèvements, de préservation des échantillons selon l'identité du préleveur en vue de faire évoluer les guides de prélèvements nationaux.

Les premiers enseignements issus de cette étude sont que :

- les préleveurs ont fortement apprécié cette opération. C'est un moyen, pour eux, de montrer leur compétence et une occasion unique d'échanger sur le terrain avec leur donneur d'ordre ;
- les mesures sur site ont montré que les instruments de mesure spécifiques au terrain semblent être aussi répétables et justes que ceux utilisés dans les laboratoires d'analyses ;
- il vaut mieux un protocole maîtrisé, c'est à dire régulièrement appliqué sur le terrain qu'un protocole imposé moins maîtrisé. Si un protocole est imposé, une formation au préalable sur site semble indispensable ;
- les observations et l'exploitation statistique des données ont pu mettre en évidence plusieurs points à améliorer comme le type de matériau à privilégier pour le système de prélèvement et le flaconnage, l'influence de la présence de l'oxygène sur certains paramètres ;
- la variabilité liée au prélèvement dépend étroitement du paramètre. Cette variabilité est plus faible pour les paramètres classiques (type anions) que pour les micropolluants. En prenant en considération la variabilité du cours d'eau par tranche horaire, la variabilité absolue estimée oscille entre **5%** pour les orthophosphates, les nitrites, le baryum et **40%** pour le DEHP dans le cas d'un prélèvement ponctuel.

Ces enseignements, issus du tout premier essai national sur site, seront valorisés dans le cadre des travaux d'AQUAREF en vue d'améliorer à l'avenir les pratiques de prélèvements.

Mots clés : mesure sur site, technique de prélèvement, station de mesure, relevé de terrain, paramètres, variabilité liée au prélèvement, variabilité analytique.

1. INTRODUCTION

Tout type d'analyse réalisée dans le cadre de la surveillance réglementaire des émissions et/ou de la pollution du milieu aquatique met en jeu une chaîne d'opérations, prélèvements et mesures, aboutissant à l'obtention d'une valeur paramétrique qui sera comparée aux valeurs réglementaires. **La fiabilité de ces valeurs est donc primordiale.**

Les essais interlaboratoires sont un des outils de cette fiabilité. Ils visent en général les laboratoires d'analyses chargés de la réalisation des mesures dédiées aux paramètres chimiques. Plusieurs organisateurs d'essais interlaboratoires opèrent en France : BIPEA, AGLAE et INERIS. Des organisateurs européens AQUACHEK, QUASIMEME, CALITAX offrent également des campagnes spécifiques permettant d'appréhender la variabilité des mesures.

A ce jour, peu de tentatives ont été faites pour évaluer la variabilité induite par l'action de prélèvement.

En Europe, un premier exercice sur site a été initié, en octobre 2006, par le European Commission Joint Research Centre Institute for Environment and Sustainability¹.

En France, quelques représentants des agences de l'eau², responsables de la coordination technique des réseaux de mesures dans leurs bassins, ont été amenés à développer des actions spécifiques à une meilleure connaissance de l'impact de l'étape de prélèvement dans les programmes de mesure, pouvant aller jusqu'à la prescription technique et/ou la formation. Néanmoins, l'absence de coordination formelle de ces actions dessine un paysage assez disparate.

S'il existe en France une accréditation « prélèvements », elle est limitée aux organismes de prélèvement intégré dans une structure d'analyse accréditée pour le programme 100-1³ ou 100-2⁴. Les bureaux d'études qui ne possèdent pas de structure analytique propre sont exclus de cette accréditation. Pourtant ils interviennent dans le cadre du Réseau National de Bassin (RNB) en tant que préleveurs sans bénéficier à ce jour d'aucun outil d'intercomparaison au niveau national ou européen. Ceci se traduit en particulier par un manque de connaissance de la variabilité liée aux techniques de prélèvement.

C'est pourquoi l'INERIS, dans le cadre du GT « Prélèvement » du MEDAD organise ce premier essai national sur site.

Ce présent document dresse un premier constat des pratiques de prélèvements dans les eaux superficielles. Il met en exergue les points à améliorer afin de faire évoluer les guides de prélèvements. Une estimation de l'incertitude liée aux opérations de prélèvements ponctuels est également réalisée. La notion « opérations de prélèvements » englobe dans ce rapport, uniquement les actions de prélèvements et les conditions météorologiques.

¹ Chemical Monitoring Activity – On-site Workshop. Comparison of analytical approaches for WFD chemical monitoring a ZRC IES RWER Initiative. 2007.

² Agences de l'eau Loire Bretagne et Rhin Meuse

³ 100.1 : Analyses physico-chimiques des eaux.

⁴ 100.2 : Analyses biologiques et microbiologiques des eaux

2. ORGANISATION DE L'ESSAI SUR SITE

2.1 CONTEXTE

Un groupe « Prélèvement » a été constitué au niveau national (Annexe 1) en décembre 2006. Il implique les services de l'état commanditaires de prélèvements (Agences de l'eau), les DIREN, le Conseil Supérieur de la Pêche, la direction de l'eau du Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement Durables, des instances représentatives des acteurs de la chaîne de mesure ASLAE, ALCESE, COPREC (Confédération des Organisations professionnelles de prévention et de contrôle), et les représentants du laboratoire de référence dont l'INERIS. Ce groupe, sous la coordination de l'INERIS, a organisé ce premier essai national sur site. L'organisation et la mise en place de l'essai sur site est présenté sur la Figure 1.

2.2 DESCRIPTION DE L'ETUDE

L'objectif de l'essai sur site était de vérifier l'impact des opérations techniques constituées par la prise d'un échantillon ponctuel dans le milieu sur la variabilité des résultats d'analyses chimiques.

Cet impact fait intervenir les composantes suivantes :

- adéquation des protocoles ;
- maîtrise du matériel ;
- soin apporté à la réalisation des opérations sur site.

Afin de mieux apprécier les effets des opérations liées aux prélèvements, les sources d'erreurs liées aux composantes « transport », « analyse » et « calcul » ont été minimisées au cours de cet essai par le recours à un opérateur unique pour le transport et l'analyse (INERIS). Les analyses ont été réalisées en mettant en œuvre les méthodes officielles en vigueur et dans le respect du référentiel NF EN ISO 17025.

Deux types d'opérations de prélèvement ont été mis en œuvre le jour de l'essai national. Les préleveurs devaient réaliser leur prélèvement selon leur propre méthodologie (protocole libre) et selon une méthodologie imposée par le groupe organisateur. La méthodologie des deux protocoles, mise en œuvre le jour de l'essai, est présentée en paragraphe 6 (Annexe 7).

Des composantes connexes ont été également évaluées au cours de l'essai, à savoir :

□ L'impact « appareillage » sur les mesures sur site

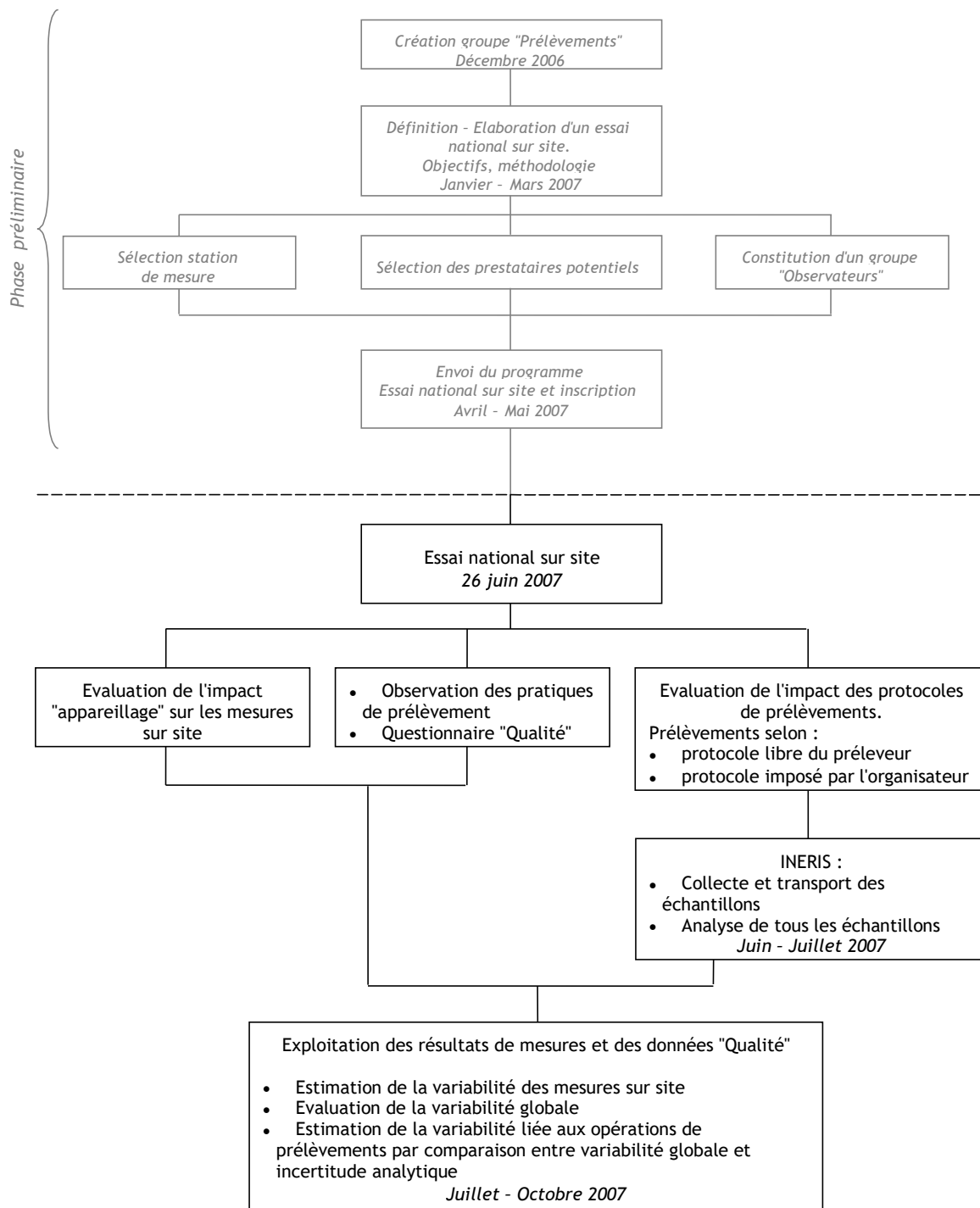
La méthodologie des mesures sur site, mise en œuvre le jour de l'essai, est présentée en paragraphe 3.

□ La mise en œuvre des opérations de prélèvement

- Un relevé de terrain a été réalisé au cours de la journée par les préleveurs selon les pratiques habituellement mises en œuvre lors des campagnes de prélèvement du Réseau National de Bassin. Ce relevé de terrain a été remis aux organisateurs.
- Une observation de chaque participant a été réalisée au cours de la journée afin de connaître les pratiques mises en œuvre par chacun.

La connaissance des pratiques et l'exploitation des relevés de terrain ont permis d'éclairer les différences observées lors de l'évaluation des résultats et permettront d'améliorer les guides de prélèvement existants ou en cours d'élaboration.

Figure 1 : Déroulement et mise en place de l'essai sur site



2.3 SELECTION DES PARAMETRES

Deux types de paramètres sont concernés : les paramètres analysés *sur site* et les paramètres analysés au laboratoire.

□ Evaluation de l'impact « appareillage » sur les mesures *sur site* :

Les paramètres *sur site* concernés sont : **pH, O₂, T° eau, conductivité.**

□ Evaluation de l'impact lié aux protocoles de prélèvements :

Les paramètres sélectionnés pour cette opération sont des paramètres pour lesquels des problèmes de contamination, d'homogénéisation et/ou d'échantillonnage sont connus. Les paramètres proposés sont :

- MES, nitrites et orthophosphates
- un métal
- le di(éthylhexyl)phtalate
- deux COHV

Le choix des 2 COHV et du métal est intervenu après sélection de la station de mesure, en fonction de la présence de ces paramètres dans la station.

2.4 SELECTION DU SITE

2.4.1 RECHERCHE D'UNE STATION AU NIVEAU NATIONAL

Quatre sites ont été proposés au groupe « Prélèvement ». Deux sites ont été proposés par l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse (La Durance et le Drac), les deux autres par l'Agence de l'Eau Seine Normandie en collaboration avec les services de la navigation de la Seine et la DIREN d'Ile de France (Conflans Ste Honorine et Epône).

Le choix s'est porté sur le site d'Epône du fait de sa position géographique centrale, de son caractère rural représentatif des stations de mesures rencontrées dans le cadre du Réseau National de Bassin et de sa capacité à accueillir 40 personnes dans de bonnes conditions de sécurité.

Une fiche descriptive de la station est présentée en Annexe 2. Elle a été envoyée aux organismes préleveurs quelques semaines avant l'essai sur site.

2.4.2 CARACTERISATION PREALABLE DE LA STATION SELECTIONNEE

Une étude préliminaire a été réalisée sur la station, en avril 2007, par l'INERIS, l'Agence de l'eau Seine Normandie et la DIREN.

Elle a permis de :

- définir les zones de prélèvement et de suivi du cours d'eau ;
- réaliser une description détaillée du site (cf Annexe 2) ;
- vérifier quantitativement la présence des paramètres sélectionnés pour l'essai sur site et
- évaluer la qualité du cours d'eau sur une journée (variabilité du cours d'eau pour les paramètres retenus).

Un suivi de l'homogénéité temporelle du cours d'eau a été réalisé entre 10h30 et 16h00 afin de connaître la variabilité du cours d'eau. Le protocole mis en œuvre fut : prélèvement depuis le pont, côté amont, à l'aide d'une canne de prélèvement équipé de flacons de 1 litre.

Les paramètres analysés étaient ceux initialement retenus pour l'essai national : les MES, les orthophosphates, les nitrites, le di(éthylhexyl)phtalate, les COHV, les métaux. Les analyses ont confirmé la présence de ces paramètres (*Tableau 1*).

Les COHV quantifiés sont le chloroforme, le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène.

En revanche pour les métaux, seul le baryum est retrouvé à une concentration permettant la mise en évidence de la variabilité des opérations de prélèvements. C'est ce métal qui est retenu pour l'essai national.

Seul le di éthylhexylphalate (DEHP) n'a pas été détecté. Toutefois, il a été décidé avec le groupe « Prélèvement » de conserver ce paramètre.

Les concentrations obtenues pour l'ensemble des paramètres sont du même ordre de grandeur que les données historiques fournies par la DIREN.

Tableau 1 : Caractérisation préliminaire du site d'Epône

Paramètres	Méthode mise en œuvre	Unité	Concentration minimale	Concentration maximale	Concentration moyenne (5 échantillons)
MES	NF EN 872	mg/L	11 ± 1	12 ± 1	11.6 ± 1
Nitrites	NF EN 26777	mg/L	0.36 ± 0.02	0.44 ± 0.02	0.41 ± 0.02
Orthophosphates	NF EN ISO 15681-2	mg/L	3.4 ± 0.4	3.9 ± 0.4	3.7 ± 0.4
Chrome	Screening (ICP / MS après minéralisation)	µg/L	1 ± 0.3	1 ± 0.3	1 ± 0.3
Baryum		µg/L	44 ± 13	48 ± 14	46 ± 14
Zinc		µg/L	18 ± 5	24 ± 7	20 ± 6
Tétrachloroéthylène	NF EN ISO 10301	µg/L	0.06 ± 0.02	0.06 ± 0.02	0.06 ± 0.02
Trichloroéthylène	NF EN ISO 10301	µg/L	0.13 ± 0.04	0.13 ± 0.04	0.13 ± 0.04
Chloroforme	NF EN ISO 10301	µg/L	0.65 ± 0.2	0.65 ± 0.2	0.65 ± 0.2
DEHP	NF EN ISO 18856	µg/L	< 0.1	< 0.1	< 0.1

2.5 SELECTION DES PARTICIPANTS

L'essai sur site était ouvert aux organismes de prélèvement sans activité analytique ainsi qu'aux laboratoires possédant au sein de leur entité un pôle de prélèvement, travaillant dans le cadre du Réseau National de Bassin. Pour des raisons de contingences logistiques, le nombre maximum de participants était limité à 15. Toutefois, il était possible que chaque organisme de prélèvement inscrit fasse accompagner l'agent préleveur par un agent observateur.

14 préleveurs sélectionnés par les Agences de l'Eau y ont participé. La répartition des organismes de prélèvement par Agence de l'Eau est présentée en Figure 2. Parmi eux, 3 organismes ne possédaient pas dans leur entité un pôle analytique. Ils sont régulièrement mandatés en Loire Bretagne et en Seine Normandie.

L'agence de l'eau Artois Picardie n'a pas souhaité sélectionner d'organisme préleveur.

La répartition des organismes de prélèvement par agence de l'eau est présentée dans la Figure 2. Toutefois, nous précisons qu'un organisme de prélèvement identifié ici comme appartenant à une agence de l'eau, peut également travailler dans le cadre du Réseau National de Bassin pour d'autres agences. Ils sont comptabilisés sur la Figure 2 seulement dans l'agence de sélection.

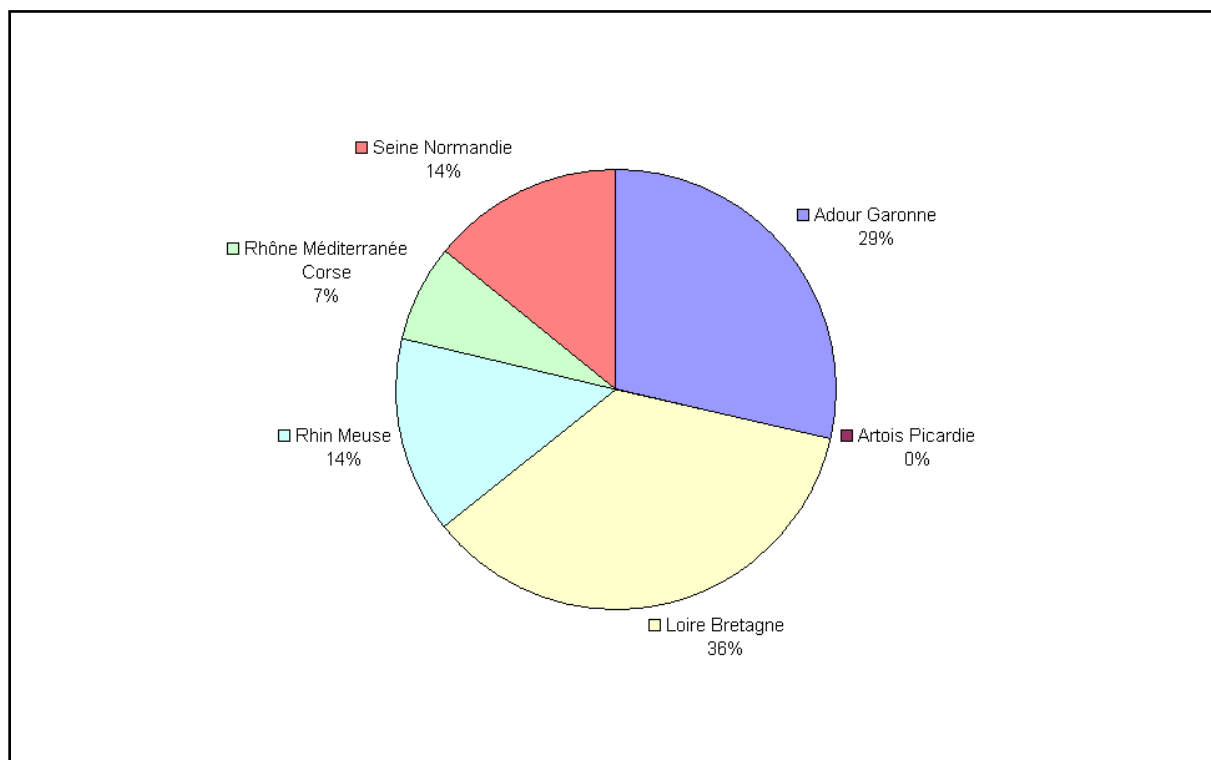


Figure 2 : Répartition des organismes de prélèvement par agence de l'eau

3. EXPLOITATION SPECIFIQUE AUX MESURES SUR SITE

3.1 METHODOLOGIE DES MESURES SUR SITE

L'impact « appareillage » sur les mesures sur site a été évalué au cours de l'essai. La méthodologie mise en œuvre est présentée en Annexe 3. Cette évaluation se déroulait en deux étapes.

Tout d'abord, chaque participant devait mesurer dans un ordre défini les paramètres oxygène dissous, la température, la conductivité et le pH avec son propre appareillage de terrain et selon ses pratiques. La mesure de ces paramètres était réalisée dans un volume commun d'eau naturelle et à un temps donné. Chaque mesure a été répétée 2 fois par les préleveurs avec le même appareil de terrain. Les deux mesures ont été réalisées à la suite l'une de l'autre.

Puis, un contrôle métrologique a posteriori des appareillages de mesures a été réalisé, avec pour objectif de mettre en évidence des écarts liés à l'étalonnage ou à la vérification des appareillages de mesures. Les solutions étalons utilisées sur le site ont été fournies par INERIS. Les caractéristiques de ces solutions sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Caractéristiques des solutions Etalons pH et Conductivité utilisées

	Adresse du fournisseur	Date du certificat	Date d'expiration	Valeur	Incertitude	T °C
pH Etalon	SCHOTT-Instruments GmbH - RFA	15/11/2006	11/2011	6,867	± 0.012	25
Conductivité Etalon	Reagecon Diagnostics Ltd - IRELAND	05/07/2006	25/05/2008	495,8 µS/cm	± 1%	25

Chaque préleveur était invité à fournir, sur la feuille «Evaluation de l'impact "Appareillage" sur les mesures sur site», les informations relatives à son appareillage (Annexe 4). Trois caractéristiques étaient demandées (marque, identification / référence qualité, plage de mesure) et ceci pour chaque appareil de mesure (oxymètre, thermomètre, conductimètre, et pHmètre). L'objectif était de connaître la répartition des instruments de mesure utilisés sur site et éventuellement d'estimer l'influence de l'appareillage vis à vis des résultats.

3.2 ETAT DES LIEUX DES PRATIQUES

La première constatation est que, dans l'ensemble, les laboratoires ont répondu aux informations sur la marque et l'identification. En revanche, l'information demandée sur la plage de mesure de l'instrument est quasi inexistante pour l'oxygène, la température et la conductivité. Un manque de connaissance sur les plages de mesure spécifique à chaque instrument ou une connaissance partielle de l'instrument est constaté.

Un préleveur n'a pu compléter ces informations pour la conductivité. Il s'est présenté à l'essai national sur site sans conductimètre (07/J14).

Plusieurs préleveurs sont équipés de sondes multiparamètres (07/E05, 07/E10, 07/A01).

La marque d'instrument de mesure la plus utilisée est WTW (Figure 3). Elle est utilisée à 57 % par les préleveurs pour la mesure du pH, de l'Oxygène et de la Conductivité. Ensuite, viennent les marques HACH et YSI utilisés dans les mêmes pourcentages (14%).

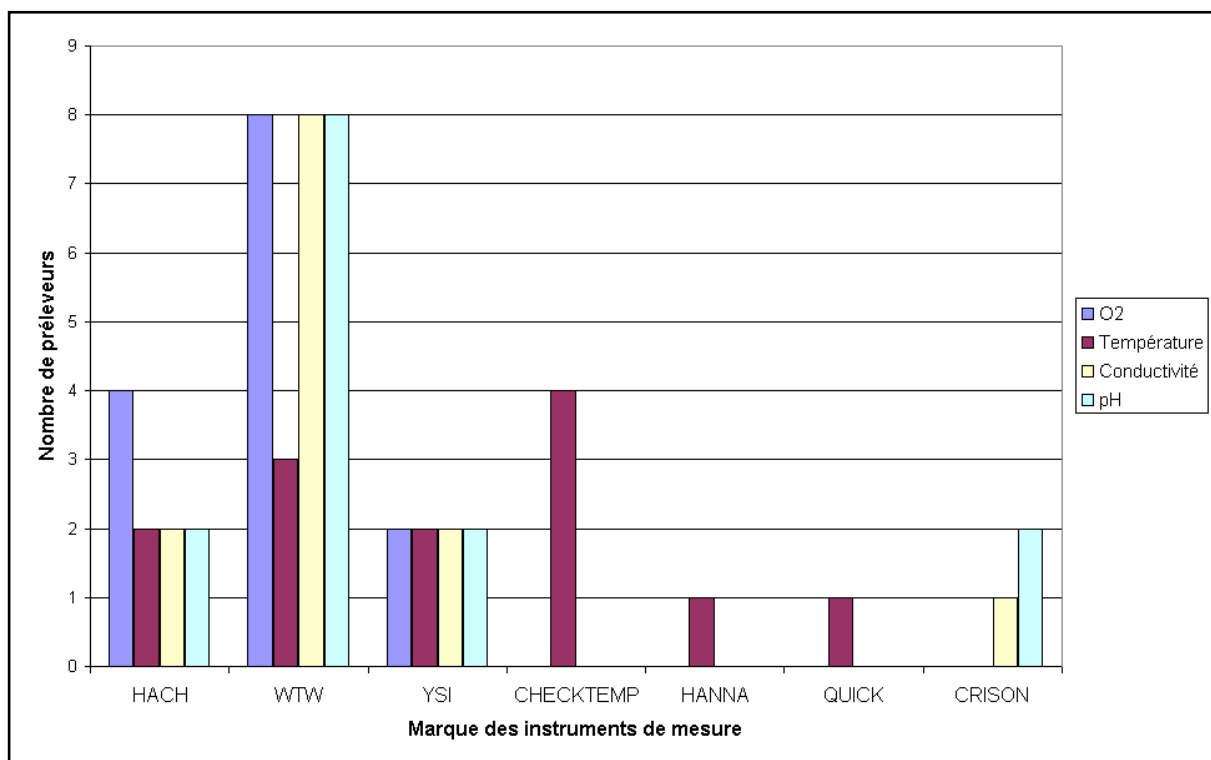


Figure 3 : Type d'instruments de mesure utilisés sur site et répartition selon les organismes de prélèvements

Les instruments utilisés pour la mesure de la température sont plus diversifiés. 28% des préleveurs utilisent la marque CHECKTEMP. Cet appareillage mesure spécifiquement la température et possède une plus large plage de mesure que les autres appareils (-50°C à 150°C).

Recommandations :

Chaque préleveur doit avoir en sa possession les appareillages de terrain nécessaires à l'évaluation des caractéristiques du cours d'eau. C'est à dire *a minima*, un thermomètre, un oxymètre, un pH-mètre, un conductimètre.

Il doit également prévoir des sondes de rechange conditionnées, dans son véhicule, en cas d'incident de fonctionnement.

3.3 RESULTATS DES MESURES SUR SITE

Les résultats des mesures sur site sont présentés dans le Tableau 4. Les tests de Cochran et Grubbs ont été appliqués à l'ensemble des résultats afin d'écarter, lors de l'établissement des valeurs de référence, les résultats des participants qui sont significativement différents de ceux de l'ensemble de la population. Les algorithmes statistiques mis en œuvre pour cet essai sont présentés en Annexe 12.

Ces tests ont conduit à écarter les résultats des participants suivants :

- Oxygène Eau naturelle (mg/l ou %) : le participant 07/G13 pour sa forte variabilité interne et le participant 07/E05 pour sa concentration en oxygène 1,24 fois plus forte que la moyenne de la population.
- Température (°C) : le participant 07/J09 pour sa variabilité interne, entre les deux mesures, plus importante que la variabilité observée par la population.
- Conductivité (µS/cm) : le participant 07/N07 pour sa variabilité interne plus importante que la variabilité observée par la population sur l'Eau naturelle et le participant 07/A01 pour sa

concentration en conductivité 1,03 fois plus forte que la moyenne de la population sur l'étalon.

- pH Etalon (unité pH) : le participant 07/E05 pour sa variabilité interne plus importante que la variabilité observée par la population.

Les causes possibles auraient pu provenir de l'absence d'un étalonnage⁵ ou d'une vérification⁶ de leurs appareillages avant mesure sur site mais ce n'est pas le cas.

La quasi-totalité des participants a réalisé, avant mesures sur site, un étalonnage complet de leurs instruments de mesure (Tableau 3). Cet étalonnage a généralement eu lieu sur le site le jour de l'essai national ou quelques jours auparavant au sein de leur laboratoire. Quant aux sondes de température, l'étalonnage date de moins de six mois. Toutefois, les observations réalisées sur le site n'ont pas été jusqu'à vérifier si la périodicité de l'étalonnage de la sonde de température était conforme à leur procédure qualité.

Les participants n'ayant pas étalonné leurs instruments de mesures, ont réalisé *a minima* une vérification sur le site.

Tableau 3 : Contrôle métrologique réalisé par les participants avant les mesures sur site

Nombre de participants avant réalisé un contrôle métrologique avant les mesures sur site	Oxygène	Température	Conductivité*	pH
Etalonnage	10	11 répartis entre fin novembre 2006 et juin 2007	12	14
Vérification	10 dont les 4 n'ayant pas réalisé d'étalonnage	/	11 dont celui n'ayant pas réalisé d'étalonnage	11

pour la mesure de la conductivité, un participant ne possède pas d'instrument de mesure le jour de l'essai

⁵ L'étalonnage est l'ensemble des opérations établissant, dans des conditions spécifiées, la relation entre les valeurs de la grandeur indiquées par un appareil de mesure ou un système de mesure, ou les valeurs représentées par une mesure matérialisée ou par un matériau de référence, et les valeurs correspondantes de la grandeur réalisées par des étalons. Le résultat d'un étalonnage permet soit d'attribuer aux indications les valeurs correspondantes du mesurande, soit de déterminer les corrections à appliquer aux indications.

⁶ La vérification métrologique consiste à fournir des preuves tangibles qu'une entité donnée satisfait à des exigences spécifiées, en prenant en compte toute incertitude de mesure.

Recommandations

Un contrôle métrologique des sondes est bien réalisé par les participants avant mesure sur site, soit en laboratoire avant leur départ sur site ou sur site avant prélèvement.

Ce contrôle métrologique est fortement recommandé en début de campagne de prélèvement pour les sondes pH, conductivité et oxygène dissous.

Ce contrôle métrologique devrait également être instauré en fin de campagne afin de maîtriser une éventuelle dérive des appareillages au cours du temps.

Tableau 4 : Résultats des mesures sur site [Données avant détection des valeurs aberrantes et après élimination]

Paramètres	ETALON		Données avant élimination des valeurs aberrantes			Synthèse statistique					
	Valeur moyenne estimée	Incertitude $\pm$	Nombre d'appareils	Moyenne globale	Ecart-type global σ_{repro}	Nombre d'appareils exclus	Valeur estimée moyenne m	Reproductibilité		Répétabilité	
								Ecart-type σ_{repro}	Incertitude élargie (k=2) Relative : $\pm$	Ecart-type σ_{rep}	CV _{rép} en %
Oxygène Eau Naturelle en mg/L			14	7.5	0.6	2	7.5	0.2	5.3%	0.0225	0.3%
Oxygène Eau Naturelle en %			14	77.8	6.4	2	77.5	2.0	5.2%	0.2	0.2%
Température Eau Naturelle en °C			14	16.6	0.2	1	16.6	0.2	2.4%	0.0	0.0%
Conductivité Eau Naturelle en $\mu\text{S}/\text{cm}$			13*	764	23	1	764	24	6.3%	0.3	0.038%
Conductivité Etalon en $\mu\text{S}/\text{cm}$	495.9	1%	13*	498	14	1	501	7	2.8%	1	0.1%
pH Eau Naturelle			14	7.85	0.06	0	7.85	0.06	1.5%	0.01	0.1%
pH Etalon	6.867	0.012	14	6.87	0.07	1	6.87	0.07	2%	0.01	0.1%

* : le jour de l'essai un préleveur (07/J14) n'a pas à sa disposition un conductimètre pour réaliser les mesures sur site

Les résultats statistiques obtenus sont comparables aux résultats obtenus lors de la comparaison interlaboratoire des mesures sur site effectuées le 27 avril 2007 à Agen.⁷

Les résultats statistiques obtenus pour le pH étalon [moyenne : 6,87 et écart type ± 0.07 (Tableau 4)] sont comparables avec les données du certificat de la solution étalon pH [moyenne : 6,867 et écart type $\pm 0,012$]. Le même constat est mis en avant pour la conductivité.

A titre de comparaison, on peut citer les incertitudes (à $k=2$) obtenues dans le cadre des essais interlaboratoires AGLAE sur des eaux superficielles et sur des eaux résiduaires. Ces incertitudes, par substance et en fonction d'une concentration, sont des incertitudes interlaboratoires calculées à partir des résultats de l'ensemble des laboratoires et des différents essais.

Pour des valeurs de pH comprises entre 7 et 9 unités pH, les incertitudes (à $k=2$) associées aux résultats d'analyses varient respectivement de 2 à 3% dans le cas des eaux superficielles et jusqu'à 4% dans le cas des eaux résiduaires. Les données obtenues sur site sont relativement plus faibles pour les eaux superficielles (1,5%) (Tableau 4).

Dans le cas de la conductivité, pour des concentrations de l'ordre de 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$, les incertitudes (à $k=2$) varient respectivement entre 3 et 4%. Les données obtenues sur site sont légèrement plus importantes pour les eaux superficielles (6,3%) (Tableau 4).

Cette comparaison met en évidence que les préleveurs réalisant des mesures sur site maîtrisent ces deux paramètres sur le site aussi bien que les analystes.

Les instruments de mesure spécifiques au terrain semblent être aussi répétables et justes que les appareillages utilisés dans les laboratoires d'analyses.

⁷ Comparaison interlaboratoire des mesures sur site réalisée pour le compte de l'ARSATESE ADOUR GARONNE par le SATESE 47, le SATESE 46 et Philippe Caillaud.

4. EXPLOITATION SPECIFIQUE RELEVÉ DE TERRAIN

La rivière est un milieu éminemment changeant sous l'effet de facteurs naturels ou anthropiques. Les conditions qui caractérisent le cours d'eau et son environnement le jour du prélèvement peuvent influencer de façon notable les résultats d'analyse. Les caractéristiques climatologiques et hydrobiologiques, certaines activités perturbantes inhabituelles en amont proche, la présence de végétaux en quantité excessive, la présence de poissons morts ou de nappes d'huile à la surface, peuvent expliquer certaines anomalies dans les données obtenues et aider à les interpréter. Avant chaque prélèvement, il est conseillé de consigner toutes les observations, même si elles semblent à première vue banales.

Un relevé de terrain a été réalisé au cours de la journée par les préleveurs selon les pratiques habituellement mises en œuvre lors des campagnes de prélèvement du Réseau National de bassin RNB. Pendant cette opération, une observation des pratiques a été réalisée par quelques membres du groupe « Prélèvements ». Leur rôle consistait à renseigner les points identifiés dans la trame « Feuille d'observation – Relevé de terrain » (Annexe 5). L'objectif était de connaître les pratiques mises en œuvre sur le terrain pour caractériser une station de mesure, mais également l'occasion d'échanger entre préleveurs et commanditaires afin de recenser les besoins et les attentes mutuels.

Les principaux points étudiés ou observés le jour de l'essai sur site ont porté sur :

1. l'appropriation de la station de mesure par le préleveur, c'est à dire une reconnaissance de la station est-elle réalisée en amont et en aval du lieu de prélèvement retenu ? ;
2. le report des informations de terrain, nature des informations contenues dans la fiche de relevé de terrain, trame utilisée ;
3. les fiches descriptives fournies par les commanditaires, ici la fiche station d'Epône (les informations sont-elles suffisantes ?) ;
4. les équipements de protection individuels.

Les pratiques mises en œuvre par les 14 participants sont détaillées dans l'Annexe 6.

4.1 RECONNAISSANCE DE LA STATION DE MESURE PAR LE PRELEVEUR

La synthèse réalisée à partir des observations effectuées par les membres du groupe « prélèvements » montre que 86% des participants réalisent leur relevé de terrain sans réaliser une reconnaissance de la station de mesure (Figure 4). Ils restent essentiellement localisés aux abords du pont. En limitant la zone de reconnaissance du site et de la station, ils peuvent oublier des informations cruciales pouvant expliquer des anomalies dans les résultats d'analyses. Seuls deux préleveurs reconnaissent réellement la station et le site. Ils remontent et descendent sur plusieurs dizaines de mètres le cours d'eau avant de réaliser leurs relevés de terrain.

L'absence d'appropriation de la station de mesure par les préleveurs provient du fait que la reconnaissance des stations de mesures est effectuée par les commanditaires des marchés du RNB lors de la définition des points stratégiques de prélèvements. Le préleveur, lui, se restreint à prélever à l'endroit précisé par le donneur d'ordre.

Toutefois, les conditions météorologiques du jour du prélèvement peuvent être considérablement différentes de celles du jour de la reconnaissance initiale et engendrer des perturbations (déversoirs d'orages etc...) non identifiées initialement. A minima, une observation sur un rayon de 2 mètres autour du point de prélèvement semble indispensable.

Une échelle limnimétrique était présente à proximité de la station de mesure (échelle fixée en aval du pont sur un pilier). 86% des préleveurs l'ont remarqué et 67% d'entre eux ont eu le réflexe d'en faire la lecture et d'indiquer la valeur aux observateurs.

Le préleveur 07/E10 n'a pas vu l'échelle limnimétrique. Quant au préleveur 07/J09, aucune indication n'a été précisée par l'observateur sur ce point.

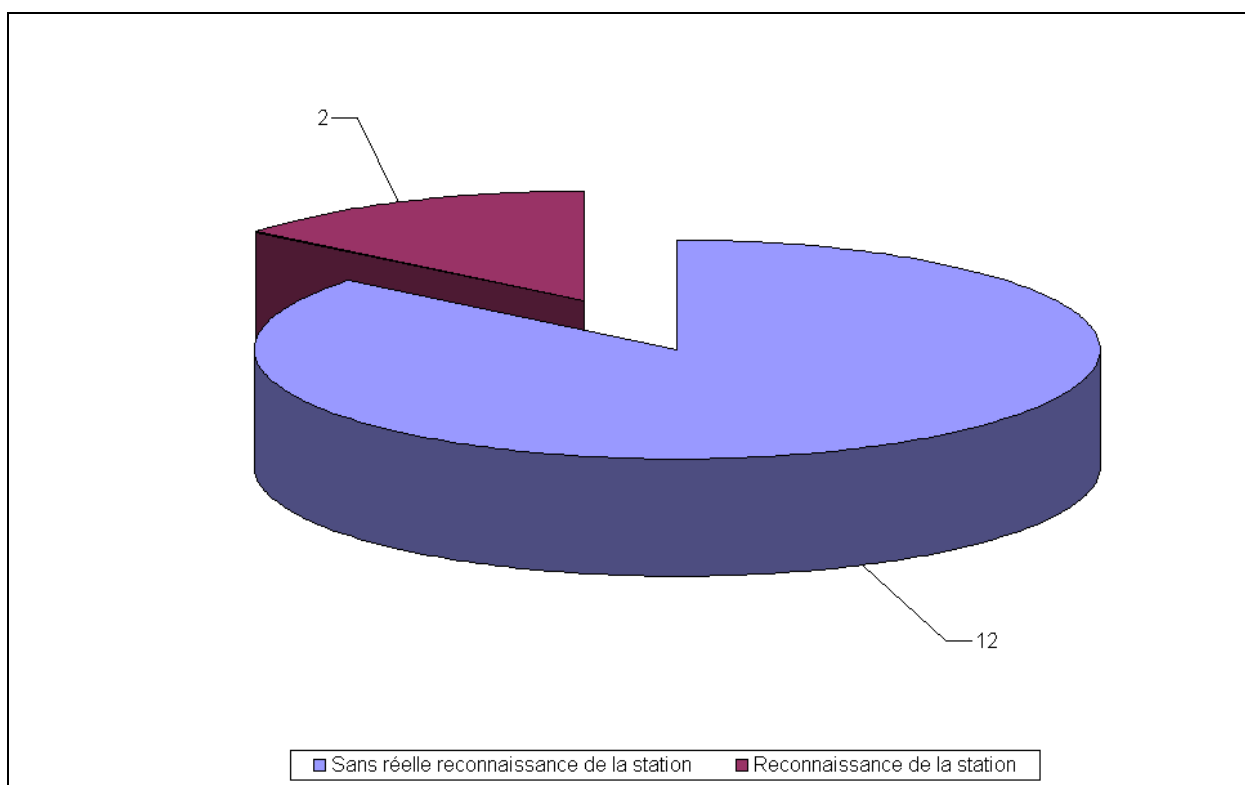


Figure 4 : Pratiques mises en œuvre pour appréhender une station de mesure

Recommandations

Une observation sur un rayon de 2 mètres autour du point de prélèvement est fortement conseillée.

Toute perturbation doit clairement être signalée.

La valeur de l'échelle limnimétrique doit être systématiquement indiquée (si présente sur le site).

4.2 REPORT DES INFORMATIONS DE TERRAIN

L'ensemble des informations est retranscrit sur une fiche de terrain spécifique au préleveur. Cette fiche de terrain peut correspondre à une trame de restitution imposée par les services de l'état commanditaires de prélèvements.

Il est observé une grande diversité dans les fiches de prélèvements, leur contenu. Les informations liées aux conditions de terrain telles que localisation du prélèvement, date, heure de prélèvement, climatologie, hydrologie, description du milieu, identité du préleveur et mesures in situ figurent en général sur l'ensemble des fiches observées.

Mais le format de restitution est remarquablement différent. La moitié des participants saisissent leurs fiches avec codification. Il s'agit des préleveurs travaillant pour le compte des agences Loire Bretagne, Seine Normandie et Rhin Meuse. La lecture de ces fiches en absence de légende peut être difficile pour l'analyste récupérant ces données. Heureusement, certains préleveurs (4 participants) précisent en légende l'origine du code.

Recommandation

Une homogénéisation des pratiques et des codes en terme de restitution des relevés de terrain est fortement recommandée. Les échanges individuels commanditaires / préleveurs, lors de l'essai sur site, rejoignent ce constat.

4.3 FICHES DESCRIPTIVES FOURNIES PAR LES COMMANDITAIRES

L'essai sur site a également été l'occasion de recenser les attentes, les besoins des préleveurs sur la qualité et le contenu des fiches stations du RNB, fiches fournies aux préleveurs retenus dans le cadre des opérations de prélèvements du RNB. Ces fiches sont indispensables aux préleveurs afin de bien identifier le lieu de prélèvement. Elles doivent donc être suffisamment complètes et ne pas prêter à interprétation.

Cet exercice a été réalisé à partir de la fiche descriptive de la station d'Epône, fiche envoyée quelques semaines avant l'essai aux participants (Annexe 2).

78% des préleveurs trouvent la fiche descriptive suffisamment complète voire trop complète. Cette fiche est jugée trop complète par 2 préleveurs. L'un d'eux précise que les informations fournies sur l'accessibilité au site, la localisation sur une carte (SCAN 25), les photos de la station en amont et aval ainsi que les coordonnées géographiques sont inutiles pour le préleveur (07/E06).

En revanche, les remarques apportées par les 3 participants la jugeant incomplète sont très pertinentes. Les informations liées à la **profondeur du cours d'eau**, aux **berges** et la **finalité de la station** absentes dans cette fiche, sont des données indispensables pour le préleveur.

Un travail sur la présentation et le regroupement des différentes informations sur une fiche descriptive semble nécessaire. Un juste milieu devra être défini afin d'avoir une fiche synthétique complète et facile d'utilisation par le préleveur.

Les notions **profondeur du cours d'eau**, **berges** et **finalité de la station** sont pertinentes et seront à prendre en considération lors de l'élaboration de ces fiches.

Ce travail s'insérera dans les missions du groupe prélèvement.

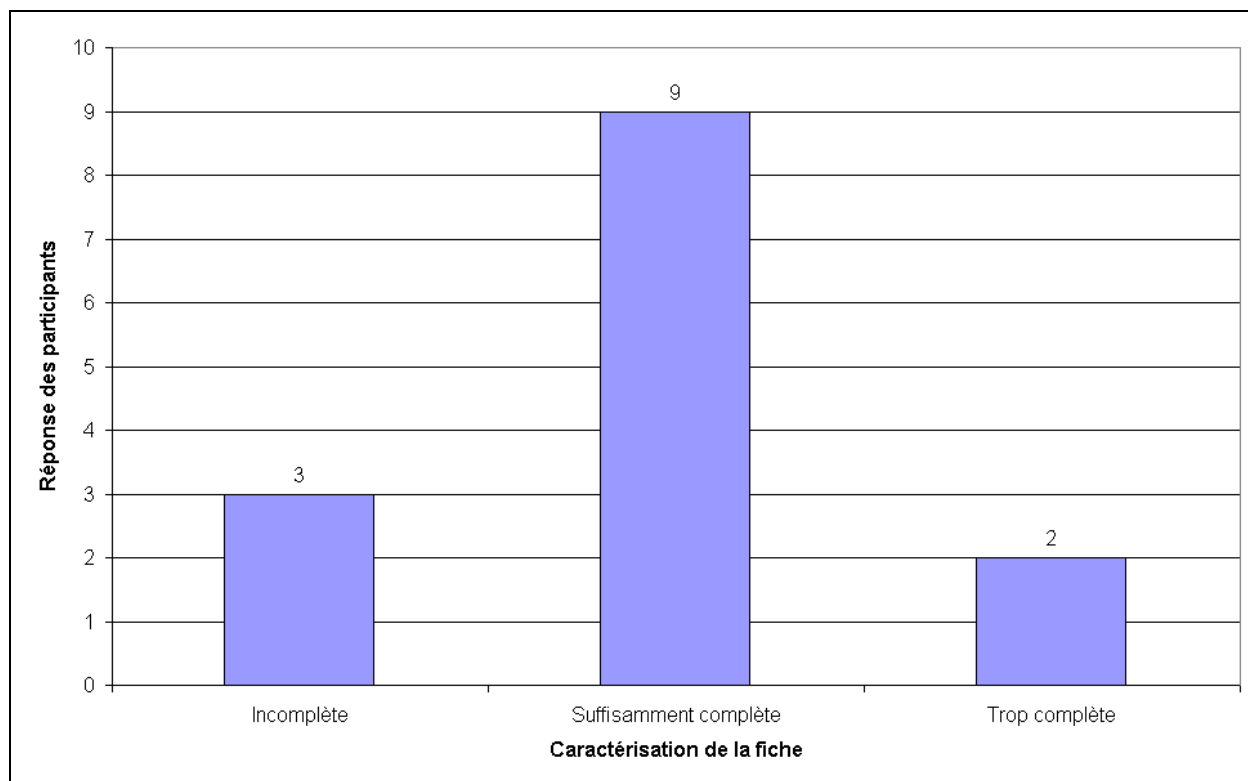


Figure 5 : Caractérisation de la fiche « Station de mesure 03170100 » par les préleveurs

4.4 EQUIPEMENTS DE PROTECTION INDIVIDUELS

La grande diversité des situations pratiques rencontrées sur le terrain au cours du prélèvement peut exposer le personnel à des risques multiples. Au cours des prélèvements, les préleveurs doivent disposer d'équipements de protection individuels adéquats leur permettant de prévenir les risques d'exposition à des matières pathogènes, les risques d'accidents corporels en tout genre.

Les préleveurs présents sur le site le 26 juin 2007 étaient équipés ou possédaient au sein de leur véhicule *a minima* un gilet de signalisation, des paires de bottes voire des cuissardes permettant de descendre à pied dans le cours d'eau, des paires de gants, un gilet de sauvetage. Certains ont même à leur disposition une trousse de premiers secours et des harnais de sécurité.

Le détail de leur équipement est présenté en Annexe 6.

5. HOMOGENEITE DU COURS D'EAU

Afin de garantir la qualité de l'essai sur site, un suivi des caractéristiques du cours d'eau a été réalisé par l'INERIS durant toute l'opération. Ce suivi a permis d'avoir une connaissance de la variabilité des masses d'eau au cours de la journée.

Pour cela, deux appareillages de mesure in situ ont été installés sur la station de mesure, avant l'arrivée des participants, en amont et en aval de la zone de prélèvements destinée aux préleveurs. Les paramètres contrôlés en continu sur la journée sont le pH, la conductivité et la température.

