

Incertitudes liées à l'échantillonnage

Méthodologies d'estimation et
exemples pour eaux de surface, eaux
souterraines et sédiments

JP Ghestem - BRGM

Contexte



- Incertitudes analytiques « commencent » à être connues
 - Des exigences réglementaires existent sur ce point (QAQC, Agrément)
- Très peu de données sur les incertitudes « échantillonnage à la station » et peu de données sur la variabilité milieu
- Du point de vue de la surveillance l'information essentielle/pertinente devra être :
 - L'incertitude sur la détermination de la concentration dans le milieu
 - Pas l'incertitude sur la concentration dans le flacon fourni au laboratoire.

Mesurande

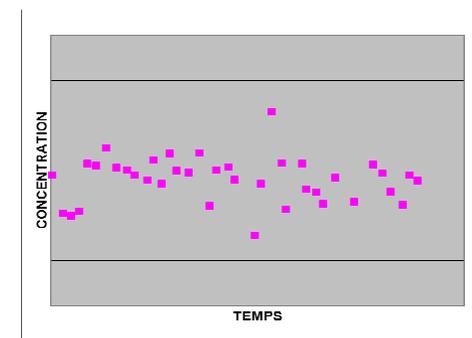
- Incertitude sur la concentration en polluant ?



Analyste
(flacon)



Préleveurs
(échelle de la station,
temps court)
Effet Protocole
d'échantillonnage
Effet « préleveur »



Gestionnaires
(variabilité spatiale et
temporelle à large
échelle)

Mesurande

- Incertitude sur la concentration en polluant ?



Incertainitude/variabilité au minimum stable ou le plus souvent fortement croissante du labo au milieu

Degré de connaissance de l'incertitude

Fort

Très faible (nul ?)

