

DETERMINATION DES INCERTITUDES LIEES AUX APPAREILS D'ECHANTILLONNAGE AUTOMATIQUE

RESULTATS DES TESTS EXPERIMENTAUX MENES LORS DE L'ESSAI
COLLABORATIF PRELEVEMENTS EN REJETS CANALISES
POUR LA MESURE DES MICROPOLLUANTS

Action I-B-02 : Appui aux donneurs d'ordre, surveillance rejets

LACHENAL J.
mars 2013

Programme scientifique et technique
Année 2012

Rapport final



Avec l'approbation de



et le soutien de



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le contexte du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2012 dans le cadre du partenariat ONEMA-LNE2012, au titre de l'action I-B-02 « appui aux donneurs d'ordre, surveillance rejets ».

Auteur (s) :

Jacques LACHENAL

LNE

Jacques.lachenal@lne.fr

Vérification du document :

Marina COQUERY

Irstea

Marina.coquery@irstea.fr

Jean-Marc CHOUBERT

Irstea

Jean-marc.choubert@irstea.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@onema.fr

Etablissement : Jacques Lachenal, jacques.lachenal@lne.fr

Référence du document : Lachenal J. - Détermination des incertitudes liées aux appareils d'échantillonnage automatique : résultats des tests expérimentaux menés lors de l'essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement en rejet canalisé pour la mesure de micropolluants - Rapport Aquaref 2012 - 30 pages.

2012LNE4_determination_incertainitudes_preleveurs_automatiques.doc

Convention ONEMA-LNE n°41/19-02-12

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

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION.....	7
2. PROGRAMME DU CONTROLE METROLOGIQUE.....	8
3. RESULTATS.....	9
3.1. Caractéristiques des matériels	9
3.2. Données de volume unitaire et de vitesse d'aspiration obtenues sur site	10
3.3. Méthodologie d'exploitation des données obtenues pour volume unitaire et vitesse d'aspiration, bilan et discussion.....	11
3.4. Résultats des analyses de MES et commentaires	12.
3.5. Estimation des incertitudes.....	14
4. CONSTATATIONS.....	16
5. CONCLUSIONS	18
6. BIBLIOGRAPHIE.....	19
Annexe 1 : Données de chaque participant et leur traitement associé.....	20
Annexe 2 : Etape 2 : contrôle métrologique	29

TITRE DETERMINATION DES INCERTITUDES LIEES AUX APPAREILS D'ECHANTILLONNAGE AUTOMATIQUE :
RESULTATS DES TESTS EXPERIMENTAUX MENES LORS DE L'ESSAI COLLABORATIF D'INTERCOMPARAISON SUR LE
PRELEVEMENT EN REJET CANALISE POUR LA MESURE DE MICROPOLLUANTS.
AUTEUR LACHENAL J.

RESUME

Un premier essai collaboratif portant sur la pratique de l'échantillonnage des micropolluants en rejet canalisé, à l'aide d'échantillonneurs automatiques, réunissant 9 participants, a été réalisé sur le rejet canalisé d'une STEP, les 31 janvier et 1^{er} février 2012.

Dans le cadre de cet essai, le programme initial du contrôle métrologique des matériels sur site a été renforcé afin de pouvoir mettre en application la détermination des incertitudes de ces dispositifs de prélèvement. Celle-ci a été conduite en se basant sur des travaux précédents de 2010 qui avaient identifié les mesurandes les plus importants et les plus quantifiables à prendre en compte pour cette estimation des incertitudes, c'est-à-dire le volume unitaire et la vitesse d'aspiration du prélèvement individuel programmé.

Les résultats obtenus confirment l'importance de ces deux mesurandes dans l'incertitude. Ce travail est à double utilisation par les participants : isolé, il permet à chaque participant de s'auto-évaluer et de mettre en place des plans de contrôle adaptés afin de maintenir les critères de performance de son appareil par rapport à une valeur fixée ; en comparant les résultats analytiques obtenus (Cf le rapport de l'essai), il permet d'identifier le réel impact de ces mesurandes sur la qualité des résultats et ce en fonction de la substance recherchée.

Ce rapport dresse également un premier bilan de la réalisation de l'essai lui-même et formule quelques recommandations pour le mode opératoire des contrôles métrologiques.

Mots clés (thématique et géographique) :

Incertitude, échantillonneur automatique, volume unitaire, vitesse d'aspiration, contrôle métrologique, micropolluants

TITLE DETERMINATION OF THE UNCERTAINTIES RELATED TO AUTOMATIC SAMPLING DEVICES: RESULTS OF EXPERIMENTAL TESTS CARRIED OUT DURING THE INTERCOMPARISON TEST ON WASTEWATER SAMPLING FOR THE MEASUREMENT OF MICROPOLLUTANTS.
AUTHOR LACHENAL J.