En parallèle, pendant toute la période de prélèvement par les participants, l'INERIS a effectué également un suivi du cours d'eau sur l'ensemble des paramètres sélectionnés. Ces échantillons ont été prélevés de façon systématique, par un même opérateur, à un endroit unique (zone retenue pour le protocole imposé) pendant toute l'étape de prélèvement des participants.

5.1 CONDITIONS METEOROLOGIQUES

Les fortes pluies des jours précédents et l'orage survenu en pleine nuit ont considérablement modifié le cours d'eau. La vitesse et la hauteur limimétrique du cours d'eau ont été multipliées par 2 voire 3 par rapport à la normale. Un suivi du débit a pu être réalisé sur la station d'Aulnay sur Mauldre située en amont à environ 4,5 kilomètres du site retenu. La figure 6 présente l'évolution du débit de la rivière sur la journée du 26 juin 2007. Le suivi du cours d'eau est très fluctuant (variabilité 20%) et ne cesse de décroître au cours de la journée.

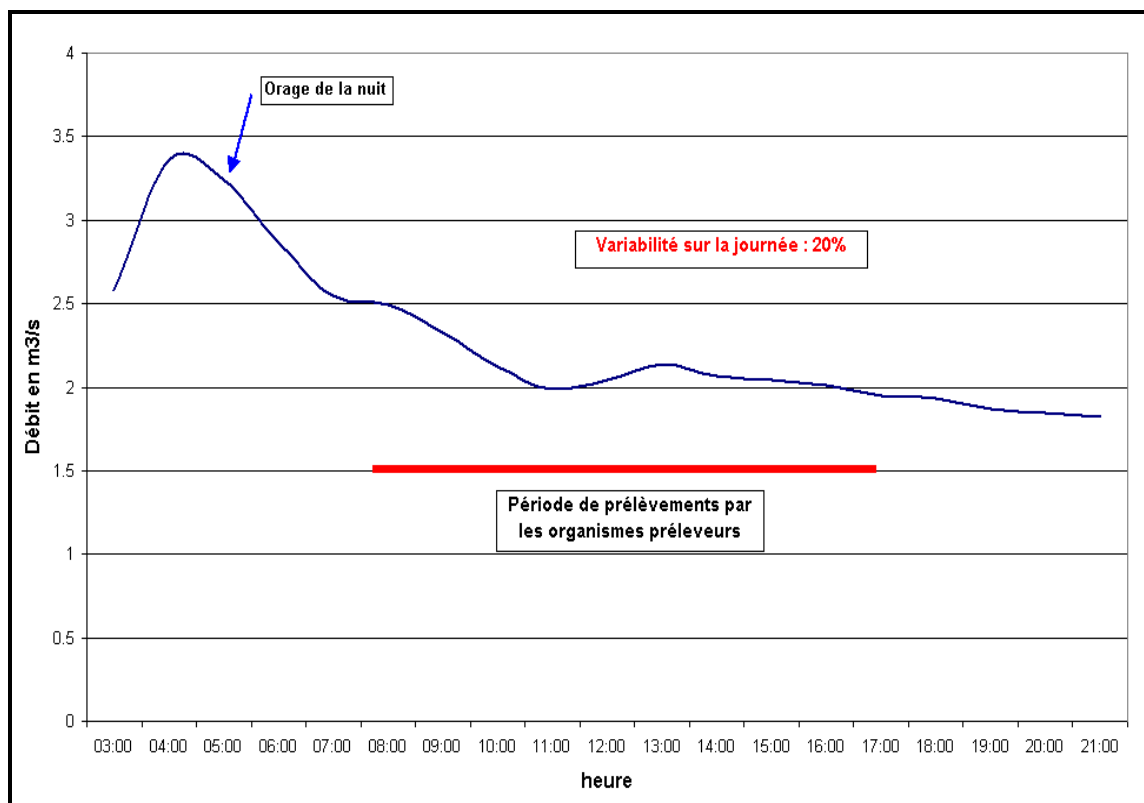


Figure 6 : Suivi du débit du cours d'eau Epône le 26 juin 2007

5.2 SUIVI DES PARAMETRES IN SITU

Les Figure 7, Figure 8, Figure 9 présentent le suivi du cours d'eau pendant toute la durée de l'essai sur site. La température de la rivière augmente progressivement au cours de la journée de 0.5°C.

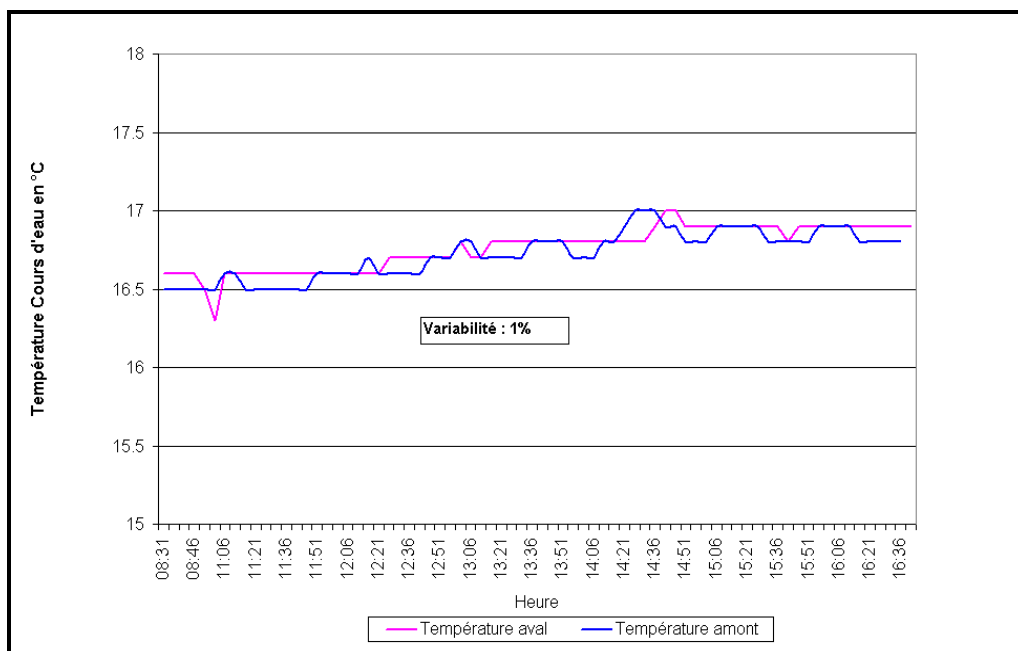


Figure 7 : Suivi de la température en amont et aval durant l'essai sur site

Le pH et la conductivité restent relativement stables au cours du temps. Les variabilités observées sont relativement faibles (1% pour le pH et 6% pour la conductivité). La variabilité de la sonde pH amont est 2 fois plus importante que la variabilité de la sonde pH aval. Ceci est dû à l'utilisation d'une sonde neuve non conditionnée au préalable en laboratoire suite à la casse sur site de la sonde initialement prévue. Ce constat montre que chaque préleveur doit être prévoyant et avoir en stock plusieurs sondes conditionnées sur site.

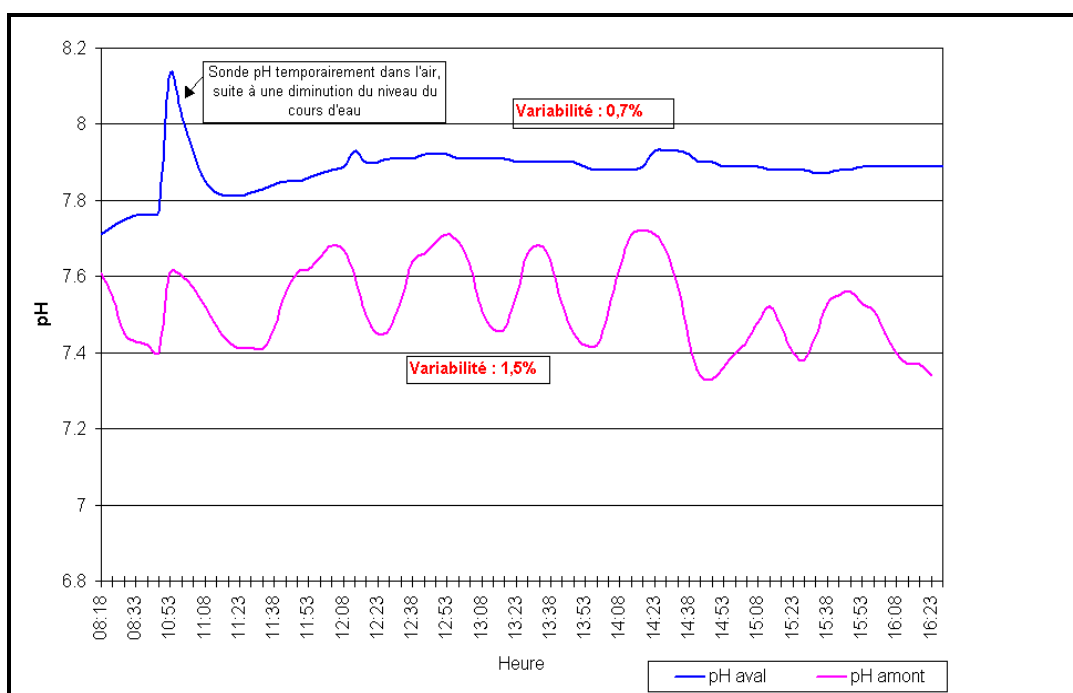


Figure 8 : Suivi du pH en amont et aval pendant l'opération sur site

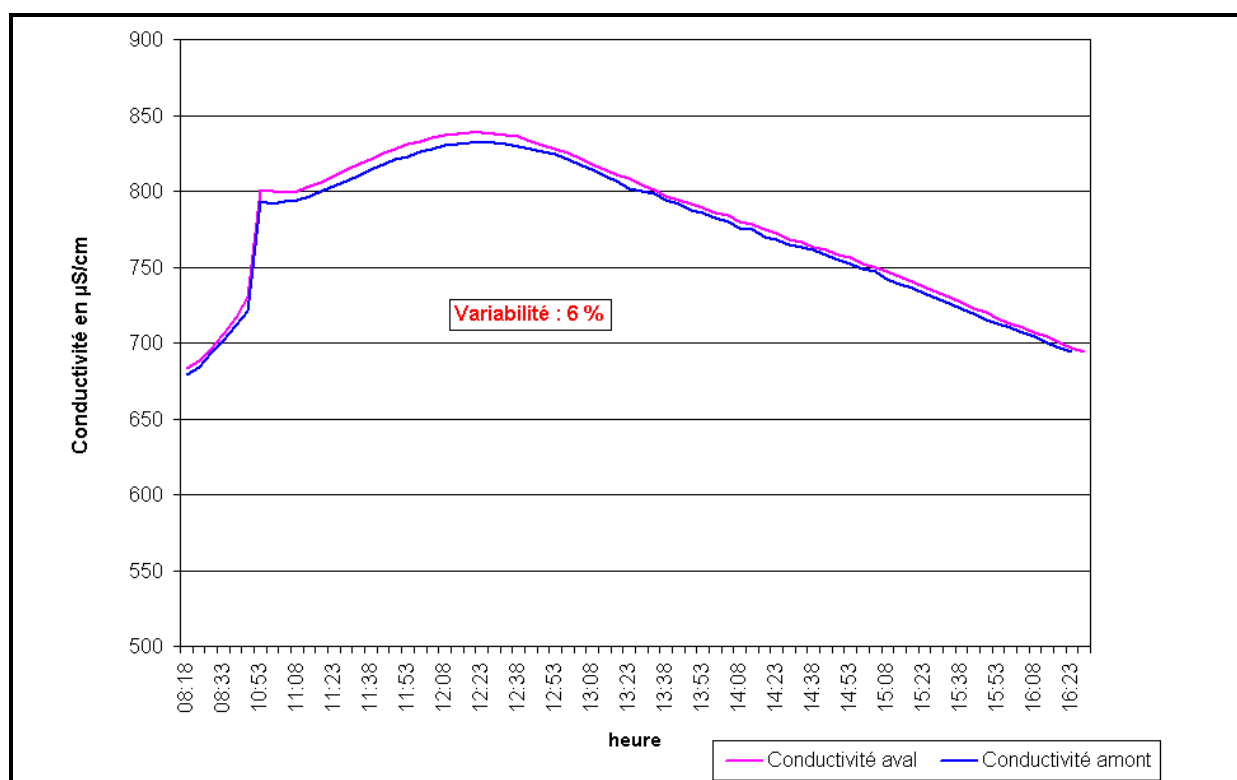


Figure 9 : Suivi de la conductivité en amont et en aval pendant l'essai sur site

Le suivi des paramètres in situ montre que les protocoles libres réalisés à l'aval ne sont en aucun cas perturbés par le protocole imposé situé en amont.

5.3 SUIVI DES PARAMETRES SPECIFIQUES

Les paramètres sélectionnés pour l'opération sur site ont également été contrôlés au cours de la journée. Les prélèvements ont été réalisés par l'INERIS. Le premier prélèvement a été initié avant le démarrage des opérations de prélèvement par les organismes préleveurs et le dernier en fin d'opération. Toute la plage des opérations de prélèvement a été couverte. Au total, 5 échantillons ont été prélevés en double entre 10h20 et 15h00.

Les prélèvements ont été réalisés du pont, coté amont, à l'aide d'une canne de prélèvement équipée d'un flacon d'un litre, par un même opérateur. Les échantillons ont été conditionnés par l'INERIS et ont bénéficié des mêmes conditions de transport que les autres échantillons prélevés par les organismes de prélèvement.

Les paramètres suivis sont : les matières en suspension (MES), les orthophosphates, les nitrites, le di(éthylhexyl)phtalate, le baryum, le tétrachloroéthylène et le trichloroéthylène.

Les analyses ont été dupliquées pour chaque paramètre. Les résultats présentés dans les figures suivantes sont associés d'une incertitude de mesure obtenue selon la Norme XPT 90-220⁸ (avec k=2) approche contrôle interne pour l'ensemble des paramètres.

⁸ 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.

5.3.1 SUIVI DES NITRITES

Les nitrites ont été analysés le 27/06/07 selon la norme NF EN ISO 13395 par flux continu. L'incertitude de mesure pour ce paramètre (approche contrôle interne de la norme XPT 90-220 à 95%) est 5%. Elle a été déterminée sur une solution d'eau naturelle dopée à 0,1 mg/l en nitrites.

La Figure 10 montre que les nitrites évoluent en cours de journée (variabilité de 13,7%) avec un maximum observé à 11h18. Ils suivent la courbe de conductivité (Figure 9), à laquelle les nitrites participent.

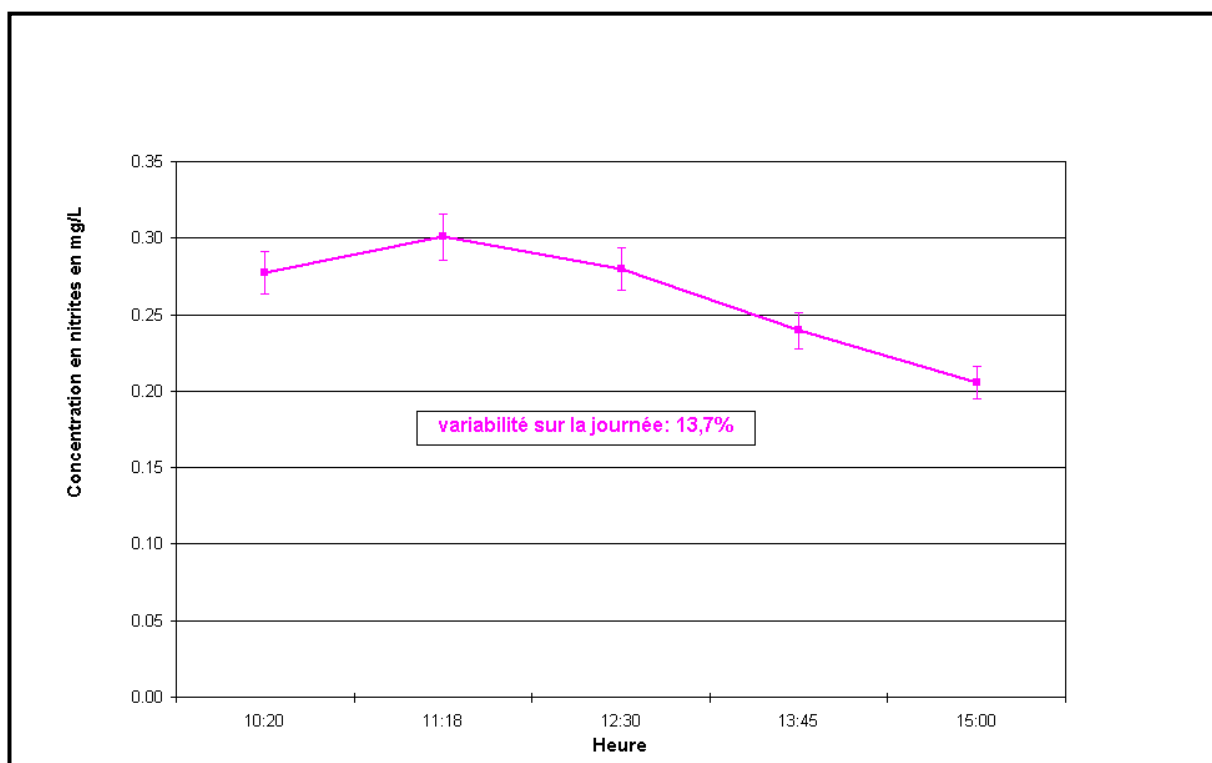


Figure 10 : Suivi des nitrites durant les opérations de prélèvements

5.3.2 SUIVI DES ORTHOPHOSPHATES

Les orthophosphates ont été analysés le 28/06/07 selon la norme NF EN ISO 15681-2 par flux continu. L'incertitude de mesure pour ce paramètre (approche contrôle interne de la norme XPT 90-220 à 95%) est 6,75%. Elle a été déterminée sur une solution d'eau naturelle dopée à 5 mg/l en orthophosphates.

La Figure 11 montre que la teneur instantanée en orthophosphates évolue au cours de journée (variabilité de 12,2%) avec un maximum observé à 11h18 comme les nitrites. Puis progressivement au cours de la journée, les concentrations obtenues se rapprochent vers les valeurs observées en avril 2007 (3,9 mg/l lors de l'étude préliminaire). En fin d'opération, le cours d'eau semble être revenu à sa situation normale.

Les orthophosphates suivent la courbe de conductivité (Figure 9), à laquelle ils participent.

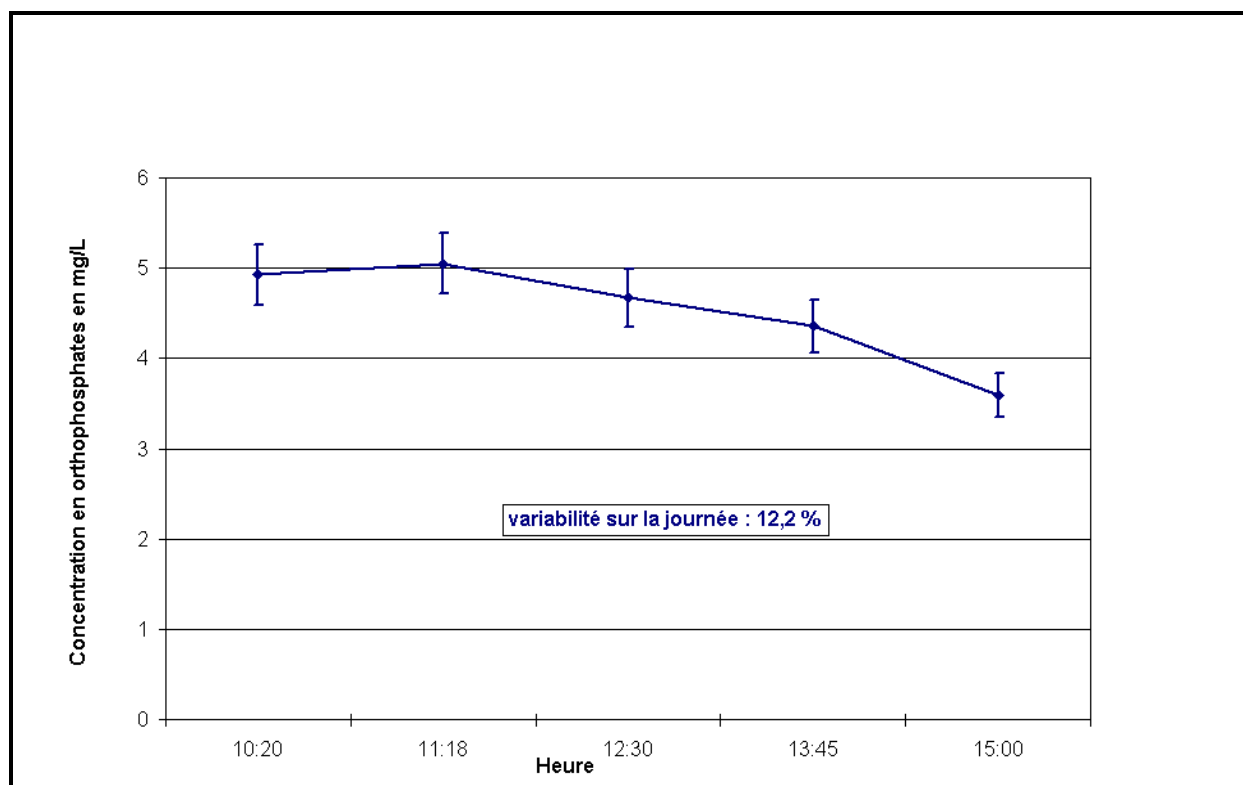


Figure 11 : Suivi des orthophosphates pendant les opérations de prélèvements

5.3.3 SUIVI DES MES

Les MES ont été analysées le 27 et 28 juin 2007 selon la norme NF EN 872. L'incertitude de mesure pour ce paramètre (approche contrôle interne de la norme XPT 90-220 à 95%) est 6,5%. Elle a été déterminée sur une solution de référence « cellulose microcristalline » à 50 mg/L de MES.

La Figure 12 montre que la teneur instantanée en MES évolue au cours de journée (variabilité de 18,4%) avec un maximum observé à 11h18. Puis progressivement au cours de la journée, les teneurs instantanées en MES diminuent. Ceci peut s'expliquer en partie par le retour progressif du cours d'eau vers une situation normale. Toutefois, les concentrations obtenues sont loin d'atteindre les concentrations observées en avril dernier (11,6 mg/l).

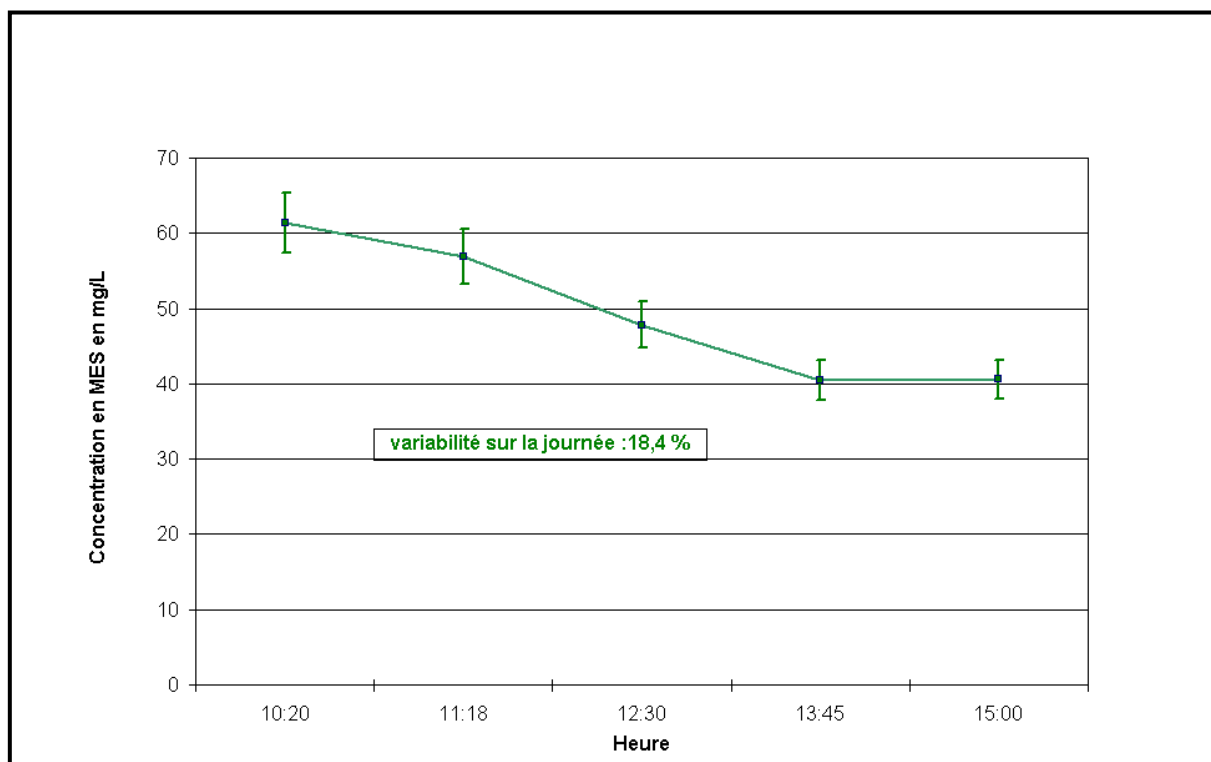


Figure 12 : Suivi des MES pendant les opérations de prélèvements

5.3.4 SUIVI DU BARYUM

Tous les échantillons destinés à l'analyse du baryum ont été acidifiés sur le terrain par de l'acide nitrique ultra pur. Les échantillons ont été minéralisés au micro-ondes fermé selon la norme 15587-1, puis filtrés avant d'être analysés par ICP-MS selon la norme NF EN ISO 17294-2. L'incertitude de mesure pour ce paramètre (approche contrôle interne de la norme XPT 90-220 à 95%) est 8,6%. Cette incertitude a été réalisée sur un matériau de référence certifié « Eau de surface SPS-SW2 » à 250µg/L.

La Figure 13 montre que le baryum est relativement stable au cours de journée (variabilité de 3,5%). Les teneurs instantanées observées sur la journée rejoignent les valeurs obtenues en avril dernier (Concentration moyenne en baryum : 46 µg/l). Il est intéressant d'observer que la variabilité des MES ne perturbe pas les valeurs de baryum.

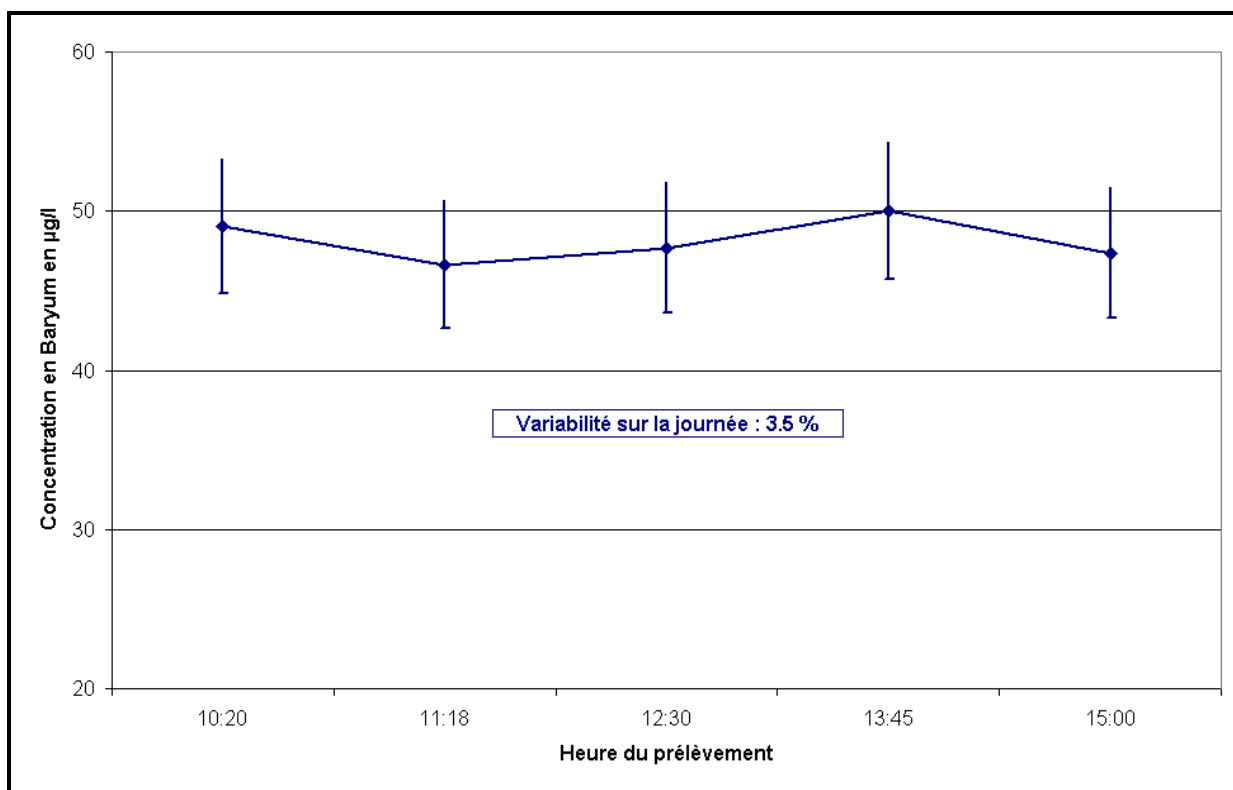


Figure 13 : Suivi du baryum pendant les opérations de prélèvements

5.3.5 SUIVI DES COHV

Les échantillons d'eaux destinés à l'analyse des COHV ont été prélevés dans un flacon en verre de 20 ml muni d'un septum revêtu de polytétrafluoroéthylène. Les échantillons ont été analysés entre le 27 et 29 juin 2007 selon la norme NF EN ISO 10301 « dosage par espace de tête statique avec analyse par spectrométrie de masse et détection en mode SIM (détection spécifique).

L'incertitude de mesure a été calculée à partir d'une carte de contrôle réalisée à partir d'un point de contrôle à 40 ng/L. L'incertitude de mesure pour le trichloroéthylène est de 42% et de 22% pour le tétrachloroéthylène (à 95%). L'incertitude de mesure peut paraître importante mais il faut garder en mémoire que plus l'on se rapproche de la limite de quantification plus le coefficient de variation est élevé. Les limites de quantification pour ces 2 COHV sont de 11,5 ng/l pour le trichloroéthylène et de 10,2 ng/l pour le tétrachloroéthylène. Les LQ ont été déterminées selon la norme XP T90-210, paragraphe 5.1.3⁹, approche par vérification d'une LQ choisie.

La Figure 14 montre que les 2 COHV évoluent de la même façon au cours de journée (variabilité supérieure à 30% pour ces deux paramètres). Le matin, les teneurs instantanées sont nettement plus faibles que les teneurs observées en fin d'opération du fait de la dilution (débit 3 fois plus important que le débit couramment mesuré). Puis, peu à peu les concentrations en COHV augmentent progressivement et atteignent en fin d'opération les valeurs observées en avril dernier (0,13 µg/l pour le trichloroéthylène et 0,06 µg/l pour le tétrachloroéthylène).

⁹ XP T 90-210 : Protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique quantitative par rapport à une méthode de référence - Partie 5.1.3 : Méthode de détermination de la LD et LQ

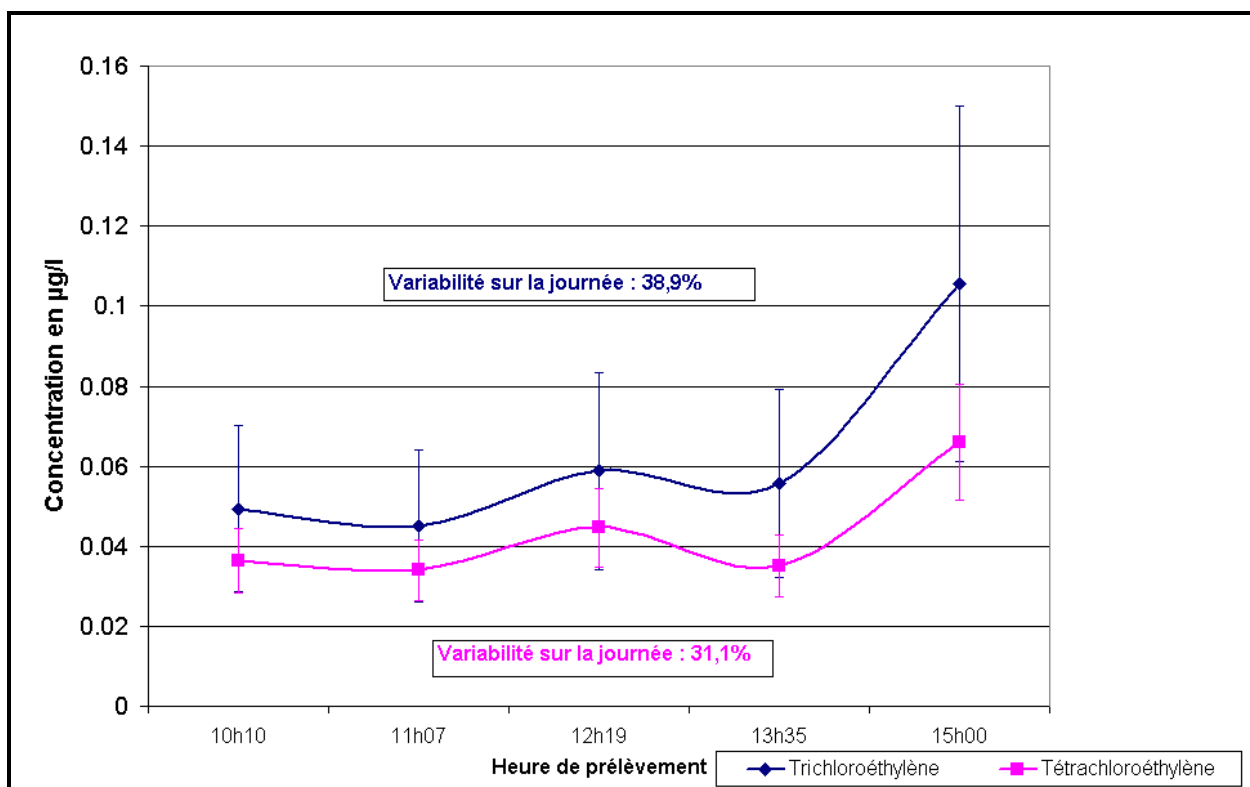


Figure 14 : Suivi des 2 COHV pendant les opérations de prélèvements

5.3.6 SUIVI DU DI(ETHYLHEXYL)PHTALATE

Les échantillons d'eaux destinés à l'analyse du di(éthylhexyl)phtalate ont été prélevés dans des flacons en verre ambré de 1 litre. Les échantillons ont été analysés en double (2 prises d'essais par échantillon). Ils ont subi une extraction en phase solide, puis ont été concentrés à 1 ml. Les extraits concentrés ont été analysés par spectrométrie de masse simple Quad et détection en mode SIM selon la norme NF EN ISO 18856.

L'incertitude de mesure a été calculée à partir d'une carte de contrôle réalisée sur un point de contrôle à 0,160 µg/L. L'incertitude de mesure est de 28% (à 95%). La limite de quantification de la méthode mise en œuvre est de 45 ng/L. La LQ a été déterminée selon la norme XP T90-210, paragraphe 5.1.3 : approche par vérification d'une LQ choisie.

La Figure 15 montre que le paramètre DEHP est le paramètre qui évolue le plus au cours de journée (variabilité de 53,4%). Les concentrations en DEHP sont triplées en fin de journée (0,700 µg/L) par rapport aux concentrations observées le matin (0,250 µg/L). Cette augmentation peut s'expliquer par l'effet de moindre dilution en fin de journée.

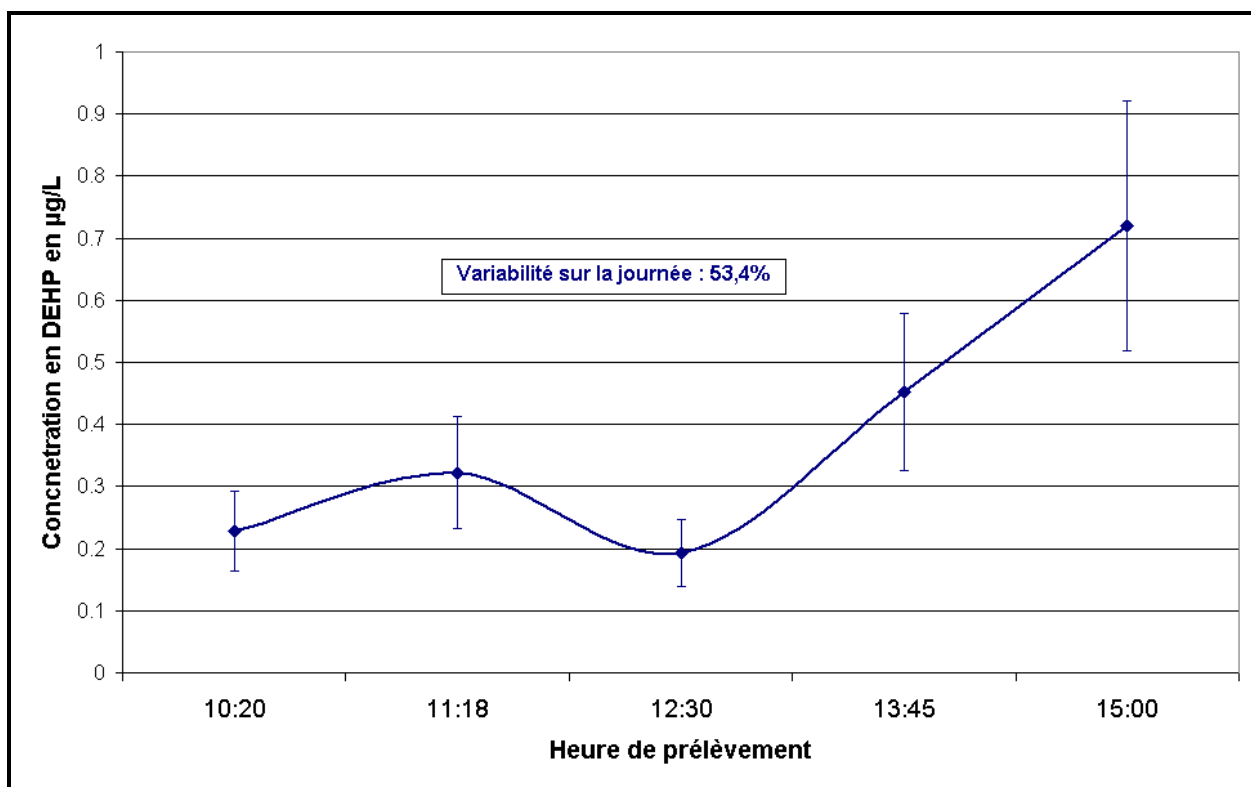


Figure 15 : Suivi du DEHP pendant les opérations de prélèvements

Les orages de la veille ont considérablement changé le profil du cours d'eau (débit du cours d'eau multiplié par 3 dans la matinée). Ceci s'est traduit par une évolution de tous les paramètres au cours de la journée. Seul le baryum reste stable, ni les MES, ni la dilution ne semblent influencer ce paramètre.

La plus forte variabilité est observée pour les COHV (~ 35%) et le DEHP (53%), avec une augmentation des teneurs en fin de journée (effet de moindre dilution).

Aux fils des heures la situation du cours d'eau revient progressivement à la normale. Les concentrations des paramètres tendent vers les concentrations observées en avril dernier.

L'exploitation statistique des données devra prendre en considération l'importante variabilité du cours d'eau.

6. APPROCHES DES TECHNIQUES DE PRELEVEMENT

L'essai sur site national avait pour but d'estimer l'impact des opérations de terrain constituées par la prise d'un échantillon ponctuel dans le milieu sur la variabilité des résultats d'analyses chimiques, en comparant **deux méthodologies** de prélèvements.

Il ne s'agissait en aucun cas d'un essai d'aptitude préleveur.

Deux types d'opérations de prélèvement ont été mis en œuvre le jour de l'essai national. Une technique de prélèvement, spécifique à chaque participant, identifiée ici sous le terme **protocole libre** et une méthode de prélèvement définie par le groupe organisateur, appelée ici **protocole imposé**.

Durant les opérations de prélèvement, une observation des pratiques de prélèvement a été réalisée par des membres du groupe « Prélèvements ». Leur rôle consistait à prendre des notes sur les pratiques mises en œuvre afin d'améliorer les guides de prélèvement existants mais également afin de mieux interpréter les résultats de l'étude.

Les observations ont porté sur :

- la technique de prélèvement (justification du choix, façon de procéder) ;
- le choix des matériaux utilisés pour le prélèvement et le flaconnage ;
- le mode de conservation des échantillons ;
- les documents assurant la traçabilité des opérations (transmission d'informations entre le préleveur et l'analyste) ;

Plusieurs documents d'observation ont été élaborés afin de faciliter les échanges entre les membres du groupe « prélèvement » et les préleveurs. La méthodologie des deux opérations de prélèvement est précisée en Annexe 7. En parallèle, l'INERIS a suivi l'homogénéité temporelle du cours d'eau (paragraphe 5.3 page 28).

6.1 PROTOCOLE MIS EN ŒUVRE PAR LES PRELEVEURS PARTICIPANTS

A l'arrivée sur le site et après un examen visuel, chaque préleveur a confirmé le protocole libre qu'il souhaitait mettre en œuvre. Par protocole on entendait la technique de prélèvement, le lieu de prélèvement et la profondeur de prélèvement.

Pour le protocole libre, chaque participant devait utiliser :

- son propre matériel de prélèvement (seau, canne de prélèvement, corde, etc...)
- ses propres flacons de conditionnement pré étiquetés (2 flacons par paramètre)
- une glacière ou tout autre moyen de conservation permettant de stocker au frais les échantillons prélevés durant la journée jusqu'à la prise en charge par INERIS.

L'INERIS fournissait les blocs eutectiques nécessaires. L'INERIS se chargeait du transport et de l'analyse. Un contrôle de la température des enceintes a été réalisé à réception à l'INERIS.

Durant l'opération de prélèvement « Protocole libre », les pratiques mises en œuvre par les participants ont été observées. Une trame « Feuille d'observation – Protocole libre » a été remplie pour chaque participant par un membre du groupe « Prélèvement ». La trame d'observation est présentée en Annexe 8. Les pratiques mises en œuvre par les 14 participants sont détaillées dans l'Annexe 9.

Photo 1 : Participant réalisant ses prélèvements selon son propre protocole



6.1.1 LIEU ET TECHNIQUE DE PRELEVEMENT

93% des participants ont choisi de réaliser leur prélèvement à partir du pont (Figure 16). La technique de prélèvement à pied dans le lit de la rivière initialement envisagée par une grande majorité des participants lors de la réception de la fiche descriptive du site sélectionné, n'a pu être mise en pratique le 26 juin. Le fort courant et la hauteur du cours d'eau (multipliés par 2 voire 3 par rapport à la normale) rendaient l'accès à pied dangereux.

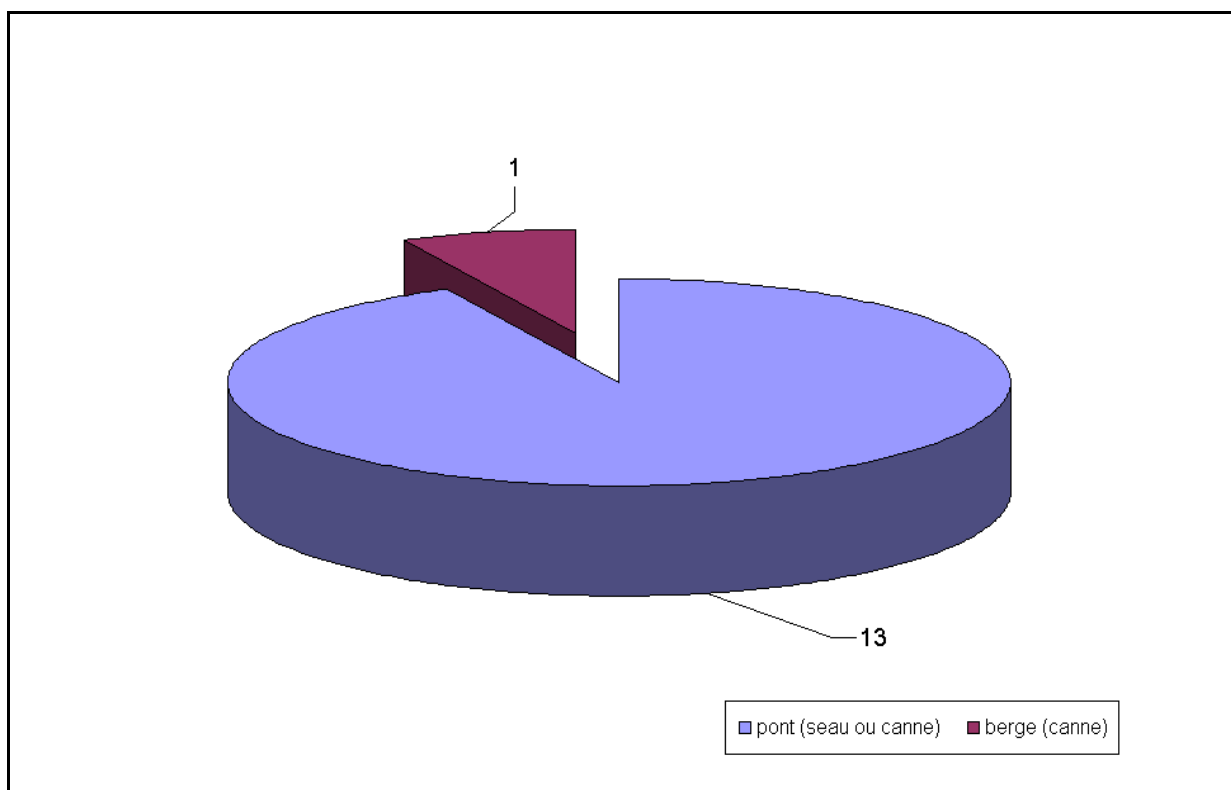


Figure 16 : Lieu et technique de prélèvement choisis par les participants le jour de l'essai sur site

Toutefois, le lieu de prélèvement à partir du pont peut être légèrement différent. Certains participants prélèvent en amont du pont, d'autres en aval. La répartition du lieu de prélèvement sur le pont est présentée sur la Figure 17.

Le fascicule « Le prélèvement d'échantillons en rivière »¹⁰ de l'agence de l'eau Loire Bretagne recommande dans le cas d'un prélèvement à partir d'un pont de réaliser le prélèvement côté aval. Les recommandations des donneurs d'ordre sont appliquées (**92%**) dans les bassins concernés. Seul un participant prélève en amont du pont (bassin Rhin Meuse). Cet organisme préleveur, membre à la commission T91 E « Echantillonnage et conservation des échantillons», s'appuie sur un projet guide AFNOR¹¹.

L'important dans un prélèvement à partir d'un pont est de prélever les échantillons dans une zone homogène, de façon à éviter :

- de prendre la pellicule de surface ;
- les remous dus aux piles de l'édifice qui pourraient aérer l'eau et fausser certaines analyses.

¹⁰ Le prélèvement d'échantillons en rivière – Techniques d'échantillonnage en vue d'analyses physico-chimiques - Agence de l'Eau Loire Bretagne – novembre 2006 (consultable sur le site de l'Agence de l'Eau Loire Bretagne)

¹¹ FD T 90523-1 : Guide de prélèvement pour le suivi de qualité des eaux dans l'environnement. Partie 1 : Prélèvement d'eau superficielle

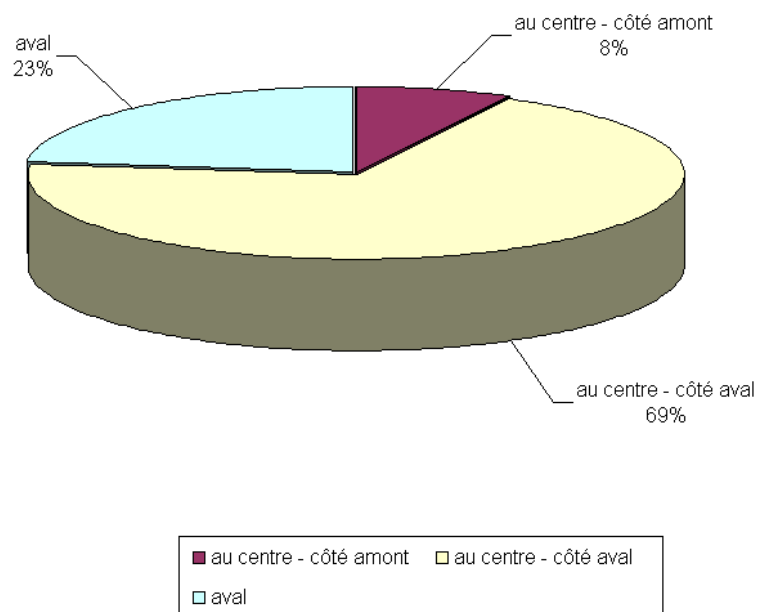


Figure 17 : Répartition du lieu de prélèvement sur le pont pour les 13 préleveurs mettant en œuvre cette technique

Le Tableau 5 rappelle les avantages et les inconvénients des prélèvements en amont ou aval d'un pont.