Faible

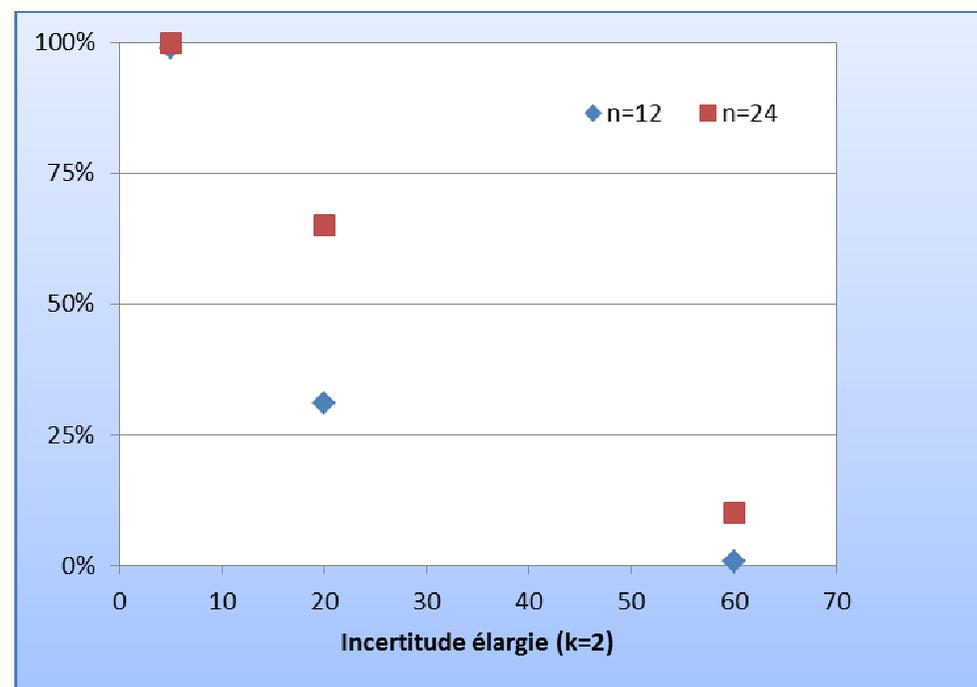
Quelques besoins

- Connaître la fiabilité / qualité de données à partir desquelles des décisions importantes peuvent être prises
 - Utilisation des incertitudes (comparaison NQE ? Détermination des tendances, des effets de plan de gestion ?)
- Connaissance part relative I_{labo} vs $I_{\text{échant}}$ en fonction des substances, famille, type de milieu
 - Sur quel domaine faire porter l'effort d'amélioration des méthodes ?
- Connaissance de la variabilité du milieu
 - Spatiale, Temporelle
 - Nécessité de maîtriser les caractéristiques de l'étape élémentaire « d'échantillonnage »
 - Les variations observées sont elles vraiment des variations du milieu
- Amélioration de la qualité des opérations d'échantillonnage
 - Acquisition de données quantitatives permettant l'amélioration des pratiques (sans données chiffrées, très difficile d'améliorer un processus)

Tendances

Pourcentage de chroniques pour lesquelles une tendance est identifiée de façon fiable statistiquement

- 1000 simulations
- Pente de 20% sur 6 ans
- 2 ou 4 données par an
- 6 années de chronique
- Test statistique sur les 1000 simulations
- Cf Rapport AQUAREF 2010



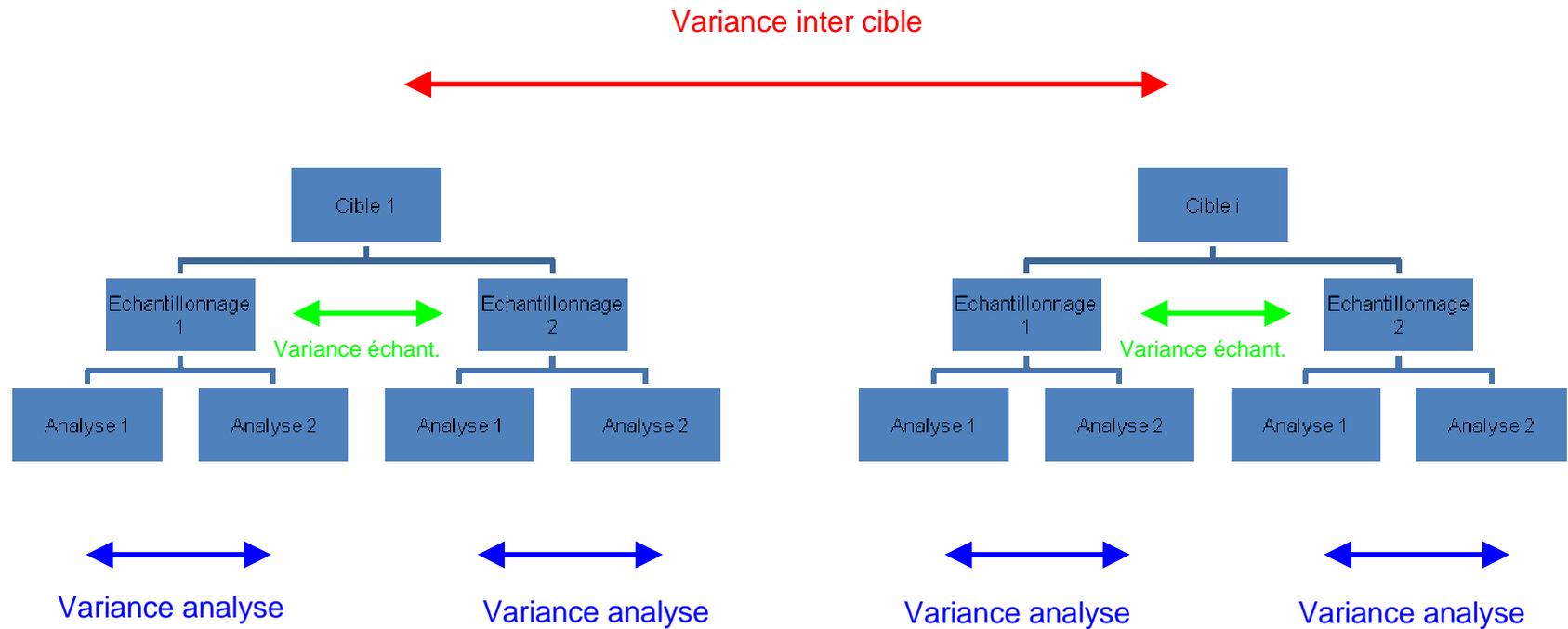
Résultats « théoriques » mais qui permettent d’appréhender l’impact de la variabilité des données