ABSTRACT

Nine participants gathered for a first collaboration on January 31st and February 1st, 2012. They performed a test on the channelled releases of a water-treatment plant to study wastewater sampling of micropollutants using automatic sampling devices.

The initial programme for metrological monitoring of on-site materials was reinforced for this test so that determination of the uncertainties of these sampling devices could be implemented. Determination was conducted on the basis of previous work carried out in 2010 and which had led to the identification of the most important and quantifiable measurands to take into account when estimating these uncertainties, that is, the unit volume and the rate of aspiration of the individual sample programmed.

The results obtained confirm the importance of these two measurands in the uncertainty. This work offers dual use to participants: when isolated, it enables each participant to evaluate themselves and implement adapted monitoring plans to maintain the performance criteria of their devices with regard to a set value. Besides, by comparing the analytical results obtained (see test report), it enables to identify the actual impact of these measurands on the quality of the results, according to the substance searched for.

This report also summarizes the first results of the test itself and presents a few recommendations regarding the procedure for metrological monitoring.

Keywords (thematic and geographic):

Uncertainty, automatic sampling device, unit volume, rate of aspiration, metrological monitoring, micropollutants

1. CONTEXTE

Depuis 2008, une réflexion a été engagée au sein d'AQUAREF sur le thème des « pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants émergents et prioritaires en assainissement (dans les rejets canalisés) ».

Plusieurs groupes techniques (SGT) ont été définis pour produire une première version d'un guide technique opérationnel [1], dont les recommandations doivent être mise en pratiques et consolidées lors d'un essai collaboratif de prélèvements en eaux résiduaires.

En 2010, un cahier des charges a été ainsi produit par l'INERIS, en collaboration avec Irstea et LNE (travaux Aquaref) afin de décrire l'organisation de cet essai collaboratif [2], en vue de sa réalisation en 2011.

L'un des groupes techniques, le SGT5, avait pour mission de déterminer les incertitudes liées aux préleveurs automatiques, et de proposer un plan d'expérience pour leur estimation [3]. Ce rapport identifiait deux paramètres essentiels dans l'incertitude que nous appelons mesurandes par la suite : le volume unitaire de prélèvement et la vitesse d'aspiration du liquide. Le plan d'expérience proposait la réalisation, par chaque utilisateur de préleveur automatique, de mesures répétées du volume unitaire (à plusieurs valeurs au choix), et la détermination des vitesses d'aspiration pour différentes configurations (longueur du tuyau, hauteur d'aspiration, pente, avec et sans crépine). Ces évaluations devaient permettre de faire une estimation de l'incertitude de ces deux mesurandes identifiés, au moins une fois en laboratoire, mais également de manière plus réduite sur site avant et après une campagne d'échantillonnage. C'est cette dernière proposition qui a été mise en application lors de l'essai collaboratif.

L'essai collaboratif a été organisé en 2011 par l'INERIS (choix du site, sélection des participants, rédaction du programme détaillé) pour une réalisation les 31 janvier et 1^{er} février 2012. Il a réuni 9 participants sur le site de la station d'épuration des Boissettes (Seine et Marne). Il avait pour objectif d'observer et évaluer les pratiques de prélèvement automatisé en rejet canalisé, d'estimer la variabilité des résultats liés aux opérations de prélèvement et d'étudier l'exactitude des analyses effectuées sur le terrain (pH, conductivité et température), afin de consolider ou amender la première version du guide technique opérationnel qui a servi de support à l'essai.

Dans le programme de l'essai collaboratif, une étape particulière (la n°2) a été consacrée au contrôle métrologique de chaque échantillonneur automatique (cf son détail dans l'annexe 2). L'objectif de cette étape était de réunir suffisamment d'informations pour estimer les incertitudes liées à l'obtention d'un volume d'échantillon cumulé sur une période de temps fixée. Il s'agissait d'une première de ce type, au moins sur site, certain participant signalant qu'ils réalisent certains contrôles de leur matériel afin d'en déterminer une valeur d'incertitude pour le prélèvement, mais en laboratoire.

Les éléments recueillis sur site sont présentés dans ce rapport avec leur exploitation dans l'objectif d'estimer l'incertitude des facteurs ayant le plus d'influence sur le résultat de l'échantillonnage automatique.

En effet, la vitesse d'aspiration a un impact sur les composés ayant une fraction particulière ou étant plutôt hydrophobes, et l'expression des résultats analytiques tient compte du volume prélevé cumulé, à partir du calcul théorique volume cible et nombre de prélèvements unitaires. Une incertitude élevée sur chacune de ces deux informations conduit à des analyses moins représentatives de la réalité chimique du milieu concerné et à une mauvaise appréciation du flux de chaque composé recherché au point de prélèvement observé.