Tableau 5 : Avantages et inconvénients des prélèvements en amont ou en aval d'un pont

Prélèvement d'un pont	A l'aval du pont	A l'amont du pont
Sécurité du prélèvement	Difficulté à voir l'arrivée des bateaux ou des corps flottants pour les éviter. Jeter un coup d'œil à l'amont avant de prélever	Observation facile des bateaux ou des corps flottants qui vont passer sous le pont pour les éviter
Visibilité du matériel	Bien visible car le matériel est entraîné vers l'aval par le courant	Moins visible car le matériel est entraîné sous le pont par le courant
Homogénéité de la masse d'eau	Turbulences dues aux piles du pont Peuvent fausser les mesures in situ.	Bonne : écoulement laminaire. Recommandé pour les mesures in situ.
Chutes dans l'eau de particules liées aux vibrations du pont	Risque possible	Risque minime
Chutes dans l'eau de particules liées au frottement de la chaîne ou de la corde sur le parapet	Le matériel est entraîné vers l'aval donc peu de risques	La chaîne appuyée au maximum sur le parapet

A l'heure actuelle, la commission T91E travaille en collaboration avec l'agence de l'eau Loire Bretagne à une harmonisation des textes sur le point « Aval ou Amont lors d'un prélèvement du pont ».

6.1.2 FLACONNAGE UTILISE

Le choix du flaconnage est d'une importance capitale. Il convient de sélectionner un matériau approprié pour prélever et stocker les échantillons. Les données à prendre en compte sont :

- les propriétés intrinsèques des paramètres à analyser ;
- la contamination éventuelle de l'échantillon par le récipient ou par le matériau du bouchon, par exemple par extraction des constituants inorganiques provenant du verre et des composés organiques et des métaux provenant de matières plastiques. **Certains bouchons colorés peuvent contenir des niveaux significatifs de métaux lourds ;**
- l'inertie chimique et biologique du récipient et du matériau du bouchon afin d'empêcher ou de réduire au minimum les réactions entre les constituants de l'échantillon et le récipient.

Le Tableau 6 présente le flaconnage, le mode de conservation, la quantité recommandés par les textes officiels.

Tableau 6 : Caractéristiques (nature, volume, conservation) utilisées pour la conservation des échantillons prélevés selon le protocole libre

	MES	Nitrites	Orthophosphates	Baryum	Diéthylhexylphthalate	COHV
Recommandations textes officiels						
Flaconnage	Flacon en matière plastique ou verre de 500 mL	Flacon en verre ou en polyéthylène de 200 mL. Eviter le barbotage Remplir le flacon complètement	Flacon en verre, en verre borosilicaté ou en plastique (polyéthylène haute densité) de 250 mL. Eviter le barbotage Remplir le flacon complètement	Flacon en matière plastique ou en verre borosilicaté de 100 mL, lavé à l'acide.	Flacon et bouchon en verre, de préférence en verre brun, de 1 000 ml rincé à l'eau et calciné à 400°C Remplir les flacons presque complètement avec l'échantillon.	Flacon en verre muni de bouchon en verre rodé de 250 mL préalablement calciné ou Flacon en verre muni d'un septum revêtu de PTFE de 30 à 40 mL Eviter le barbotage, le dégazage Remplir le flacon complètement (flacon en verre muni de bouchon en verre rodé) ou remplir le flacon jusqu'à un repère dans le cas de flacon adaptable directement sur la chaîne analytique (headspace)
Conservation	Réfrigération à 4±2°C	Réfrigération à 4±2°C	Réfrigération à 4±2°C	Acidification à pH compris entre 1 et 2 par HNO ₃	Réfrigération à 4±2°C et à l'abri de la lumière	Réfrigération à 4±2°C et à l'abri de la lumière Ajout de thiosulfate de sodium si suspicion de réaction entre halogènes libres et matières organiques présentes
Indication textes officiels	NF EN ISO 5667-3 NF EN 872	NF EN ISO 10304-1 NF EN ISO 13395	NF EN ISO 10304-1 NF EN ISO 15681-2	NF EN 11885 NF EN ISO 17294-2	NF EN ISO 18856	NF EN ISO 10301
Caractéristiques des flacons utilisés par les préleveurs						
Nature des flacons utilisés	86 % polyéthylène, 14 % PVC	86 % polyéthylène, 14 % PVC	79 % polyéthylène, 14 % PVC, 7% verre borosilicaté	79% polyéthylène, 14% polypropylène, 7% PVC	79% verre ambré, 21% verre blanc	43% flacons verre avec bouchon en verre rodé, 28% flacons à vis, 28% flacons sertis avec septum en PTFE
Volume des flacons	86% des préleveurs utilisent des flacons de 1 litre, 14% > 1 litre	100 ml à 2 litres. Un préleveur réalise une filtration sur site (40 ml)	125 ml à 2 litres. Un préleveur réalise une filtration sur site (40 ml)	60 ml à 1 litre	500 ml à 1 litre	20 mL à 500 mL

	MES	Nitrites	Orthophosphates	Baryum	Diéthylhexylphtalate	COHV
Ajout agent de conservation	100% aucun	100% aucun	100% aucun	64% ajout d'un conservateur (HNO ₃), 36% aucun conservateur	93% aucun agent conservateur, 7% ajout de Na ₂ S ₂ O ₃ (soit 1 participant)	93 % aucun conservateur, 7% ajout de Na ₂ S ₂ O ₃
Remplissage	50% ras bord, 50% non spécifié	64% ras bord, 29% pas rempli au ras bord, le reste non spécifié	50% ras bord, 50% non spécifié	36% ras bord	57% ras bord, 7% pas complètement à ras bord et 36% rien de spécifié	21,5% des 43% mettant en œuvre les flacons verre remplissent au ras bord, les 21,5% restant aucune information ? ? remplissage ras bord non obligatoire pour les flacons sertis s'adaptant au passeur d'échantillons en analyse
Commentaires		43% des préleveurs échantillonnent les nitrites et orthophosphates ensemble			Ajout de Na ₂ S ₂ O ₃ pour éliminer la totalité du chlore présent dans l'échantillon (éviter ainsi la production de méthanes trihalogénés)	
Respect des normes par les préleveurs	OUI	NON sur le point remplissage des flacons à ras bord		NON sur le point conservation en milieu acide	NON sur le point ajout de conservateur (Na ₂ S ₂ O ₃)	NON ou partiellement sur le point remplissage à ras bord pour le flaconnage (flacon en verre avec bouchon en verre rodé)

6.1.2.1 MATERIAU SPECIFIQUE AU SYSTEME DE PRELEVEMENT

86% des participants réalisent un prélèvement à partir d'un pont à l'aide d'un seau. Les autres préleveurs mettent en œuvre un prélèvement à l'aide d'une canne de prélèvement. La répartition de la composition du récipient de prélèvement est représentée en Figure 18.

Le système de prélèvement utilisé par les participants est à 78,5% en matière plastique (seau, flacon de la canne de prélèvement) et de différentes couleurs (jaune, blanc, gris). Toutefois, la nature exacte du plastique utilisé n'est pas connue. De plus, l'utilisation de matériaux plastiques pigmentés peut contenir des niveaux significatifs de métaux lourds. De même si l'évaluation de l'ACOS est réalisée dans le seau, la détermination de la couleur de l'eau sera biaisée.

Nous rappelons que les matériaux plastiques de type polychlorure de vinyle (PVC) sont fortement déconseillés pour l'échantillonnage des eaux en vue d'analyser les phtalates et les métaux [cause relargage de phtalates et de métaux]. Par contre, les matériaux plastiques de type **PolyTétraFluoroéthylène** (PTFE ou **Téflon**), **Polyéthylène Haute Densité** (PEHD) sont reconnus comme chimiquement inertes et sont fortement recommandés pour le système de prélèvement (seau, flacon canne de prélèvement).

Ces recommandations sont issues des constatations observées en 2004 lors de l'action RSDE¹² - c'est à dire la présence de DEHP et de métaux dans les blancs du système de prélèvement de quelques prestataires.

L'autre matériau également utilisé est l'inox (21,5%). Il semblerait que l'utilisation de ce matériau soit une exigence de certaines agences de l'eau. Ce type de matériau convient parfaitement pour le prélèvement des micropolluants organiques, par contre à éviter pour le prélèvement des métaux [relargage possible de chrome, cuivre, zinc, fer, nickel].

Recommandations :

Bannir les matériaux pigmentés et les matériaux en PVC pour le système de prélèvement.

Privilégier les matériaux plastiques de type **téflon** ou **polyéthylène haute densité** reconnus comme chimiquement inertes.

L'**inox** est également recommandé pour le prélèvement des micropolluants organiques, par contre à éviter pour le prélèvement des métaux.

¹² Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux.
<http://rsde.ineris.fr/>

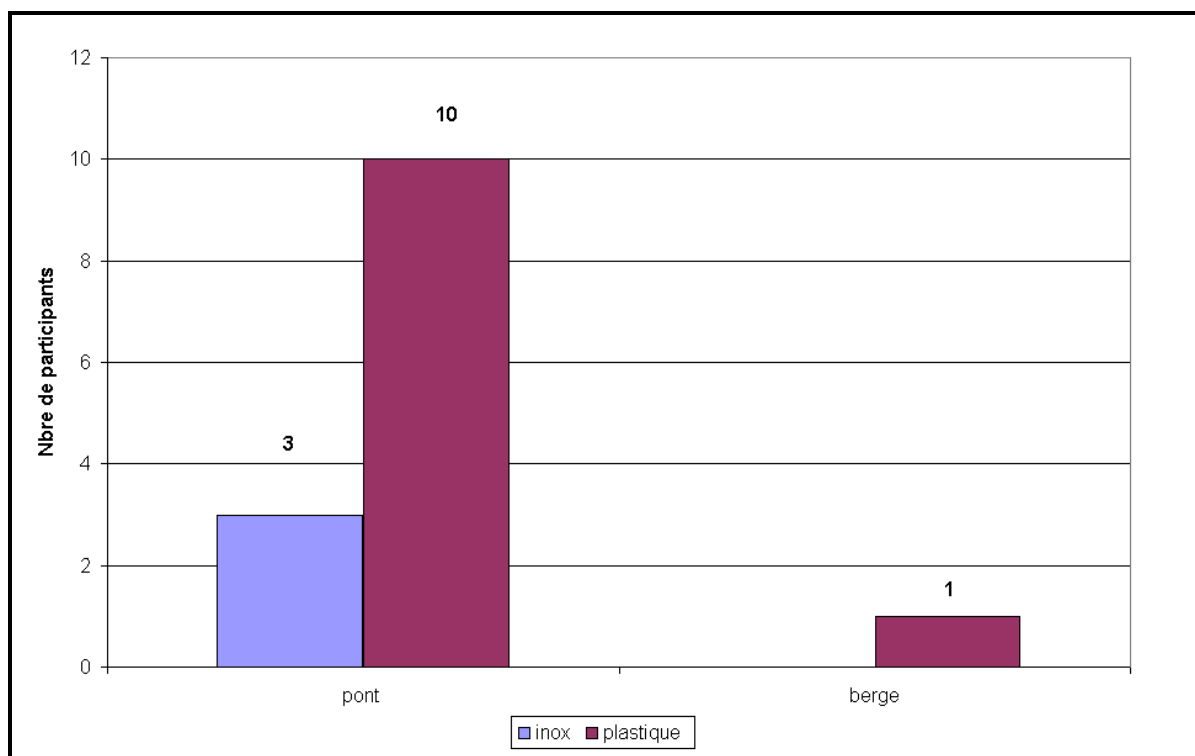


Figure 18 : Répartition de la composition du récipient de prélèvement

6.1.2.2 MATERIAU SPECIFIQUE POUR LA CONSERVATION DES ECHANTILLONS

Une synthèse des matériaux utilisés par les participants est présentée par paramètre dans le Tableau 6.

Pour les paramètres MES, nitrites, orthophosphates et baryum :

Les participants utilisent à **97%** des récipients en matière plastique conformément aux normes en vigueur. Toutefois, les informations relevées sur site montrent que la nature du plastique utilisé varie entre le polyéthylène, le polyéthylène haute densité, le polyéthylène téréphtalate, le polychlorure de vinyle ou le polypropylène. Il faut garder en mémoire que seuls les plastiques reconnus chimiquement inertes sont : le polytétrafluoroéthylène (téflon) et le polyéthylène haute densité (PEHD) surtout vis à vis des métaux et du DEHP.

Le volume d'échantillon prélevé est dépendant des techniques analytiques mises en œuvre par les laboratoires d'analyses. De même, selon les pratiques internes des laboratoires d'analyse, certains paramètres à analyser peuvent être échantillonnés dans un même récipient. C'est le cas pour les paramètres nitrites et orthophosphates. **43%** des préleveurs ont constitué un échantillon unique pour ces deux paramètres.

Une attention particulière est portée sur les nitrites. 64% des participants ont rempli les flacons destinés à la mesure des nitrites à ras bord et 29% ne les ont pas remplis totalement. **Ces 4 préleveurs ne respectent pas les normes spécifiques aux nitrites et aux orthophosphates (07/A01, 07/J03, 07/N07, 07/E10).** Quant au participant (07/L12) aucune information n'est fournie.

Or les nitrites sont peu stables et selon les conditions d'oxygénation (récipient rempli à ras bord ou non), ils peuvent évoluer plus ou moins rapidement vers les autres formes azotées. La présence d'oxygène dans le flacon pourra engendrer une sous estimation des concentrations en nitrites pour ces échantillons.

Il est également intéressant d'observer que 64% des préleveurs ajoutent directement sur le terrain des agents de conservateurs (acide nitrique) pour les échantillons destinés à l'analyse au baryum comme le recommandent les normes. 36% des préleveurs ne respectent pas les normes sur le point conservation des échantillons.

Respect des normes :

MES : Les préleveurs respectent les normes MES en vigueur. Ils sont en accord avec le type de flaconnage, le volume et l'agent de conservation.

Non-respect des normes :

Nitrites : 29% des préleveurs ne respectent pas les normes spécifiques en vigueur. Ils ne remplissent pas complètement les flacons d'où évolution possible des échantillons en présence d'oxygène.

Orthophosphates : 50% des préleveurs ne respectent pas les normes spécifiques en vigueur. Ils ne remplissent pas complètement les flacons d'où évolution possible des échantillons en présence d'oxygène.

Baryum : 36% des préleveurs n'acidifient pas sur le site les échantillons pour conservation, de même 7% des préleveurs utilisent des flaconnages en plastique de type PVC (or ils sont reconnus comme relarguant des métaux).

Pour les paramètres organiques (COHV et DEHP) :

Tous les participants utilisent des récipients en verre, la nature et la couleur du verre pouvant varier d'un participant à un autre. On rencontre du verre ordinaire blanc ou ambré, du verre borosilicaté blanc ou ambré.

Le volume d'échantillon prélevé est dépendant des techniques analytiques mises en œuvre par les laboratoires d'analyses. Le volume d'échantillon pour la détermination du DEHP est homogène entre les différents participants. Il est compris entre 500 mL et 1 litre. Par contre, pour la détermination des COHV, le volume prélevé dépend essentiellement des pratiques internes des laboratoires d'analyse. 43% des préleveurs remplissent des flacons en verre avec des bouchons en verre rodé, 28% utilisent des flacons à vis et 28% des flacons sertis avec septum en PTFE. Les deux derniers types de flacons sont directement adaptables à la chaîne analytique et ne nécessitent aucune préparation au laboratoire (perte réduite des COHV du fait de l'absence de phase de préparation de l'échantillon).

Un préleveur (07/J03) a rajouté directement sur le terrain des agents de conservateurs (thiosulfate de sodium) dans les flacons de COHV afin d'éliminer la totalité du chlore libre présent dans l'échantillon et ainsi d'éviter la production de méthanes trihalogénés. Il est en accord avec les normes en vigueur : « Si réaction possible avec halogènes libres et matières organiques présentes dans l'échantillon alors ajouter du thiosulfate de sodium ».

Dans le cas du DEHP, un préleveur (07/F04) rajoute du thiosulfate de sodium afin d'éliminer la totalité du chlore, pourtant la norme en vigueur ne précise rien sur ce point.

- **DEHP** : Les préleveurs respectent la norme DEHP en vigueur. Ils sont en accord avec le type de flaconnage, le volume et l'agent de conservation. Seul un préleveur ne la respecte pas en ajoutant du thiosulfate de sodium. Toutefois, la nature des bouchons n'a pas été vérifiée (relarguage possible de DEHP si bouchon en matière plastique).
- **COHV** : Les préleveurs respectent la norme en vigueur sur les points flaconnage, type de bouchon. Par contre, le remplissage à ras bord des flacons n'est pas toujours réalisé dans le cas des flacons en verre muni de bouchon en verre rodé.

Recommandations :

Bannir les bouchons pigmentés, les flaconnages en PVC pour les métaux.

Privilégier les matériaux plastiques de type **polytétrafluoroéthylène** (PTFE ou **téflon**) ou **polyéthylène haute densité** (PEHD) reconnus comme chimiquement inertes pour les métaux.

Privilégier les bouchons équipés d'une capsule de téflon ou de PEHD. Possibilité d'équiper les bouchons d'une feuille de papier en aluminium pour les micropolluants organiques (DEHP).

Remplir les flacons à **ras bord** pour les paramètres orthophosphates, nitrites afin d'éviter une évolution possible des échantillons en présence d'oxygène.

6.1.3 ORGANISATION DES PARTICIPANTS SUR LE TERRAIN

6.1.3.1.1 RINÇAGE DU SYSTEME DE PRELEVEMENT

Les guides ¹³ ¹⁴ recommandent un conditionnement des flacons de prélèvement ou du seau avant chaque tournée de prélèvement afin d'éviter toute contamination des échantillons prélevés (nettoyage réalisé au laboratoire). Un rinçage du système de prélèvement avant chaque prélèvement est également recommandé. Les conseils diffèrent d'un guide à l'autre, mais il en ressort qu'un rinçage du système de prélèvement avec l'eau à échantillonner est nécessaire et indispensable. Le Guide Agence de l'eau Loire Bretagne, recommande de rincer au moins trois fois le matériel de prélèvement tandis que le projet Guide AFNOR ne précise pas le nombre minimal de rinçage à mettre en œuvre.

78% des participants (soit 11 préleveurs) réalisent un rinçage du système de prélèvement avant échantillonnage. Le nombre de rinçage est variable d'un préleveur à l'autre (Figure 19). Ce nombre oscille entre 1 et 3 fois selon les préleveurs. 3 préleveurs (07/E06, 07/N07 et 07/J14) n'ont pas réalisé de rinçage avant prélèvement des échantillons, c'est à dire remplissage du seau ou du flacon de la canne de prélèvement avec l'eau du cours d'eau et déversement sur les berges. Toutefois, l'un d'entre eux réalise une sorte de rinçage dans le cours d'eau par mouvement dans le cours d'eau.

Recommandations :

Une sensibilisation aux préleveurs semble indispensable sur le rinçage du système de prélèvement.

Le rinçage est un acte important et doit être réalisé à chaque lieu de prélèvement afin d'éviter les contaminations d'un site à l'autre.

Plus le nombre de rinçages sera important, plus le risque de contamination sera maîtrisé et minimisé.

¹³ Guide technique : Le prélèvement d'échantillons en rivière – Techniques d'échantillonnage en vue d'analyses physico-chimiques - Agence de l'Eau Loire Bretagne

¹⁴ Projet Guide de prélèvement pour le suivi de qualité des eaux dans l'environnement – Partie 1 : Prélèvement d'eau superficielle. FD T 90-523-1

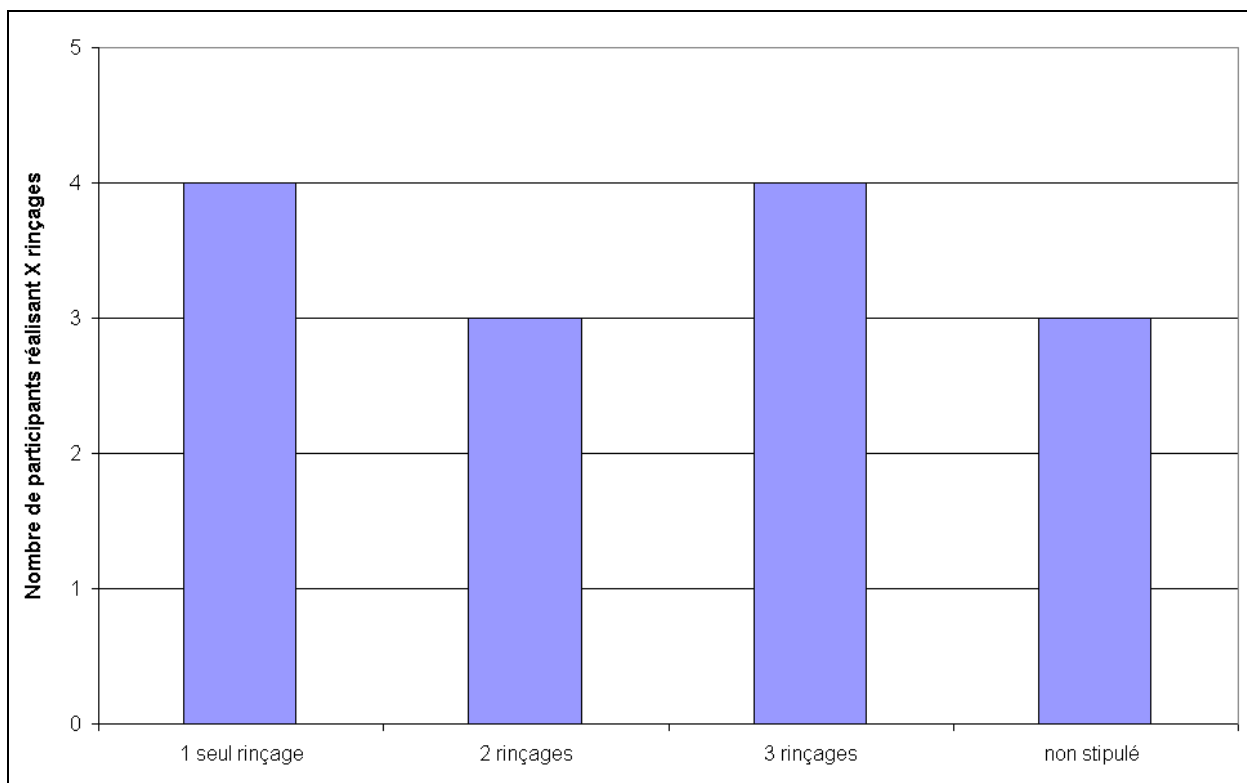


Figure 19 : Répartition du nombre de rinçage réalisé par les préleveurs avant le prélèvement des échantillons

6.1.3.1.2 PROFONDEUR DE PRELEVEMENT

Les préleveurs doivent éviter de prélever la pellicule de surface (présence possible d'hydrocarbures etc...) et de remettre en suspension les dépôts. Il est recommandé par les guides^{15 16} que le prélèvement soit effectué à une profondeur d'environ 30 cm sous la surface et à environ à 50 cm au-dessus de fond, sinon à mi-profondeur. Ce critère est difficile à vérifier sur le terrain. Toutefois, les observateurs ont considéré que 86% des participants réalisaient un prélèvement conforme aux exigences normatives (c'est à dire à mi-profondeur).

6.1.3.1.3 HOMOGENEISATION DU VOLUME PRELEVE

La majorité des participants ne réalise aucune homogénéisation du volume prélevé avant distribution dans les flacons en vue des analyses (Figure 20). 4 participants (soit 29%) homogénéisent le volume prélevé avant distribution dans les flacons en vue d'analyse. Les moyens utilisés sont divers et variés - par agitation à l'aide d'un broc en plastique (c'est à dire d'un flacon intermédiaire servant à remplir les flacons destinés à l'analyse), par agitation du seau ou par agitation à l'aide de leurs mains.

Il est indispensable que le sous-échantillon soit représentatif de l'ensemble de l'échantillon prélevé. Il faut avoir à l'esprit que pour certains paramètres, en particulier les paramètres non dissous (comme les MES), le sous-échantillonnage peut introduire des erreurs très importantes. L'homogénéisation du volume prélevé est donc indispensable en brassant vivement ce volume, sans créer toutefois d'émulsion ni de barbotage. Par contre la technique de brassage est fortement déconseillée pour l'analyse des paramètres organo-halogénés volatils.

¹⁵ Guide technique : Le prélèvement d'échantillons en rivière – Techniques d'échantillonnage en vue d'analyses physico-chimiques - Agence de l'Eau Loire Bretagne

¹⁶ Projet Guide de prélèvement pour le suivi de qualité des eaux dans l'environnement – Partie 1 : Prélèvement d'eau superficielle. FD T 90-523-1

Cette notion est sûrement connue des préleveurs mais l'essai sur site montre qu'elle n'est pas appliquée.

Recommandations :

Homogénéiser le volume prélevé afin que le sous-échantillon soit représentatif de l'ensemble de l'échantillon prélevé (surtout dans le cas des MES).

Homogénéiser sans créer d'émulsion ni de barbotage (paramètres évoluant selon la présence d'oxygène : nitrites, orthophosphates).

Utiliser des moyens évitant la contamination du volume prélevé (privilégier les matériaux inertes téflon, PEHD).

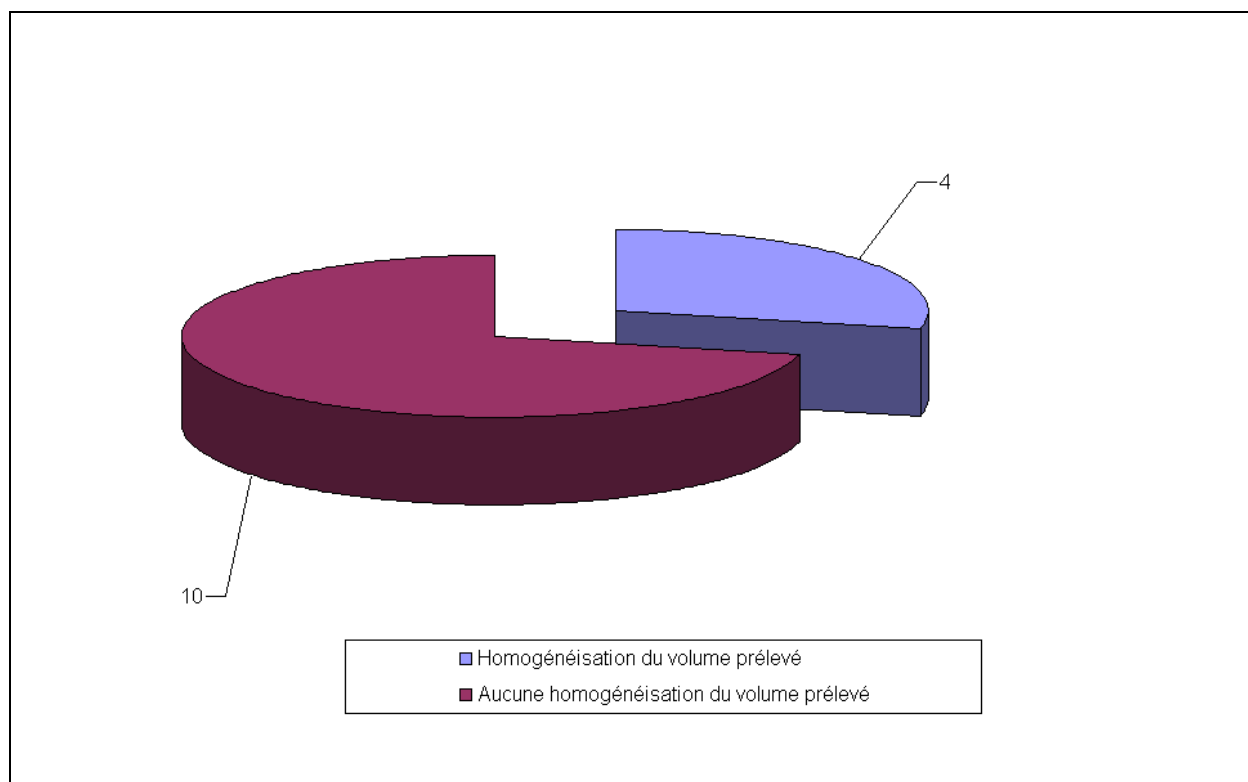


Figure 20 : Répartition des participants en fonction du traitement réalisé sur le volume prélevé

6.1.3.1.4 METHODOLOGIE DE REMPLISSAGE DES FLACONS EN VUE DE L'ANALYSE

L'essai sur site met clairement en évidence que 86% des préleveurs effectuent un remplissage non fractionné. Dans le cas de prélèvement d'échantillons chargés en matière en suspension, ou pour lesquels une détermination des MES est à réaliser, une décantation des MES peut se produire au sein du système de prélèvement (seau). Dans ce cas, un remplissage fractionné est fortement recommandé. Seulement deux participants travaillent dans des conditions de fractionnement.

Recommandation :

Réaliser un remplissage fractionné *a minima* pour le paramètre MES.

6.1.3.1.5 PRESERVATION DES ECHANTILLONS

86% des participants ont le réflexe de préserver les échantillons. Les moyens mis en œuvre sur site sont différents : cela passe par l'utilisation sur site de pains de glace, de glace pilée, permettant de maintenir les échantillons au frais durant la durée de la journée de prélèvement.

jusqu'à l'équipement de véhicules en moyens de réfrigération., Pour les 2 autres participants, aucune indication n'est indiquée par les observateurs.

6.1.3.1.6 TRANSFERT AU LABORATOIRE D'ANALYSE

Dans la majorité des cas, les préleveurs fournissent au laboratoire d'analyse le relevé de terrain associé à l'échantillon prélevé (Figure 21). Cela représente 57% des pratiques. Ils peuvent également fournir une fiche ou un tableau de renseignements concernant l'échantillon prélevé (21%).

Par contre, la fourniture de l'échantillon seul (3 participants) peut considérablement gêner l'interprétation des résultats. Pour interpréter les résultats d'analyses, tout renseignement concernant le lieu de prélèvement, les conditions de prélèvement sont indispensables. Ces renseignements pourraient aider à expliquer des résultats douteux.

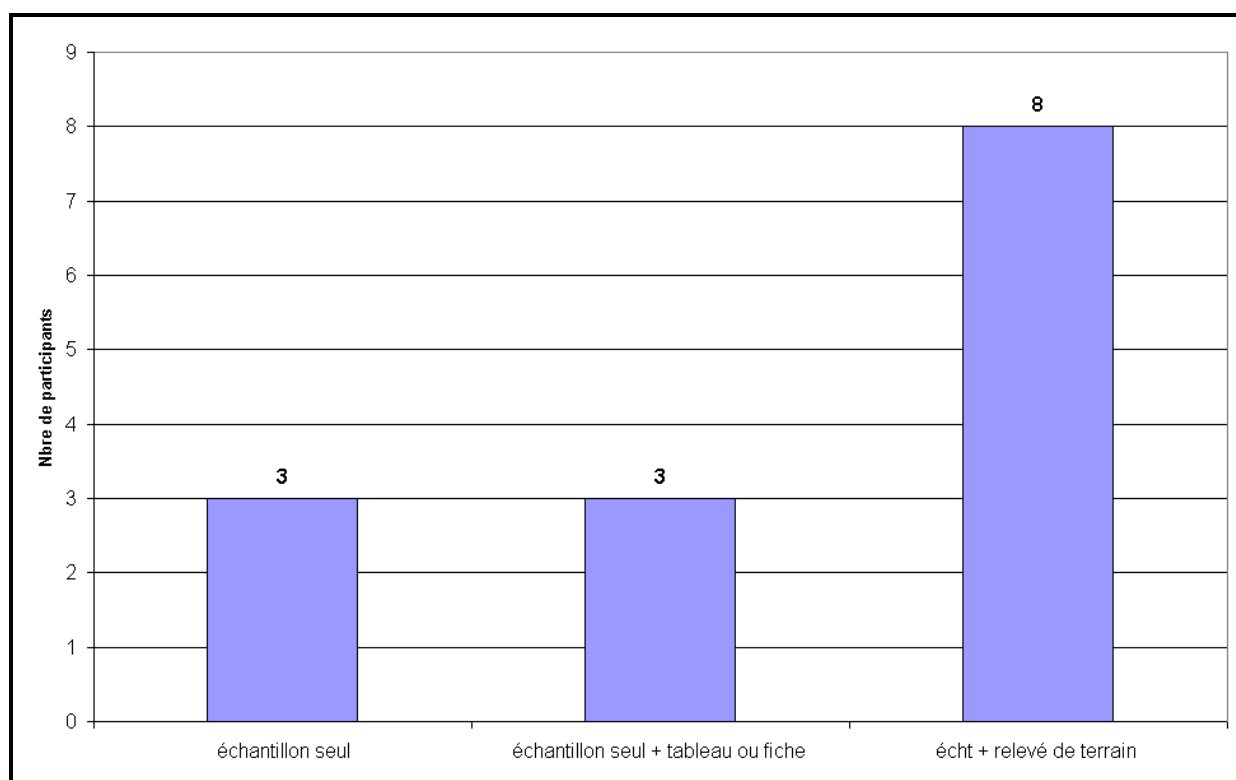


Figure 21 : Type de documents accompagnant les échantillons restitués au laboratoire d'analyse.

La collecte des flacons issus du protocole libre a permis de vérifier la nature des flacons utilisés (paragraphe 6.1.2.2) et d'identifier le type d'informations indiqué sur les flacons réceptionnés. Les informations recueillies sur les flacons sont de diverses natures. Généralement, elles regroupent le lieu de prélèvement (nom de la commune, nom du cours d'eau, code station), le jour et la date du prélèvement, le client, la référence de l'organisme préleveur, la référence de l'échantillon, des indications sur les agents de conservation ajoutés (étiquette « corrosif » pour le baryum) etc...

Les informations prédominantes sont le nom de la commune, de la station de mesure et la date du prélèvement (Figure 22).

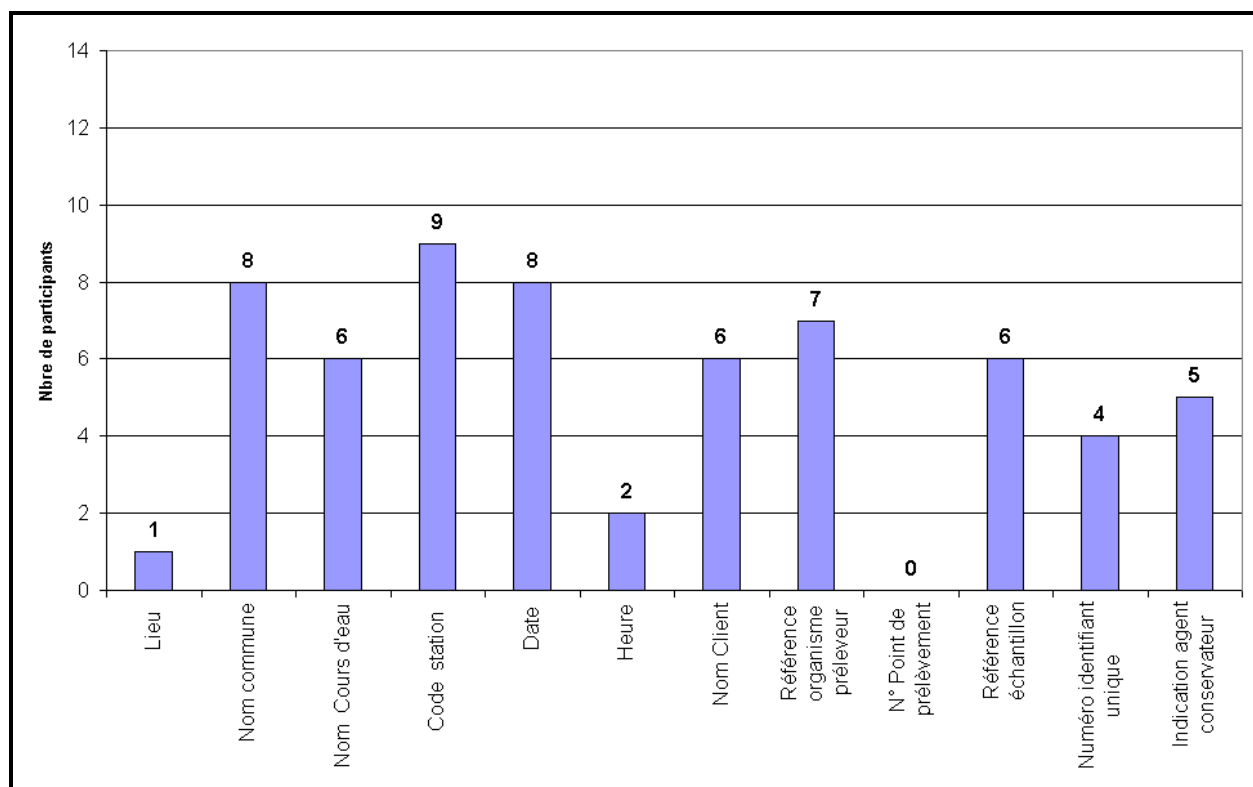


Figure 22 : Informations indiquées par les participants sur les flacons collectés

La Figure 23 met en évidence la diversité des informations indiquées par préleveur. Le participant 07/S11 fournit ses flacons de prélèvement à l'INERIS sans aucune information (absence de la moindre information sur les échantillons collectés). Les deux préleveurs (07/E06 et 07/T08) indiquent uniquement que les échantillons ont été acidifiés pour le baryum. C'est la seule et unique information figurant sur le flacon « Baryum ».

Les organismes de prélèvement sans activité analytique et ceux possédant au sein de leur entité une activité analytique ont été différenciés sur la Figure 23. Toutefois, il en ressort que les informations présentes sur les échantillons destinés aux laboratoires d'analyses sont de même nombre.

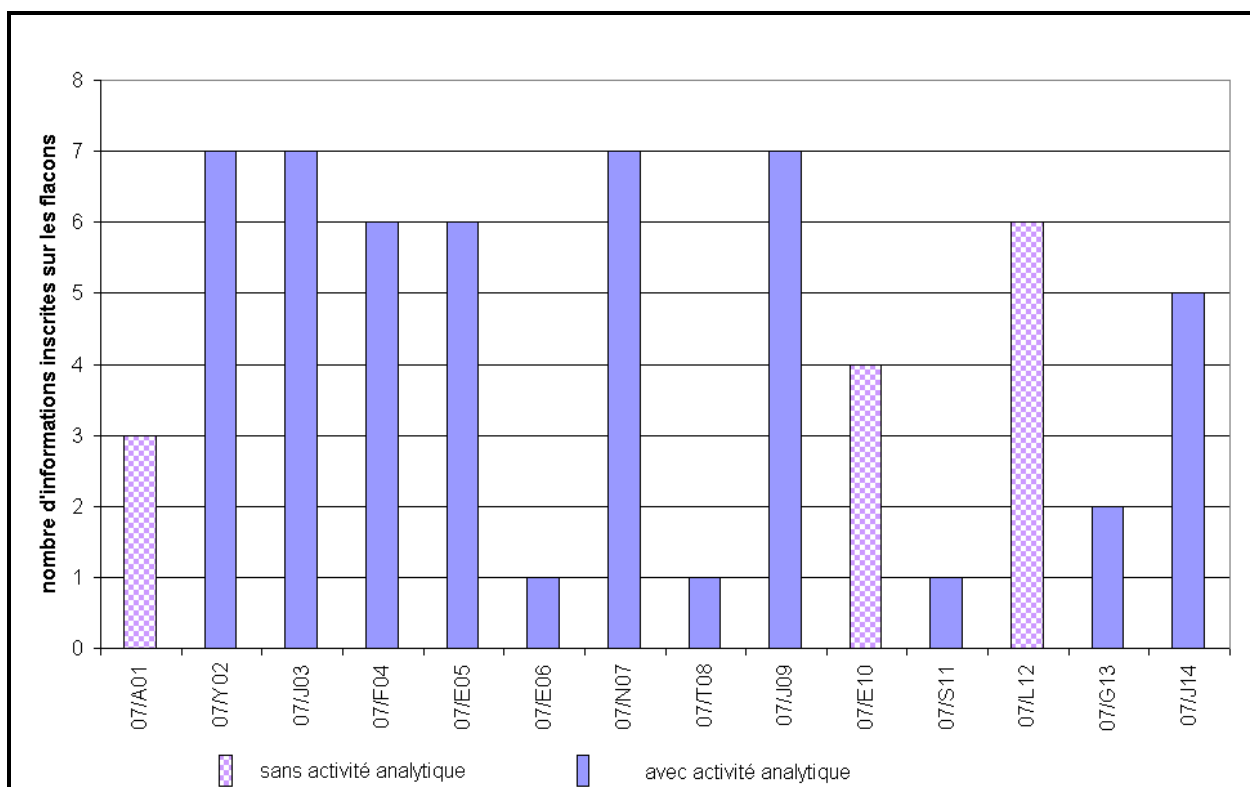


Figure 23 : Nombre d'informations indiquées sur les flacons par participant.

Recommandations :

Une bonne organisation des préleveurs sur le terrain est indispensable afin de minimiser la contamination de l'échantillon. Pour cela nous recommandons **d'éviter la pose des flacons et de la corde à même le sol**. Des moyens ingénieux ont été développés par quelques-uns des préleveurs, ils pourraient être mis en œuvre par tous [utilisation de casiers à échantillons, d'enrouleurs à corde].

Une sensibilisation des préleveurs est indispensable sur le rinçage du système de prélèvement (non systématiquement réalisé), sur l'homogénéisation du volume prélevé et sur le remplissage fractionné (pour le paramètre MES).

6.2 PROTOCOLE IMPOSE PAR LES ORGANISATEURS

La méthodologie retenue pour le protocole imposé était la suivante :

- prélèvement en amont du pont à l'aide d'une canne de prélèvement
- prélèvements réalisés en **binôme** sur le pont
- flaconnage, système de prélèvement et glacières **fournis par les organisateurs**
- un **triple rinçage** de la **canne et du flacon de prélèvement** a été demandé à chaque préleveur en début d'opération
- les **eaux de rinçage** devaient être **déversées sur les berges** et non dans le cours d'eau
- deux prélèvements par paramètre étaient demandés. Le remplissage des flacons devait être réalisé de façon fractionnée
- tous les **flacons** devaient être **remplis à ras bord**.

Durant l'opération de prélèvement « Protocole imposé », les points cités ci-dessus ont été contrôlés. Une trame « Feuille d'observation – Protocole imposé » a été remplie pour chaque participant par un membre du groupe « Prélèvement ». La trame est présentée en Annexe 10. Les pratiques mises en œuvre par les 14 participants lors du protocole imposé sont détaillées dans l'Annexe 11.

Photo 2 : Participant réalisant ses prélèvements selon la méthodologie Protocole Imposé



6.2.1 FLACONNAGE FOURNI PAR LES ORGANISATEURS

La sélection des flacons (nature, type, volume) s'est appuyée sur les exigences des normes spécifiques aux méthodes d'analyses. Le Tableau 7 présente le type de flacon choisi en fonction des paramètres à analyser.

L'ensemble des flacons et du matériel de prélèvement a été conditionné en laboratoire par l'INERIS. Un blanc a été réalisé selon la procédure interne PR0835 « Utilisation du flaconnage de terrain ». Cette procédure consiste à s'assurer que les récipients n'apportent aucune contamination lors des prélèvements réalisés sur site.

Les flacons ainsi que les systèmes de prélèvements ont été protégés durant le transport afin d'éviter d'être exposés à une éventuelle pollution avant leur utilisation sur le site.

Tableau 7 : Caractéristiques du flaconnage fourni par INERIS – Protocole Imposé

Paramètres concernés	Recommandations textes officiels	Nature du flacon	Volume du flacon	Nature du bouchon	Agent conservateur	Conditionnement
MES	NF EN ISO 5667-3	PEHD	1 litre	opercule + bouchon à vis	aucun	rincé à l'eau ultra pure
Nitrites	NF EN ISO 13395	PEHD	1 litre	opercule + bouchon à vis	aucun	rincé à l'eau ultra pure
Ortho-phosphates	NF EN ISO 15681-2	PEHD	1 litre	opercule + bouchon à vis	aucun	rincé à l'eau ultra pure
Baryum	NF EN ISO 5667-3	PEHD	1 litre	opercule + bouchon à vis	acide nitrique à 1% de qualité suprapur	rincé à l'eau ultra pure acidifiée
DEHP	NF EN ISO 18856	Verre borosilicaté blanc	1 litre	présence capsule téflon dans le bouchon	aucun	calciné
COHV	NF EN ISO 10301	Verre blanc	20 mL	présence septum revêtu de PTFE dans le bouchon	aucun	Calciné à 150°C

PEHD : Polyéthylène Haute Densité

PTFE : PolyTétraFluoroEthylène

6.2.2 RESPECT DE LA METHODOLOGIE IMPOSEE PAR LES ORGANISATEURS

Les pratiques mises en œuvre par les 14 participants lors du protocole imposé sont détaillées dans l'Annexe 11. Le détail de chaque étape de prélèvement est présenté ci-dessous afin de vérifier que l'ensemble des participants a scrupuleusement suivi la méthodologie imposée par les organisateurs (paragraphe 6.2), méthodologie exposée en début de matinée à l'ensemble des préleveurs.

6.2.2.1 RINÇAGE OBLIGATOIRE DES FLACONS DU SYSTEME DE PRELEVEMENT

Tous les participants ont réalisé un rinçage du flacon du système de prélèvement, mais le nombre de rinçage n'a pas toujours été respecté. L'exigence imposée consistait à réaliser 3 rinçages consécutifs du flacon du système de prélèvement, seuls 9 préleveurs l'ont réellement réalisé (Figure 24). Les 4 autres n'ont pas respecté la méthodologie (nombre de rinçage <3).

Les eaux de rinçage ont été, dans 93% des cas, rejetées sur les berges ou éventuellement sur le pont. Seul un participant ne respecte pas les consignes et rejette les eaux de rinçage dans le cours d'eau.