Méthodologie d'estimation des incertitudes « échantillonnage station »

Méthode		Opérateur	Protocole	Composante estimée			
N°	Nom			Prélèvement		Analyse	
				Fidélité	Biais	Fidélité	Biais
1	Doubles	1	1	oui	non	Oui	(Non)
2	Protocole	1	Plusieurs	Effet protocole		Oui	(Non)
3	Collaboratif	Plusieurs	1	Effet opérateur		Oui	(Oui)
4	Essai Aptitude	Plusieurs	Plusieurs	Effet protocole et opérateur		Oui	(Oui)

D'après Eurachem
CITAC 2007

Méthodologie d'estimation des incertitudes « échantillonnage station »



Site eau souterraine

- **Plan d'expérience mis en œuvre en parallèle de l'essai d'intercomparaison sur l'échantillonnage (Juin 2009)**
- **Opérateur unique (BRGM) - Une seule méthode d'échantillonnage**
- **Répétition des échantillonnages sur 5 jours – Deux échantillonnages par jour (matin-après midi)**
- **COV, Triazines, NO3, Métaux**
- **Identification des variances**
 - « analyse » : répétabilité analytique (pas incertitude)
 - « échantillonnage » : répétition échantillonnage
 - « jour » : effet jour (hypothèse de stabilité du site)

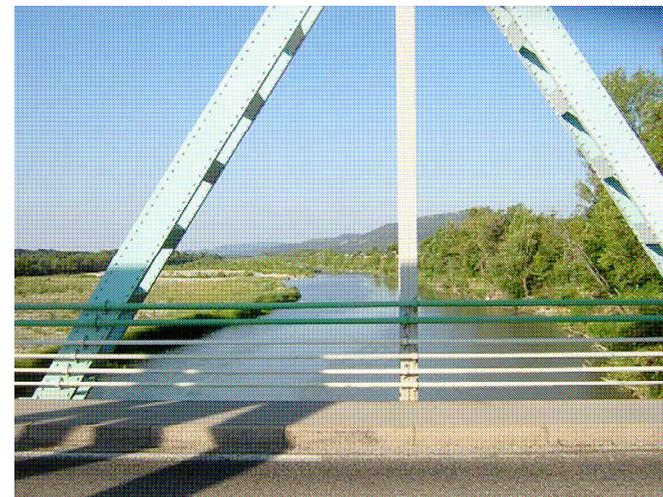


Site eau souterraine

	Moyenne	Ecart-type « Analyse » en %	Ecart-type « Echant. » en %	Ecart-type « Jour » en %	Ecart-type total en %	Incertitude analytique en % (k=1)
Tétrachloréthylène	2.2 µg/l	5.0	0	2.8	5.7	7.5
Nitrates	70.3 mg/l	0.4	0.05	0.3	0.5	5
Atrazine	406 ng/l	7.0	0	0	7.0	12.5
Terbutylazine	23.1 ng/l	8.1	0	0	8.1	15
Chrome	0.15 µg/l	6.4	0	1.1	6.5	15
Cobalt	0.07 µg/l	5.7	3.0	0	6.4	10
Zinc	0.26 µg/l	5.6	32.3	11.1	34.6	20
Barium	36.1 µg/l	1.1	0.9	0	1.4	7.5