2. PROGRAMME DU CONTROLE METROLOGIQUE

Les contrôles métrologiques ont été réalisés sur le site par chaque participant avant et après le lancement de l'essai lui-même. Le déroulement complet de l'essai collaboratif fait l'objet d'un rapport spécifique de l'organisateur INERIS [4]. Le protocole de l'étape 2 tel que communiqué aux participants est présenté en annexe 2. Pour plus de détails sur les matériels mis en œuvre, se reporter au § 6.3 du rapport INERIS [4].

Les contrôles visent (i) à comparer le comportement des matériels en situation réelle, et (ii) à déterminer quelle est leur influence sur le résultat analytique des substances analysées. Ces opérations doivent permettre de renseigner les 2 mesurandes « volume unitaire » et « vitesse d'aspiration » qui ont été identifiés dans le rapport antérieur [3].

Les informations utilisées ont été recueillies sur une fiche de terrain par chacun des observateurs individuels des 9 équipes.

Les paramètres qui ont fait l'objet du contrôle sont les suivants :

- le diamètre intérieur des tuyaux utilisés (ce diamètre doit être compris entre 9 et 12 mm) ;
- la température de la partie flaconnage puis des échantillons pendant leur transport jusqu'au laboratoire d'analyse ;
- la justesse et la répétabilité d'un volume prélevé (égal à celui défini pour l'essai - ici 120 mL) ;
- la vitesse d'aspiration pour la configuration imposée par le site (longueur du tuyau, hauteur et pente), qui doit être supérieur à 0,5 m/s.

La réalisation de leur contrôle est le suivant :

- Le diamètre intérieur est mesuré à l'aide de calibre (compris entre 9 et 12 mm).
- La température de la partie flaconnage est mesurée avec un enregistreur de température, placé en premier dans la partie où se trouve le flacon collecteur du préleveur (mesure de la température de l'air ambiant autour de ce flacon) pendant le prélèvement automatique, puis ensuite basculé dans la glacière de transport des échantillons spécifique à chaque participant, afin de contrôler la température de l'enceinte durant le transport jusqu'au laboratoire réalisant les analyses (description et résultats cf §4.3.1.jour 2-3b et 4.3.3 de [4]).
- La justesse et la répétabilité du volume défini sont évaluées par pesée du volume prélevé. Le temps de prélèvement (qui correspond à la partie remplissage du flacon dans le cycle d'échantillonnage commandé manuellement) est mesuré au moyen d'un chronomètre manuel. Les mesures sont répétées 15 fois en deux séries, une avant et l'autre après l'échantillonnage automatique.
- La vitesse d'aspiration est calculée à partir de la valeur du volume moyen aspiré, de celle du temps de prélèvement et de la surface d'entrée du liquide, mesurée au niveau des orifices de la crépine, ou de celui du tuyau (si absence de crépine).

$$Vitesse = \frac{\text{volume}}{\text{temps}} \times \frac{1}{\pi \frac{D^2}{4}}$$

Une autre approche a été envisagée, comme proposé dans le rapport cité [3]. Il s'agit de la mesure des matières en suspension (MES). Mais compte tenu du faible niveau de celles-ci dans les rejets (inférieur à 10 mg/L, paramètre faisant l'objet d'information préalable par l'exploitant du site), cette approche reste exploratoire. Les analyses ont été faites sur un prélèvement unitaire avant et après le cycle automatique, réalisé par tous les participants au même instant, et une autre sur la partie collectée, par participant. Des mesures de contrôles de l'évolution de ce paramètre ont été réalisées en parallèle par l'INERIS.

Pour effectuer la pesée sur site (réalisée en plein air par chaque participant), 3 balances de précision ont été utilisées :

- balance A (LNE) : Mettler PM4600, portée 4100 g, minimum 5 g, résolution 0,1 g.
- balance B (LNE) : Sartorius BAL008, portée 6200 g, minimum 10 g, résolution 1g.
- balance C (INERIS) : OHAUS M-CM-0088, portée 320 g, résolution 0,1 g.

Avant chaque série de pesée, les balances ont été vérifiées par les organisateurs avec une masse étalon de 100 grammes et ajustées.

Constat : compte tenu de la météorologie pendant les 2 jours d'essais (températures négatives et vent faible), toutes les balances ont été influencées par la température ambiante, et leur stabilité en position horizontale par le vent.

3. RESULTATS

3.1. Caractéristiques des matériels

Les matériels de prélèvement ont été mis en œuvre avec une alimentation électrique fournie par leur batterie individuelle, qui devait être chargée convenablement auparavant, sous la responsabilité des participants. Ce point n'a pas fait l'objet de contrôle ni de question aux participants.