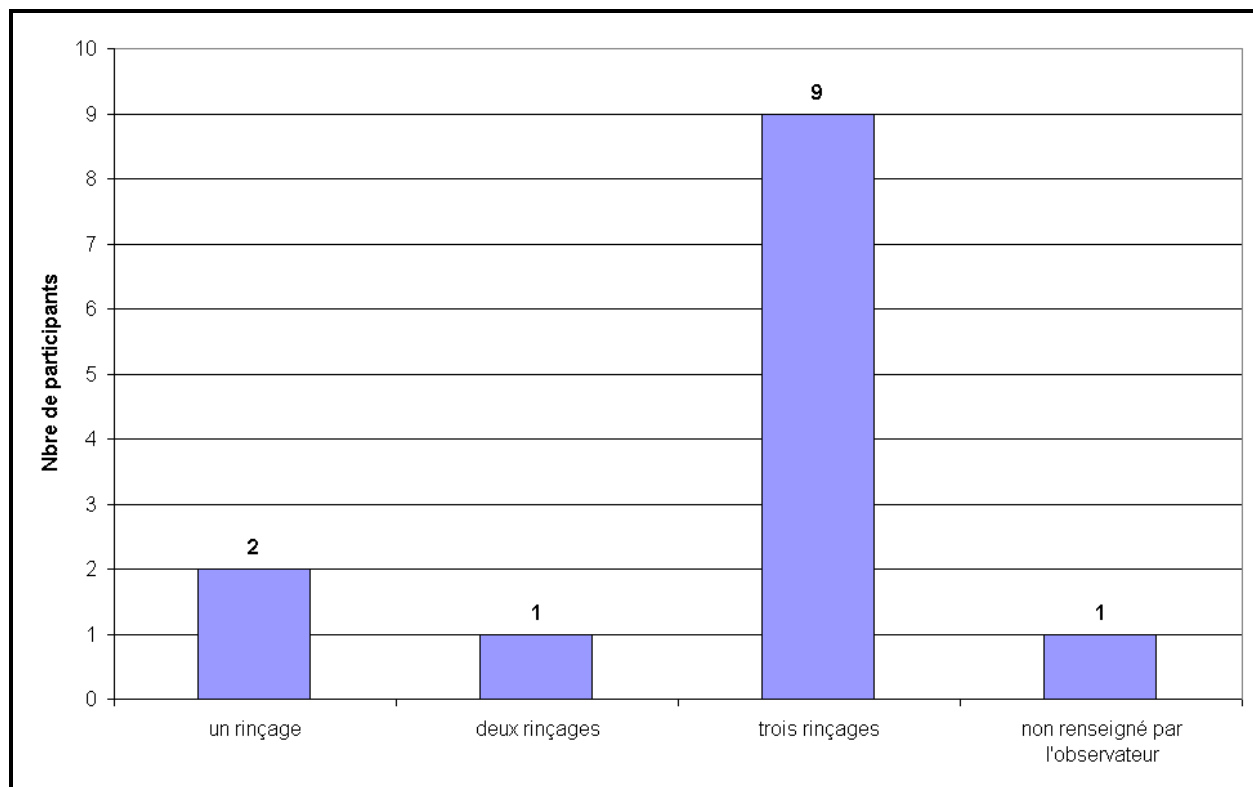


Figure 24 : Protocole imposé : Respect du nombre de rinçage par les participants

6.2.2.2 POSITIONNEMENT DU SYSTEME DE PRELEVEMENT DANS LE COURS D'EAU

La totalité des participants réalise leur prélèvement face au courant (côté amont du pont) et à mi-profondeur, comme le demandait la méthodologie imposée.

La technique de prélèvement à l'aide d'une canne de prélèvement est relativement complexe. Le flacon fixé sur le système de prélèvement (canne de prélèvement) doit, premièrement, pénétrer le cours d'eau col vers le bas puis le préleveur doit légèrement retourner le flacon en la laissant inclinée, col du flacon en position supérieure, face au courant, tout en évitant le barbotage pendant le remplissage du flacon.

11 participants pénètrent le flacon col vers le bas dans le cours d'eau. Les 3 autres pénètrent le flacon dans le cours d'eau différemment (07/A01, 07/E10, 07/J14).

L'inclinaison du flacon dans le cours d'eau est bien maîtrisée par la majorité des participants (13 préleveurs), seul le préleveur 07/A01 ne semble pas incliner correctement le flacon et par la même occasion provoque un barbotage lors du remplissage.

L'absence de bullage lors du remplissage du flacon semble poser des difficultés aux participants suivants : 07/A01, 07/F04, 07/F05, 07/S11 et 07/J14. La présence de bullage lors du prélèvement peut conduire à des résultats biaisés pour les paramètres nitrites, COHV (cf paragraphe 7.2).

6.2.2.3 QUALITE DU REMPLISSAGE DES FLACONS EN VUE DE L'ANALYSE

Les consignes demandées consistaient à réaliser un remplissage fractionné des flacons - cela consistait à remplir les flacons pour un même paramètre de façon fractionnée c'est à dire remplissage en parallèle du flacon 1 au 1/2 et du flacon 2 au 1/2 - puis à remplir les flacons au ras bord afin d'éviter toute dégradation des formes azotées ou autres.

9 participants ont respecté la méthode de remplissage avec plus ou moins d'adresse. Les 5 autres ont rempli les flacons différemment (07/A01, 07/Y02, 07/N07, 07/S11 07/L12).

6.2.2.4 CONSERVATION DE L'ÉCHANTILLON

Les préleveurs se déclarent conscients que tout échantillon prélevé doit être conservé dans de bonnes conditions afin d'éviter toute dégradation ou modification de l'échantillon. Cependant, sur le terrain, les organisateurs ont observé deux pratiques différentes réalisées dans les mêmes proportions :

- la moitié des préleveurs assurent la conservation des échantillons au fur et à mesure de chaque prélèvement réalisé pour chaque paramètre
- tandis que l'autre moitié des préleveurs réalise l'ensemble des prélèvements demandés sur le lieu de prélèvement (ici 12 flacons à remplir en vue d'analyser les 6 paramètres) avant de placer l'ensemble des flacons dans l'enceinte réfrigérée fournie par INERIS.

Nous rappelons que la conservation des échantillons doit débuter dès la conception d'un échantillon et non en fin d'une série de prélèvements réalisée sur un même lieu de prélèvement. Selon le type de campagne de prélèvement, le nombre de paramètres demandé par le client et les techniques analytiques mises en œuvre pour analyser ces paramètres, le préleveur pourra être amené à prélever un nombre important de flacons conduisant à une durée de prélèvement sur le lieu de prélèvement non négligeable.

Il en ressort que les participants rencontrent plus de difficultés à mettre en œuvre un protocole imposé que leur propre protocole.

Les principales difficultés concernent la manière de prélever avec une canne de prélèvement dans le cours d'eau. Cette technique ne semble pas maîtrisée par l'ensemble des préleveurs. Certains ne la pratiquent que très rarement, voire jamais.

L'imposition d'une technique de prélèvement par les services commanditaires de l'état ou par d'autres demandeurs, sans formation ou pratique au préalable des préleveurs, peut présenter des inconvénients.

7. LES RESULTATS

7.1 TRAITEMENT ET MISE EN FORME DES RESULTATS

Le traitement statistique et l'interprétation des données ont été réalisés selon les documents normatifs ISO 5725-2¹⁷ ; ISO 13528¹⁸ et le guide ISO 43-1¹⁹. Les algorithmes statistiques mis en œuvre sont présentés en Annexe 12.

Les traitements présentés sont :

- une évaluation de la variabilité globale des résultats est présentée, elle englobe l'ensemble des résultats d'analyse quel que soit le protocole mis en œuvre ;
- une évaluation de l'impact des différents protocoles par comparaison des résultats des protocoles libres et imposés. Les résultats sont présentés par paramètre, par protocole en prenant en considération l'évolution du cours d'eau au cours de la journée ;
- une estimation de la variabilité liée aux opérations de prélèvements, par comparaison entre la variabilité globale et l'incertitude analytique.

Pour chaque traitement et pour chaque paramètre, les résultats fournis sont de plusieurs natures. On trouve des informations concernant :

- la moyenne et l'écart type de répétabilité de chaque laboratoire par paramètre ;
- les moyennes et les écart-types de reproductibilité sur l'ensemble de la population (avant détection des valeurs aberrantes) ;
- les moyennes et les écart-types de référence (après élimination des valeurs aberrantes).

Toutes ces notions et informations sont détaillées à l'Annexe 13.

Quant 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.

7.2 EVALUATION DE LA VARIABILITE GLOBALE

Dans un premier temps, l'ensemble des résultats, issus de l'essai national sur site, a été traité sans aucune distinction. Cela représente 56 échantillons d'eau prélevés sur la journée du 26 juin 2007. Chaque participant devait réaliser 2 prélèvements par paramètre et par protocole.

Les échantillons ont été acheminés et analysés par un laboratoire unique : INERIS. Les méthodes utilisées dans le cadre de cet essai national sur site s'appuient sur des méthodes normalisées. Le détail des méthodes est présenté au paragraphe 5.3 page 28.

L'Annexe 14 présente la moyenne, l'écart type et le coefficient de variation de la répétabilité (CV_{rép}) pour chaque participant et chaque paramètre. Les préleveurs possédant, pour un paramètre, un CV_{rép} > 2 * CV_{rép} moyen sont identifiés en jaune.

Les courbes de répartition sont présentées également par paramètre. Elles indiquent la moyenne et l'écart type des résultats de chaque participant. Chaque participant est représenté en ordonnée à l'aide de son code confidentiel (Annexe 14).

Tandis que le Tableau 8, indique pour chaque paramètre, la moyenne estimée, l'écart type obtenu, le coefficient de variation de la reproductibilité (CV_R) et le coefficient moyen de variation de la répétabilité (CV_{rép}) pour l'ensemble des résultats avant traitement statistique et après

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

18 ISO 13528 : Essais d'aptitude des laboratoires par intercomparaison – partie 1 : développement et mise en œuvre de systèmes d'essais d'aptitude

19 Guide ISO 43-1 : Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires

synthèse statistique. Une information supplémentaire pour chaque paramètre est indiquée uniquement pour la synthèse statistique : il s'agit de l'incertitude élargie ($k=2$).

Les tests de Cochran et Grubbs ont été appliqués à l'ensemble des résultats afin d'écarter lors de l'établissement des valeurs de référence, les résultats des participants qui sont significativement différents de ceux de l'ensemble de la population. Cette analyse conduit à l'élimination des résultats de **14** valeurs.

Cela concerne les paramètres suivants :

- **Trichloroéthylène** [2 participants écartés – méthodologie protocole libre : 07/A01 et 07/Y02].
- **DEHP** [2 participants écartés – méthodologie protocole libre : 07/Y02, 07/J03 et 1 participant écarté – protocole imposé : 07/T08]. Cette élimination pourrait être due à l'utilisation d'un flacon plastique servant au remplissage des flacons en vue d'analyse pour le cas de la méthodologie protocole libre. Le flacon intermédiaire en matière plastique peut relarguer des DEHP s'il est neuf (cf 6.1.2.1).
- **Nitrites** [2 participants écartés – méthodologie protocole libre : 07/T08 ; 07/L12]. Une des causes possibles serait la présence de bulles dans tous les flacons (07/L12). Les 6 autres participants écartés concernent la méthodologie imposée. Il s'agit 07/A01, 07/F04, 07/E05, 07/T08, 07/L12 et 07/J14. Les observations réalisées sur site font penser que les causes sont essentiellement dues à un mauvais remplissage du système de prélèvement (barbotage) et/ou à un remplissage partiel des flacons nitrites.
- **Orthophosphates** [1 participant écarté - méthodologie protocole libre : 07/A01] Cela peut s'expliquer en partie par les commentaires notés sur le terrain lors de l'évaluation du protocole libre. Pour ce participant, deux faits importants peuvent expliquer cette élimination : présence de bulles lors du remplissage du système de prélèvement et flacon destiné à l'analyse non rempli à ras bord, pouvant conduire à une évolution des orthophosphates en présence d'oxygène.

Tableau 8 : Résultats globaux des opérations de prélèvements sur site [Données avant détection des valeurs aberrantes et après élimination]

Paramètres	Données avant élimination des valeurs aberrantes					Synthèse statistique					
	Nombre de valeurs [⌘]	Moyenne globale	Ecart-type global σ_{repro}	CV _R en %	CV _{rép} en %	Nombre de valeurs exclues	Valeur estimée moyenne m	Reproductibilité		Répétabilité	
								Ecart-type σ_{repro}	Incertitude élargie [*] (k=2) Relative ±	Ecart-type σ_{rep}	CV _{rép} en %
Trichloroethylene en µg/L	28	0.062	0.018	28.9%	10.2%	2	0.064	0.017	57.8%	0.005	7.4%
Tetrachloroethylene en µg/L	28	0.044	0.011	24.4%	7.2%	0	0.044	0.011	48.7%	0.003	7.2%
DEHP en µg/L	28	0.362	0.147	40.5%	18.4%	3	0.368	0.153	81.0%	0.043	11.7%
Baryum en µg/L	28	48.5	2.6	5.4%	2.9%	0	48.5	2.6	10.7%	1.4	2.9%
MES en mg/L	28	46	10	22.0%	5.5%	0	46	10	44.0%	2.54	5.5%
Nitrites en mgN/L	28	0.268	0.022	8.2%	1.6%	8	0.269	0.022	16.4%	0.001	0.6%
Orthophosphates en mg/L	28	4.65	0.36	7.7%	0.9%	1	4.63	0.36	15.5%	0.04	0.8%

⌘ : Le nombre de valeurs (28) correspond aux 14 résultats issus du protocole libre et aux 14 résultats issus du protocole imposé

* : L'incertitude élargie (k=2) est obtenue comme étant deux fois le CV_R (CV_R étant le rapport de l'écart type sur la moyenne exprimé en pourcentage).

7.3 EVALUATION DE L'IMPACT DES DIFFERENTS PROTOCOLES

Dans un second temps, l'ensemble des résultats, issus de l'essai national sur site, a été traité statistiquement en séparant les deux méthodologies mises en œuvre sur le terrain [Protocole libre et Protocole imposé].

Les résultats sont présentés dans les tableaux ci-dessous. Les tests de Cochran et Grubbs ont été appliqués à l'ensemble des résultats de chaque méthodologie afin d'écarter lors de l'établissement des valeurs de référence, les résultats des participants qui sont significativement différents de ceux de l'ensemble de la population.

Les annexes 15 et 16 présentent la moyenne, l'écart type et le coefficient de variation de la répétabilité (CVrép) pour chaque participant et chaque paramètre. Les préleveurs possédant, pour un paramètre, un CVrép > 2 * CVrép moyen sont identifiés en jaune.

Les courbes de répartition sont présentées également par paramètre. Elles indiquent la moyenne et l'écart type des résultats de chaque participant. Chaque participant est représenté en ordonnée à l'aide de son code confidentiel. Pour chaque participant, la méthodologie mise en œuvre pour le prélèvement est précisée.

7.3.1 PROTOCOLE LIBRE

Les tests de Cochran et Grubbs ont été appliqués à l'ensemble des résultats « Protocole libre » afin d'écarter lors de l'établissement des valeurs de référence, les résultats des participants qui sont significativement différents de ceux de l'ensemble de la population. Cette analyse conduit à l'élimination de **6** valeurs. Les paramètres concernés sont le tétrachloroéthylène, le DEHP, le baryum et les nitrites.

Une justification des valeurs aberrantes peut être donnée en se basant sur les observations réalisées par les membres du groupe de prélèvements sur le terrain pour le tétrachloroéthylène, le baryum et les nitrites. Par contre, pour le DEHP aucune cause n'a pu être identifiée, les participants écartés sont 07/N07 et 07/T08.

Pour le tétrachloroéthylène, une des causes possibles serait la présence de bulles dans tous les flacons (07/L12).

Tandis que pour le baryum, les deux participants pour lesquels les résultats sont écartés (07/A01 et 07/J09) ont acidifié sur le terrain leur échantillon à l'aide d'acide nitrique comme l'exige les normes. Toutefois, la **qualité** et la **pureté** de l'acide utilisé peut être une des causes de cette exclusion. De même, le matériau mis en œuvre pour le flaconnage des échantillons (ici PVC) est reconnu comme pouvant relarguer certains métaux traces.

Un seul participant est écarté pour le paramètre nitrites. Il s'agit du 07/E05. L'élimination de ce participant peut s'expliquer en partie par les observations faites sur le site (barbotage lors du prélèvement, flacon non rempli à ras bord). La présence d'oxygène peut engendrer une évolution des formes azotées.

Recommandations

nitrites et orthophosphates : Remplir les flacons à ras bord afin d'éviter une évolution des formes azotées.

baryum : Eviter les flaconnages en PVC, matériau reconnu comme pouvant relarguer des métaux traces. Utiliser comme agent conservateur un acide nitrique HNO₃ de qualité SUPRAPUR (c'est à dire un acide dont les teneurs en métaux sont à l'état de traces).

Tableau 9 : Résultats Protocole Libre des opérations de prélèvements sur site [Données avant détection des valeurs aberrantes et après élimination]

	Données avant élimination des valeurs aberrantes					Synthèse statistique					
Paramètres	Nombre de valeurs	Moyenne globale	Ecart-type global σ_{repro}	CV _R en %	CV _{rép} en %	Nombre de valeurs exclues	Valeur estimée moyenne m	Reproductibilité		Répétabilité	
								Ecart-type σ_{repro}	Incertitude élargie* (k=2) Relative ±	Ecart-type σ_{rep}	CV _{rép} en %
Trichloroethylene en µg/L	14	0.054	0.013	23.8%	8.8%	0	0.054	0.013	47.5%	0.005	8.8%
Tetrachloroethylene en µg/L	14	0.039	0.007	18.9%	5.4%	1	0.038	0.007	36.5%	0.002	4.8%
DEHP en µg/L	14	0.336	0.123	36.7%	18.0%	2	0.344	0.131	75.9%	0.041	11.8%
Baryum en µg/L	14	48.9	2.3	4.8%	2.4%	2	48.7	2.4	9.9%	0.8	1.7%
MES en mg/L	14	45	10	22.1%	5.1%	0	45	10	44.3%	2.29	5.1%
Nitrites en mgN/L	14	0.267	0.020	7.5%	2.3%	1	0.266	0.021	15.6%	0.005	1.9%
Orthophosphates en mg/L	14	4.63	0.33	7.1%	0.9%	0	4.63	0.33	14.1%	0.04	0.9%

* L'incertitude élargie (k=2) est obtenue comme étant deux fois le CV_R (CV_R étant le rapport de l'écart type sur la moyenne exprimé en pourcentage).

7.3.2 PROTOCOLE IMPOSE

9 valeurs sont écartées par le protocole imposé. Les paramètres concernés sont le trichloroéthylène, le DEHP, les nitrites et les orthophosphates.

Comme précédemment, une justification des valeurs aberrantes a pu être donnée en se basant sur les observations réalisées sur le terrain pour le trichloroéthylène, le DEHP, les nitrites et les orthophosphates.

Pour le trichloroéthylène, une des causes possibles serait la non-maîtrise de la méthode imposée, se traduisant par un barbotage lors du remplissage prélèvement à la canne (07/A01), aucune cause mise en évidence pour le participant 07/Y02.

Tandis que pour le DEHP, les trois participants pour lesquels les résultats sont exclus (07/Y02, 07/J03 et 07/J09) n'ont pas appliqué scrupuleusement la méthodologie imposée. Ils ont limité le rinçage des flacons de la canne de prélèvement à 1 fois voire 2 fois. Ce sont les seuls à ne pas respecter le critère « Rinçage flaconnage de prélèvement 3 fois ». De plus, ils faisaient partie des premiers préleveurs (07/T02) de la matinée ou de début de journée à réaliser le prélèvement selon le protocole imposé. Un rinçage du système de prélèvement semble indispensable en début de campagne de prélèvement afin d'éviter une contamination par le flacon plastique de la canne de prélèvement. Il faut garder en mémoire que les phtalates sont omniprésents, étant donné leur utilisation en tant qu'agents plastifiants.

Pour les nitrites et les orthophosphates, les mêmes causes que précédemment sont mises en avant (barbotage lors du remplissage de la canne de prélèvement, flacon pas rempli à ras bord). Les participants exclus pour ces paramètres sont le 07/A01 (nitrites + orthophosphates), le 07/L12 et le 07/T08 pour les nitrites uniquement.

Tableau 10 : Résultats Protocole imposé des opérations de prélèvements sur site [Données avant détection des valeurs aberrantes et après élimination]

Paramètres	Données avant élimination des valeurs aberrantes					Synthèse statistique					
	Nombre de participants	Moyenne globale	Ecart-type global σ_{repro}	CV_R en %	$CV_{\text{rép}}$ en %	Nombre de valeurs exclues	Valeur estimée moyenne m	Reproductibilité		Répétabilité	
								Ecart-type σ_{repro}	Incertitude élargie* (k=2) Relative $\pm$	Ecart-type σ_{rep}	$CV_{\text{rép}}$ en %
Trichloroethylene en $\mu\text{g/L}$	14	0.070	0.019	27.4%	11.6%	2	0.076	0.014	35.9%	0.004	5.8%
Tetrachloroethylene en $\mu\text{g/L}$	14	0.049	0.011	23.3%	9.1%	0	0.049	0.011	46.7%	0.004	9.1%
DEHP en $\mu\text{g/L}$	14	0.389	0.167	43.0%	18.8%	3	0.384	0.183	95.3%	0.033	8.7%
Baryum en $\mu\text{g/L}$	14	48.0	2.9	6.0%	3.5%	0	48.0	2.9	11.9%	1.7	3.5%
MES en mg/L	14	47	11	22.4%	5.9%	0	47	11	44.7%	2.81	5.9%
Nitrites en mgN/L	14	0.269	0.024	9.1%	0.8%	3	0.270	0.023	17.1%	0.001	0.3%
Orthophosphates en mg/L	14	4.66	0.40	8.6%	0.9%	1	4.63	0.40	17.2%	0.04	0.8%

* L'incertitude élargie (k=2) est obtenue comme étant deux fois le CV_R (CV_R étant le rapport de l'écart type sur la moyenne exprimé en pourcentage).

7.3.3 COMPARAISON DES DEUX PROTOCOLES

Une comparaison entre les deux protocoles a été réalisée afin d'évaluer l'impact des différents protocoles par comparaison des résultats des protocoles libres et imposés. Lors de cette comparaison, l'évolution du cours d'eau au cours de la journée a été prise en considération. Les figures ci-dessous présentent les résultats (moyenne associée à l'écart type de reproductibilité, à 95%) par paramètre, par protocole ainsi que la variabilité du cours d'eau sur la journée.

Il en ressort que :

- la variabilité du cours d'eau est très importante sur la journée. De ce fait, il est difficile de faire ressortir des conclusions évidentes. Cette variabilité du cours d'eau est due aux orages de la veille et au retour, au cours de la journée, à une situation normale.
- quel que soit le protocole, les moyennes estimées sont **comparables** pour les paramètres baryum, MES, Nitrites et orthophosphates (Figure 28, Figure 29, Figure 30, Figure 31)
- les valeurs moyennes estimées pour les COHV et le DEHP varient plus d'un protocole à l'autre : [différence de 40% pour le trichloroéthylène, de 30 % pour le tétrachloroéthylène et de 11% pour le DEHP] mais sont **comparables** entre elles (Figure 25, Figure 26, Figure 27).
- les reproductibilités relatives (à k=2) sont plus élevées (hormis le trichloroéthylène) lors de la pratique de la méthodologie Protocole imposé.
- le nombre de valeurs exclues par les tests statistiques est plus élevé pour le protocole imposé (9 valeurs) que pour le protocole libre (6 valeurs). 4 valeurs sont communes, elles concernent :
 - 2 préleveurs ne possédant pas dans leur établissement d'activité analytique 07/L12 et 07/A01 et,
 - 2 autres préleveurs, 07/T08 et 07/J09 (Tableau 9, Tableau 10).

Ces constats montrent qu'il vaut mieux un protocole maîtrisé, c'est à dire régulièrement appliqué sur le terrain qu'un protocole imposé moins maîtrisé.

Si un protocole est imposé, une formation au préalable sur site semble indispensable.

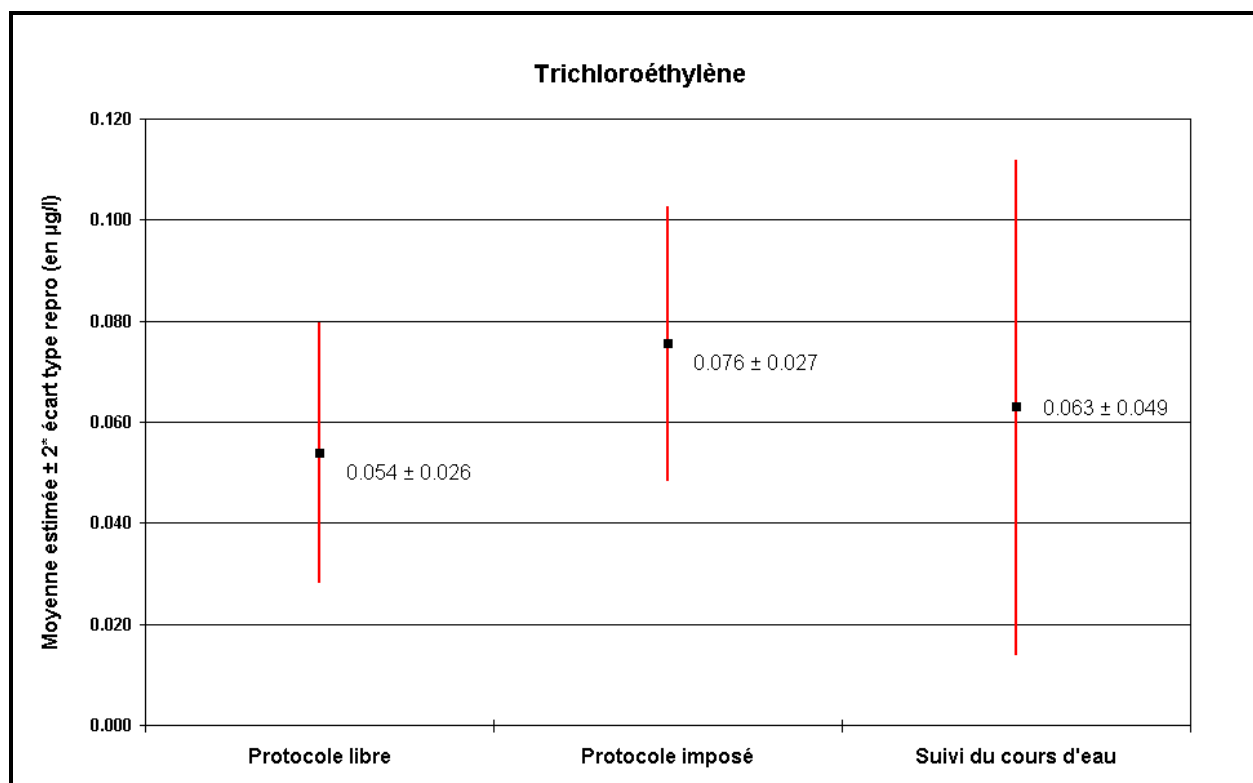


Figure 25 : Comparaison Moyenne et écart type de reproductibilité entre protocole libre, protocole imposé, évolution du cours d'eau pour le trichloroéthylène

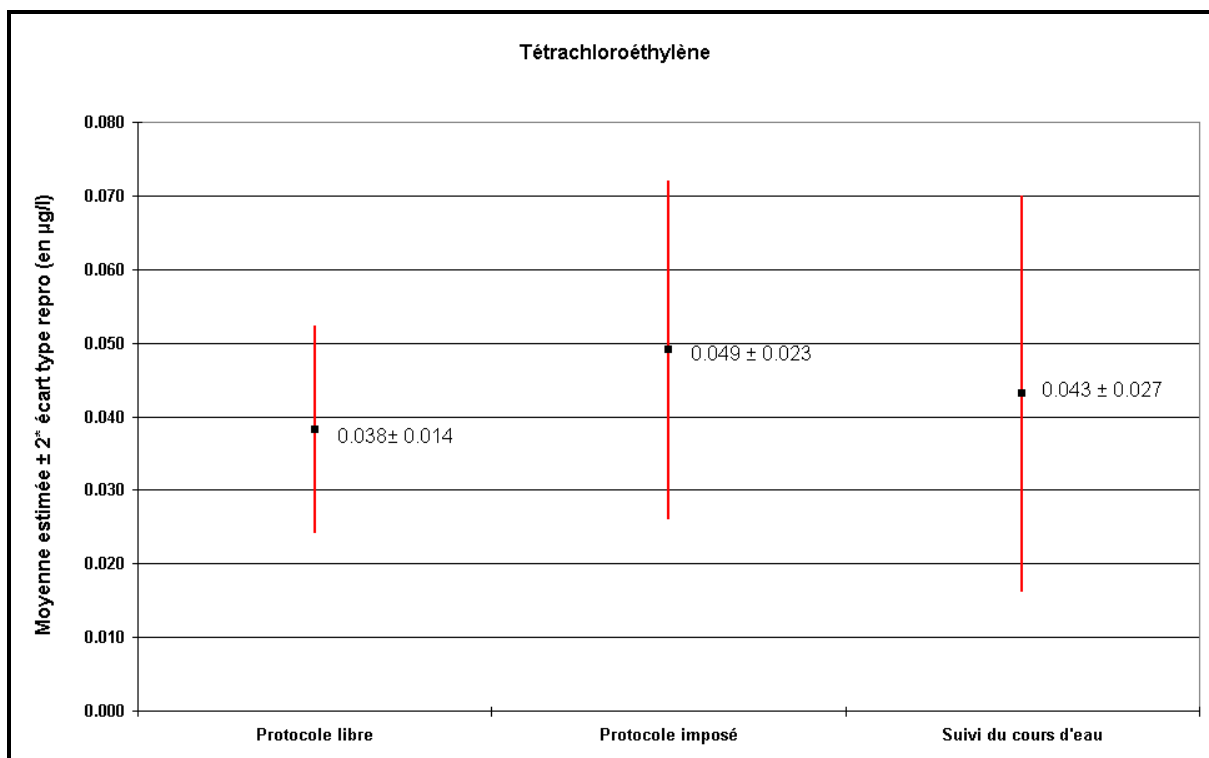


Figure 26 : Comparaison Moyenne et écart type de reproductibilité entre protocole libre, protocole imposé, évolution du cours d'eau pour le tétrachloroéthylène

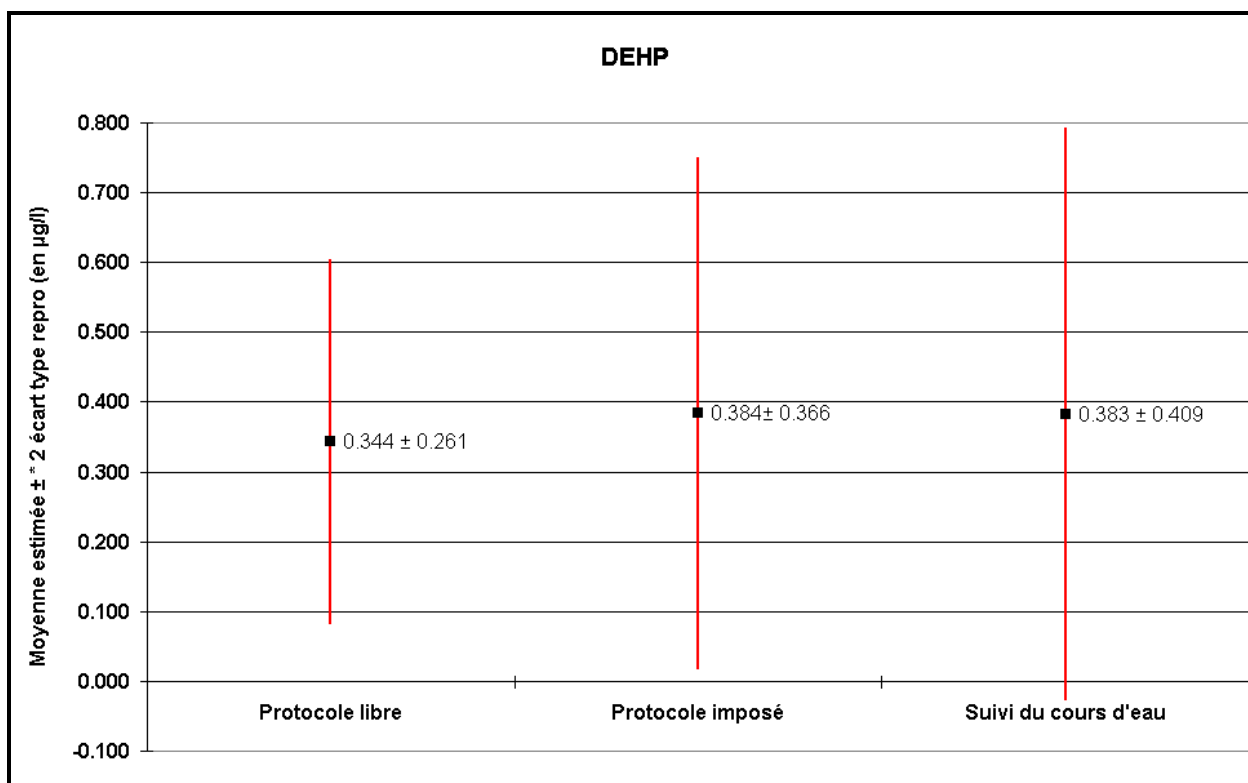


Figure 27 : Comparaison Moyenne et écart type de reproductibilité entre protocole libre, protocole imposé, évolution du cours d'eau pour le DEHP

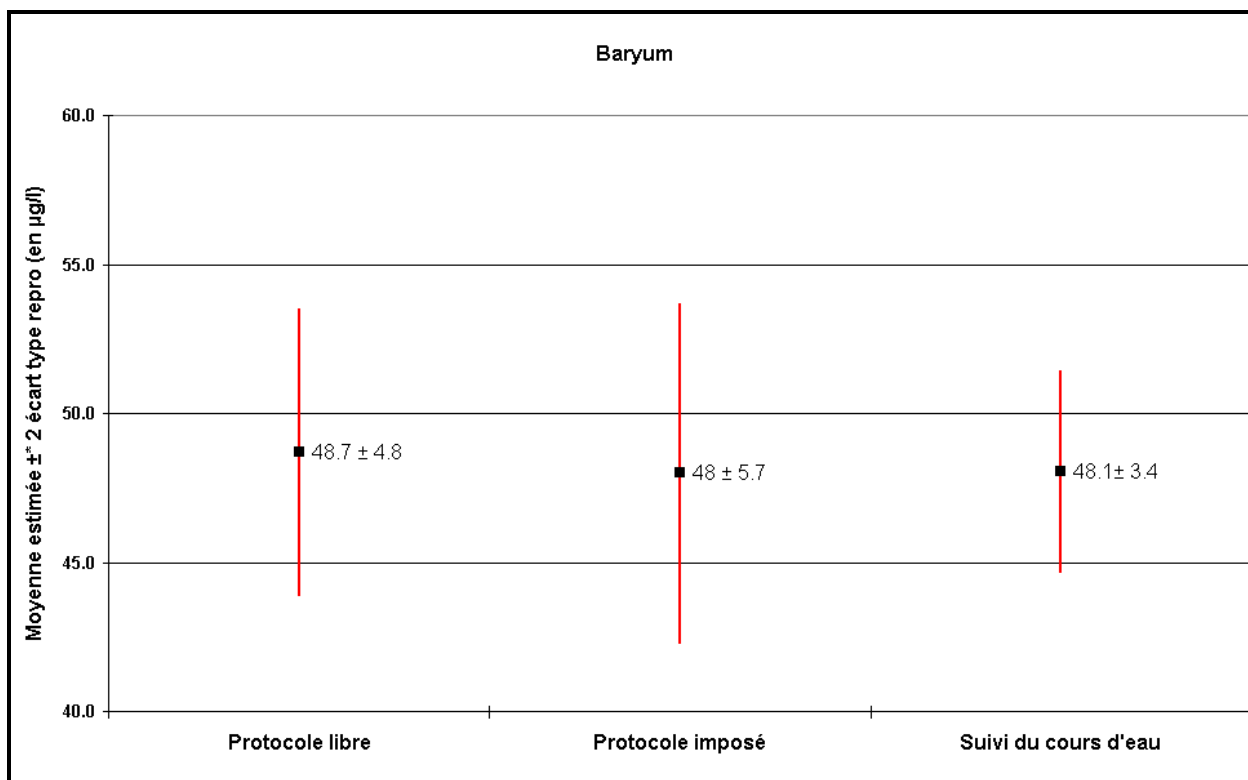


Figure 28 : Comparaison Moyenne et écart type de reproductibilité entre protocole libre, protocole imposé, évolution du cours d'eau pour le baryum

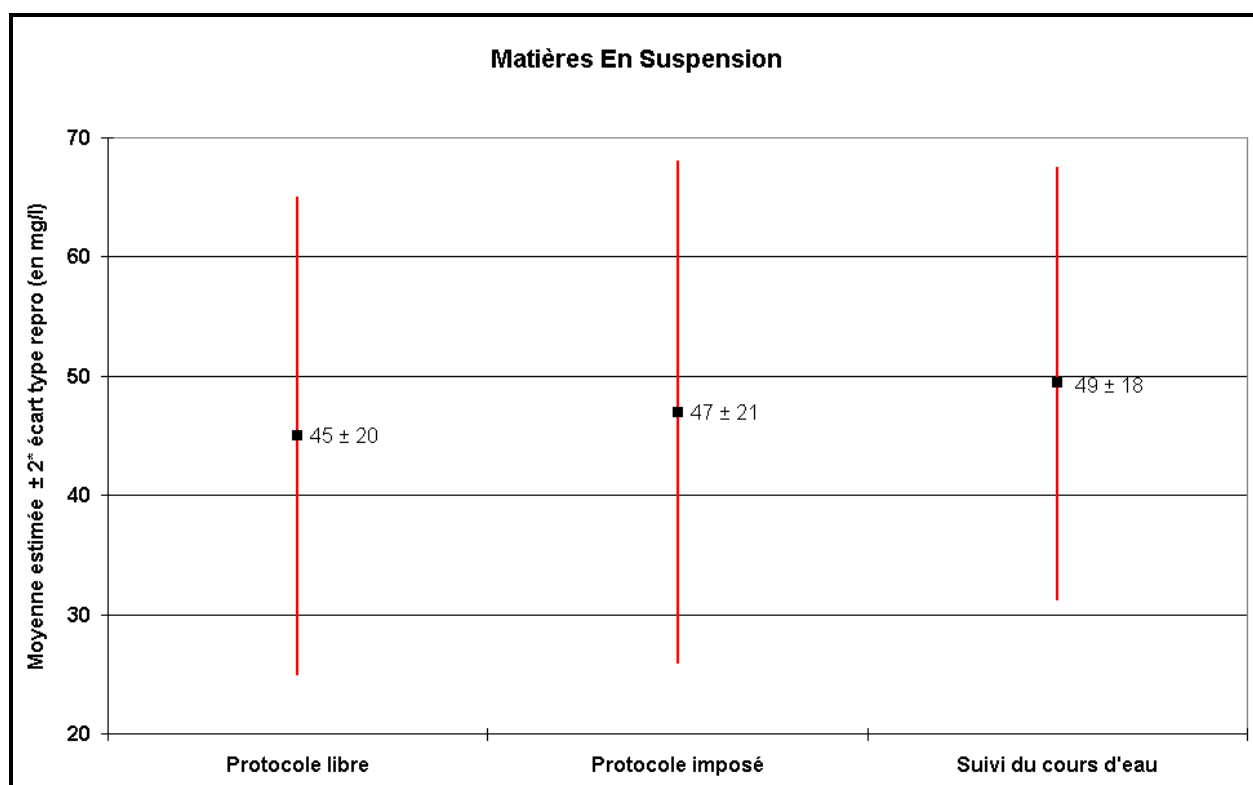


Figure 29 : Comparaison Moyenne et écart type de reproductibilité entre protocole libre, protocole imposé, évolution du cours d'eau pour les MES

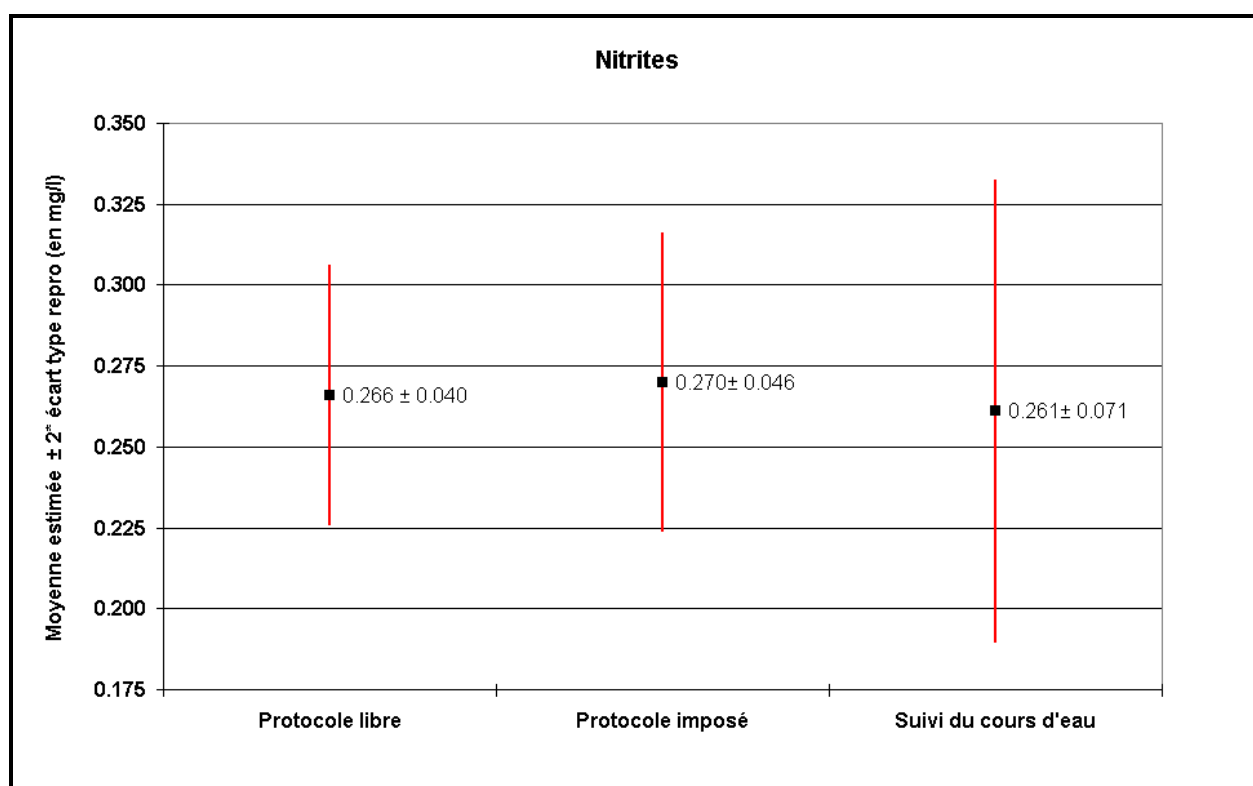


Figure 30 : Comparaison Moyenne et écart type de reproductibilité entre protocole libre, protocole imposé, évolution du cours d'eau pour les nitrites

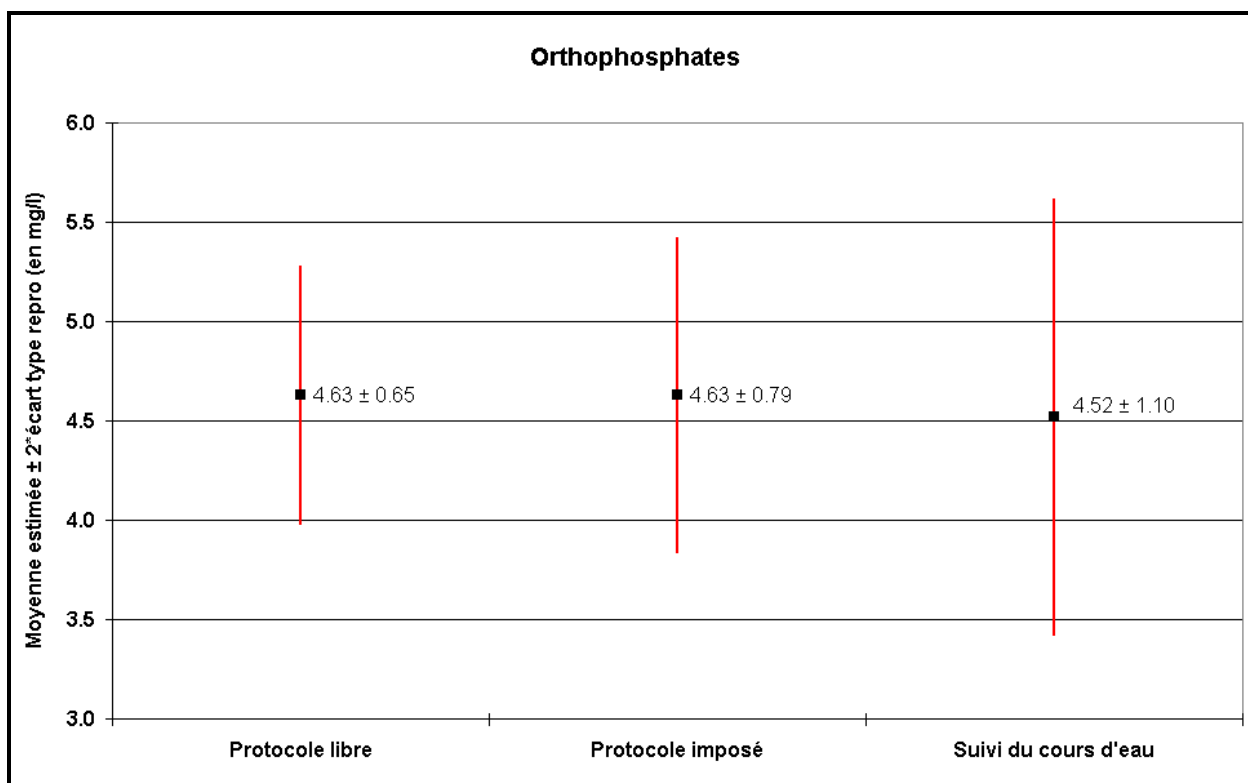


Figure 31 : Comparaison Moyenne et écart type de reproductibilité entre protocole libre, protocole imposé, évolution du cours d'eau pour les orthophosphates

7.4 ESTIMATION DE LA VARIABILITE LIEE AUX OPERATIONS DE PRELEVEMENTS

Une estimation de la variabilité liée aux opérations de prélèvements est menée par comparaison entre la variabilité globale et l'incertitude analytique. 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.

Les incertitudes analytiques ont été obtenues selon la Norme XPT 90-220 (avec $k=2$) approche contrôle interne pour l'ensemble des paramètres. Le détail du calcul de l'incertitude analytique pour chaque paramètre est précisé dans le paragraphe 5.3 page 28. Le Tableau 11 regroupe les incertitudes analytiques utilisées en vue d'estimer la variabilité liée aux opérations de prélèvements. Certaines incertitudes analytiques peuvent paraître élevées mais il faut garder en mémoire que plus on se rapproche de la limite de quantification plus la dispersion des résultats est importante.

Tableau 11 : Incertitude analytique

Paramètre	Incertitude analytique à k=2	Obtenue à partir d'une carte de contrôle réalisée sur
Trichloroéthylène	42.0%	eau dopée à 0,040 µg/L en trichloroéthylène
Tétrachloroéthylène	22.0%	eau dopée à 0,040 µg/L en tétrachloroéthylène
DEHP	28.0%	eau dopée à 0,160 µg/L en DEHP
Baryum	8.6%	matériau de référence certifié « Eau de surface SPS-SW2 » à 250µg/L de baryum
MES	6.6%	eau de référence (NF EN 872) à 50 mg/l de MES
NO ₂	5.1%	eau naturelle dopée à 0,1 mg/l.
PO ₄	6.8%	eau naturelle dopée à 5 mg/l.

Les résultats des synthèses statistiques (Protocole libre et Protocole imposé) ont été estimés en retranchant à la variabilité globale (c'est à dire variabilité liée au prélèvement + variabilité analytique) l'incertitude analytique (Tableau 12) par la somme quadratique.

Il est intéressant d'observer que :

- la variabilité liée au prélèvement pour le paramètre MES semble sensée (44% quel que soit le protocole). Les observations sur le terrain ont en effet mis en évidence que la majorité des participants n'homogénéisent pas le volume commun prélevé avant remplissage des flacons et/ou ne réalisent pas un remplissage fractionné des flacons ;
- la variabilité liée au prélèvement pour le trichloroéthylène est faible par rapport à la variabilité observée pour le tétrachloroéthylène. Ceci s'explique en partie par une incertitude analytique élevée (42%) pour le trichloroéthylène. Cette importante incertitude analytique est due à la présence d'une interférence instrumentale gênant l'intégration du pic trichloroéthylène ;
- la variabilité liée au prélèvement pour les anions est du même ordre de grandeur quel que soit le protocole mis en œuvre. Elle est estimée à environ 15%.