Site eau de surface

- **Site de la Durance aux Mees (avec l'appui AERMC)**
- **Test des différents protocoles et pratiques envisageables dans le respect des préconisations de la fiche station**
 - 3 méthodes d'échantillonnage : cours d'eau, pont, berge
 - Différents endroits sur le site
 - Essais sur une demi journée
- **Un opérateur unique (BRGM)**
- **Double échantillonnage**
- **Double analyse sur chaque échantillonnage**
- **3 COV, MES, Anions (dont NO₂), Métaux**
- **Episode orageux pendant la nuit**



Site eau de surface

	Lieu	Mode d'échantillonnage	Heure
1	Sous le pont	Canne	9h15
2	Aval pont (10m)	Cours	9h30
3	Aval pont (10m)	Canne	9h45
4	Aval pont (20m)	Cours	10h10
5	Aval pont (20m)	Canne	10h20
6	Sous le pont	Canne	10h50
7	Amont pont (50m)	Canne	11h20
8	Sur le pont	Seau	12h00
9	Sur le pont	Seau	12h20
10	Sous le pont	Canne	12h45

Site eau de surface

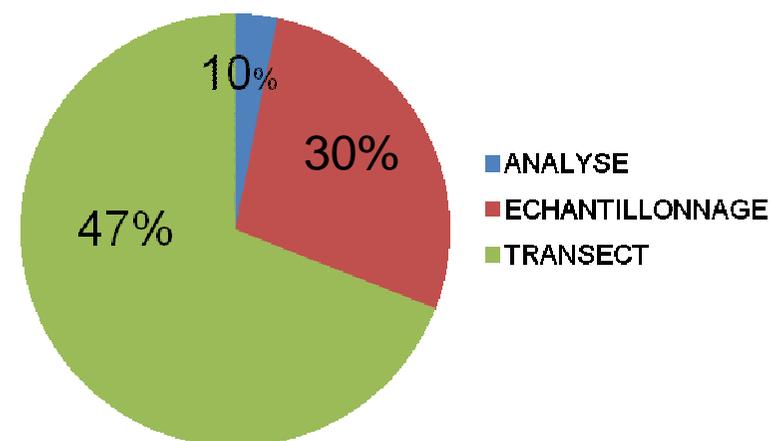
Elément	Concentration échantillon 1	Concentration échantillon 10	Ecart-type « Analyse » (en %)	Ecart-type « Echant » (en %)	Ecart-type «Methode (et milieu) » (en %)	Ecart-type global (en %)	Incertitude analytique en % (k=1)
Nitrites	0.025 mg/l	0.026 mg/l	1.5	2.7	4.3	5.3	10
Nitrates	1.38 mg/l	1.46 mg/l	0.7	0.9	2.0	2.3	5
Sulfates	106.0 mg/l	108.5 mg/l	0.3	0.1	0.8	0.8	7.5
MES	800 mg/l	1350 mg/l	2.7	6.2	9.5	11.7	7.5
1-2 dichloroéthane	0.97 µg/l	0.86 µg/l	5.4	5.0	3.0	8.0	12.5
Uranium	0.57 µg/l	0.59 µg/l	1.9	2.4	2.2	3.8	7.5
Manganèse	5.5 µg/l	31.4 µg/l	4.0	3.4	74.7	74.9	5
Zinc	0.24 µg/l	0.25 µg/l	6.3	22.3	12.4	26.3	20

Sédiments

- Essais AQUAREF (CEMAGREF, BRGM, INERIS) en cours
- Site près de Lyon
- Echantillonnage de sédiments
- 4 transects
- 2 répétitions de l'échantillonnage sur chaque transect
- Doubles « analyse »
- Métaux, HAP, PCB, PBDE, COT, Organoétain
- Résultats Chrysène (HAP) en $\mu\text{g}/\text{kg}$