Tableau 12 : Estimation de la variabilité liée au prélèvement

Paramètres	Valeur estimée Moyenne	CV _R global (%) Relative ± (k=2)	Estimation de la variabilité liée au prélèvement CV _R Relatif *	Estimation de la variabilité liée au prélèvement CV _R absolu
Protocole libre				
Trichloroethylene en µg/L	0.0540	47.5%	22.3%	11.1%
Tetrachloroethylene en µg/L	0.0383	36.5%	29.2%	14.6%
DEHP en µg/L	0.344	75.9%	70.5%	35.2%
Baryum en µg/L	48.7	9.9%	4.9%	2.4%
MES en mg/L	45	44.3%	43.8%	21.9%
Nitrites en mgN/L	0.266	15.6%	14.7%	7.3%

Paramètres	Valeur estimée Moyenne	CV _R global (%) Relative ± (k=2)	Estimation de la variabilité liée au prélèvement CV _R Relatif *	Estimation de la variabilité liée au prélèvement CV _R absolu
Orthophosphates en mg/L	4.63	14.1%	12.4%	6.2%
Protocole imposé				
Trichloroethylene en µg/L	0.076	35.9%	/	/
Tetrachloroethylene en µg/L	0.049	46.7%	41.2%	20.6%
DEHP en µg/L	0.384	95.3%	91.1%	45.6%
Baryum en µg/L	48.0	11.9%	8.2%	4.1%
MES en mg/L	47.4	44.7%	44.2%	22.1%
Nitrites en mgN/L	0.270	17.1%	16.3%	5.2%
Orthophosphates en mg/L	4.63	17.2%	15.8%	7.9%

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

7.4.1 REPETABILITE LIEE AUX OPERATIONS DE PRELEVEMENTS

Les résultats individuels de chaque participant ont également été recalculés en retranchant à la variabilité globale (c'est à dire variabilité liée au prélèvement + variabilité analytique) l'incertitude analytique (Tableau 11).

L'Annexe 14 présente la dispersion (CV_{rép} liée aux opérations de prélèvement) des résultats pour chaque préleveur, chaque paramètre et chaque protocole.

Il en ressort que certains préleveurs présentent une dispersion liée aux opérations de prélèvement importante et que parfois cette dispersion est très proche de la répétabilité globale.

Une identification des préleveurs, présentant un CV_{rép} liée aux opérations de prélèvement > 75% du CV_{rép} globale, est possible en fonction du nombre de paramètres concerné.

Sont concernés, les préleveurs : 07/A01 ; 07/F04 ; 07/Y02 ; 07/J03 et 07/E10.

Certains préleveurs présentent un CV_{rép} prélèvement > 75% du CV_{rép} globale uniquement pour le protocole imposé (07/Y02 ; 07/J03), ce qui montre qu'ils maîtrisent moins le protocole imposé par les organisateurs que leur propre protocole.

De même, le préleveur (07/J09) rencontre des difficultés de répétabilité (CV_{rép} prélèvement / CV_{rép} globale > 92%) pour le paramètre MES et uniquement pour ce paramètre.

7.4.2 JUSTESSE

Au cours de la réunion de travail du 28/11/07²⁰, deux types de traitement ont été définis. Ces deux approches consistent à retenir la valeur cible de référence la plus appropriée en prenant en considération la variabilité liée au cours d'eau.

Au final, seule l'une des deux approches sera retenue dans le cadre de cette étude. Le choix portera sur l'approche pénalisant le moins de préleveurs.

²⁰ Réunion de travail avec les observateurs des Agences de l'Eau, de la DIREN ayant participé à l'évaluation sur site

7.4.2.1 APPROCHE TRANCHE HORAIRE

La première approche consiste à prendre comme valeur de référence les valeurs moyennes consensuelles (hors valeurs aberrantes) obtenues par les participants quel que soit le protocole mis en œuvre, par tranche horaire. 3 tranches horaires ont été définies sur la journée [1^{ère} tranche horaire : entre 10h00 et 11h10, 2^{ème} tranche horaire : 12h00 et 13h00, et 3^{ème} tranche horaire : 13h20 et 14h00] pour la majorité des paramètres. Pour les matières en suspension et pour le baryum, les tranches horaires appliquées sont au nombre de 2 [1^{ère} tranche horaire : entre 10h00 et 11h10 et 2^{ème} tranche horaire : 12h00 et 14h00]. Les valeurs consensuelles (moyenne, écart type global) ainsi que le coefficient de variation de la reproductibilité lié aux opérations de prélèvements estimé par tranche horaire sont présentés dans le Tableau 13. Le coefficient de variation de la reproductibilité lié aux opérations de prélèvements est obtenu par la somme quadratique : $(\text{Incertitude globale})^2 = (\text{incertitude prélèvement})^2 + (\text{incertitude analytique})^2$.

Tableau 13 : Valeurs moyennes consensuelles (valeurs de référence) par tranche horaire et coefficient de variation de la reproductibilité lié au prélèvement utilisé pour la 1^{ère} approche

Paramètres	Valeurs consensuelles (hors aberrants)	1ère tranche horaire : 10h00 - 11h 10	2ème tranche horaire 12h00 - 13h00	3ème tranche horaire : 13h 20 à 14h00
Trichloroéthylène en µg/l	Moyenne	0.054	0.061	0.080
	Ecart type global	0.017	0.010	0.014
	CV _R prélèvement absolu estimé	24%	/	/
	CV _R prélèvement absolu utilisé pour la 1 ^{ère} approche	25%		
Tétrachloroéthylène en µg/l	Moyenne	0.039	0.042	0.054
	Ecart type global	0.011	0.008	0.008
	CV _R prélèvement absolu estimé	26%	16%	10%
	CV _R prélèvement absolu utilisé pour la 1 ^{ère} approche	20%		
Phtalates en µg/l	Moyenne	0.356	0.318	0.449
	Ecart type global	0.163	0.106	0.178
	CV _R prélèvement absolu estimé	44%	30%	37%
	CV _R prélèvement absolu utilisé pour la 1 ^{ère} approche	40%		
Baryum en µg/l *	Moyenne	49.9	47.6	47.6
	Ecart type global	1.8	2.6	2.6
	CV _R prélèvement absolu estimé	/	4%	4%
	CV _R prélèvement absolu utilisé pour la 1 ^{ère} approche	5%		
MES en mg/l *	Moyenne	56.36	40.54	40.54
	Ecart type global	10.25	3.74	3.74
	CV _R prélèvement absolu estimé	18%	9%	9%
	CV _R prélèvement absolu utilisé pour la 1 ^{ère} approche	15%		

Paramètres	Valeurs consensuelles (hors aberrants)	1ère tranche horaire : 10h00 - 11h 10	2ème tranche horaire 12h00 - 13h00	3ème tranche horaire : 13h 20 à 14h00
Nitrites en mg/l	Moyenne	0.284	0.274	0.239
	Ecart type global	0.013	0.014	0.008
	CV _R prélèvement absolu estimé	4%	4%	2%
	CV _R prélèvement absolu utilisé pour la 1 ^{ère} approche	5%		
Orthophosphates en mg/l	Moyenne	4.97	4.66	4.15
	Ecart type global	0.09	0.20	0.16
	CV _R prélèvement absolu estimé	2%	4%	4%
	CV _R prélèvement absolu utilisé pour la 1 ^{ère} approche	5%		

Les résultats sont présentés par paramètre sur les figures ci-dessous. Ces figures représentent pour chaque protocole, la valeur moyenne de chaque individu en fonction de l'heure du prélèvement. Un code couleur est défini pour chaque protocole (orange pour le protocole libre et bleu pour le protocole imposé). Les valeurs du suivi du cours d'eau sont également indiquées.

Il en ressort que les problèmes liés à la justesse (c'est à dire résultats trop éloignés des valeurs consensuelles par tranche horaire) concernent essentiellement la méthodologie protocole imposé. Selon les paramètres, le nombre de préleveurs présentant des résultats éloignés des valeurs consensuelles varie entre 1 pour les MES jusqu'à 8 pour le tétrachloroéthylène, tandis que cette variation est moindre pour le protocole libre. Elle oscille entre 2 préleveurs pour les paramètres (MES, DEHP, orthophosphates) jusqu'à 4 pour les nitrites.

Le préleveur (07/N07) rencontre des résultats éloignés des valeurs consensuelles pour les deux COHV, quelle que soit la méthodologie mise en œuvre. Aucune cause n'a pu être mise en évidence par les observations réalisées sur le site (Figure 32, Figure 33).

Certains préleveurs présentent des résultats éloignés par rapport aux valeurs consensuelles uniquement pour un paramètre et pour la méthodologie libre. Il s'agit des préleveurs 07/E05 pour le baryum (Figure 35) et 07/E06 pour les nitrites (Figure 37). Aucune cause n'a pu être mise en évidence par les observations réalisées sur le site.

Un classement des préleveurs présentant le plus grand nombre de résultats éloignés des valeurs de référence, a été réalisé en fonction du nombre de paramètres concernés quelle que soit la méthodologie mise en œuvre.

On trouve selon cet ordre 07/A01, 07/Y02, 07/J03, 07/F04, 07/N07, 07/S11. Les autres préleveurs présentent également des résultats éloignés mais pour un nombre de paramètres plus limité (< 4 paramètres).

Une justification des valeurs éloignées peut être donnée en se basant sur les observations réalisées sur le site et selon la méthodologie mise en œuvre (protocole imposé, protocole libre).

□ **Résultats éloignés des valeurs de référence (tranche horaire) pour la méthodologie Protocole imposé**

Les préleveurs présentant des valeurs éloignées par rapport aux valeurs de référence (par tranche horaire) sont par ordre décroissant : 07/A01 pour 4 paramètres, 07/Y02, 07/J03 et 07/S11 pour 3 paramètres, 07/N07, 07/J09, 07/E10, 07/L12 et 07/G13 pour 2 paramètres, 07/F04, 07/T08 et 07/J14 pour 1 paramètre.

Les observations réalisées sur site ont permis de mettre en évidence que les préleveurs 07/A01, 07/Y02, 07/F04, 07/N07, 07/E10, 07/S11, 07/L12, 07/J14 ne maîtrisent pas correctement la technique imposée par les organisateurs. Cela se traduit par un phénomène de barbotage lors du prélèvement (07/A01, 07/F04, 07/S11) et/ou par un remplissage non fractionné (07/A01, 07/Y02) et/ou par un remplissage des flacons partiel (07/J03, 07/L12) pouvant justifier en partie les résultats incohérents pour les paramètres COHV (07/A01, 07/Y02, 07/J03, 07/J11, 07/L12), pour les paramètres MES (07/A01) et nitrites (07/J03).

□ **Résultats éloignés des valeurs de référence (tranche horaire) pour la méthodologie Protocole Libre**

Les préleveurs présentant des valeurs éloignées par rapport aux valeurs de référence (par tranche horaire) sont par ordre décroissant : 07/Y02 pour 3 paramètres, 07/T08, 07/N07, 07/J03, 07/A01 pour 2 paramètres, 07/JE05, 07/E06, 07/L12 et 07/J14 pour 1 paramètre.

Les observations réalisées sur site ont permis de mettre en avant des causes possibles pouvant expliquer en partie ces résultats éloignés.

Les causes mises en avant sont :

- le non-remplissage à ras bord des flacons destinés à l'analyse des nitrites (07/A01, 07/J03), la présence de bulles à la surface des flacons (07/Y02) ;
- la qualité et la pureté de l'acide utilisé pour la conservation des échantillons de baryum (07/Y02).

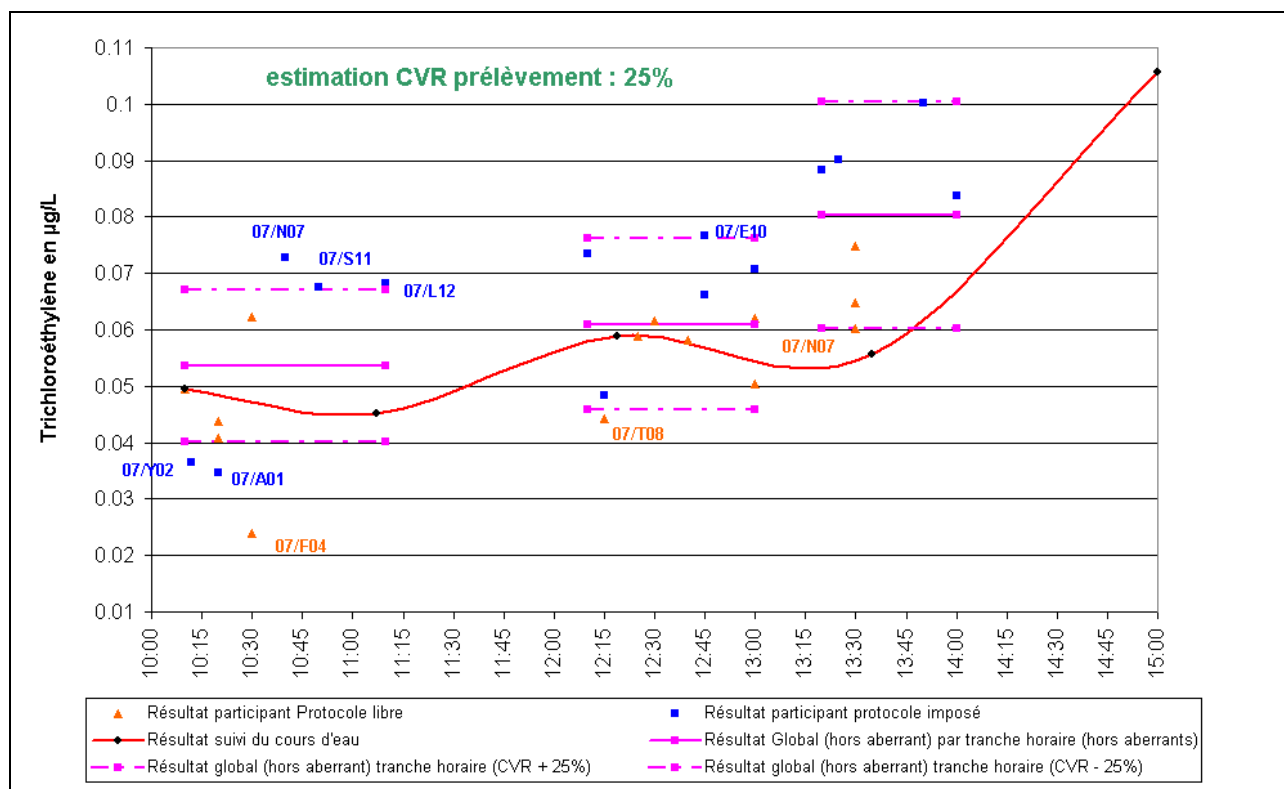


Figure 32 : Résultat individuel de chaque préleveur, pour chaque protocole, pour le trichloroéthylène, par rapport aux valeurs moyennes consensuelles par tranche horaire

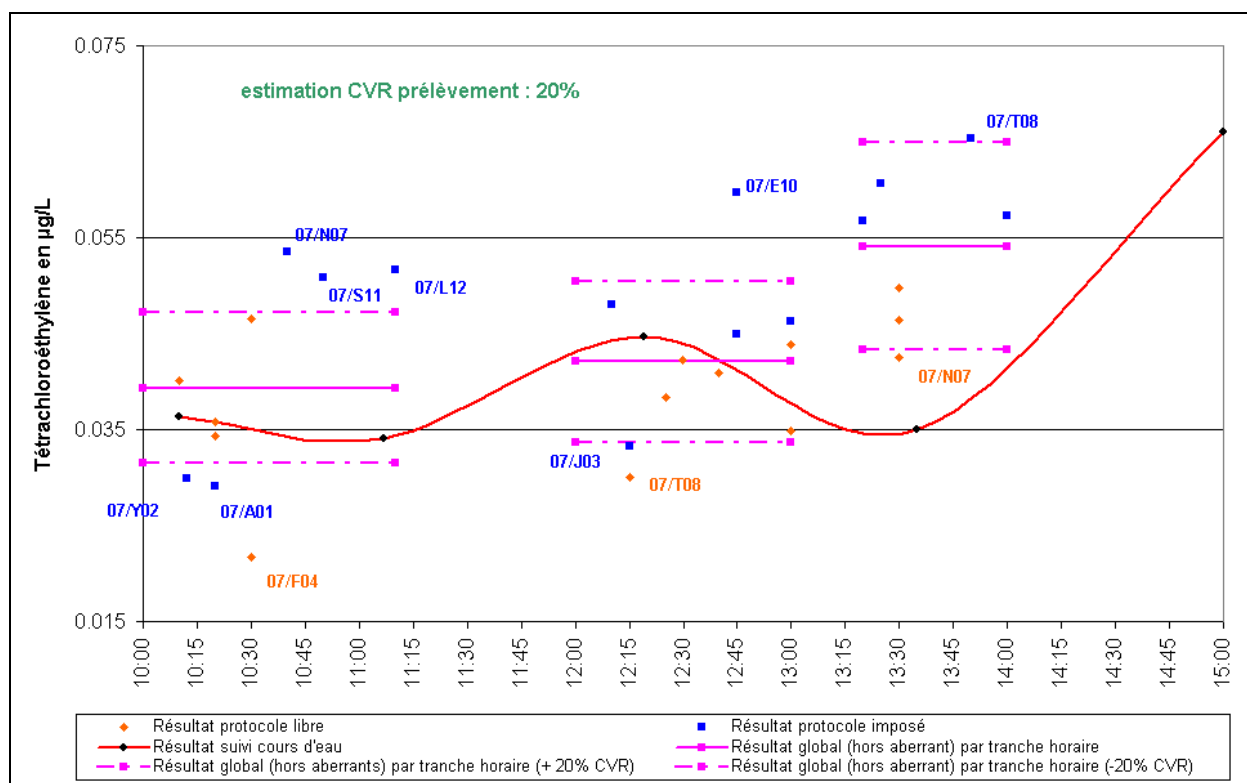


Figure 33 : Résultat individuel de chaque préleveur, pour chaque protocole, pour le tétrachloroéthylène, par rapport aux valeurs moyennes consensuelles par tranche horaire

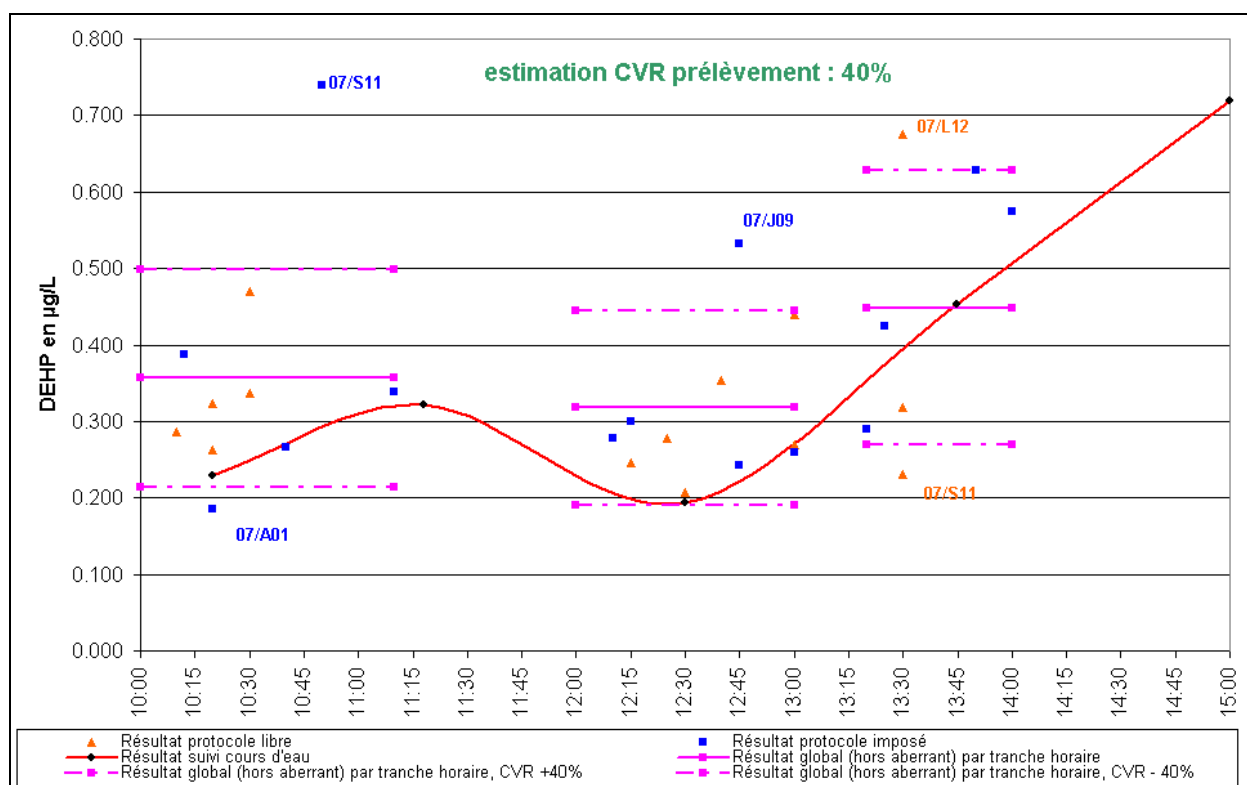


Figure 34 : Résultat individuel de chaque préleveur, pour chaque protocole, pour le DEHP, par rapport aux valeurs moyennes consensuelles par tranche horaire

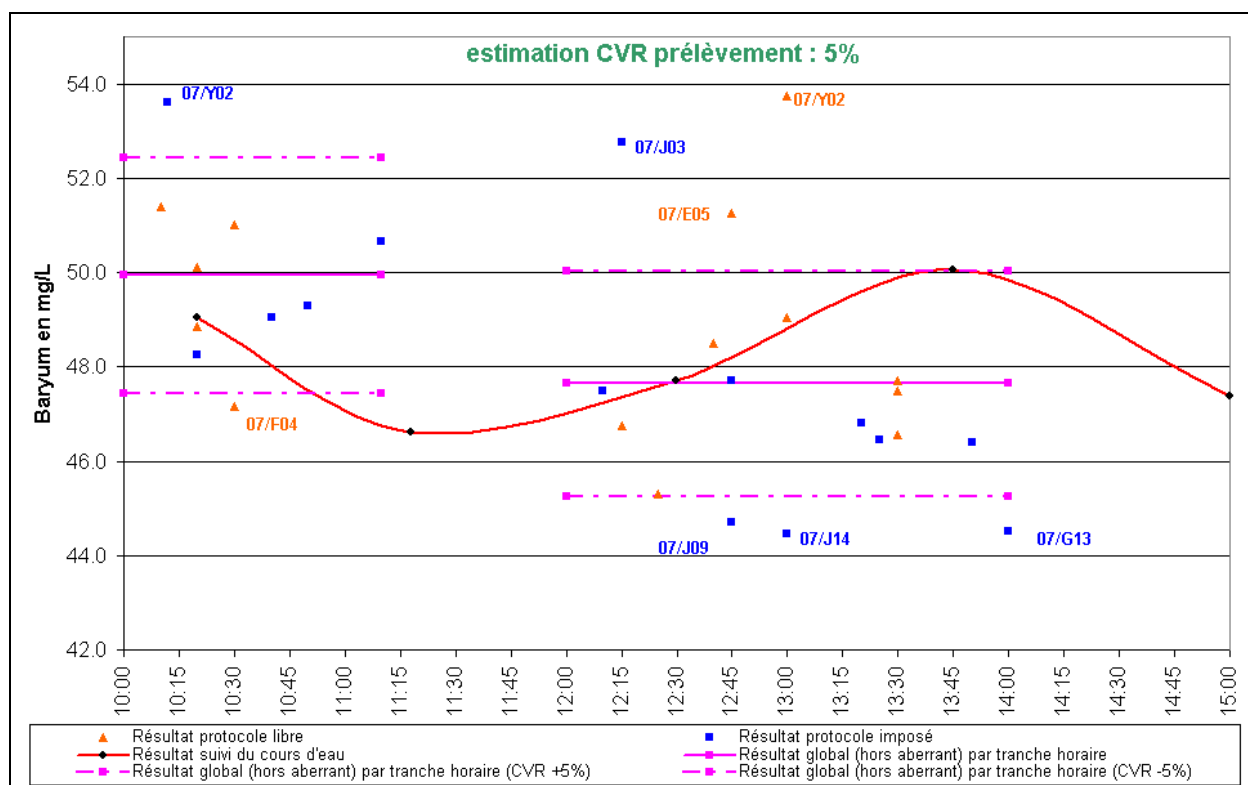


Figure 35 : Résultat individuel de chaque préleveur, pour chaque protocole, pour le Baryum, par rapport aux valeurs moyennes consensuelles par tranche horaire

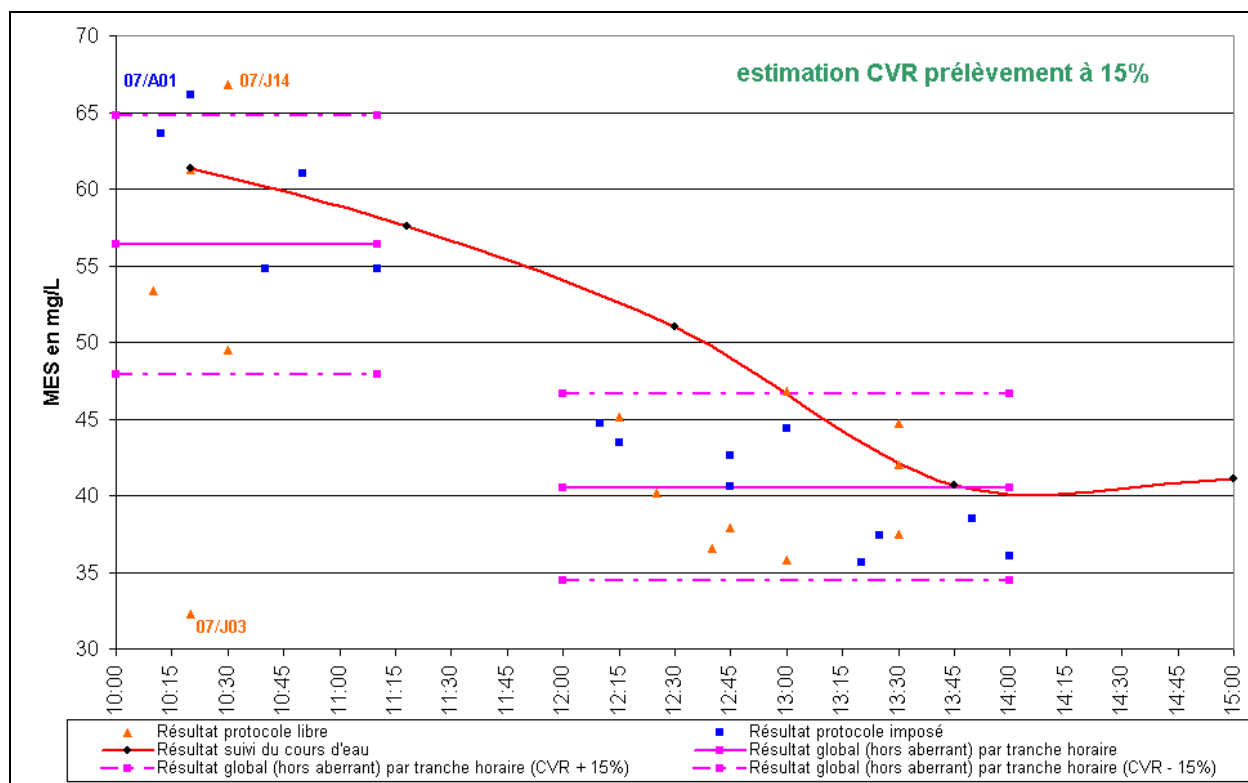


Figure 36 : Résultat individuel de chaque préleveur, pour chaque protocole, pour les MES, par rapport aux valeurs moyennes consensuelles par tranche horaire

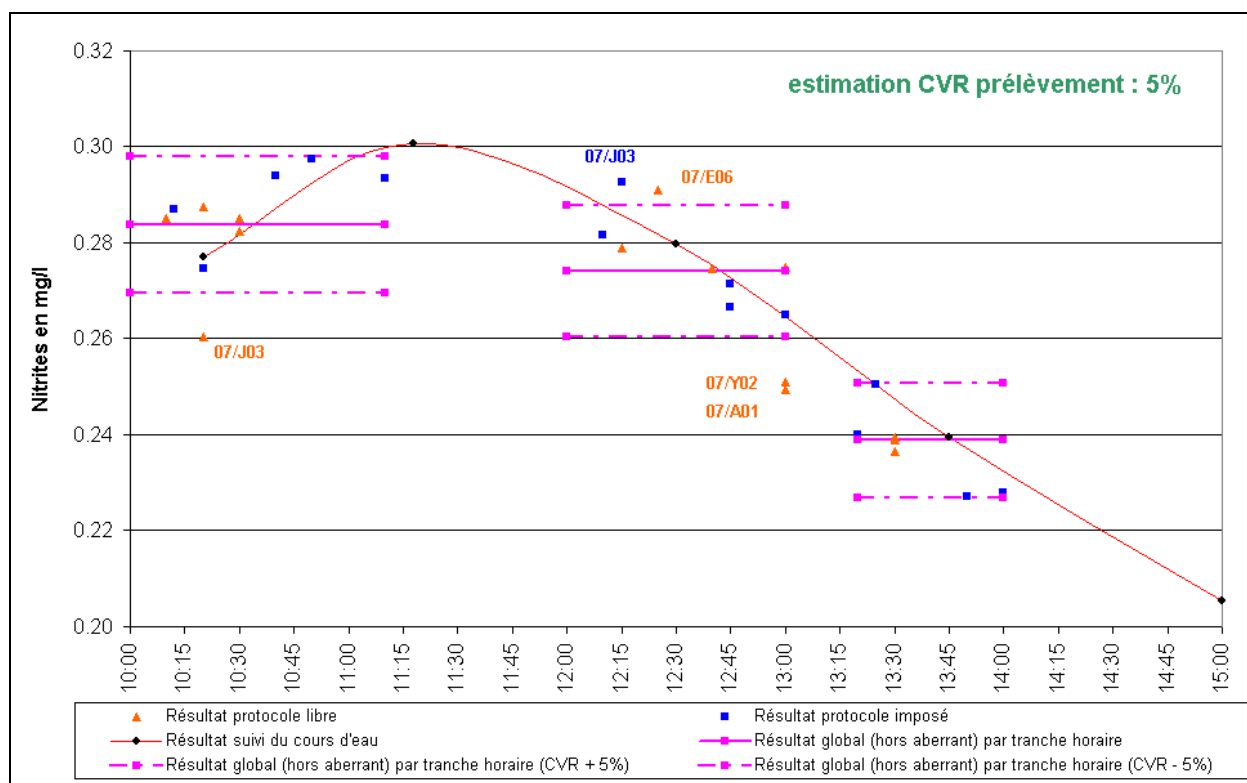


Figure 37 : Résultat individuel de chaque préleveur, pour chaque protocole, pour les nitrites, par rapport aux valeurs moyennes consensuelles par tranche horaire

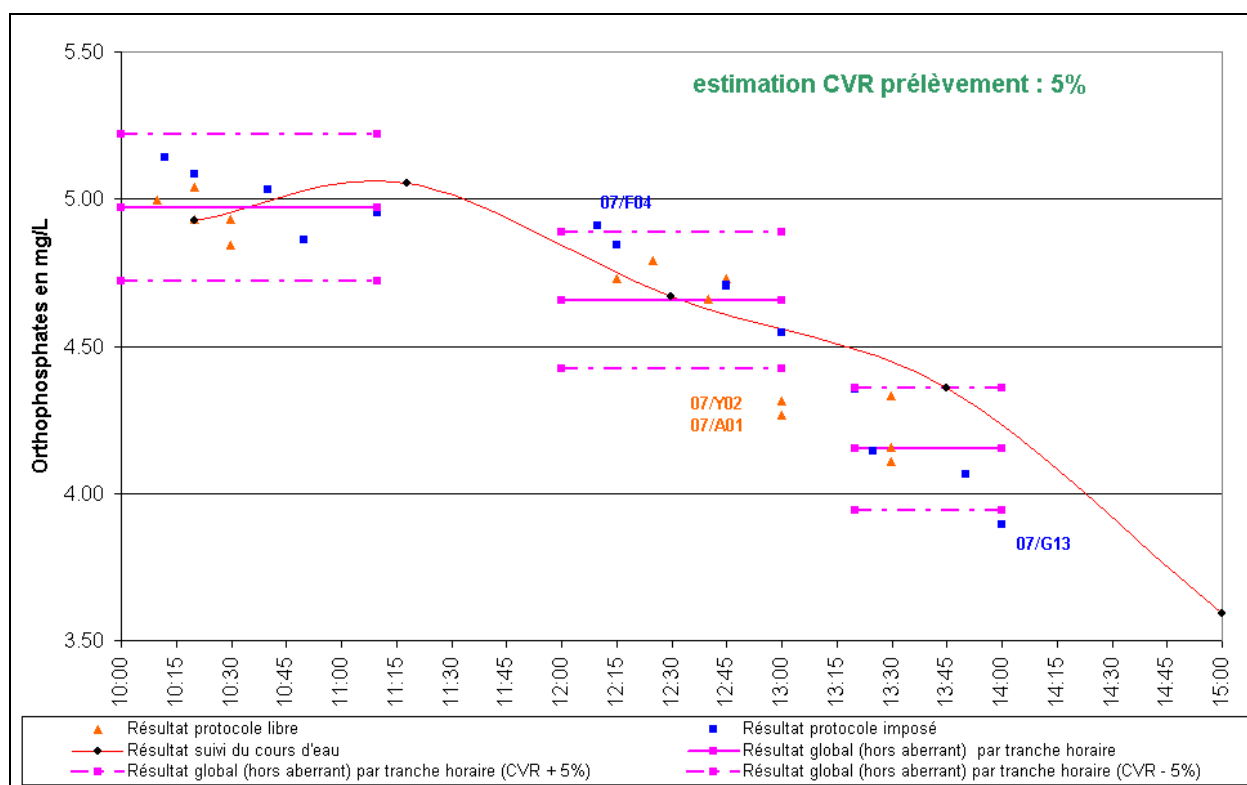


Figure 38 : Résultat individuel de chaque préleveur, pour chaque protocole, pour les orthophosphates, par rapport aux valeurs moyennes consensuelles par tranche horaire

7.4.2.2 APPROCHE « SUIVI DU COURS D'EAU »

La seconde approche consiste à prendre comme valeur de référence les valeurs moyennes obtenues pour le suivi du cours d'eau. Les coefficients de variation de reproductibilité du

prélèvement estimé utilisé dans cette approche sont ceux estimés lors de l'approche Tranche Horaire (Tableau 13).

Le nombre de préleveurs présentant des valeurs éloignées par rapport aux valeurs de référence (suivi du cours d'eau) est 44% plus élevé. Le nombre moyen de préleveurs présentant des valeurs éloignées est de 9,3 préleveurs par paramètre contre 6,4 préleveurs dans le cas de l'approche « tranche horaire ».

Toutefois, comme précédemment le nombre de préleveurs présentant des résultats éloignés des valeurs de référence (Cours d'eau) est plus important pour le protocole imposé que le protocole libre. Il oscille entre 0 pour le paramètre nitrites et 9 pour les paramètres COHV, tandis que pour le protocole libre, le nombre oscille entre 3 préleveurs pour les paramètres Nitrites, Baryum, trichloroéthylène jusqu'à 6 pour les MES.

Cette approche plus pénalisante que l'approche par tranche horaire, ne sera pas retenue pour notre étude. Toutefois, à titre indicatif les résultats sont présentés en annexe 17.

8. CONCLUSION

L'essai constitue une première action phare pour la connaissance des pratiques de prélèvements d'eaux superficielles dans le cadre du réseau national de bassin.

14 préleveurs ont participé à cet essai. Ils ont été sélectionnés par les agences de l'eau. Parmi eux, trois préleveurs ne possédaient pas dans leur entité un pôle analytique.

Les paramètres étudiés au cours de l'essai étaient :

- le pH, l'oxygène dissous, la température de l'eau et la conductivité (paramètres mesurés sur site) ;
- les matières en suspension, les nitrites, les orthophosphates, le baryum, le di(éthylhexyl)phtalate, le tétrachloroéthylène et le trichloroéthylène (paramètres analysés au laboratoire).

Les premiers enseignements issus de cette étude sont que :

Les préleveurs ont fortement apprécié cette opération, en particulier au travers de la reconnaissance de leur métier. Ils souhaiteraient que cette démarche perdure dans le temps. C'est un moyen, pour eux, de montrer leur compétence et une occasion unique d'échanger sur le terrain avec leur donneur d'ordre.

Les mesures sur site réalisées ont montré que les instruments de mesure spécifiques au terrain semblent être aussi répétables et justes que les appareillages utilisés dans les laboratoires d'analyses. Toutefois, il est utile de rappeler que tout préleveur devrait :

- **avoir en sa possession** les appareillages de terrain nécessaires à la caractérisation du cours d'eau et
- **prévoir des sondes** de rechange conditionnées, en nombre suffisant sur le site, en cas d'incident de fonctionnement.

Un contrôle métrologique des sondes est réalisé par les préleveurs avant mesures sur site. Ce contrôle métrologique devrait également être instauré en fin de campagne de prélèvement afin de maîtriser une éventuelle dérive des appareillages au cours de la campagne. **Ces contrôles devraient être systématiques lors d'une campagne.**

Une homogénéisation des pratiques et des codes en terme de restitution des relevés de terrain est fortement recommandée afin de faciliter l'exploitation des données par les donneurs d'ordre. De même, un travail de présentation et de regroupement d'informations indispensables sur les fiches descriptives des stations du RNB est à envisager. Ce travail pourra s'inscrire dans les missions du groupe «Prélèvements ».

Les conditions météorologiques peuvent modifier considérablement le cours d'eau rendant les techniques de prélèvements prévues (à pied dans le lit, par exemple) irréalisables. Dans ce même contexte le 26 juin 2007, la majorité des participants ont mis en œuvre lors du protocole libre la technique de prélèvement à partir du pont (soit à l'aide d'un seau ou d'une perche). Le suivi des paramètres in situ montre que les protocoles libres réalisés à l'aval ne sont, en aucun cas, perturbés par le protocole imposé situé en amont.

La majorité des participants sont conscients que l'échantillon peut être à tout moment contaminé. Des moyens de prévention ingénieux ont été développés par quelques-uns des préleveurs. Ils pourraient être mis en œuvre par tous [utilisation de casiers à échantillons, d'enrouleurs à corde] afin **d'éviter de poser les flacons et la corde à même le sol**. En revanche, une sensibilisation sur les points suivants semble nécessaire : **rinçage du système de prélèvement, homogénéisation du volume prélevé, remplissage fractionné.**

Le protocole imposé [prélèvement à la canne sur le pont, côté amont] par les organisateurs est moins maîtrisé que le protocole mis en œuvre habituellement par les préleveurs. Cela se traduit par une dispersion plus élevée des résultats (CV_R) et par un nombre plus important de préleveurs écartés (50% en plus). Ces constats montrent qu'il vaut mieux un protocole maîtrisé,

c'est à dire régulièrement appliqué sur le terrain qu'un protocole imposé moins maîtrisé. **Si un protocole est imposé, une formation au préalable sur site semble indispensable.**

La nature des matériaux utilisés pour le système de prélèvement (seau, flacon de prélèvement), le système d'homogénéisation et les flacons en vue de l'analyse, doit éviter toute contamination possible de l'échantillon. Pour cela, il est fortement recommandé de :

- **privilégier** les matériaux plastiques de type **polytétrafluoroéthylène** (PTFE) ou **polyéthylène haute densité** (PEHD) reconnus chimiquement inertes pour les métaux et le DEHP ou l'inox mais uniquement pour les micropolluants organiques.
- **éviter** d'utiliser des **matériaux colorés** (seau jaune, broc coloré, bouchons) reconnus comme pouvant relarguer des métaux traces.

Les observations sur site ont également permis d'expliquer certains résultats aberrants. Les causes mises en évidence et pouvant avoir une interférence sur les résultats dépendent du paramètre étudié.

- Les résultats écartés quel que soit le protocole mis en œuvre pour les nitrites et/ ou les orthophosphates sont liés essentiellement à un barbotage lors du prélèvement, et/ou à un remplissage partiel du flacon. La présence d'oxygène peut engendrer une évolution des formes azotées de l'échantillon. **Il est fortement recommandé** de remplir complètement les flacons pour ces paramètres.
- Pour le paramètre baryum, les résultats écartés peuvent en partie s'expliquer par la nature des flacons utilisés (PVC). Une autre cause possible est également mise en avant : la pureté et la qualité de l'acide nitrique utilisé lors de la stabilisation de l'échantillon sur site. **Il est fortement recommandé** d'utiliser comme agent conservateur un acide de qualité SUPRAPUR (c'est à dire un acide dont les teneurs en métaux sont à l'état de trace).
- Pour le paramètre DEHP, les résultats écartés pour le protocole imposé peuvent en partie s'expliquer par le faible nombre de rinçage du système de prélèvement (inférieur à 3) en début de campagne de prélèvement. **Un triple rinçage semble indispensable** pour les DEHP. Il faut garder en mémoire que les phtalates sont omniprésents (gants, flacon, etc...), étant donné leur utilisation en tant qu'agents plastifiants.

L'estimation de la variabilité absolue liée aux opérations de prélèvements, dans le cas d'un prélèvement ponctuel, a été conduite de deux façons :

1. **Approche globale** : sans réelle prise en compte des variations liées au cours d'eau sur la journée (valeurs de références consensuelles définies sur la journée). Selon cette approche, la variabilité est estimée à :
 - **3,3 %** pour le baryum
 - **6,3 %** pour les nitrites et **7 %** pour les orthophosphates
 - **11 et 17,6 %** pour les COHV
 - **22 %** pour les MES
 - **40 %** pour le DEHP
2. **Approche horaire** : prise en compte des variations liées au cours d'eau (valeurs de références consensuelles définies par tranche horaire). Selon cette approche, la variabilité est estimée à :
 - **5 %** pour le baryum, les nitrites et les orthophosphates
 - **15%** pour les MES
 - **20 et 25%** pour les COHV
 - **40%** pour le DEHP

Pour mémoire, sous le terme variabilité liée aux opérations de prélèvements, on englobe uniquement la variabilité liée à l'action de prélever et les conditions météorologiques.

Quelle que soit l'approche retenue [approche globale ou approche par tranche horaire], les constats sont du même ordre en terme de variabilité. La variabilité dépend étroitement du paramètre. Elle est plus faible pour les paramètres classiques (type anions) que pour les micropolluants organiques.

Ces résultats serviront de base à l'élaboration de nouveaux programmes de prélèvements en vue d'améliorer cette étape primordiale de la chaîne de mesure.

9. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Membres du groupe « prélèvement »	1
Annexe 2	Fiche descriptive de la station d'Epône	3
Annexe 3	Evaluation de l'impact « appareillage » sur les mesures sur site	1
Annexe 4	Trame de restitution Evaluation de l'impact « Appareillage » sur les mesures sur site	3
Annexe 5	Feuille d'observation « Relevé de terrain »	1
Annexe 6	Pratiques mises en œuvre par les participants Relevé de terrain	3
Annexe 7	Evaluation de l'impact des protocoles de prélèvements Estimation de la variabilité liée aux opérations de prélèvements	2
Annexe 8	Feuille d'observation « Protocole libre »	1
Annexe 9	Pratiques mises en œuvre par les participants – Protocole Libre	3
Annexe 10	Feuille d'observation « Protocole imposé »	1
Annexe 11	Respect des consignes et pratiques mises en œuvre par les participants Protocole Imposé	3
Annexe 12	Algorithmes statistiques	1
Annexe 13	Forme de rendu des résultats	1
Annexe 14	Protocole libre + imposé : Tableau Moyenne et écart type de répétabilité des préleveurs et courbes de répartition statistique	9
Annexe 15	Protocole libre : tableau Moyenne et écart type de répétabilité des préleveurs et courbes de répartition statistique	9
Annexe 16	Protocole Imposé : tableau Moyenne et écart type de répétabilité des préleveurs et courbes de répartition statistique	9
Annexe 17	Approche « Suivi du cours d'eau » Résultat individuel de chaque préleveur, pour chaque protocole, pour chaque paramètre, par rapport aux valeurs moyennes du suivi du cours d'eau	8

Annexe 1 Membres du groupe « prélèvement »

Organisme	NOM Prénom	email	Téléphone
DIREN Ile de France	DERONZIER Gaëlle	Gaëlle.DERONZIER@ile-de-france.ecologie.gouv.fr	01 55 01 29 41
DIREN Ile de France	VOISIN Jean-François	jean-francois.voisin@ile-de-france.ecologie.gouv.fr	
DIREN Champagne Ardennes	RACAPE Yves	yves.racape@champagne-ardenne.ecologie.gouv.fr	
Agence de l'eau Adour Garonne	REBILLARD Jean Pierre	jean-pierre.rebillard@eau-adour-garonne.fr	
Agence de l'eau Adour Garonne	SIBIEN Frédéric	frederic.sibien@eau-adour-garonne.fr	05 61 36 36 05
Agence de l'eau Artois Picardie	JOURNET JM	JM.Journet@eau-artois-picardie.fr	03 27 99 90 17
Agence de l'eau Loire Bretagne	DUROCHER Jacky	jacky.durocher@eau-loire-bretagne.fr	02 38 51 73 69
Agence de l'eau Rhin Meuse	RIOU Claire	RIOU@Eau-Rhin-Meuse.fr	03 87 34 48 53
Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse	FONTAINE Olivier	olivier.fontaine@eaurmc.fr	04 72 71 26 82
Agence de l'eau Seine Normandie	SARRAZA Manuel	sarraza.manuel@aesn.fr	01 41 20 18 42
Agence de l'eau Seine Normandie	CHEVROL Vincent	chevrol.vincent@aesn.fr	
Agence de l'eau Seine Normandie	DUCHEMIN Jean	duchemin.jean@aesn.fr	
CSP	PENIL Caroline	caroline.penil@csp.ecologie.gouv.fr	01 45 14 36 01
MEDD	AUJOLLET Yvan	yvan.aujollet@ecologie.gouv.fr	
MEDD	LECOMTE Jean Paul	jean-paul.lecomte@ecologie.gouv.fr	
MEDD	JOURDAN Christian	christian.jourdan@ecologie.gouv.fr	01 42 19 12 54
CEMAGREF	COQUERY Marina	coquery@lyon.cemagref.fr	
CEMAGREF	LE PIMPEC Paul	lepimpec@lyon.cemagref.fr	
BRGM	GHESTEM Jean Philippe	jp.ghestim@brgm.fr	02 38 64 30 74
BRGM	ROY Stéphane		
BRGM	STRUGEON Anne	a.strugeon@brgm.fr	02 38 45 10 50
IFREMER	MARCHAND Michel	michel.marchand@ifremer.fr	
COPREC	CIRCAL Jean Philippe	Jean-Philippe.Circal@sgs.com	06 85 93 63 11
ASLAE	COUSINIE Anne Marie LDA 81	anne-marie.cousinie@cg81.fr	05 63 47 57 75
ASLAE	SELVE Michèle	mselve@cg19.fr	05 55 26 77 00
ASLAE	PRODHOMME Catherine - LDA 22	cprodhomme@lda22.com	02 96 01 37 22
ALCESE	CHAURIAL Bernard	b.chaurial@ieeb.fr	
ALCESE	RAUZY Sylvie	sylvie.rauzy@crecep.fr	
INERIS	MORIN Anne	anne.morin@ineris.fr	03 44 55 66 32
INERIS	STRUB Marie-Pierre	marie-pierre.strub@ineris.fr	03 44 55 66 16
INERIS	LEPOT Bénédicte	benedicte.lepot@ineris.fr	03 44 55 68 14

Annexe 2 Fiche descriptive de la station d'Epône

Renseignements généraux	Renseignements géographiques
Cours d'eau : <i>Mauldre</i>	X en m (LII Etendu) : <i>562434</i>
Code national : <i>03170100</i>	Y en m (LII Etendu) : <i>244100</i>
Commune : <i>Epone – Quartier Elisabethville</i>	Z en m : <i>20</i>
INSEE : <i>78217</i>	Code tronçon hydrographique : <i>H3050400</i>
Département : <i>YVELINES</i>	Code générique rivière : <i>H30-0400</i>
Localisation précise : <i>Elisabethville, Pont sur chemin agricole vers D130, accès par lieu dit « Le Bout du Monde »</i>	Point kilométrique (km) : <i>998.129</i>
	Superficie BV topographique (km²) : <i>399.30</i>

Masse d'eau et hydro-écorégion	Autres informations
HER (code et nom) : <i>9 TABLE CALCAIRE</i>	Largeur moyenne plein bord (m) : <i>8</i>
Classe de taille : <i>Petit</i>	Débit de référence (QMNA1/5) : <i>0.98 m³/s</i>
Code masse d'eau : <i>HR 232 B</i>	Station : <i>Station hydrologique d'Aulnay-sur-Mauldre (Code Hydrographique H7913035)</i>
Nom masse d'eau : <i>Mauldre –Vaucouleur</i>	
<i>La Mauldre du confluent du Maldroit (exclu) au confluent de la Seine (exclu)</i>	

Singularités et particularités	
Influence d'aménagements hydrauliques : <i>Non</i> Type d'aménagement : <i>Aucun</i> Nom de l'aménagement : <i>Aucun</i> Débit réservé : <i>Aucun</i> Risque d'assèchement : <i>Aucun</i> Contact si accès privé ou réglementé : <i>Non</i>	Influence des stations d'épurations : <i>Oui</i> <i>Thiverval-Grignon : capacité 50 000 EH</i> <i>Thiverval : capacité 9000 EH</i> <i>Villiers St Frédéric : capacité 20 000 EH</i> <i>Aulnay sur Mauldre : capacité 9000 EH</i> <i>Carré de la Réunion : capacité 250 000 EH</i> <i>Villepreux : capacité 45 000 EH</i> Total BV : capacité 500 000 EH

Accès à la station : Facile

Accès en véhicule

De Paris : Prendre l'A13 et sortir à Aubergenville (Sortie 9).

Prendre direction Elisabethville (longer sur plusieurs kilomètres les Usines Renault)

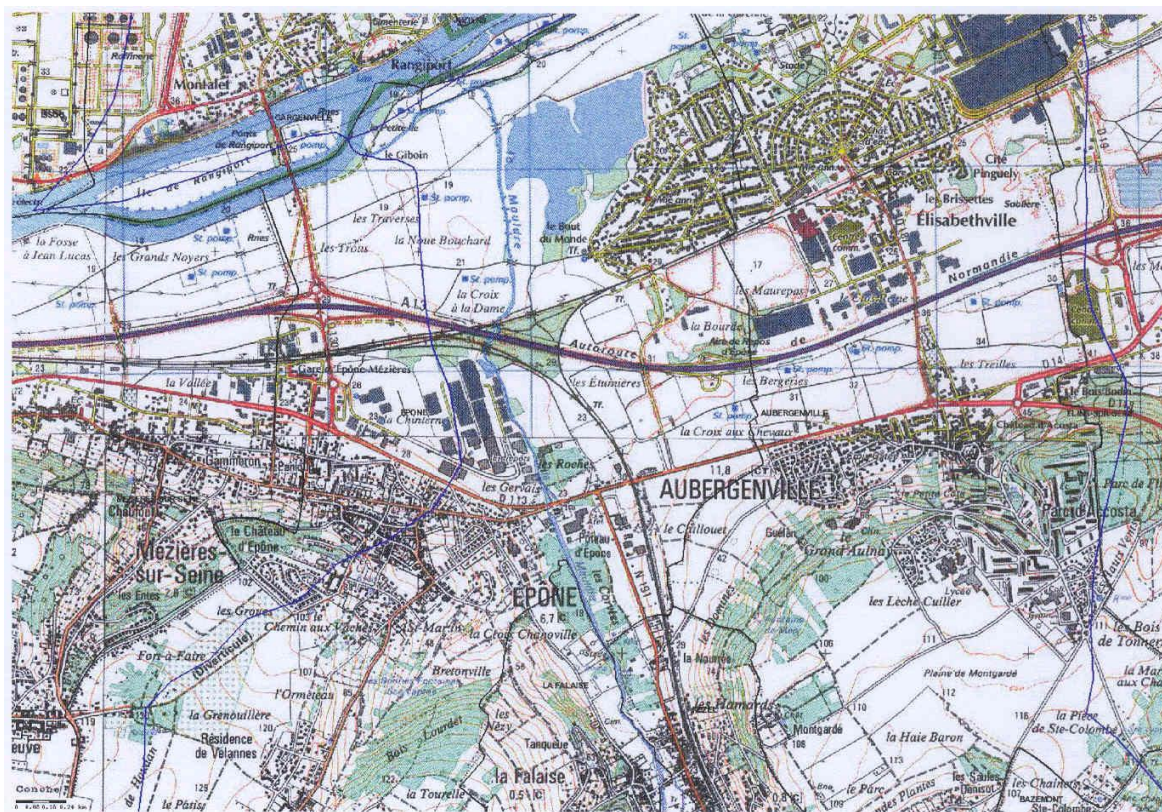
Au niveau Accueil Visiteurs Usine Renault, tourner à gauche et poursuivre tout droit jusqu'à la salle Le Bout du Monde.

Accès à pied

Possibilité de se garer sur le parking de la salle « Le bout du Monde »

Longer sur 200 mètres la réserve naturelle « Biotope du Bout du Monde » jusqu'au pont

LOCALISATION SUR LA CARTE (SCAN 25)



Etape 1 : Mesure des paramètres *sur site* dans un volume commun. Le contrôle métrologique *sur site* des appareillages de terrain avant mesure est laissé à la responsabilité du préleveur

Les appareillages de terrain et les pratiques doivent être identiques à ce qui est utilisé habituellement sur le terrain pour les campagnes du Réseau National de Bassin. Les mesures doivent être effectuées dans des conditions de routine. **La vérification et/ou l'étalonnage des appareillages de terrain devront être réalisés avant opération par le prestataire selon son protocole habituel.** Il est inutile et même déconseillé de prévoir des contrôles métrologiques supplémentaires en vue de cette opération.

La mesure se fera directement dans un échantillon, d'eau stable et homogène commun à tous les participants, contenu dans un volume commun.

Les mesures seront réalisées dans un ordre défini :

- Oxygène dissous (en % et en mg/l) avec un chiffre après la virgule,
- Température en °C avec un chiffre après la virgule,
- Conductivité en $\mu\text{S}/\text{cm}$ sans chiffre après la virgule,
- pH en unité pH avec 2 chiffres après la virgule

Les préleveurs plongeront simultanément leur sonde de mesure dans le volume commun et noteront **à l'invitation** des organisateurs, la **valeur lue** en respectant **l'unité et le nombre de chiffres après la virgule**.

Chaque mesure sera répétée par les préleveurs avec le même appareil de terrain. Les deux mesures sont réalisées dans la continuité, la mesure 2 étant la réplique de la mesure 1.

Etape 2 : Contrôle métrologique *a posteriori* des appareillages de mesures à l'aide de solution étalons fournies par l'organisateur. Mise en évidence des écarts liés à l'étalonnage ou à la vérification des appareillages de mesures.

Une fois l'ensemble des mesures *sur site* réalisées dans le volume commun, le préleveur réalise un contrôle métrologique de ses appareillages en utilisant les étalons fournis par l'organisateur.

Pour la vérification des appareillages de terrain, l'organisateur fournira les moyens métrologiques suivants :

- Oxygène : Le contrôle métrologique sera réalisé par rapport à l'oxymètre INERIS (contrôlé et étalonné avant départ sur site et après les opérations)
- Température : Le contrôle métrologique sera réalisé par rapport à une sonde de température INERIS raccordée aux étalons nationaux.
- pHmètre : Le contrôle métrologique sur site du pHmètre de chaque préleveur sera réalisé à l'aide de solutions étalons fournies par l'INERIS.
- Conductimètre : Le contrôle métrologique sur site du conductimètre de chaque préleveur sera réalisé à l'aide d'une solution étalon fournie par l'INERIS.

L'ensemble des données (étape 1 et étape 2) sera collecté dans un support d'enregistrement fourni par l'organisateur aux préleveurs.

Annexe 4 Trame de restitution
Evaluation de l'impact « Appareillage » sur les mesures sur site

INERIS			Essai sur site - Evaluation de l'impact "Appareillage" sur les mesures <i>sur site</i>						date de l'essai :		26 juin 2007		
Identification de l'organisme préleveur													
Nom organisme :													
Nom préleveur :										Code :			
Mesure sur site de l'oxygène dissous													
Restitution			en mg/l avec un chiffre après la virgule et en % avec un chiffre après la virgule										
Caractéristiques de l'Oxymètre			Contrôle métrologique avant mesure		Etape 1 - Volume Commun				Etape 2 - Contrôle métrologique <i>a posteriori</i> - Oxymètre INERIS		Commentaires		
Marque	Identification / Référence Qualité	Plage de mesure	Etalonnage réalisé avant mesure sur site (OUI / NON)	Vérification réalisée avant mesure sur site (OUI / NON)	Valeur mesure 1 en mg/l	Valeur mesure 1 en %	Valeur mesure 2 en mg/l	Valeur mesure 2 en %	Valeur Sonde INERIS en mg/l	Valeur Sonde INERIS en %			
Mesure sur site de la température													
Restitution			en °C avec un chiffre après la virgule										
Caractéristiques du thermomètre			Contrôle métrologique avant mesure		Etape 1 - Volume Commun				Etape 2 - Contrôle métrologique <i>a posteriori</i> - Sonde température INERIS raccordée au SI		Commentaires		
Marque	Identification / Référence Qualité	Plage de mesure	Date du dernier étalonnage	Vérification réalisée avant mesure sur site (OUI / NON)	Valeur mesure 1 en °C		Valeur mesure 2 en °C		Valeur Sonde INERIS en °C				

Mesure sur site de la conductivité												
Restitution		en $\mu\text{S/cm}$ sans chiffre après la virgule avec indication température si non compensation										
Caractéristiques du Conductimètre				Contrôle métrologique avant mesure		Etape 1 - Volume Commun			Etape 2 - Contrôle métrologique <i>a posteriori</i> Solution étalon INERIS			Commentaires
Marque	Identification / Référence Qualité	Plage de mesure	Compensation automatique température (OUI / NON)	Etalonnage réalisé avant mesure sur site (OUI / NON)	Vérification réalisée avant mesure sur site (OUI / NON)	Valeur mesure 1 en $\mu\text{S/cm}$	Valeur mesure 2 en $\mu\text{S/cm}$	Valeur de température en $^{\circ}\text{C}$ si absence de compensation automatique	Solution étalon 1 INERIS Valeur obtenue en $\mu\text{S/cm}$	Solution étalon 2 INERIS Valeur obtenue en $\mu\text{S/cm}$	Valeur de température en $^{\circ}\text{C}$ si absence de compensation automatique	
Mesure sur site du pH												
Restitution		en unité pH avec 2 chiffres après la virgule										
Caractéristiques du pHmètre			Contrôle métrologique avant mesure		Etape 1 - Volume Commun		Etape 2 - Contrôle métrologique <i>a posteriori</i> Solution étalon pH INERIS		Commentaires			
Marque	Identification/ Référence Qualité	Plage de mesure	Etalonnage réalisé avant départ sur site	Vérification réalisée avant mesure sur site	Valeur mesure 1 en unité pH	Valeur mesure 2 en unité pH	Solution étalon 1 INERIS Valeur obtenue en u pH	Solution étalon 2 INERIS Valeur obtenue en u pH				

Annexe 5 Feuille d'observation « Relevé de terrain »

INERIS	Essai sur site - Feuille d'observation "Relevé de terrain"				date de l'essai :	26 juin 2007
Identification de l'organisme préleveur						
Nom organisme :				HEURE de passage		
Nom préleveur :				CODE		GROUPE
Points à contrôler par les observateurs						
	Relevé de terrain réalisé après découverte de la station <i>(déplacement en amont sur une 50^{ème} de mètres et idem en aval)</i>	Relevé de terrain réalisé sans réelle découverte de la station <i>(déplacement limité autour du pont)</i>	Découverte de l'échelle limnimétrique <i>(en aval du pont sur un pilier)</i>	Commentaires de l'observateur		
Appréhension de la station par le préleveur						
Equipement de protection individuel en milieu naturel						
De quoi le préleveur est-il équipé sur le site au moment du relevé de terrain? (à cocher)			De quoi le préleveur dispose-t-il dans son véhicule? <i>(lui demander sans se rendre obligatoirement à son véhicule)</i>			
Lunettes		Casque		Gilet de sauvetage		
Gants		Waders		Harnais		
Bottes		Cuissardes		Corde		
Combinaison		Gilet de signalisation		Autres		
Remise du relevé de terrain						
	Oui	Non	Commentaires de l'observateur			
Le relevé de terrain est-il spontanément fourni à l'observateur en fin d'opération ?			SINON LE DEMANDER			
	Oui <i>(systématiquement le relevé accompagne les échantillons)</i>	Non	seulement si le laboratoire le demande		Commentaires de l'observateur	
Ce type de document est-il remis au laboratoire?						
La fiche descriptive de la station de mesure 03170100						
	Suffisamment complète	Trop complète	Préciser les points rebondants	Incomplète	Préciser les points manquants	Commentaires de l'observateur
Comment caractériseriez-vous la fiche descriptive reçue ? <i>(objectif est d'améliorer les fiches Station du RNE)</i>						

*Annexe 6 Pratiques mises en œuvre par les participants
Relevé de terrain*

		Appréhension de la station par le préleveur			Remise du relevé de terrain				Fiche descriptive de la station de mesure 03170100				
Code du préleveur	Heure de passage	Relevé réalisé après découverte	Découverte de l'échelle	Commentaires	Remise du relevé de terrain	Commentaires	Remise du relevé de terrain au	Commentaires	Caractéristique de la fiche	Points redondants	points manquants	Commentaires	Commentaires généraux de l'observateur
07/A01	12H10	Non	33 cm	Bonne analyse des codes AELB pour les observations; Pas d'instruction de prélèvement	Non		Non	Fiche papier conservée par le préleveur; Envoi de la fiche le lendemain sur support numérique	Suffisamment complète	/	/	Fiche non emportée sur le pont	Fiche accompagnée d'une fiche de prélèvement RNB Loire Bretagne (codes pour caractériser l'échantillon, pas de légende)
07/Y02	12H20	Oui	Oui	Relevé correspondant à la demande de l'AE	Non	teintes, couleur, limpidité, odeur lors du prélèvement en flacon	Oui	Fiche envoyée au labo et AE; important: météo, seuil	Suffisamment complète	/	/	Profondeur de prélèvement; Préciser amont ou aval rejet; info complémentaires: travaux; finalité de la station	déplacement sur station environ 100m; Fiche accompagnée d'une fiche RNB Loire-Bretagne (codes pour caractériser l'échantillon, pas de
07/J03	13H10	Non	32 cm	Heure arrondie	oui	/	Oui	2 copies dont une pour labo	Suffisamment complète	/	/	/	fiche accompagnée de 2 fiches qualité des eaux superficielles du bassin Adour Garonne 1 fiche pour prélèvement 13H10 et une fiche pour prélèvement 10H30
07/F04	13H55	Non	27/28 cm	Lecture détaillée de la fiche descriptive; Observation du milieu; 28cm correspond à la lecture du préleveur	Non	/	Oui	Fiche papier	Suffisamment complète	/	/	/	fiche accompagnée de 2 fiches qualité des eaux superficielles du bassin 1 fiche pour prélèvement 13H55 et une fiche pour prélèvement 10H30
07/E05	non précisé	Non	37 cm	Fiche plutôt complète	Non	Saisie informatique au bureau; GPS	Oui	Envoi par lot complet: globalité	Incomplète	/		Photos; annexe + carte de localisation globale; info sur le prélèvement (localisation, rive...); Ajout longueur station	2 fiches différentes et complémentaires: 1 même fiche avec avec info importantes; fiche fournie avec une fiche Agence de l'eau Loire-Bretagne (codes pour caractériser l'échantillon, légende fournie)
07/E06	10H22	Non	38 cm	Prélèvement en aval et au milieu du pont	non précisé	/	Oui	Fiche fournie + étiquettes sur flacons	Trop complète	/	/	Infos sur l'accès; carte, photos et coordonnées x, y inutiles pour le préleveur	Fiche fournie avec fiche "qualité des eaux superficielles (paramètres codés sans légende)
07/N07	12H45	Non	30 cm	mesure température, O ₂ , pH avec valise multiparamètres; Prélèvement canne avec matériau inox pour mesure dans flacon de la canne	Oui	/	Oui	/	Suffisamment complète	/	/	prélèvements non stabilisés	Fiche accompagnée d'un bureau d'accompagnement d'échantillon et d'une autre fiche de prélèvement (heure de passage, lecture sur échelle...); paramètres codés sans légende
07/T08	10H15	Non	37 cm	prélèvement sur rive gauche à 1,5m pour éviter le flottant	Non	/	Oui	/	Incomplète	/	Information sur la profondeur	N'a pas cette info lors du prélèvement; photo + carte précise ok; bien pour la notification des accès	coordonnées Lambert II inutiles; 1 autre fiche d'opération de prélèvement fournie (quelques paramètres codés avec légende)
07/J09	13H45	Non	non précisé	analyse du contexte rapide	oui	/	oui	fournie systématiquement au labo	Suffisamment complète	/	/	/	Fournie avec une fiche "inventaire national de pollution" (codes pour caractériser l'échantillon avec
07/E10	10H20	Non	Non	échelle non vue	Non	Fiche instruction matériel dans le camion. Fiche d'agence.	Oui	fournie à l'AE sous format informatique	Suffisamment complète	/	/	Finalité; éclaircissement sur les caractéristiques de différents paramètres (teintes, limpidité,	pas de fiche de prélèvement?? (fiche de prélèvement jointe avec informations complémentaires codées, légende fournie)
07/S11	non précisé	Non	Oui	1 fiche prélèvement spécifique et 1 fiche AE en plus	Non	Présence doc appareil+préleveur dans véhicule	Oui	/	Incomplète	/	berges	Infos amont-aval sur la station	Fiche accompagnée d'une fiche de prélèvement eaux
07/L12	12H10	Non	33 cm	vérification de la présence de déchets dans le cours d'eau; nettoyage des seaux (3 fois); ombre évaluée sur le soleil zénithal	oui	/	seulement si le laboratoire de demande	est ressaisi au bureau pour envoi au client	Trop complète	/	/	/	fiche accompagnée d'une fiche d'opération de prélèvement
07/G13	10H30	Oui	Oui	mesures in situ (débit possible); aval environ 10 m	oui	/	Oui	relevé fourni au client pour la traçabilité de l'échantillon	Suffisamment complète	/	/	fiche de terrain RNB	1 fiche fournie avec 1 fiche "SATESE Eaux superficielles"
07/J14	13H55	Non	Oui	très formaté	oui	fiche de terrain en fonction des contrats passés avec les agences	Oui	/	Suffisamment complète	/	/	Suffisamment complète pour une personne de l'organisme préleveur, mais incompréhensible pour les autres: trop de codes	Mesures effectuées dans un seau et non dans le milieu pour exigence de sécurité

		Equipement de protection		
Code du préleveur	Heure de passage	Equipement du préleveur au moment du relevé de terrain	Matériel du préleveur dans son véhicule	Informations complémentaires notées par l'observateur
07/A01	12H10	Bottes	Cordes/seaux/pelles/perche/cuissardes/Bec réfrigérant avec glace pilée/glacière/flacons supplémentaires/Gilet signalisation/triangle signalisation/	Informations saisies sur la sonde multiparamètres (déchargement en fin de tournée sur le masque de saisie de l'agence); pas d'utilisation sur le terrain de numéro d'échantillons; Insitu: thermomètre suspendu à proximité du pont (non couvert); Sondes étalonnées le vendredi pour la semaine suivante; les résultats sont stockés dans la sonde et notés sur la fiche prélèvement;
07/Y02	12H20	Gants/Bottes/Cuissardes/Gilet de signalisation/Gilet de sauvetage/corde	Appareil vérifié avant le départ; retour au labo (instruction dans véhicule) /Etalonnage fait la semaine précédente	
07/J03	13H10	Combinaison/Gilet de signalisation/corde/seau	PAQ prélèvement interne/guide de prélèvement/ 3 étalonnages par jour/triangle/flaconnage en plus/frigo	
07/F04	13H55	Gants/ corde/seau	Canne de prélèvement/casques/glacière électrique/pompe/gilet de signalisation/bottes	immersion complète du seau/3 rinçages du seau/ réalisation des échantillons à partir de l'eau du seau/ mesures in situ dans l'eau restante/ Etalonnage tous les matins/pression lue sur baromètre dans la voiture/ Lecture d'échelle non demandée dans le relevé de terrain mais faite pour le test/ Prélèvement privé partiellement de son odorat
07/E05	non précisé	Bottes/ Cuissardes/ gilet de signalisation/	Vaccination/ Doc instruction pour le terrain existante mais non constatée	
07/E06	10H22	Gants/Bottes/Combinaison/gilet/corde	Mesures in situ faites dans le véhicule	Prélèvement en aval et au milieu du pont
07/N07	12H45	Gants/Bottes/Combinaison/casque/cuissardes/gilet de signalisation/gilet de sauvetage/corde avec cable métallique/pharmacie	seau en inox conditionné/glacière/Etalonnage 9H sur site en débit et en fin/vérification conductivité sur site/document suivi appareil dans véhicule	
07/T08	10H15	Bottes/corde/seau	gilet de sauvetage/gants latex/gilet de signalisation/gants/perches de prélèvement/waders/harnais/glacière	2 rinçages du seau/ sondes dans le seau/ agitation pour l'O2/ agitation pH conditions de stabilisation/ lecture échelle/ choix du seau car perche pas pratique/ toujours prélèvement à deux
07/J09	13H45	bottes/gilet de signalisation/corde/seau	fiche de protocole du matériel/PAQ interne du labo:prélèvement,voyage,labo	
07/E10	10H20	gants/bottes/casque/gilet de signalisation/gilet de sauvetage/harnais/	appareil de terrain: enregistrement sur site puis réexploité au bureau; fiche descriptive: RAS (sauf peut être échelle)	
07/S11	non précisé	bottes/waders/cuissardes/gilet de signalisation/		
07/L12	12H10	gants/bottes/combinaison/corde/seaux	sonde WTW en plus/gilet de signalisation/atlas/appareil photo/valeurs bornes de physico-chimie par station	
07/G13	10H30	lunettes/gants/bottes/combinaison/waders/cuissardes/gilet de signalisation/corde/signalisation	doublon appareils multiparamètres/étalonnés tous les vendredis par service métrologie + vérification avant le départ(allumer/éteindre) et contrôle dérive sur pH=8 (procédure interne); équipement de prélèvement complet; frigo dans véhicule; photos sur site	prélèvement aval du pont; plat-courant; régime normal
07/J14	13H55	Gants/Bottes/Cuissardes/Gilet de signalisation/Gilet de sauvetage/corde/pharmacie	frigo; étalonnage avant départ; vérification sur site en fin de journée pour pH; documents complets de suivi des appareils et interventions; thermomètres étalonnés; procédure de prélèvement; seau en inox avec corde; 2 oxymètres dans véhicule	

Protocole libre du préleveur

A l'arrivée sur le site et après un examen visuel, le préleveur a précisé le protocole qu'il souhaitait mettre en œuvre. Sous le terme protocole, on entend la technique de prélèvement, le lieu de prélèvement et la profondeur de prélèvement.

Le préleveur a réalisé un **prélèvement ponctuel** à l'endroit qu'il a sélectionné. Il a mis en œuvre sa **propre technique de prélèvement** avec son **propre matériel** de prélèvement et **ses propres flacons de conditionnement***. L'**identification** des flacons a été réalisée par lui-même selon les pratiques habituellement mises en œuvre. Une **double codification** a été réalisée par les **organismes** par la remise sur site d'étiquettes individualisées.

Le préleveur a fait **2 prélèvements par paramètre**. Les échantillons étaient **stockés et conditionnés** par le **préleveur** selon ses propres procédures jusqu'à l'arrivée de la navette INERIS.

Les échantillons collectés ont été remis à l'INERIS en fin de journée.

Le préleveur a été accompagné par une personne du groupe « Prélèvement ». Cette personne prenait des notes sur le protocole de prélèvement mis en œuvre et était amenée à poser quelques questions au préleveur.

L'INERIS se chargeait du transport et de l'analyse. Un contrôle de la température des enceintes a été réalisé à réception à l'INERIS.

La variabilité des résultats provient de la sélection de la zone de prélèvement, de la technique de prélèvement mise en œuvre, du flaconnage utilisé et du manipulateur. La variabilité liée au transport et à l'analyse des échantillons est minimisée (transport unique, méthode analytique mise en œuvre par un même laboratoire).

** Deux possibilités : Flaconnage fourni par le prestataire préleveur lorsque l'unité de prélèvement existe au sein du laboratoire d'analyse ou par le laboratoire analyste qui travaille avec le préleveur dans le cadre du réseau national de bassin.*

Protocole imposé

Le **lieu du prélèvement** a été **précisé** le jour de l'essai par **les organisateurs**. Le **flaconnage** et le **matériel de prélèvement** ont été **fournis** le jour de l'essai par les organisateurs.

Le flaconnage (nature, type, volume) répondait aux exigences des normes spécifiques aux méthodes d'analyses. L'ensemble des flacons a été conditionné en laboratoire par l'INERIS. Un blanc de flaconnage a été réalisé afin de vérifier que celui-ci n'apporte aucune contamination lors des prélèvements réalisés sur site. Les flacons ont été protégés afin d'éviter d'être exposé à une éventuelle pollution avant leur utilisation sur le site.

Les **étiquettes d'identification** des flacons ont été **remises** à chaque préleveur sur le site par les organisateurs. Elles ont été individualisées en fonction des paramètres analysés et des participants.

La technique de prélèvement et le matériel de prélèvement ont été imposés. L'ensemble du matériel de prélèvement a été conditionné en laboratoire par l'INERIS. Un blanc de l'ensemble du matériel a été réalisé afin de vérifier que celui-ci n'apportait aucune contamination lors des prélèvements réalisés sur site. Il a été protégé lors du transport afin d'éviter d'être exposé à une éventuelle pollution.

Un rinçage du matériel de prélèvement devait être réalisé par le préleveur avant prélèvement afin d'éviter toute contamination de l'échantillon prélevé.

Le préleveur devait effectuer **2 prélèvements par paramètre** dans les flacons fournis par l'organisateur. Il était assisté par une personne du groupe « Prélèvement ».

Les échantillons étaient **stockés par le préleveur** dans un **emballage fourni par les organisateurs** (enceinte isotherme munie de blocs eutectiques). Les échantillons collectés étaient remis à l'INERIS, en fin de journée.

L'INERIS se chargeait du transport et de l'analyse. Un contrôle de la température des enceintes a été réalisé à réception à l'INERIS.

La variabilité des résultats proviendra du manipulateur.

La variabilité liée à la sélection de la zone de prélèvement, à la technique de prélèvement, au flaconnage utilisé, au transport et à l'analyse des échantillons sera considérée négligeable (protocole imposé, transport unique, méthode analytique mise en œuvre par un même laboratoire).

Annexe 8 Feuille d'observation « Protocole libre »

INERIS	Essai sur site - Feuille d'observation "Protocole libre"										date de l'essai :	26 juin 2007
Identification de l'organisme préleveur												
Nom organisme :								HEURE de passage				
Nom préleveur :								CODE		GROUPE		
Technique de prélèvement mise en œuvre (cellule à cocher)												
	depuis le pont	à pied dans le lit de la rivière	de la berge	Commentaires observateurs				Indication du protocole envisagé par le préleveur				
Technique de prélèvement												
	au centre	en amont (à préciser)	en aval	Commentaires observateurs				Indication du protocole envisagé par le préleveur				
Lieu du prélèvement				Si amont, demander au préleveur de réaliser le prélèvement selon son propre protocole mais en aval.								
	seau	flacon d'échantillonnage	canne de prélèvement	bouteilles	Commentaires observateurs				Indication du protocole envisagé par le préleveur			
Système de prélèvement utilisé												
	corde uniquement	corde + chaîne	chaîne uniquement	Frottement du cordage sur les abords du pont (Oui / Non)	Commentaires observateurs							
Si système utilisé est le seau, nature du cordage associé												
	verre	plastique	inox	Commentaires observateurs								
Nature du système de prélèvement utilisé												
	oui	non	nbre de fois	Commentaires observateurs								
Rinçage du système de prélèvement sur site												
	prélèvement en surface (< 10 cm)	prélèvement à mi profondeur (< 30 cm)	prélèvement de fond	Commentaires observateurs								
Profondeur du prélèvement (uniquement pour les cas : système de prélèvement canne ou pied)												
	présence bullage surface de l'eau	absence bullage surface de l'eau	remise en suspension particules de fond	Commentaires observateurs								
Qualité du remplissage du système de prélèvement												
Méthodologie de remplissage des flacons destinés à INERIS												
	oui	non	Si oui, préciser la nature de l'instrument	Commentaires observateurs			Fractionné	Non Fractionné	Commentaires observateurs			
Homogénéisation du volume prélevé (volume intermédiaire avant distribution dans les						Remplissage des flacons						
Caractéristiques des flacons utilisés sur le site												
	Observation sur site					Indication fournie par le préleveur (questionnaires)						
	Nature des flacons utilisés	Volume des flacons utilisés	Ajout de conservateur	Type de conservateur	Remplissage des flacons (ras bord, 2/3 etc...)	Commentaires Observateurs	Nature des flacons utilisés	Volume des flacons utilisés	Ajout de conservateur	Type de conservateur	Commentaires préleveurs	
MES												
Nitrites												
Orthophosphates												
Baryum												
COHV												
Diéthylhexylphthalate												
	Oui	Non	Commentaires observateurs				Echantillon seul	Echantillon + relevé de terrain	Autre	Commentaires observateurs		
Réflexe de conserver au frais ou autre moyen les flacons destinés à INERIS						Que fournissez - vous au laboratoire d'analyse?						
Maîtrise du protocole libre mis en œuvre												
	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...)						

Annexe 9
Pratiques mises en œuvre par les participants – Protocole Libre

Code du préleveur	Heure de passage	Activité analytique (oui, non)	Technique de prélèvement (pont, à pied dans le lit de la rivière, berge)	Lieu du prélèvement (au centre, en amont, en aval)	Système de prélèvement utilisé (seau, flacon d'échantillonnage, canne de prélèvement, bouteilles)	Commentaires sur le système de prélèvement	Nature du cordage associé au seau (corde, corde + chaîne, chaîne uniquement)	Frottement du cordage sur les abords du pont (oui,non)	Commentaires sur cordage	Nature du système de prélèvement utilisé (verre, plastique inox)	Rinçage du système de prélèvement sur site (oui, non)	Rinçage du système de prélèvement sur site (nbre de fois)	Commentaires sur le rinçage
07/A01	13h00	Non	pont	au centre + en aval	seau	/	corde	non	/	plastique	oui	2	rinçage du flaconnage sur les conseils du labo d'analyse (sauf prépa acide)
07/Y02	13h00	Oui	pont	en aval	seau	/	corde	oui	corde ne sert qu'une journée	plastique	oui	2	1 rinçage --> mesures in situ --> nouveau prélèvement pour remplissage des flacons
07/J03		Oui	pont	au centre + en aval	seau	/	corde	/	/	plastique	oui	3	rejette l'eau sur bords
07/F04	10h30	Oui	pont	au centre + en aval	seau	/	corde	non	mousqueton pour accrocher le seau	plastique	oui	2	/
07/E05	13h00	Oui	pont	au centre + en aval	seau	entonnoir	corde	non	/	inox	oui	1	/
07/E06	12h25	Oui	pont	en aval	seau	en inox (alimentaire)	corde	/	/	inox	oui	/	rinçage du système de prélèvement par mouvement dans le cours d'eau
07/N07	13h30	Oui	pont	au centre + en aval	flacon d'écht + canne de prélevt	flacon fixé sur la canne, canne de prélèvement inox faite sur mesure	/	/	/	plastique	/	/	/
07/T08	12h15	Oui	pont	en aval	seau	/	corde	non	mousqueton pour accrocher le seau	plastique	oui	1	/
07/J09	10h10	Oui	pont	au centre + en aval	seau	seau jaune	corde	/	/	plastique	oui	1	+rinçage des flacons 2 fois
07/E10	10h20	Non	berge	au centre	canne de prélèvement	réceptif de 2 litres au bout de la canne	/	/	/	plastique	oui	1	/
07/S11	13h30	Oui	pont	au centre + en amont	seau	seau blanc	corde	non	/	plastique	oui	3	/
07/L12	13h30	Non	pont	au centre + en aval	seau	/	corde	non	/	plastique	oui	3	/
07/G13	12h40	Oui	pont	au centre + en aval	seau	seau blanc	corde	non	remplacement à minima tous les 6 mois	plastique	oui	3	/
07/J14	10h30	Oui	pont	au centre + en aval	seau	/	corde	non	corde à même le sol, remplissage à l'aide d'un entonnoir	inox	non	/	contrôle des lots de flaconnages - nettoyage eau distillée + rinçage sur site

Code du préleveur	Profondeur du prélèvement (en surface, à mi profondeur, de fond)	Qualité du remplissage du système (présence, absence, remise en suspension des particules)	Commentaires sur la qualité du remplissage	Homogénéisation du volume prélevé (oui, non)	Nature de l'instrument utilisé pour homogénéisation	Remplissage des flacons (fractionné, non fractionné)	Commentaires sur le remplissage des flacons	Réflexe de conserver au frais (oui, non)	Commentaires sur le réflexe conservation	Fourniture au laboratoire (échantillon seul, échant + relevé de terrain, autre)	Maîtrise de la contamination durant le prélèvement (oui, non)	Commentaires sur la maîtrise de la contamination	Bonne organisation générale du préleveur (oui, non)	Commentaires sur l'organisation
07/A01	en surface	présence	/	non	/	non fractionné	MES, NO2, P, Ba, COHV en dernier	oui	glace pilée pendant tournée	échantillon seul	oui	/	oui	/
07/Y02	à mi profondeur	absence	/	oui	broc en plastique servant au remplissage	non fractionné	bulles à la surface des flacons	/	/	échant + relevé de terrain	oui	caisse plastique pour poser le matériel	oui	/
07/J03	à mi profondeur	absence	/	non	flacon plastique servant au remplissage	fractionné	COHV en dernier	/	/	/	oui / non	/	/	/
07/F04	à mi profondeur	absence	/	non	/	non fractionné	/	oui	glacière électrique dans le véhicule	échant + relevé de terrain	oui	aucun bouchon à terre	oui	/
07/E05	en surface	présence	énergique	non	légère agitation	non fractionné	/	oui	/	échantillon seul + tableau	oui / non	difficile mais semble ok	oui / non	très rapide pour remplissage, ras bord, puis secoue avant de boucher pour chasser les flottants et les poussières - bouchons pas toujours protégés d'une éventuelle contamination
07/E06	à mi profondeur	absence	le seau reste immergé pendant environ 30 secondes, attention MES	non	/	non fractionné	MES au fond du seau	oui	frigo dans le véhicule	échantillon seul + identification des échantillons	oui	bouchons dans la poche	oui	flacons non rincés
07/N07	à mi profondeur	absence	prélèvement par paramètre	non	canne	non fractionné	/	oui	fourniture pain de glace	échant + relevé de terrain	oui	bonne maîtrise des bouchons dans l'ensemble	oui	absence de caisse, attente débouillage des flacons de prélèvement COHV
07/T08	à mi profondeur	absence	/	non	/	fractionné	/	oui	glacière électrique dans le véhicule	échant + relevé de terrain	oui	papier dans les poches pour s'essuyer les mains	oui	/
07/J09	à mi profondeur	absence	/	non	/	non fractionné	Utilisation d'un entonnoir pour remplir les flacons, remplissage d'une série de flacons + remplissage d'une seconde série	oui	glacières bleues, flacons enveloppés dans sac plastique	échantillon seul + fiche	oui / non	entonnoir à même le sol, idem bouchons	oui / non	moyen
07/E10	à mi profondeur	absence	/	non	1 prélèvement pour chaque flacon	non fractionné	/	oui	frigo dans le camion	échantillon seul + fiche	oui	rincage des bouchons avec une eau du cours d'eau	oui	utilisation d'un porte bouteille pour remplir les flacons
07/S11	à mi profondeur	absence	/	non	/	non fractionné	remplissage rapide en commençant par les flacons MES, flacons en verra remplis moins vite, rincage des flacons 3 fois	oui	frigo dans le véhicule	échant + relevé de terrain	oui	utilisation gants, rincage bouchons	oui	/
07/L12	à mi profondeur	absence	/	oui	main gantées, mains nettoyées dans 1 seau sale	non fractionné	bulles dans tous les flacons	oui	/	échant + relevé de terrain	non	flacons à terre --> Nettoyage dans seau --> Nettoyage des mains dans seau contaminé --> remplissage des flacons! Corde traîne dans la boue et est reprise en main avant le remplissage des flacons	non	pas de bac pour poser les flacons
07/G13	à mi profondeur	absence	/	oui	aucun, par agitation du seau	non fractionné	/	oui	/	échant + relevé de terrain	oui	au maximum dans la caisse	oui / non	caisse contenant l'ensemble des flacons, gants fin violet antiacide, corde posée à même le sol
07/J14	à mi profondeur	absence	remplissage flacons, attention bullage	oui	main	non fractionné	/	oui	véhicule réfrigéré + sonde de température (T°C de conservation fournie à l'AERM)	échant + relevé de terrain	oui	système de casier pour ranger les flacons durant le prélèvement	oui	attention flaconnage intermédiaire au sol. Bonne maîtrise + bonne organisation, enrouleur corde

Annexe 10 Feuille d'observation « Protocole imposé »

INERIS	Essai sur site - Feuille d'observation "Protocole Imposé"				date de l'essai	26 juin 2007
Identification de l'organisme préleveur						
Nom organisme :					GROUPE	
Nom préleveur :					CODE	
Observation par les observateurs de la rivière avant autorisation de prélever						
Opération de prélèvement peut débuter (oui / non)				Commentaires si prélèvement non autorisé (présence de corps étrangers, irisations à la surface etc..)		Heure de passage préleveur
Respect du protocole imposé - Points à vérifier par les observateurs Protocole Imposé						
	Oui	Non	Nbre de fois	Commentaires éventuels	Méthodologie de prélèvement	
Rinçage de la canne de prélèvement					A vérifier que le préleveur rince le flacon de la canne de prélèvement 3 fois en début de prélèvement afin d'éviter toute contamination de l'échantillon	
Eau de rinçage rejetée sur la berge					Vérifier que l'eau de rinçage est rejetée sur la berge et en aucun cas dans le cours d'eau.	
Prélèvement réalisé face au courant					La canne de prélèvement doit être face au courant (à contre courant)	
Bouteille de la canne de prélèvement plongée col vers le bas					La bouteille de la canne de prélèvement doit être plongée dans l'eau avec le col vers le bas	
Inclinaison de la bouteille, goulot en position supérieure					Retourner la bouteille lentement en la laissant inclinée, goulot en position supérieure, face au courant (à contre courant)	
Remplissage de la canne de prélèvement sans barbotage					S'assurer de l'absence de bullage à la surface de l'eau ou bullage très limité surtout pour le prélèvement des nitrites	
Prélèvement à mi profondeur					Vérifier que le prélèvement est effectué à une profondeur d'environ 30 cm de la surface	
Remplissage fractionné des flacons INERIS					Vérifier que le préleveur remplit les flacons INERIS pour un même paramètre de façon fractionné (1/2 flacon 1 et 1/2 flacon 2)	
Remplissage des flacons INERIS à ras bord					Le protocole imposé exige un remplissage à ras bord pour l'ensemble des paramètres	
Réflexe de conservation des échantillons					Vérifier que le préleveur conserve les flacons prélevés dans la glacière INERIS fournie ou autre moyen garantissant la bonne conservation de l'échantillon	
Maîtrise et organisation du préleveur lors du protocole Imposé						
	Oui	Non	Commentaires éventuels		Méthodologie de prélèvement	
Maîtrise de la contamination					Vérifier que le préleveur évite toute contamination liée au sol. Par exemple : les bouchons ne doivent en aucun cas être posés à même le sol	

Annexe 11 Respect des consignes et pratiques mises en œuvre par les participants
Protocole Imposé

Code du préleveur	Heure de passage - début	Activité analytique (oui, non)	Rinçage de la canne de prélèvement (oui, non)	Rinçage de la canne sur site (nbre de fois)	Eau de rinçage rejetée sur la berge (oui, non)	Commentaires eau de rinçage	Prélèvement réalisé face au courant (oui, non)	Bouteille de la canne de prélèvement plongée col vers le bas (oui, non)	Inclinaison de la bouteille, goulot en position supérieure (oui, non)	Remplissage de la canne de prélèvement sans barbotage (oui, non)
07/A01	10h20	Non	oui	3	partiellement		oui	non	non	non
07/Y02	10h12	Oui	oui	2+2*rinçage flacons	oui		oui	oui	oui	oui
07/J03	12h15	Oui	oui	1	non	sur le pont	oui	oui	oui	oui
07/F04	12h10	Oui	oui	3	oui		oui	oui	oui	non
07/E05	13h20	Oui	oui	3	oui		oui	oui	oui	non
07/E06	13h25	Oui	oui	3	oui		oui	oui	oui	oui
07/N07	10h40	Oui	oui		non	cours d'eau	oui	oui	oui	oui
07/T08	13h50	Oui	oui	3	oui		oui	oui	oui	oui
07/J09	12h45	Oui	oui	1	oui		oui	oui	oui	oui
07/E10	12h45	Non	oui	3	oui		oui	non	oui	oui
07/S11	10h50	Oui	oui	3	oui		oui	oui	oui	non
07/L12	11h10	Non	oui		oui		oui	oui	oui	oui
07/G13	14h00	Oui	oui	3	oui		oui	oui	oui	oui
07/J14	13h00	Oui	oui	3	oui		oui	non	oui	non

Code du préleveur	Prélèvement à mi profondeur (oui, non)	Remplissage fractionné des flacons INERIS (oui, non)	Commentaires sur remplissage fractionné des flacons	Remplissage des flacons INERIS à ras bord (oui, non)	Commentaire s remplissage des flacons	Réflexe de conservation des échantillons (oui, non)	Commentaires sur réflexe	Maîtrise et organisation du préleveur lors du protocole Imposé (oui, non)	Commentaires sur maîtrise	Port de gants (oui,non)	Rinçage des flacons (oui,non)	sertissage vérifié (oui,non)	Rebouchage des flacons entre prélèvements (oui,non)	Commentaires autres
07/A01	oui	non	rinçage préalable de tous les flacons sans conservateur	oui		non		oui	pose sur le rebord du pont mais pas de rinçage des bouchons					
07/Y02	oui	non	1er carton	oui		oui		oui	vérifie que les bouchons ne sont pas contaminés: rinçage si besoin	non			oui	- agitation du flacon intermédiaire avant remplissage des flacons - rebouchages des flacons entre chaque prélèvement si pas remplis entièrement la première fois
07/J03	oui	oui		non	reste un peu d'air	non	une fois tous les flacons remplis	non	posé à même le sol	oui	non			
07/F04	oui	oui		oui		oui		oui	tient les bouchons à la main, pas de rinçage	non	non	oui	oui	rebouchage des flacons entre chaque remplissage intermédiaire
07/E05	oui	oui		oui		oui		oui			oui	oui		
07/E06	oui	oui	2 par 2	oui		oui		oui	sur glacière					
07/N07	oui	non	1 par 1	oui		non	posé à même le sol, rentré 2 par 2 dans la glacière	non	posé à même le sol		non			
07/T08	oui	oui		oui		oui		oui			oui			
07/J09	oui	oui	paramètre par paramètre, très bien fait	non	ne laisse pas déborder	non	une fois tous les flacons remplis	non	pose les bouchons au niveau du sol		oui			
07/E10	oui	oui		oui	non: MES	non	attente de la fin du prélèvement pour mettre en glacière	non	rinçage bouchons en même temps que flacons	non	oui			vide le flacon intermédiaire avant les dernières "gouttes"
07/S11	oui	non		oui		oui		oui	rinçage bouchons	oui	oui	oui		
07/L12	oui	non		partiellement	pas tous les flacons	non	flacons au bord du pont	oui	sur la glacière	oui	oui			
07/G13	oui	oui	2 par 2	oui		oui	mis au fur et à mesure dans la glacière	oui	pose les bouchons sur la glacière		oui			
07/J14	oui	oui		oui		non	tous en même temps	oui	sur le rebord du pont et sur la glacière		oui			

1. Algorithmes statistiques

L'INERIS a choisi de déterminer les valeurs de référence des matériaux d'essais (moyenne et écart-type pour chaque substance testée) à partir des résultats obtenus par l'ensemble des préleveurs participant à l'essai, en s'appuyant sur la norme NF ISO 5725-2²¹.

Les tests de Cochran et de Grubbs présentés ci-dessous sont appliqués à l'ensemble des résultats afin d'écarter lors de l'établissement des valeurs de référence, les résultats des participants qui sont significativement différents de ceux de l'ensemble de la population.

□ Test de Cochran – Variabilité intra-laboratoire

Le test de Cochran consiste à comparer la variabilité interne de chaque participant à celle de l'ensemble de la population représentée par l'écart-type moyen SL, ceci afin d'éliminer les valeurs de variabilité aberrante du calcul de l'écart-type de référence.

Le test de Cochran est réalisé de manière itérative jusqu'à ce qu'aucune valeur aberrante ou douteuse ne soit plus détectée. A chaque itération, la population est réduite d'un individu. A la fin du test, l'écart-type **S** caractéristique de la population ainsi obtenu est considéré comme valeur de référence pour la substance étudiée.

□ Test de Grubbs - Variabilité interlaboratoires

Ce test consiste à comparer chaque valeur extrême (moyenne maximale Xmax ou moyenne minimale Xmin) à la moyenne de l'ensemble de la population, ceci afin d'éliminer les moyennes aberrantes du calcul de la moyenne de référence.

Le test de Grubbs est réalisé de manière itérative, alternativement à l'extrémité haute et à l'extrémité basse de la population, jusqu'à ce qu'aucune valeur aberrante ou douteuse ne soit plus détectée. A chaque itération, la population est réduite d'un individu. A la fin du test, la moyenne **M** caractéristique de la population ainsi obtenue est considérée comme la valeur de référence pour la substance étudiée.

²¹ NF ISO 5725-2 (décembre 1994) – Application à la statistique – Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure- Partie 2 : Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée.

Annexe 13 Forme de rendu des résultats

Pour chaque protocole et pour chaque paramètre étudié, les résultats fournis sont de plusieurs natures. On trouve les informations concernant :

- La moyenne et l'écart type de répétabilité de chaque laboratoire par substance
- Les moyennes et les écart-types de reproductibilité sur l'ensemble de la population
- Les moyennes et les écart-types de référence (après élimination des valeurs aberrantes)

La moyenne et l'écart type de répétabilité de chaque préleveur par paramètre

Pour chaque paramètre et chaque protocole, les préleveurs devaient prélever deux flacons distincts. L'INERIS a effectué une détermination pour chacun des flacons. La moyenne $\bar{x}$ et l'écart-type de répétabilité s sont déterminés à partir de 2 résultats de mesure fournis par chaque laboratoire.

La valeur moyenne $\bar{x}$, l'écart type s et le coefficient de variation de la répétabilité CV rép pour chaque paramètre et pour chaque participant sont regroupées dans les annexes 14 à 16.

Des courbes de répartition sont présentées pour chaque paramètre. Elles indiquent la moyenne et l'écart-type des résultats de chaque participant. Chaque courbe est bornée en abscisse par les valeurs de référence calculées. La borne inférieure est fournie par la valeur de référence de la moyenne moins 3 fois l'écart-type de référence, tandis que la borne supérieure est obtenue par la valeur de référence de la moyenne plus 3 fois l'écart-type de référence.

Chaque participant est représenté en ordonnée à l'aide de son code confidentiel. Pour chaque participant le protocole mis en œuvre est précisé.

Les annexes 14 à 16 représentent graphiquement la dispersion des résultats des préleveurs selon les protocoles mis en œuvre.

Les moyennes et les écart-types de reproductibilité sur l'ensemble de la population

Pour chaque évaluation (protocole libre, protocole imposé et compilation des deux protocoles) et chaque paramètre, la valeur moyenne, l'écart-type obtenu, le coefficient de variation de la reproductibilité (CV_R) et le coefficient moyen de variation de la répétabilité ($CV_{rép}$) pour l'ensemble des résultats des laboratoires avant détection des valeurs aberrantes est fourni sous forme de tableau.

Les moyennes et les écart-types de référence

Pour chaque évaluation (protocole libre, protocole imposé et compilation des deux protocoles) et chaque paramètre les valeurs de référence sont calculées, après détection des valeurs aberrantes (Annexe 12). Les valeurs de référence regroupent la moyenne estimée, l'écart type obtenu, l'incertitude élargie ($k=2$), le coefficient moyen de variation de la répétabilité ($CV_{rép}$), ainsi que le nombre de résultats de participants écartés. L'incertitude élargie ($k=2$) est obtenue comme étant deux fois le CV_R (CV_R étant le rapport de l'écart type sur la moyenne exprimé en pourcentage).