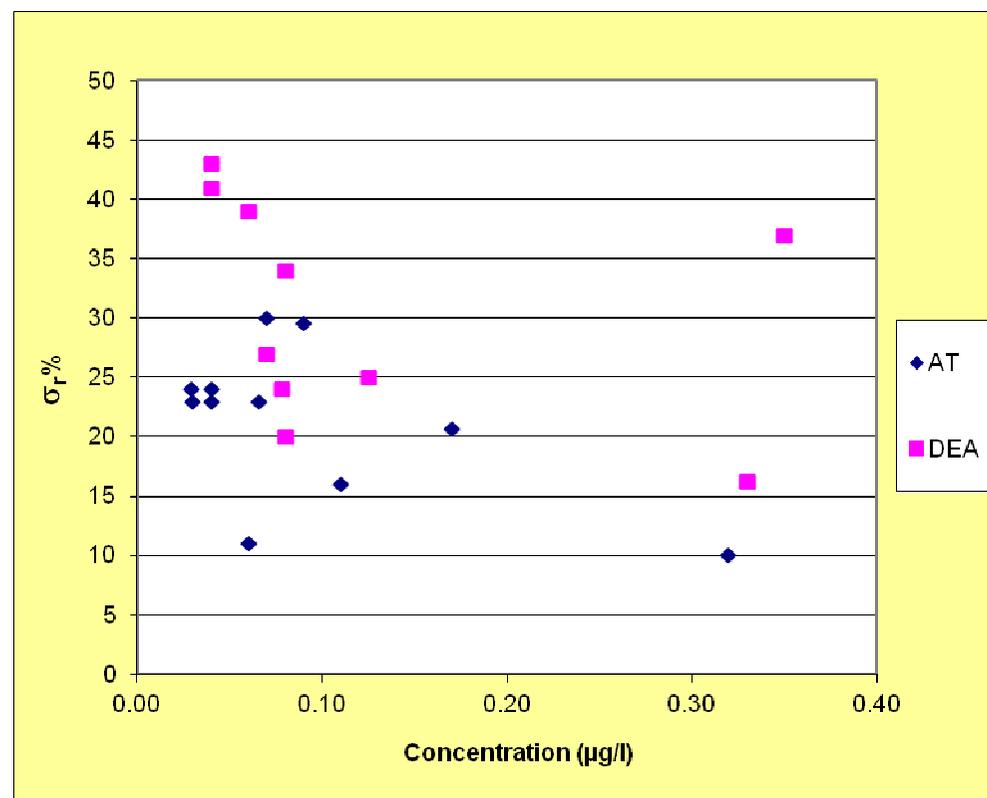
Echantillonnage	1		2	
Analyse	1	2	1	2
T1	137	96	309	243
T2	149	150	80	86
T3	222	245	238	252
T4	356	315	403	393

Part de la variance totale



Exploitation de chroniques de surveillance eau souterraine

- Exploitation très préliminaire et qualitative (très peu de données traitées)
- Ecart-type résiduel de la chronique (après exploitation des tendances) = variabilité des données hors tendance
- « carte de contrôle »
- Comparaison aux incertitudes analytiques connues
- Part liée à l'échantillonnage ??
- Situation différente sur quelques cas pour Fe par ex.



Conclusion

- **Des données nouvelles mais partielles**
 - En termes de substances, de type de site, de nombre d'expérimentations
 - Participent à la connaissance de l'incertitude sur l'ensemble de la chaîne de mesure
- **Méthodologies à appliquer dans le cas d'études spécifiques**
 - Pas en routine (exception possible pour des doubles échantillonnage dans quelques campagnes de surveillance)
- **Incertitudes échantillonnage (à la station)**
 - Faibles pour la plupart des paramètres étudiés (dans les conditions des essais)
 - Principaux facteurs significatifs
 - variabilité temporelle en eau de surface/spatiale sédiments
 - Variabilité liée à la contamination des échantillons (métaux, ...)
- **A confirmer (autres contextes, autres opérateurs, autres substances)**
 - En laboratoire : certaines incertitudes semblent incompressibles (variabilité intrinsèque et difficilement maîtrisable du protocole)
 - Echantillonnage à la station :
 - Bonnes pratiques : incertitudes négligeables par rapport aux incertitudes analytiques
 - Mauvaises pratiques, contaminations, dégradation : « incertitudes » prépondérantes