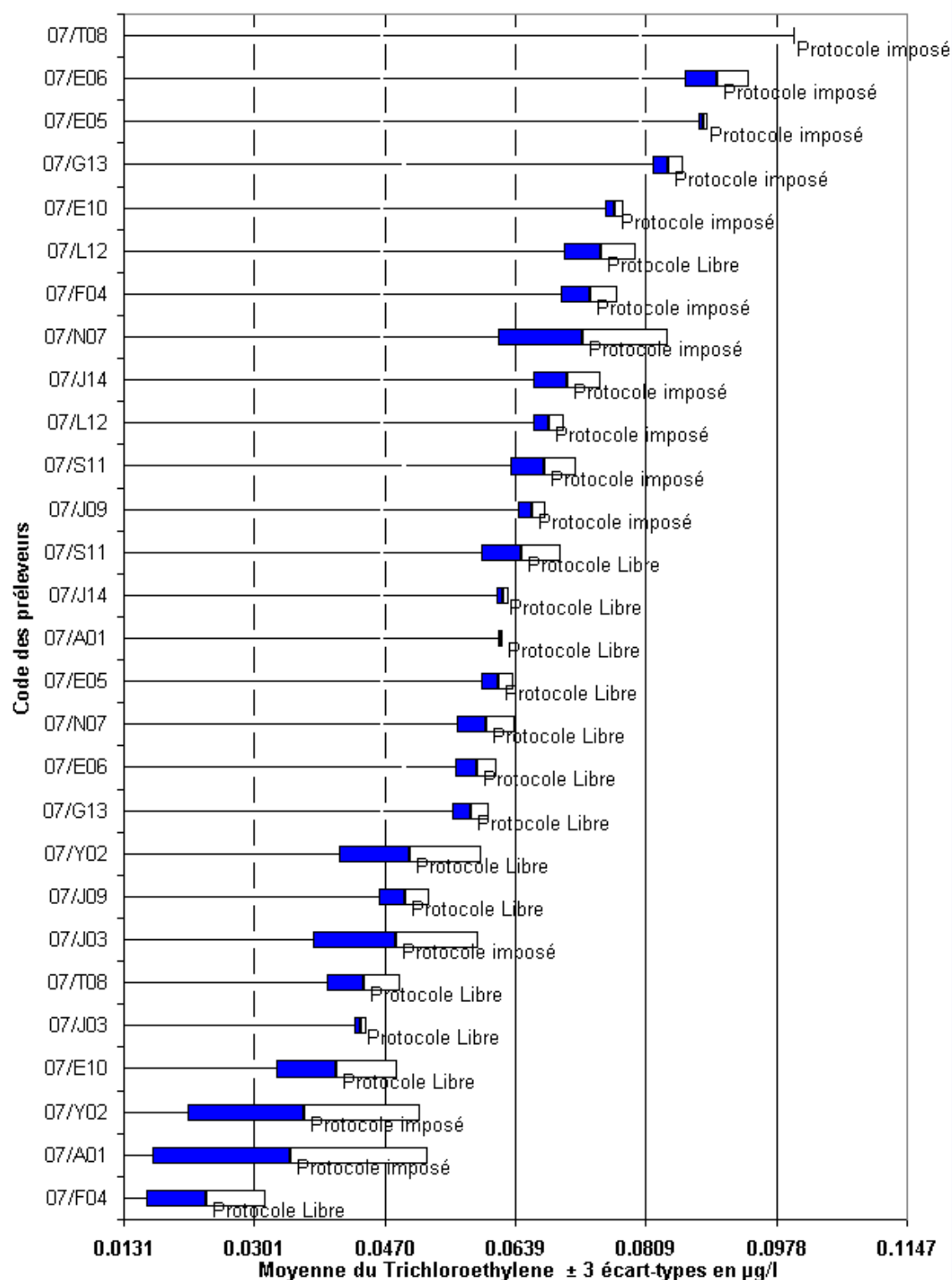
Annexe 14

Protocole libre + imposé : Tableau Moyenne et écart type de répétabilité des préleveurs et courbes de répartition statistique

N° Labo		Trichloroethylene µg/l					tetrachloroethylene µg/l					phtalates µg/l					baryum µg/l					MES mg/l					Nitrites mgNI					PO4 µg/l					
		x	s	CVrép global	CVrép prélèvement	Part Prélèvement / global	x	s	CVrép global	CVrép prélèvement	Part Prélèvement / global	x	s	CVrép global	CVrép prélèvement	Part Prélèvement / global	x	s	CVrép global	CVrép prélèvement	Part Prélèvement / global	x	s	CVrép global	CVrép prélèvement	Part Prélèvement / global	x	s	CVrép global	CVrép prélèvement							
Protocole imposé	07/A01	0.0347	0.0178	51.4%	46.9%	91.3%	0.029	0.009	29.6%	27.5%	92.9%	0.185	0.048	26.0%	21.9%	84.3%	48.25	1.63	3.4%	/	/	66.16	3.05	4.6%	3.2%	69.9%	0.27	0.004	1.3%	/	/	5.09	0.13	2.6%	/		
	07/Y02	0.0366	0.0151	41.2%	35.5%	86.0%	0.030	0.008	26.2%	23.8%	90.8%	0.388	0.282	72.8%	71.5%	98.1%	53.60	2.55	4.7%	2.0%	42.5%	63.60	4.82	7.6%	6.8%	90.0%	0.29	0.001	0.5%	/	/	5.14	0.06	1.1%	/		
	07/J03	0.0485	0.0107	22.0%	6.7%	30.3%	0.033	0.009	26.2%	23.7%	90.7%	0.299	0.221	73.8%	72.4%	98.2%	52.75	0.64	1.2%	/	/	43.46	2.52	5.8%	4.8%	82.3%	0.29	0.001	0.2%	/	/	4.85	0.02	0.4%	/		
	07/F04	0.0736	0.0036	4.9%	/	/	0.048	0.003	6.8%	/	/	0.278	0.061	21.9%	16.8%	76.8%	47.50	0.14	0.3%	/	/	44.67	6.89	15.4%	15.1%	97.7%	0.28	0.002	0.8%	/	/	4.91	0.07	1.4%	/		
	07/E05	0.0883	0.0006	0.6%	/	/	0.057	0.002	3.2%	/	/	0.290	0.001	0.2%	/	/	46.80	2.12	4.5%	1.4%	31.6%	35.62	2.04	5.7%	4.7%	81.7%	0.24	0.000	0.0%	/	/	4.36	0.06	1.5%	/		
	07/E06	0.0902	0.0042	4.6%	/	/	0.061	0.002	3.0%	/	/	0.425	0.019	4.5%	/	/	46.45	3.46	7.5%	6.1%	81.7%	37.40	2.72	7.3%	6.5%	89.1%	0.25	0.002	0.8%	/	/	4.15	0.05	1.2%	/		
	07/N07	0.0728	0.0110	15.1%	/	/	0.054	0.005	9.3%	/	/	0.267	0.037	14.1%	1.3%	9.4%	49.05	2.47	5.0%	2.6%	52.3%	54.81	2.64	4.8%	3.5%	72.8%	0.29	0.001	0.5%	/	/	5.03	0.04	0.8%	/		
	07/T08	0.1001	0.0001	0.1%	/	/	0.065	0.000	0.0%	/	/	0.628	0.068	10.8%	/	/	46.40	2.12	4.6%	1.6%	34.0%	38.48	0.03	0.1%	/	/	0.23	0.010	4.4%	3.5%	81.1%	4.07	0.02	0.5%	/		
	07/J09	0.0661	0.0018	2.8%	/	/	0.045	0.000	0.6%	/	/	0.533	0.110	20.6%	15.1%	73.3%	44.70	0.42	0.9%	/	/	42.60	3.67	8.6%	8.0%	92.4%	0.27	0.001	0.3%	/	/	4.71	0.03	0.6%	/		
	07/E10	0.0768	0.0012	1.6%	/	/	0.060	0.001	1.3%	/	/	0.242	0.006	2.3%	/	/	47.70	3.25	6.8%	5.3%	77.6%	40.55	2.69	6.6%	5.7%	86.7%	0.27	0.001	0.3%	/	/	4.71	0.04	0.8%	/		
	07/S11	0.0676	0.0042	6.3%	/	/	0.051	0.000	0.4%	/	/	0.739	0.010	1.3%	/	/	49.30	0.42	0.9%	/	/	61.05	0.48	0.8%	/	/	0.30	0.001	0.2%	/	/	4.86	0.04	0.9%	/		
	07/L12	0.0683	0.0020	2.9%	/	/	0.052	0.005	9.8%	/	/	0.338	0.024	7.1%	/	/	50.65	2.33	4.6%	1.7%	35.9%	54.80	2.59	4.7%	3.4%	71.5%	0.29	0.008	2.7%	0.7%	27.2%	4.96	0.01	0.1%	/		
	07/G13	0.0837	0.0020	2.4%	/	/	0.057	0.004	6.9%	/	/	0.574	0.014	2.5%	/	/	44.50	0.99	2.2%	/	/	36.04	1.20	3.3%	0.5%	14.5%	0.23	0.000	0.0%	/	/	3.90	0.01	0.2%	/		
	07/J14	0.0707	0.0044	6.2%	/	/	0.046	0.002	4.0%	/	/	0.260	0.013	5.2%	/	/	44.45	0.92	2.1%	/	/	44.37	3.38	7.6%	6.9%	90.1%	0.27	0.000	0.0%	/	/	4.55	0.02	0.5%	/		
Protocole libre	07/A01	0.0621	0.0004	0.6%	/	/	0.044	0.002	4.0%	/	/	0.270	0.042	15.5%	6.6%	42.7%	49.05	3.61	7.4%	6.0%	81.1%	35.81	0.54	1.5%	/	/	0.25	0.011	4.3%	3.4%	80.0%	4.27	0.01	0.2%	/		
	07/Y02	0.0503	0.0092	18.3%	/	/	0.035	0.004	10.8%	/	/	0.440	0.042	9.6%	/	/	53.75	0.78	1.4%	/	/	46.80	1.84	3.9%	2.1%	54.3%	0.25	0.001	0.6%	/	/	4.32	0.01	0.2%	/		
	07/J03	0.0439	0.0008	1.9%	/	/	0.034	0.001	2.9%	/	/	0.323	0.017	5.3%	/	/	48.85	1.63	3.3%	/	/	32.28	1.03	3.2%	/	/	0.26	0.004	1.4%	/	/	5.04	0.03	0.6%	/		
	07/F04	0.0239	0.0077	32.3%	24.6%	76.0%	0.022	0.004	16.7%	12.5%	75.1%	0.337	0.038	11.3%	/	/	47.15	0.35	0.7%	/	/	49.50	0.01	0.0%	/	/	0.29	0.013	4.5%	3.7%	82.1%	4.93	0.07	1.4%	/		
	07/E05	0.0617	0.0021	3.3%	/	/	0.042	0.000	0.5%	/	/	0.207	0.037	18.1%	11.5%	63.6%	51.25	0.64	1.2%	/	/	37.92	2.26	6.0%	5.0%	83.3%	0.28	0.018	6.7%	6.2%	92.4%	4.73	0.03	0.6%	/		
	07/E06	0.0589	0.0027	4.6%	/	/	0.038	0.002	5.0%	/	/	0.278	0.033	11.7%	/	/	45.30	0.28	0.6%	/	/	40.19	3.27	8.1%	7.4%	91.4%	0.29	0.000	0.0%	/	/	4.79	0.10	2.1%	/		
	07/N07	0.0602	0.0037	6.2%	/	/	0.043	0.001	2.2%	/	/	0.318	0.109	34.2%	31.3%	91.3%	46.55	1.34	2.9%	/	/	44.72	0.40	0.9%	/	/	0.24	0.001	0.3%	/	/	4.11	0.03	0.7%	/		
	07/T08	0.0443	0.0048	10.9%	/	/	0.030	0.002	5.2%	/	/	0.246	0.188	76.5%	75.2%	98.3%	46.75	0.21	0.5%	/	/	45.14	1.44	3.2%	/	/	0.28	0.008	3.0%	1.7%	54.5%	4.73	0.01	0.3%	/		
	07/J09	0.0496	0.0033	6.6%	/	/	0.040	0.001	2.6%	/	/	0.286	0.034	11.9%	/	/	51.40	3.11	6.1%	4.3%	70.4%	53.34	6.06	11.4%	10.9%	95.7%	0.29	0.001	0.5%	/	/	5.00	0.01	0.1%	/		
	07/E10	0.0408	0.0078	19.3%	/	/	0.036	0.001	2.4%	/	/	0.262	0.057	21.6%	16.4%	76.1%	50.10	1.98	4.0%	/	/	61.28	0.31	0.5%	/	/	0.29	0.004	1.2%	/	/	4.93	0.06	1.1%	/		
	07/S11	0.0647	0.0051	7.9%	/	/	0.046	0.000	0.6%	/	/	0.231	0.025	10.7%	/	/	47.70	0.28	0.6%	/	/	37.51	1.87	5.0%	3.7%	74.9%	0.24	0.004	1.5%	/	/	4.33	0.06	1.3%	/		
	07/L12	0.0750	0.0047	6.3%	/	/	0.050	0.006	12.1%	5.0%	41.35%	0.676	0.013	1.9%	/	/	47.50	2.12	4.5%	1.2%	27.0%	41.99	3.78	9.0%	8.4%	93.0%	0.24	0.007	3.0%	1.5%	50.7%	4.16	0.09	2.2%	/		
	07/G13	0.0582	0.0023	4.0%	/	/	0.041	0.002	4.1%	/	/	0.354	0.064	18.0%	11.3%	62.7%	48.50	0.00	0.0%	/	/	36.55	4.76	13.0%	12.6%	96.7%	0.27	0.002	0.8%	/	/	4.66	0.06	1.2%	/		
	07/J14	0.0624	0.0008	1.2%	/	/	0.047	0.003	5.9%	/	/	0.471	0.028	5.9%	/	/	51.00	0.14	0.3%	/	/	66.82	3.68	5.5%	4.4%	80.0%	0.28	0.012	4.3%	3.4%	80.1%	4.85	0.01	0.1%	/		
CVrép moyen (hors valeurs aberrantes)		7.42%					7.2%					11.7%					2.9%					5.5%					0.6%					0.8%					
Les exclus pour dispersion (Aberrants du test de Cochran) sont sur fond gris.																																					
préleveur présentant un CVrép(intralaboratoire) > 2 CVrépmoyen																																					
Part CVrép prélèvement / CVrép global > 75%																																					
x : moyenne de chaque participant																																					
s : écart type de chaque participant																																					

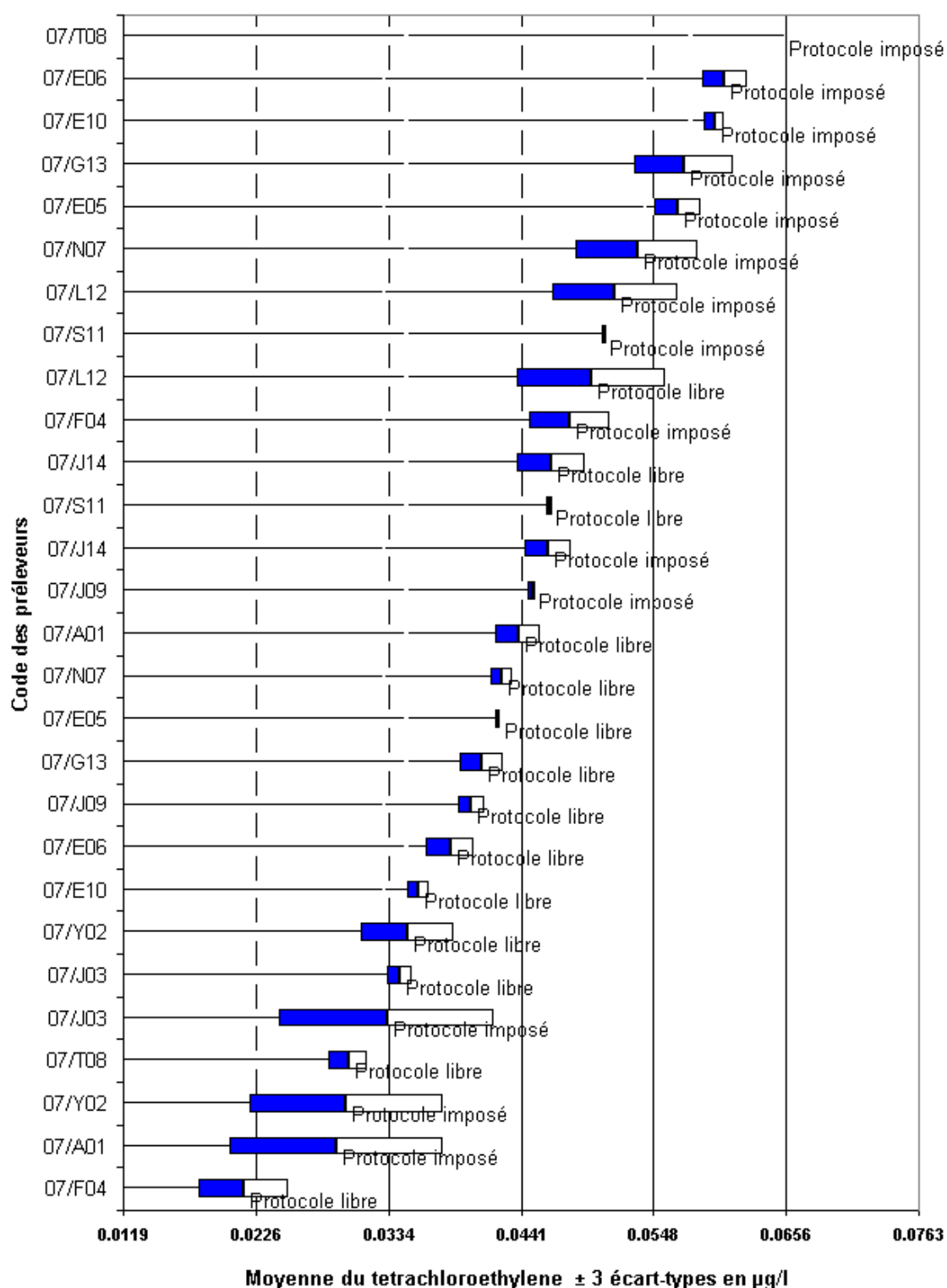
Trichloroethylene en µg/l - Protocole libre et imposé
Moyennes de l'ensemble des préleveurs avec écart-types

Tri par moyennes



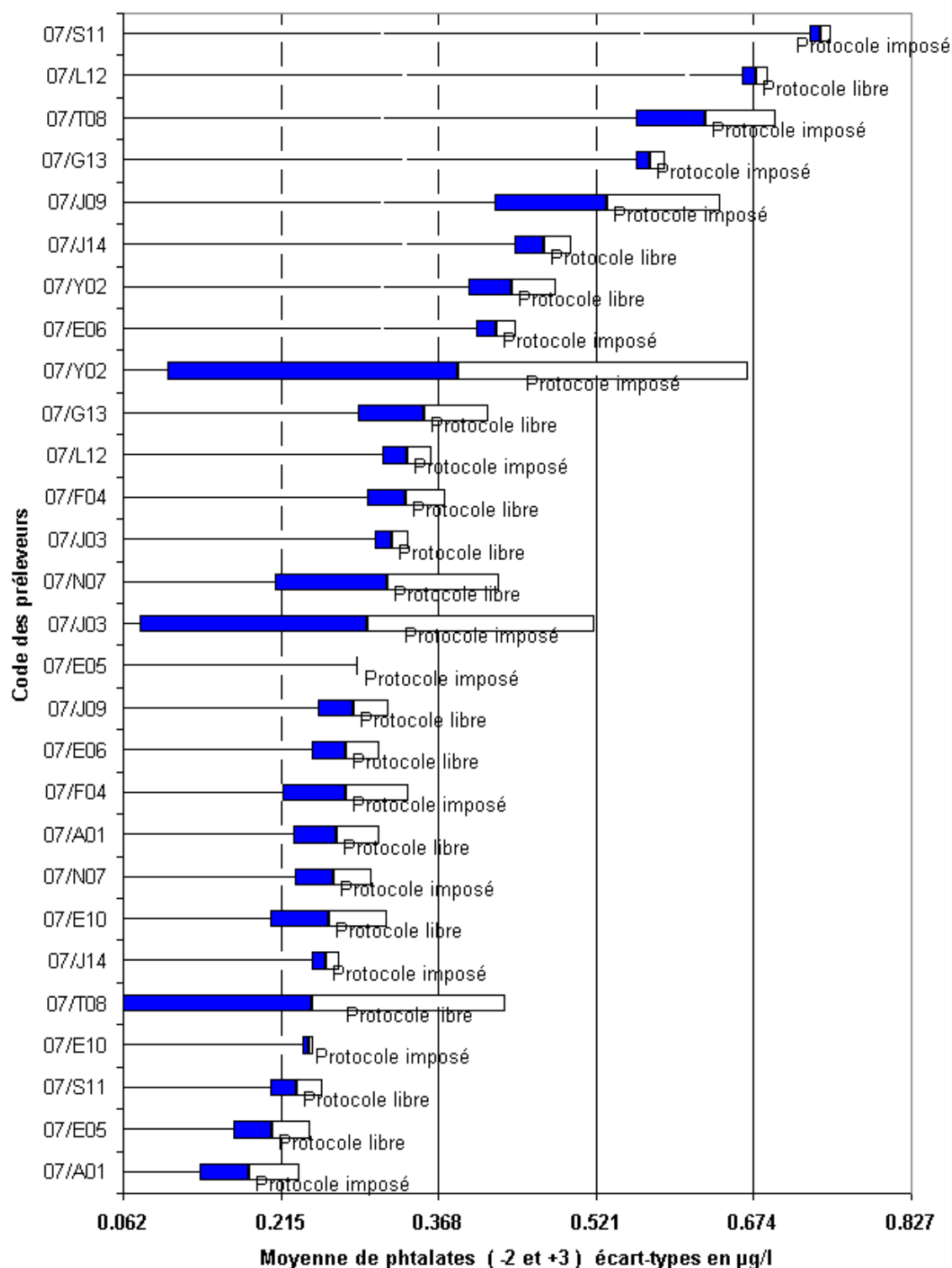
Tetrachloroethylene en µg/l - Protocole libre et imposé
Moyennes de l'ensemble des préleveurs avec écart-types

Tri par moyennes

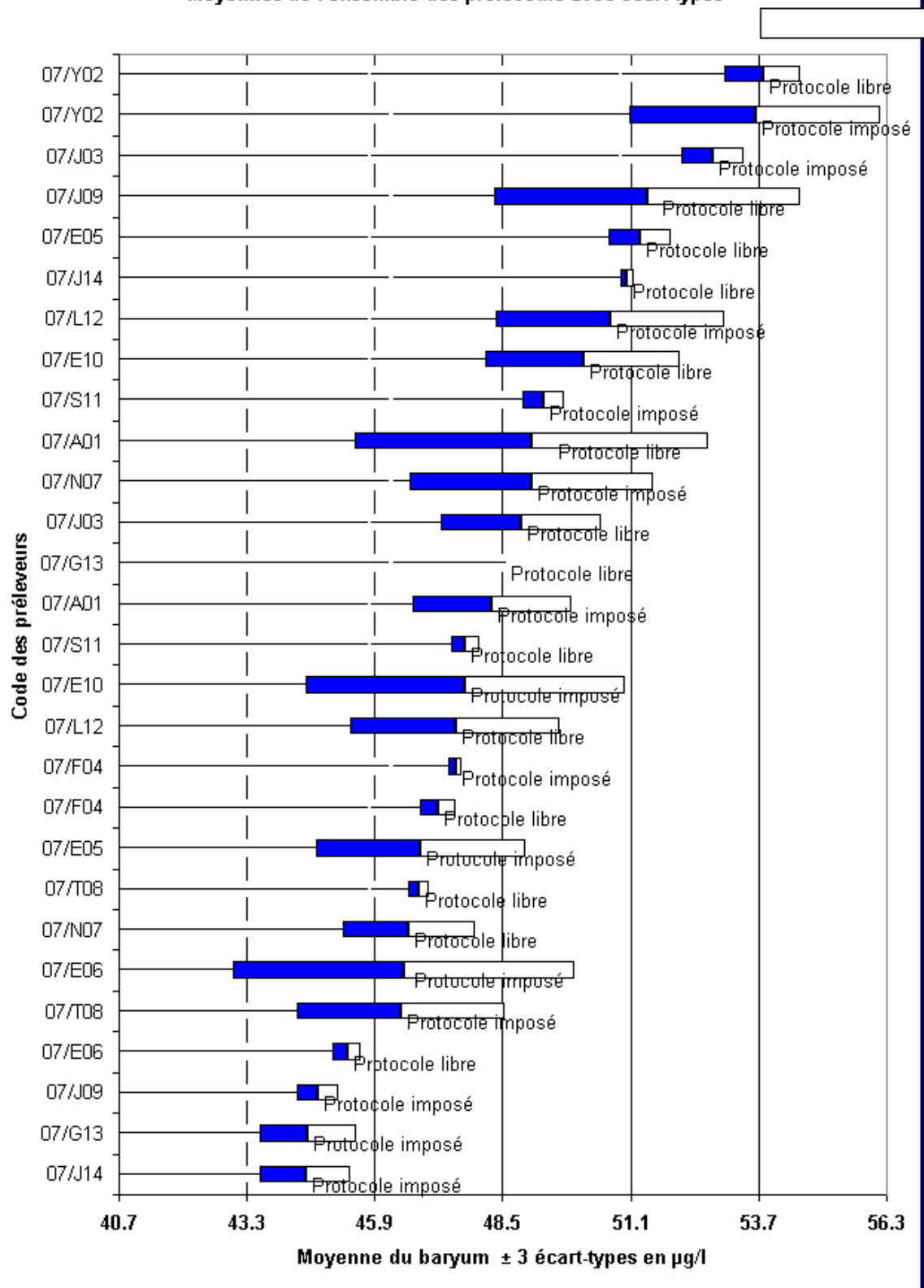


Phtalates en µg/l - Protocole libre et imposé
Moyennes de l'ensemble des préleveurs avec écart-types

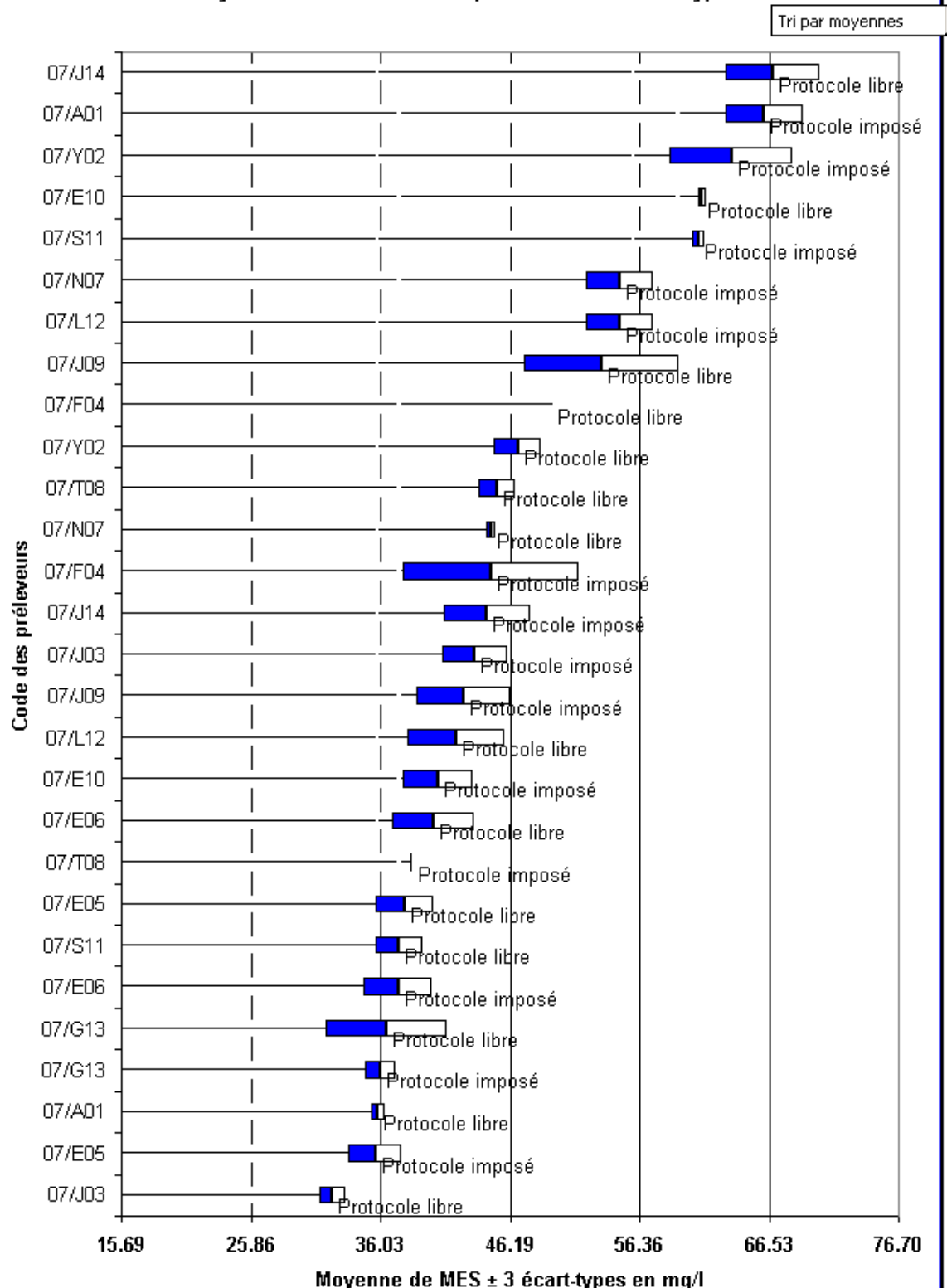
Tri par moyennes



Baryum en µg/l - Protocole libre et imposé
Moyennes de l'ensemble des préleveurs avec écart-types

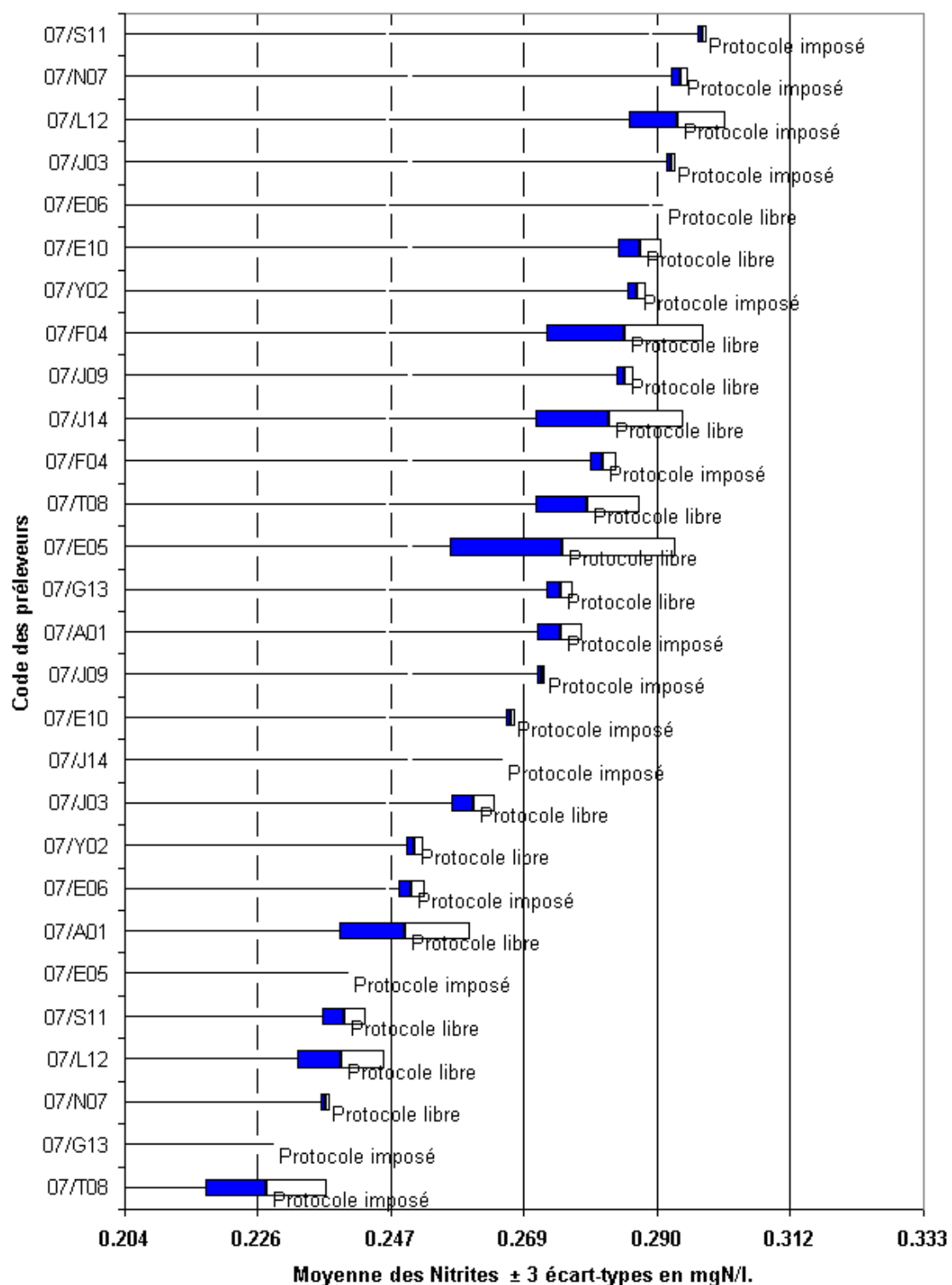


MES en mg/l - Protocole libre et imposé
Moyennes de l'ensemble des préleveurs avec écart-types



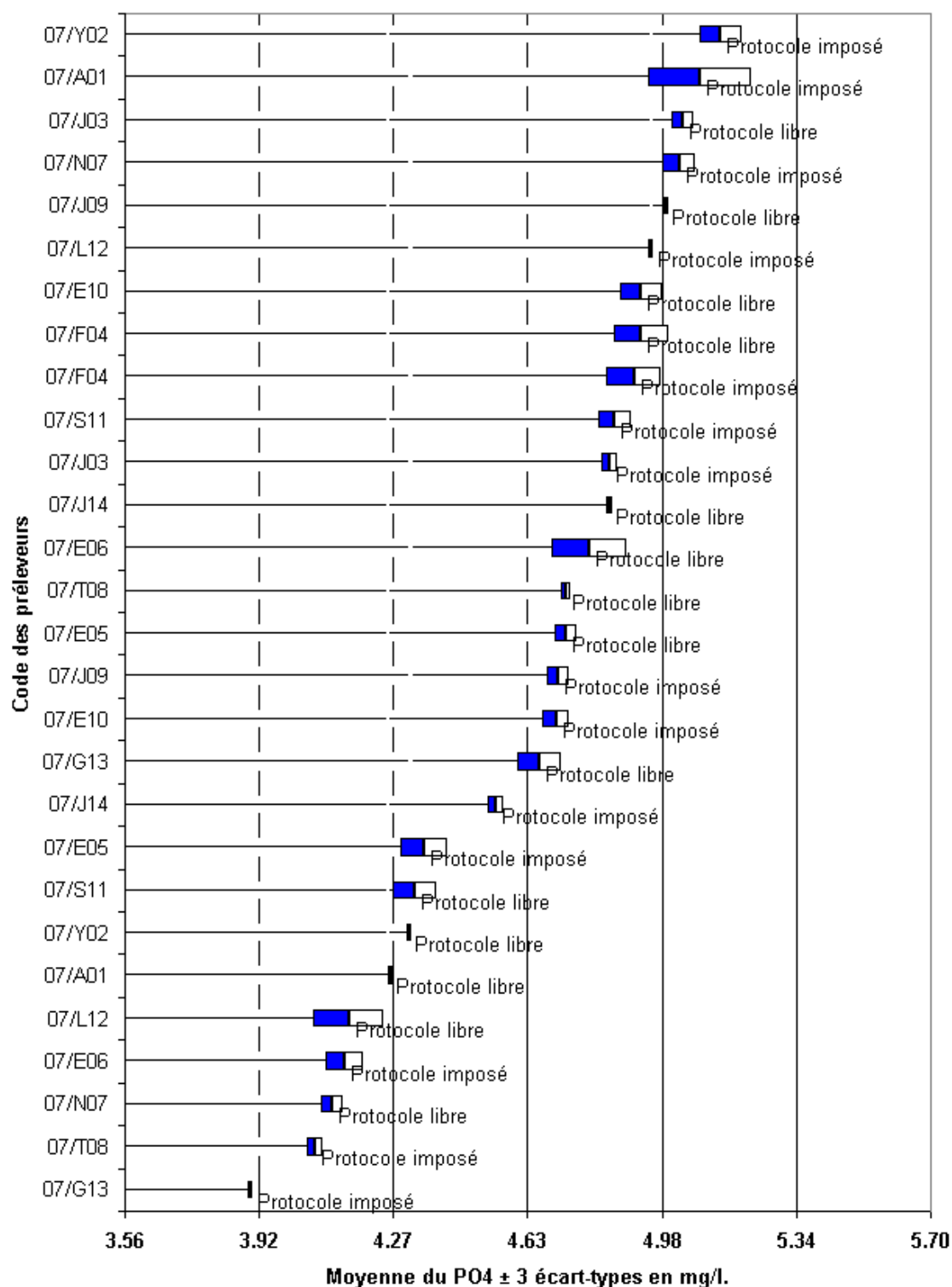
Nitrites en mgN/l - Protocole libre et imposé
Moyennes de l'ensemble des préleveurs avec écart-types

Tri par moyennes



PO4 en mg/l - Protocole libre et imposé
Moyennes de l'ensemble des préleveurs avec écart-types

Tri par moyennes



Annexe 15
Protocole libre : tableau Moyenne et écart type de répétabilité des préleveurs et courbes de
répartition statistique

N° Labo		Trichloroethylene µgl			tetrachloroethylene µgl			phtalates µgl			baryum µgl			MES mgl			Nitrites mgNI			PO4 mgl		
		x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr
Protocole libre	07/A01	0.062	0.000	0.6%	0.044	0.002	4.0%	0.270	0.042	15.5%	49.05	3.61	7.4%	35.81	0.54	1.5%	0.250	0.011	4.3%	4.27	0.01	0.2%
	07/Y02	0.050	0.009	18.3%	0.035	0.004	10.8%	0.440	0.042	9.6%	53.75	0.78	1.4%	46.80	1.84	3.9%	0.251	0.001	0.6%	4.32	0.01	0.2%
	07/J03	0.044	0.001	1.9%	0.034	0.001	2.9%	0.323	0.017	5.3%	48.85	1.63	3.3%	32.28	1.03	3.2%	0.261	0.004	1.4%	5.04	0.03	0.6%
	07/F04	0.024	0.008	32.3%	0.022	0.004	16.7%	0.337	0.038	11.3%	47.15	0.35	0.7%	49.50	0.01	0.0%	0.285	0.013	4.5%	4.93	0.07	1.4%
	07/E05	0.062	0.002	3.3%	0.042	0.000	0.5%	0.207	0.037	18.1%	51.25	0.64	1.2%	37.92	2.26	6.0%	0.275	0.018	6.7%	4.73	0.03	0.6%
	07/E06	0.059	0.003	4.6%	0.038	0.002	5.0%	0.278	0.033	11.7%	45.30	0.28	0.6%	40.19	3.27	8.1%	0.291	0.000	0.0%	4.79	0.10	2.1%
	07/N07	0.060	0.004	6.2%	0.043	0.001	2.2%	0.318	0.109	34.2%	46.55	1.34	2.9%	44.72	0.40	0.9%	0.237	0.001	0.3%	4.11	0.03	0.7%
	07/T08	0.044	0.005	10.9%	0.030	0.002	5.2%	0.246	0.188	76.5%	46.75	0.21	0.5%	45.14	1.44	3.2%	0.279	0.008	3.0%	4.73	0.01	0.3%
	07/J09	0.050	0.003	6.6%	0.040	0.001	2.6%	0.286	0.034	11.9%	51.40	3.11	6.1%	53.34	6.06	11.4%	0.285	0.001	0.5%	5.00	0.01	0.1%
	07/E10	0.041	0.008	19.3%	0.036	0.001	2.4%	0.262	0.057	21.6%	50.10	1.98	4.0%	61.28	0.31	0.5%	0.288	0.004	1.2%	4.93	0.06	1.1%
	07/S11	0.065	0.005	7.9%	0.046	0.000	0.6%	0.231	0.025	10.7%	47.70	0.28	0.6%	37.51	1.87	5.0%	0.240	0.004	1.5%	4.33	0.06	1.3%
	07/L12	0.075	0.005	6.3%	0.050	0.006	12.1%	0.676	0.013	1.9%	47.50	2.12	4.5%	41.99	3.78	9.0%	0.239	0.007	3.0%	4.16	0.09	2.2%
	07/G13	0.058	0.002	4.0%	0.041	0.002	4.1%	0.354	0.064	18.0%	48.50	0.00	0.0%	36.55	4.76	13.0%	0.275	0.002	0.8%	4.66	0.06	1.2%
	07/J14	0.062	0.001	1.2%	0.047	0.003	5.9%	0.471	0.028	5.9%	51.00	0.14	0.3%	66.82	3.68	5.5%	0.283	0.012	4.3%	4.85	0.01	0.1%
CVrép moyen (hors valeurs aberrantes)				8.80%			4.8%			11.8%			1.7%			5.1%			1.9%			0.9%

Les exclus pour dispersion (Aberrants du test de Cochran) sont sur fond gris.

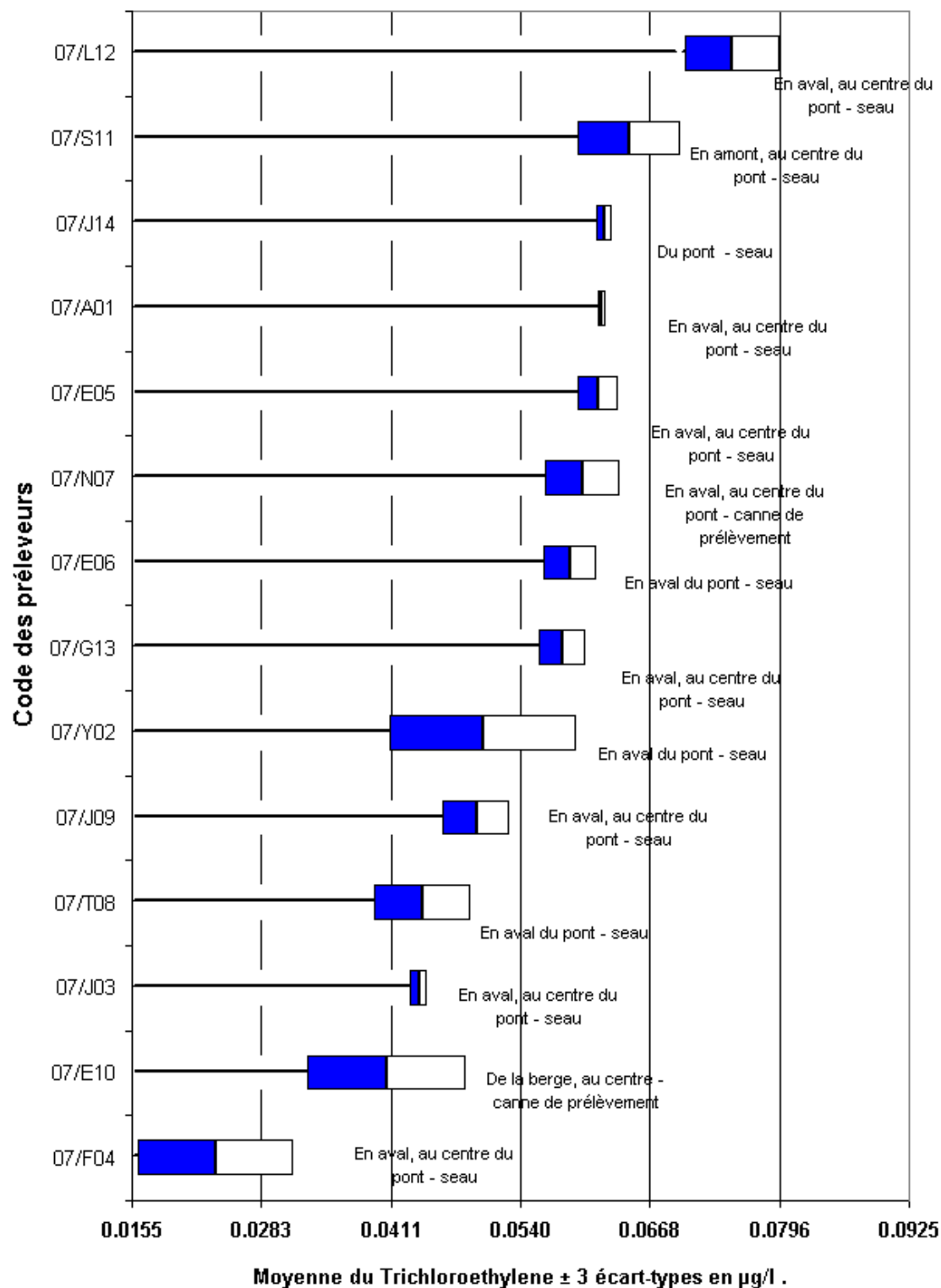
préleveur présentant un CVrép(intralaboratoire) > 2 Cvrépmoyen

x : moyenne de chaque participant

s : écart type de chaque participant

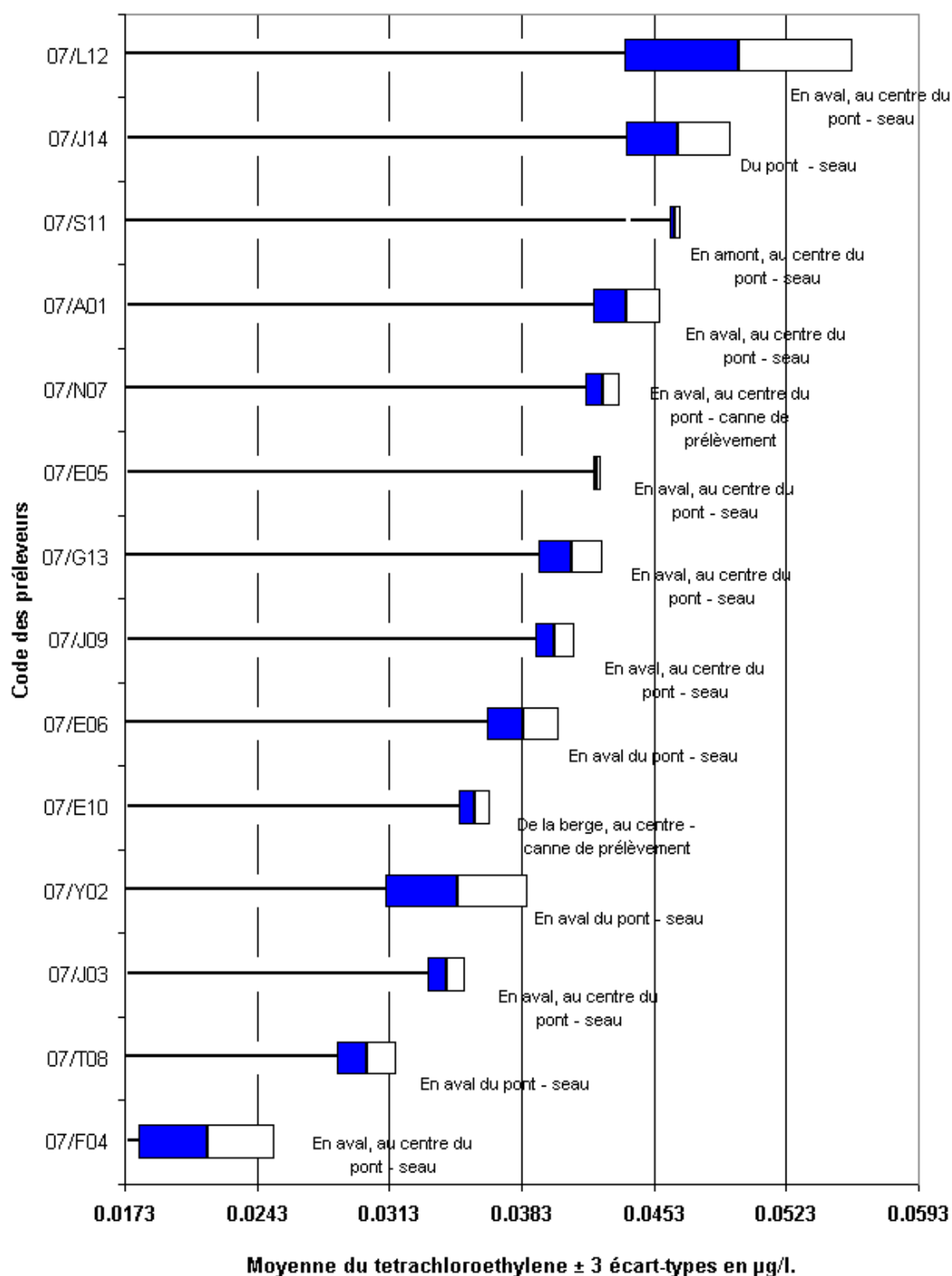
Trichloroethylene en µg/l- Protocole libre
Moyennes de l'ensemble des préleveurs avec écart-types

Tri par moyennes



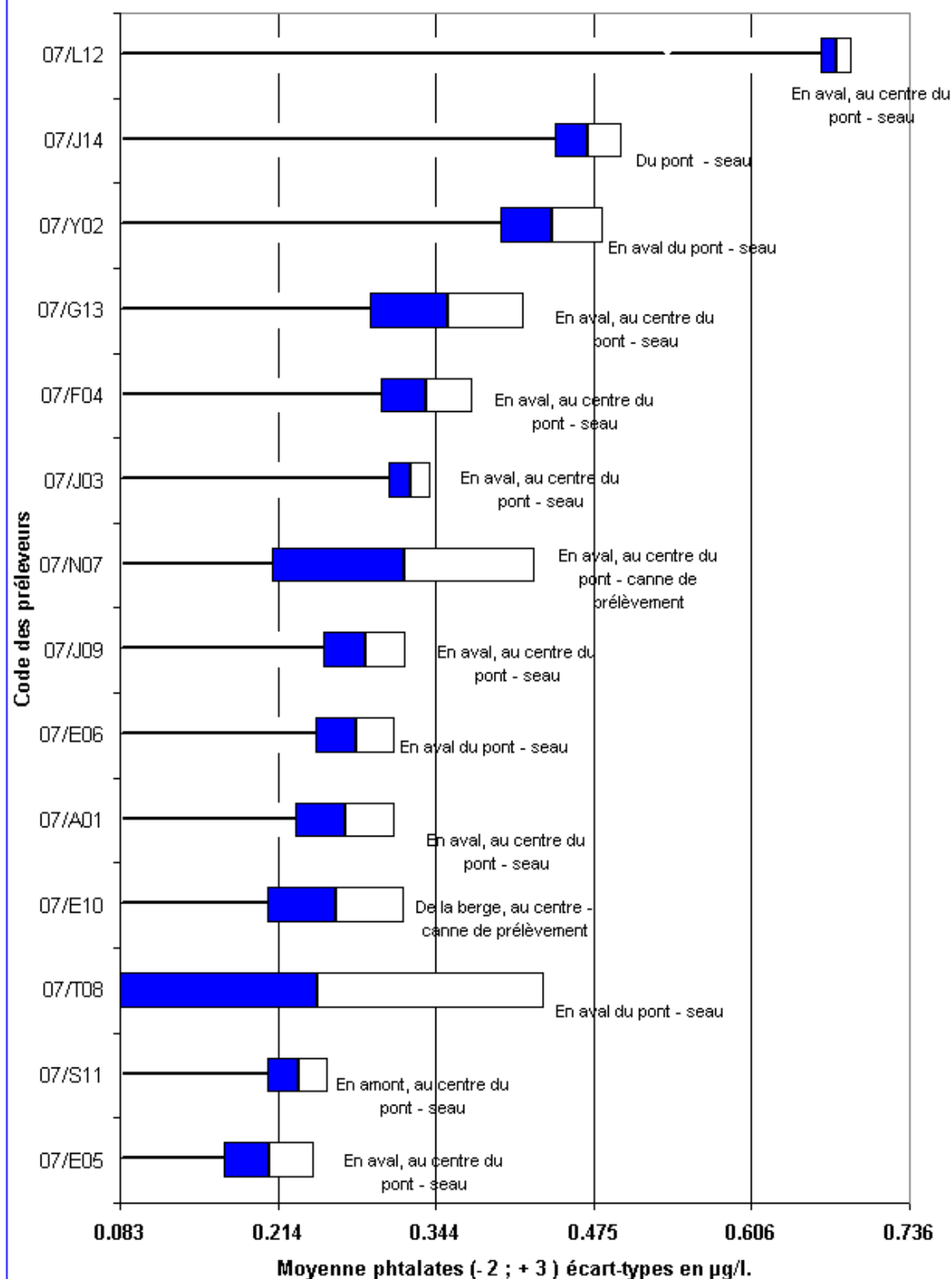
Tetrachloroethylene en µg/l - Protocole libre
Moyennes de l'ensemble des préleveurs avec écart-types

Tri par moyennes

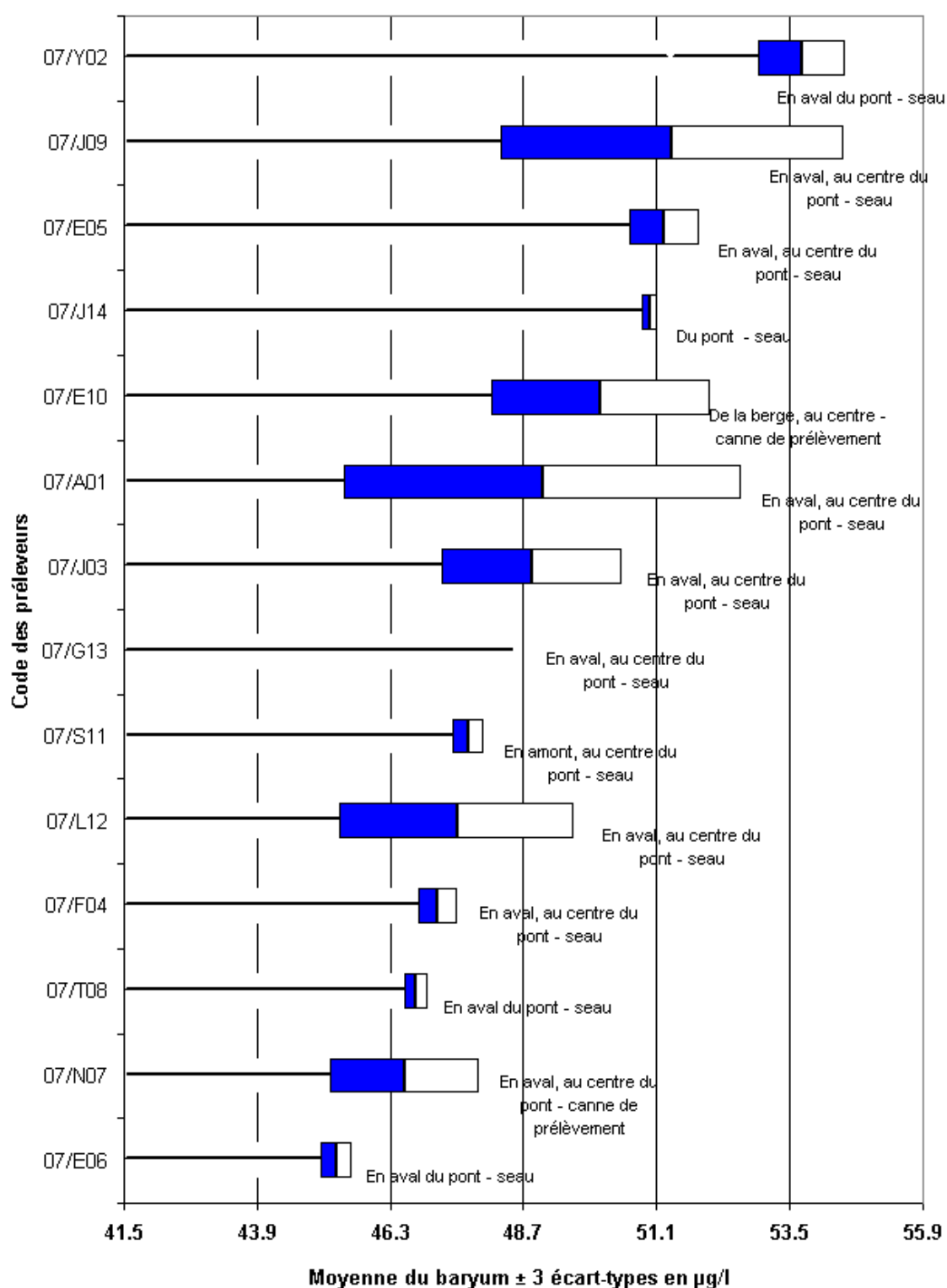


Phtalates en µg/l - Protocole libre
Moyennes de l'ensemble des préleveurs avec écart-types

Tri par moyennes

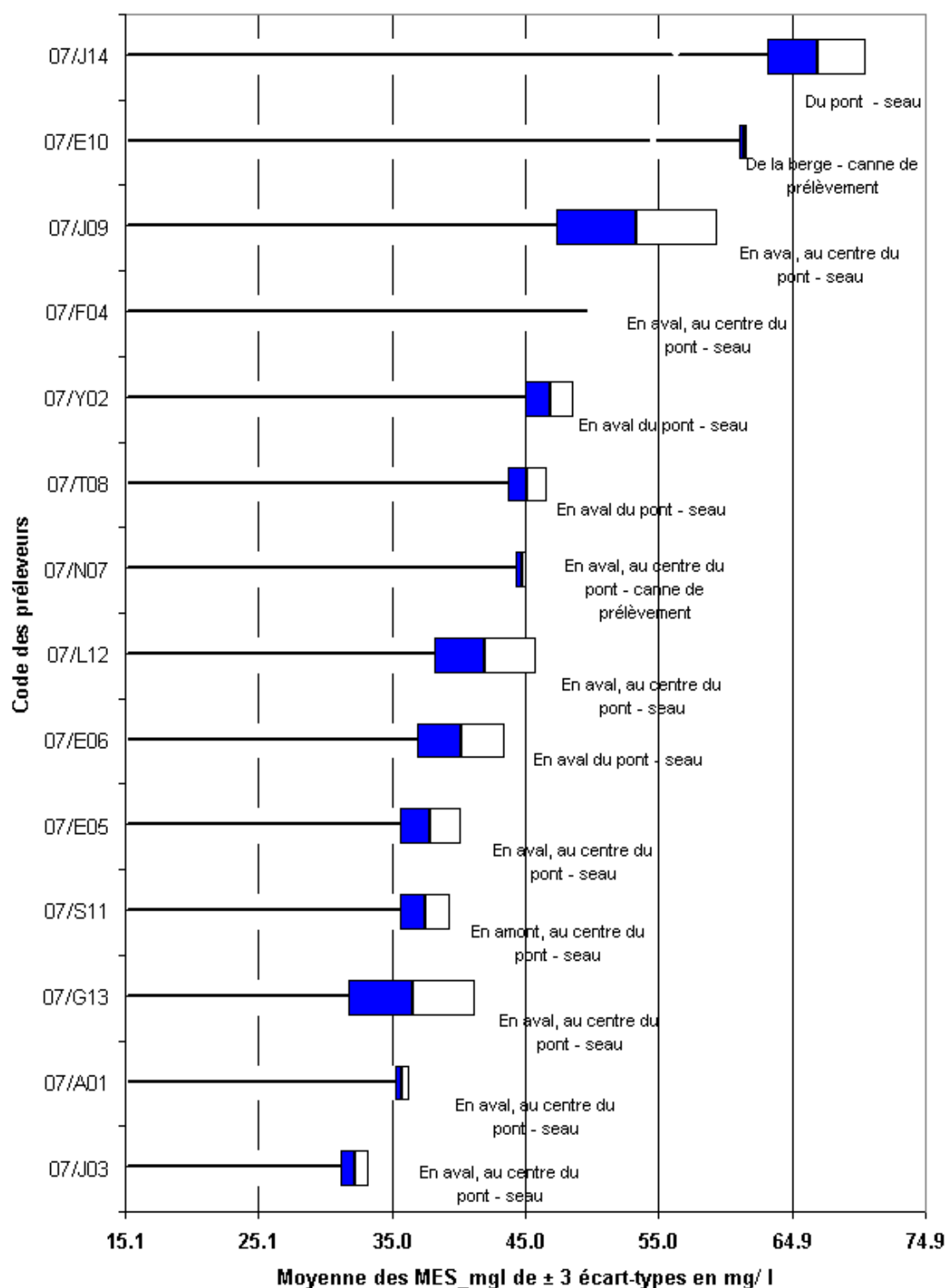


Baryum en µg/l - Protocole libre
Moyennes de l'ensemble des préleveurs avec écart-types



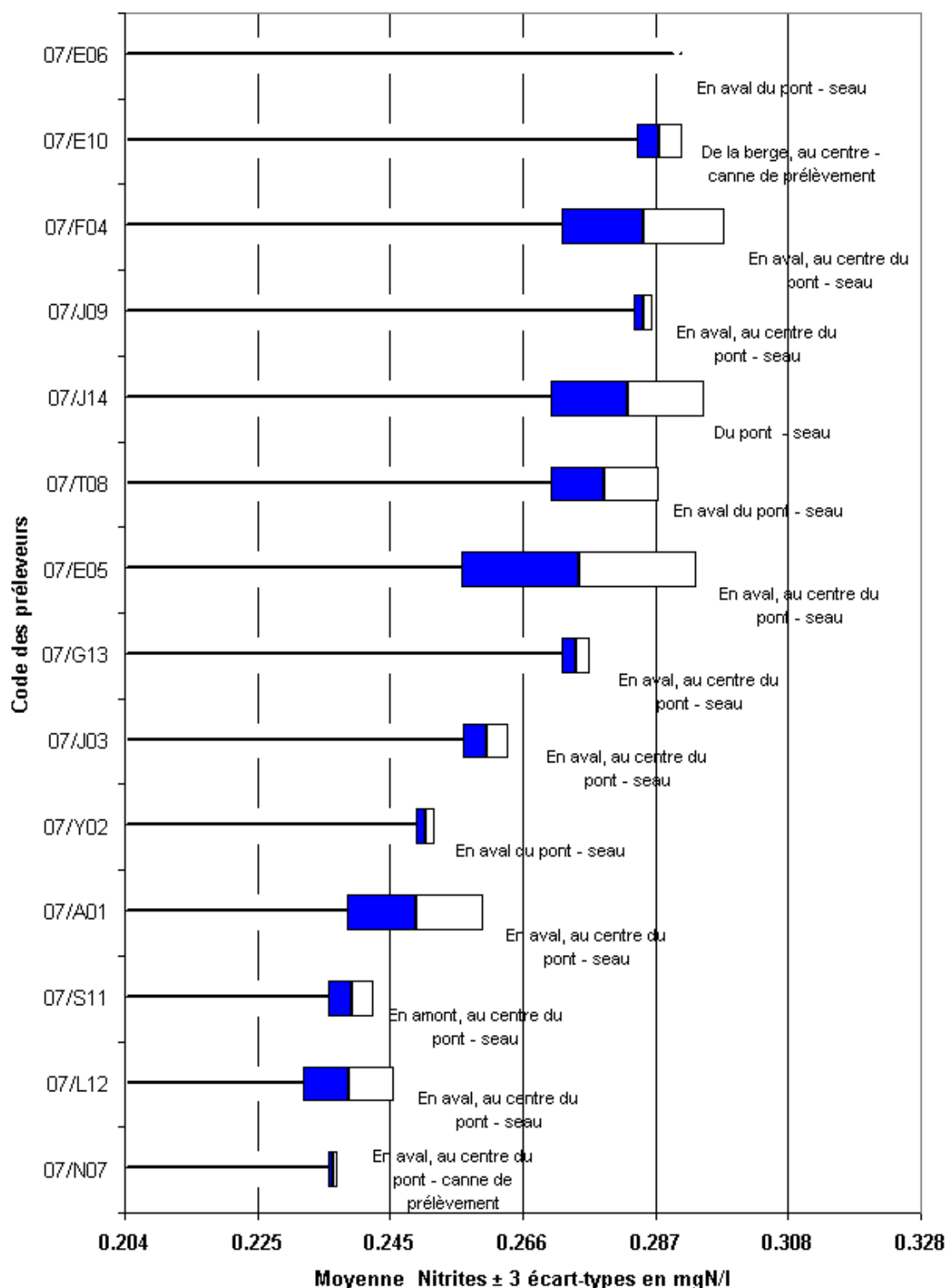
MES en mg/l - Protocole libre
Moyennes de l'ensemble des préleveurs avec écart-types

Tri par moyennes



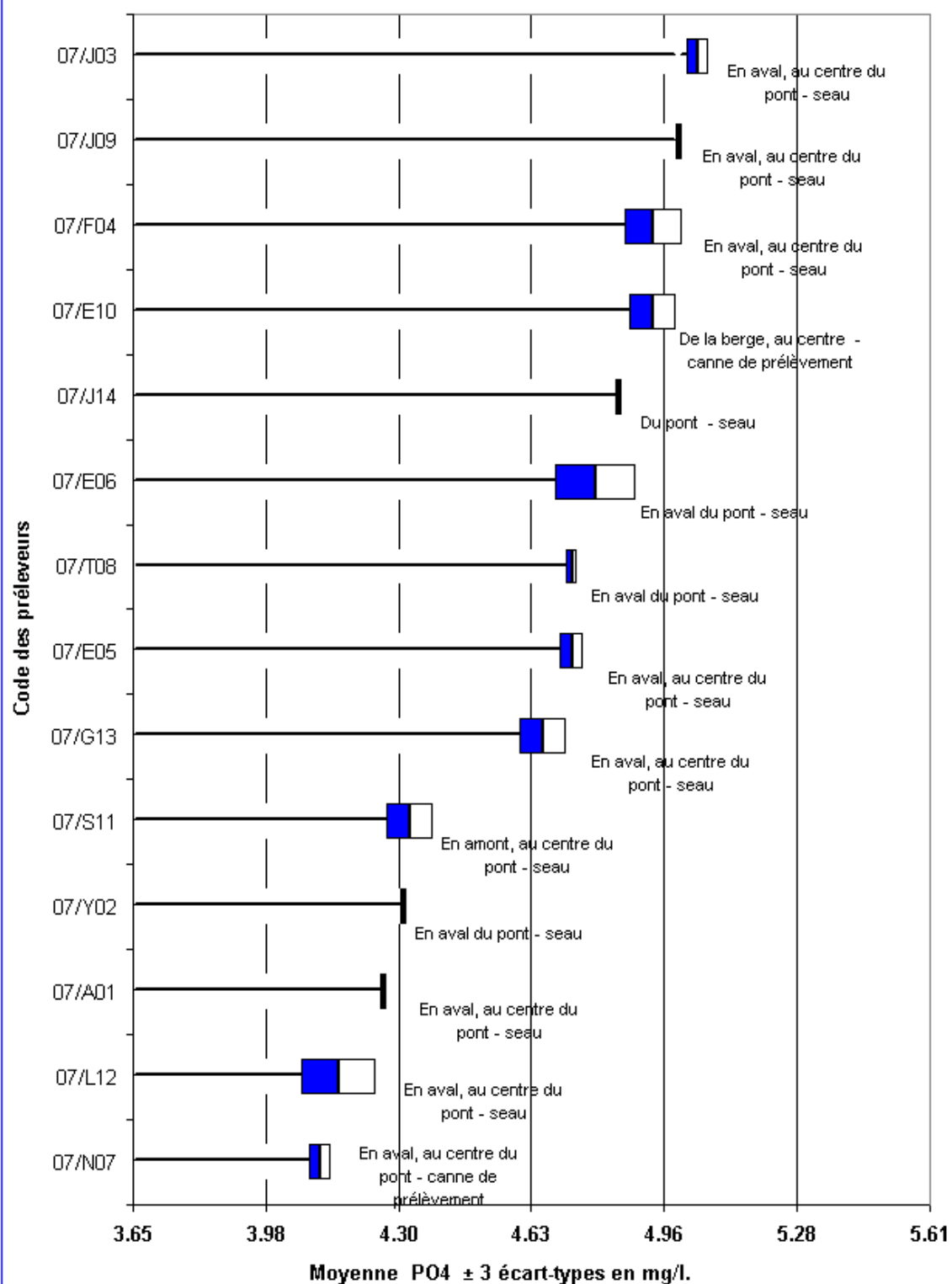
Nitrites en mgN/l - Protocole libre
Moyennes de l'ensemble des préleveurs avec écart-types

Tri par moyennes



PO4 en mg/l - Protocole libre
Moyennes de l'ensemble des préleveurs avec écart-types

Tri par moyennes



Annexe 16
Protocole Imposé : tableau Moyenne et écart type de répétabilité des préleveurs et courbes de répartition statistique

N° Labo		Trichloroethylene µgl			tetrachloroethylene µgl			phtalates µgl			baryum µgl			MES mgl			Nitrites mgNI			PO4 mgl		
Protocole imposé		x	s	CVrép	x	s	CVrép	x	s	CVrép	x	s	CVrép	x	s	CVrép	x	s	CVrép	x	s	CVrép
	07/A01	0.035	0.018	51.4%	0.029	0.009	29.6%	0.185	0.048	26.0%	48.25	1.63	3.4%	66.16	3.05	4.6%	0.275	0.004	1.29%	5.09	0.13	2.6%
	07/Y02	0.037	0.015	41.2%	0.030	0.008	26.2%	0.388	0.282	72.8%	53.60	2.55	4.7%	63.60	4.82	7.6%	0.287	0.001	0.49%	5.14	0.06	1.1%
	07/J03	0.048	0.011	22.0%	0.033	0.009	26.2%	0.299	0.221	73.8%	52.75	0.64	1.2%	43.46	2.52	5.8%	0.293	0.001	0.24%	4.85	0.02	0.4%
	07/F04	0.074	0.004	4.9%	0.048	0.003	6.8%	0.278	0.061	21.9%	47.50	0.14	0.3%	44.67	6.89	15.4%	0.282	0.002	0.75%	4.91	0.07	1.4%
	07/E05	0.088	0.001	0.6%	0.057	0.002	3.2%	0.290	0.001	0.2%	46.80	2.12	4.5%	35.62	2.04	5.7%	0.240	0.000	0.00%	4.36	0.06	1.5%
	07/E06	0.090	0.004	4.6%	0.061	0.002	3.0%	0.425	0.019	4.5%	46.45	3.46	7.5%	37.40	2.72	7.3%	0.251	0.002	0.85%	4.15	0.05	1.2%
	07/N07	0.073	0.011	15.1%	0.054	0.005	9.3%	0.267	0.037	14.1%	49.05	2.47	5.0%	54.81	2.64	4.8%	0.294	0.001	0.48%	5.03	0.04	0.8%
	07/T08	0.100	0.000	0.1%	0.065	0.000	0.0%	0.628	0.068	10.8%	46.40	2.12	4.6%	38.48	0.03	0.1%	0.227	0.010	4.36%	4.07	0.02	0.5%
	07/J09	0.066	0.002	2.8%	0.045	0.000	0.6%	0.533	0.110	20.6%	44.70	0.42	0.9%	42.60	3.67	8.6%	0.272	0.001	0.26%	4.71	0.03	0.6%
	07/E10	0.077	0.001	1.6%	0.060	0.001	1.3%	0.242	0.006	2.3%	47.70	3.25	6.8%	40.55	2.69	6.6%	0.267	0.001	0.27%	4.71	0.04	0.8%
	07/S11	0.068	0.004	6.3%	0.051	0.000	0.4%	0.739	0.010	1.3%	49.30	0.42	0.9%	61.05	0.48	0.8%	0.298	0.001	0.24%	4.86	0.04	0.9%
	07/L12	0.068	0.002	2.9%	0.052	0.005	9.8%	0.338	0.024	7.1%	50.65	2.33	4.6%	54.80	2.59	4.7%	0.294	0.008	2.65%	4.96	0.01	0.1%
	07/G13	0.084	0.002	2.4%	0.057	0.004	6.9%	0.574	0.014	2.5%	44.50	0.99	2.2%	36.04	1.20	3.3%	0.228	0.000	0.00%	3.90	0.01	0.2%
	07/J14	0.071	0.004	6.2%	0.046	0.002	4.0%	0.260	0.013	5.2%	44.45	0.92	2.1%	44.37	3.38	7.6%	0.265	0.000	0.00%	4.55	0.02	0.5%
CVrép moyen (hors valeurs aberrantes)				5.80%			9.10%			8.7%			3.50%			5.90%			0.30%			0.80%

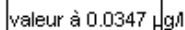
Les exclus pour dispersion (Aberrants du test de Cochran) sont sur fond gris.

préleveur présentant un CVrép(intralaboratoire) > 2 Cvrépmoyen

x : moyenne de chaque participant

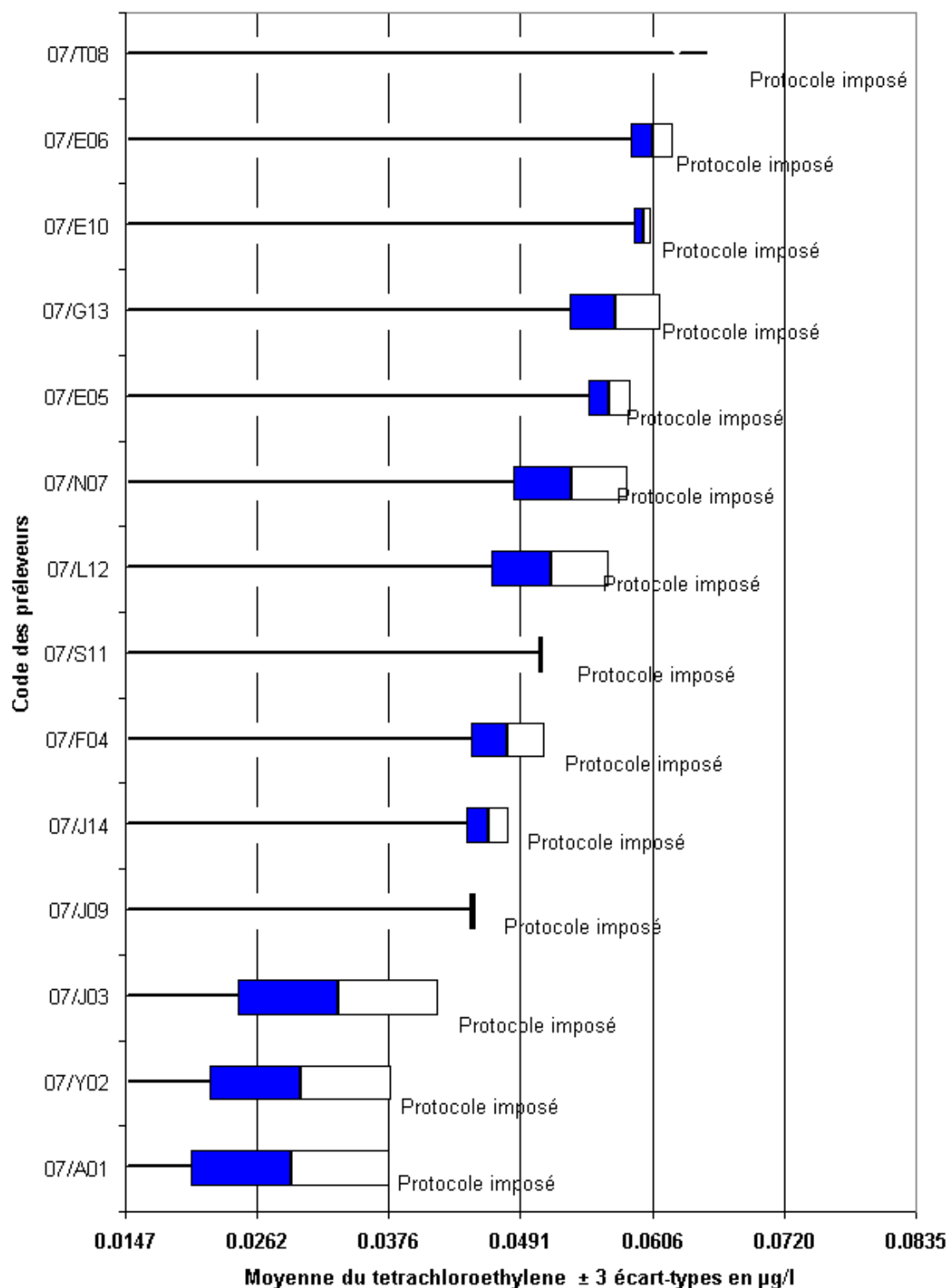
s : écart type de chaque participant

Tri par moyennes



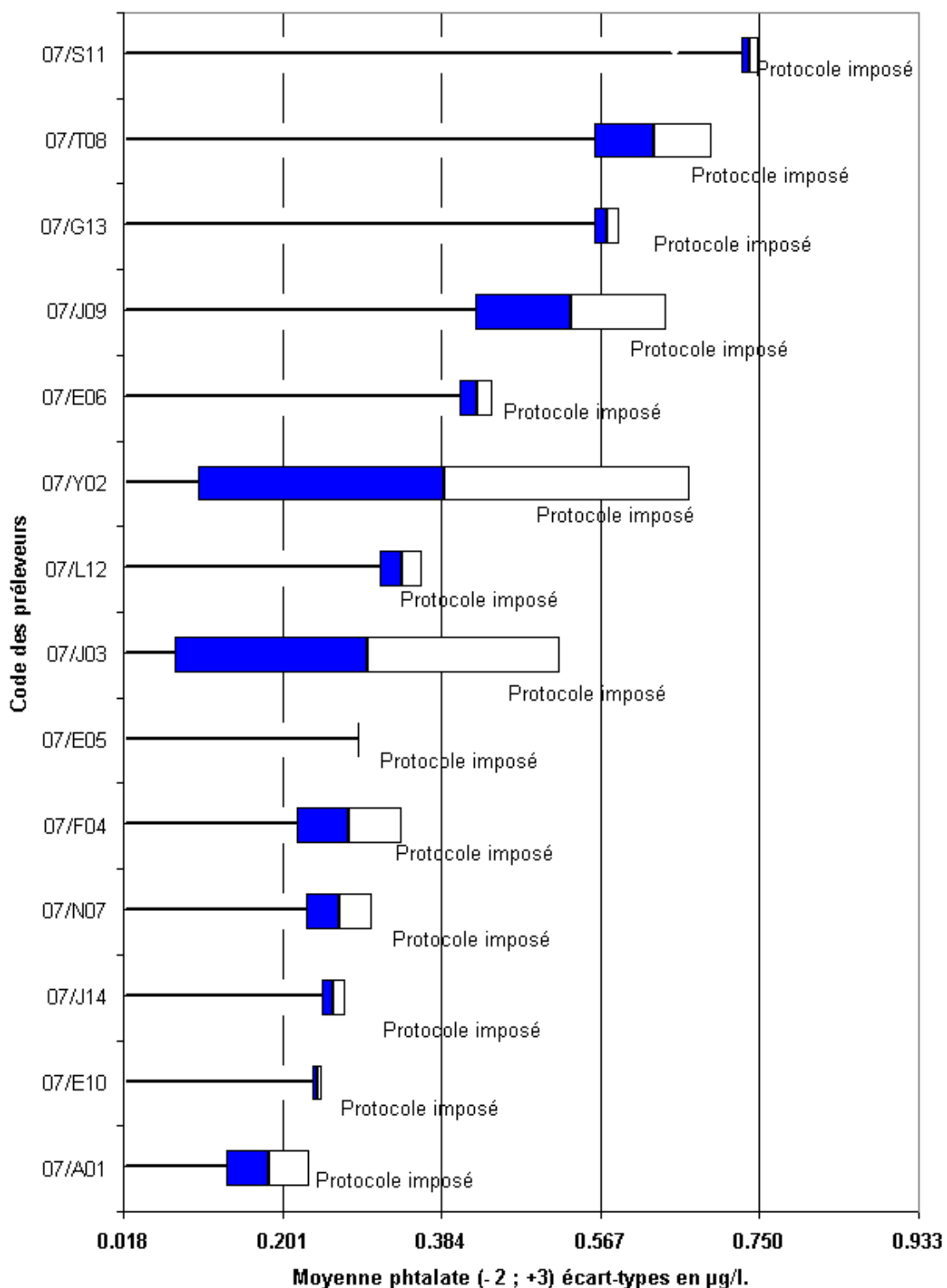
Tetrachloroethylene en µg/l - Protocole imposé
Moyennes de l'ensemble des préleveurs avec écart-types

Tri par moyennes

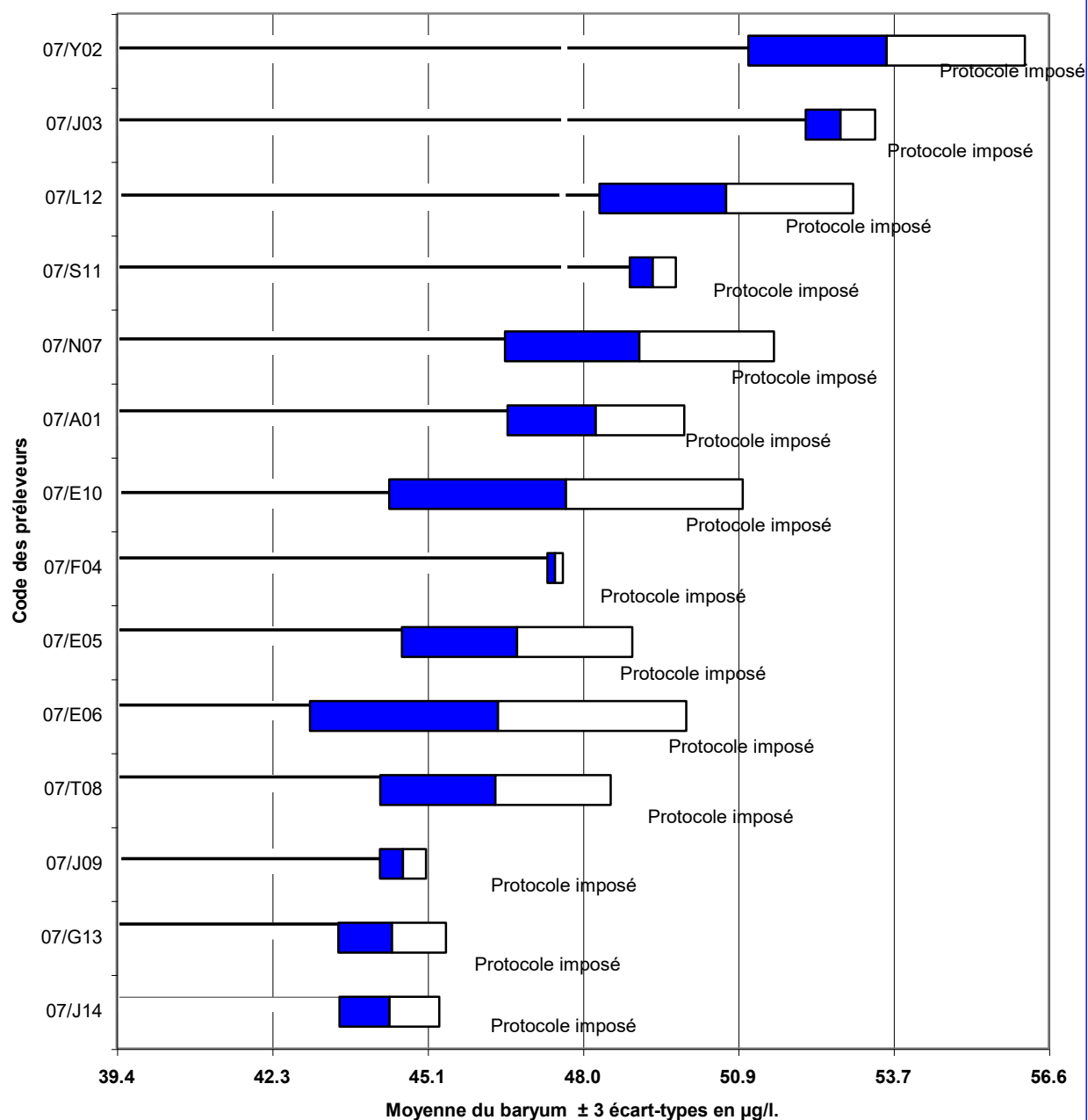


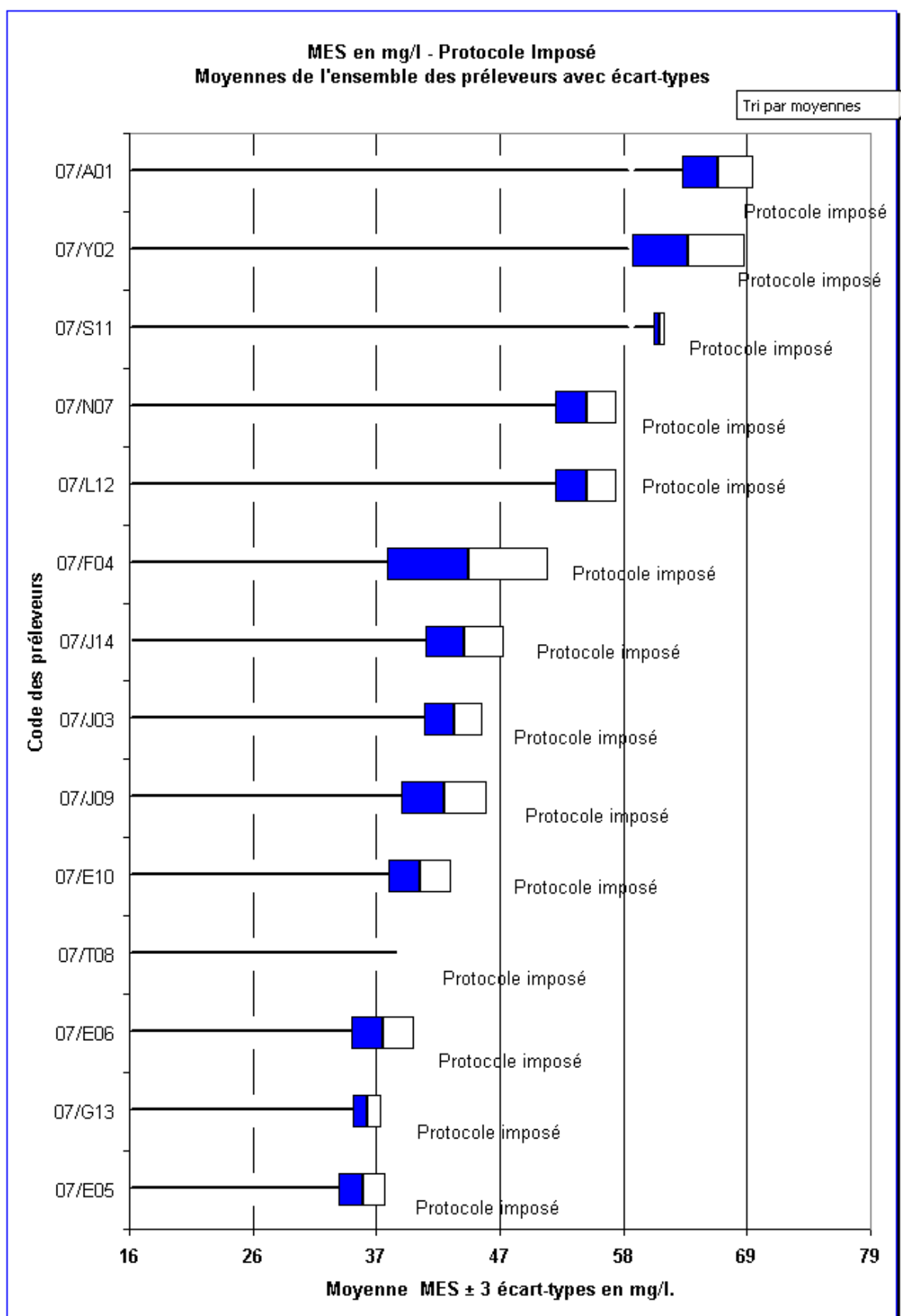
Phtalates en µg/l - Protocole imposé
Moyennes de l'ensemble des préleveurs avec écart-types

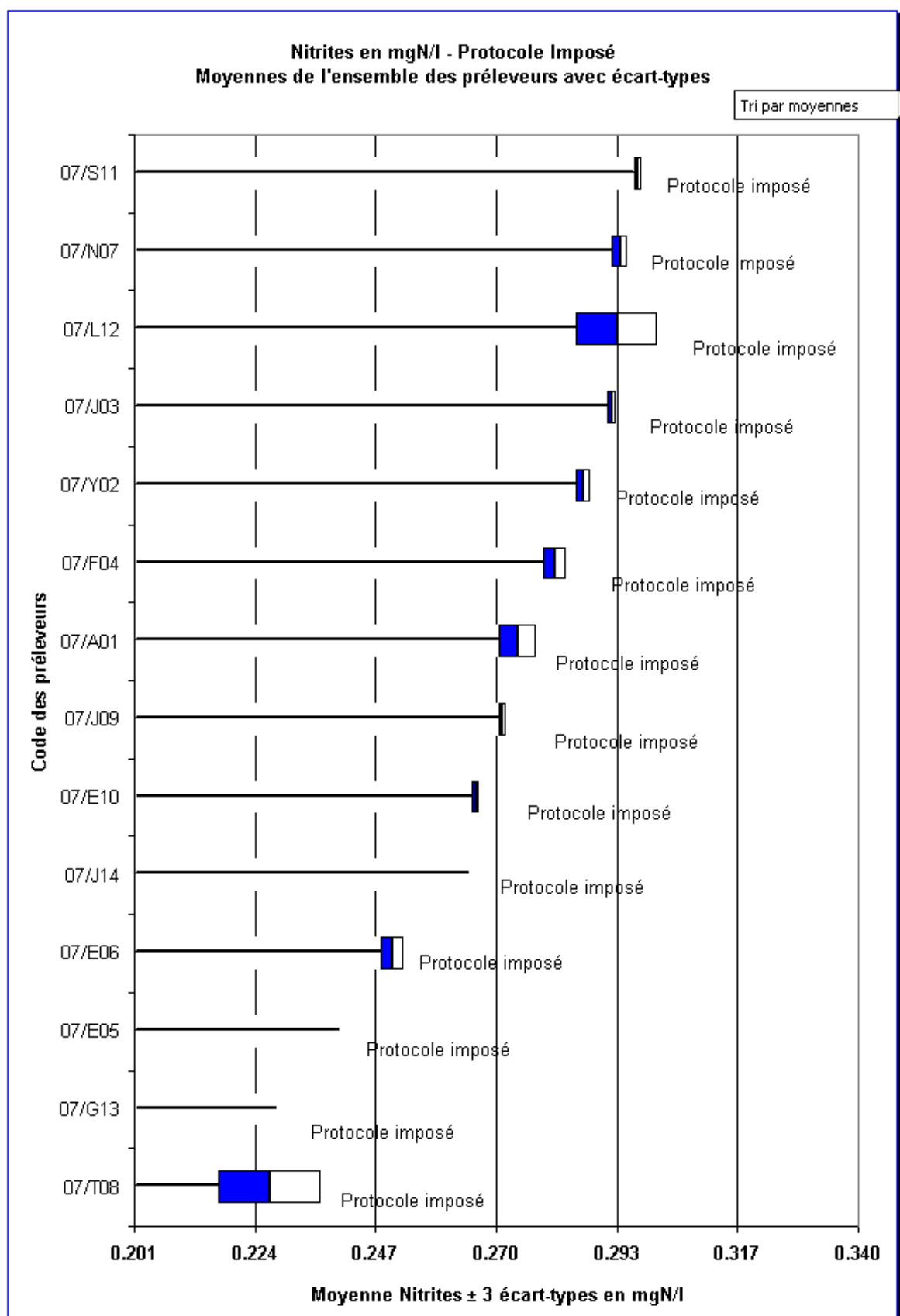
Tri par moyennes



Baryum en µg/l - Protocole imposé
Moyennes de l'ensemble des préleveurs avec écart-types

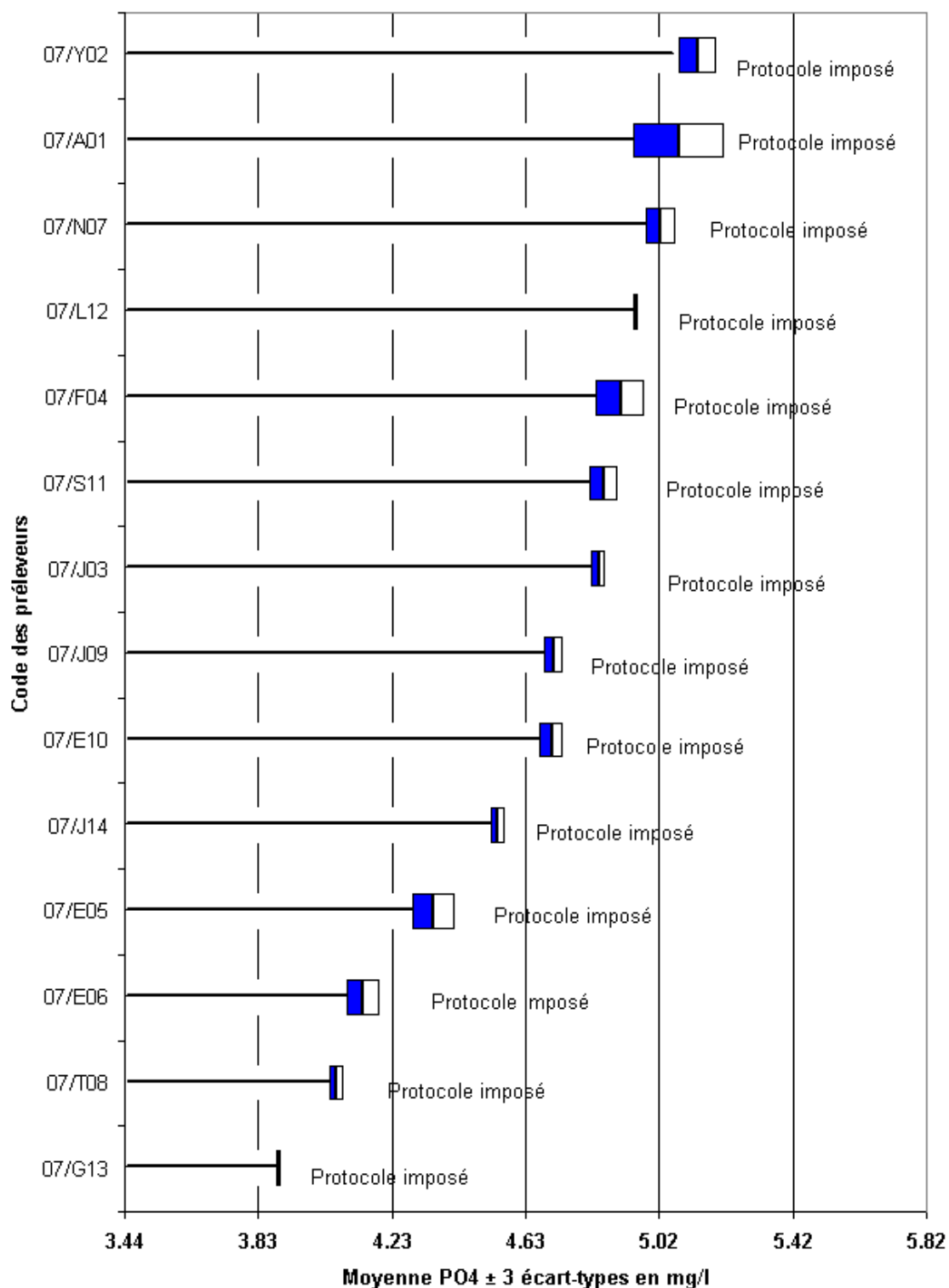






P04 en mg/l - Protocole imposé
Moyennes de l'ensemble des préleveurs avec écart-types

Tri par moyennes



*Annexe 17 Approche « Suivi du cours d'eau »
Résultat individuel de chaque préleveur, pour chaque protocole, pour chaque paramètre, par
rapport aux valeurs moyennes du suivi du cours d'eau*