Les crépines et les entrées de tous les tuyaux ont été positionnées approximativement au même emplacement dans le rejet canalisé, en hauteur comme en position dans le flux, grâce au dispositif installé (tube vertical de hauteur connue, afin de regrouper tous les tuyaux et de les maintenir verticalement dans le flux, le point d'entrée devant être positionné à la même altitude - voir la colonne hauteur dans le tableau 1).

Les valeurs en gras des colonnes 2, 3, 4 et 6 du tableau 1 sont celles qui diffèrent notablement des valeurs demandées ou des valeurs les plus pratiquées par le groupe. Certaines informations n'ont pas été renseignées par les participants ni par les observateurs (pente pour certain et l'état du tuyau au niveau de la pompe péristaltique - neuf ou réutilisé - pour tous).

La longueur du tuyau et la hauteur qui correspond à la position verticale du tuyau+crépine, avaient été demandées identiques pour tous. Les participants 2 et 5 ont été obligés de couper leur tuyau. Le participant 3 n'a pas mis à longueur son tuyau.

Constat : Autour de l'aplomb pour le prélèvement, le site offrait 2 emplacements pour la dépose des matériels, avec entre eux une petite différence de hauteur et de pente du tuyau. La position exacte des participants n'ayant pas été relevée, aucun commentaire ne peut être fait sur ces différences, ni ne peut les relier aux résultats obtenus.

participant	longueur en m	hauteur en m	pente en m	crépine - diamètre orifice en mm	diamètre intérieur en mm	matériau tuyau	matériau au niveau de la pompe	type matériel
1	7.5	2.3	0.65	non	12	PTFE	silicone - 9.5	H sigma 900
2	5.5	2.3		oui -10	9.5	PTFE	silicone - 9.5	avalanche
3	7.8	2.3		oui - 9	9.5	PTFE	silicone - 9.5	glacier
4	7.5	2.8		non	10	PTFE	silicone - 9.5	glacier
5	7.3	2.3	0.7	oui - 9	9	PTFE	silicone - 9.5	Hsigma SD 900
6	7.5	2.9	0.6	oui - 9	9	PTFE	silicone - 9.5	Hsigma SD 900
7	7.5	2.3	0.13	oui - 9.5	10	cristal	silicone - 9.5	avalanche
9	7.5	2.3		oui - 9	9.5	PTFE	silicone - 9.5	Hsigma 900
10	7.5	2.8	0.7	oui - 9	10	PTFE	silicone - 9.5	Hsigma SD 900

Tableau 1 : Informations sur les matériels de prélèvement et sur les caractéristiques de chaque tuyau au point d'échantillonnage, utilisé par les 9 participants à l'essai.

3.2 Données de vitesse d'aspiration et de volume unitaire obtenues sur site et calculées

Celles-ci sont présentées par participant pour les tests effectués avant et après le prélèvement en automatique (appelé essai dans les tableaux), pour la moyenne des 15 mesures par séries (Cf annexe 1).

participant	volume moyen mL	vitesse moyenne m/s	volume moyen mL	vitesse moyenne m/s
	avant l'essai		après l'essai	
1	118.9	0.407	103.8	0.370
2	120.0	0.380	120.6	0.793
3	120.1	0.749	108.9	0.705
4	127.1	0.530	128.1	0.527
5	117.3	1.085	111.6	1.039
6	119.1	0.904	121.4	0.914
7	127.2	1.043	133.9	0.901
9	121.2	0.841	114.1	0.667
10	118.0	0.994	113.8	1.096

Tableau 2 : Valeurs moyennes des volumes prélevés et vitesses d'aspiration calculées par participant pour les tests effectués avant et après l'échantillonnage automatique

L'ensemble des données recueillies avec leur traitement est présenté dans les tableaux de l'annexe 1. Les variabilités par participant (moyenne, écart-type, écart min-max) y figurent.

3.3. Méthodologie d'exploitation des données obtenues pour volume et vitesse d'aspiration, bilan et discussion

L'exploitation des données disponibles, réalisée par le LNE, consiste à déterminer la justesse du volume moyen, puis la répétabilité (fidélité) de ce volume moyen et celle de la vitesse d'aspiration moyenne pour les deux jeux de données (avant et après essai).

La méthodologie appliquée pour cette exploitation est la suivante :

- La justesse est calculée comme étant l'écart moyen avec la valeur cible, exprimée en % relatif.
- La fidélité est déterminée par rapport à l'écart-type sur les 15 mesures successives, exprimée en % relatif de la valeur moyenne (c'est-à-dire le coefficient de variation CV maximal).
- La règle d'appréciation des paramètres de diamètre minimal d'entrée du tuyau, de volume en mL, et de la vitesse d'aspiration en m/s, est basée sur les critères chiffrés du guide normatif FD T90-523-2 [5] eux-mêmes issus de la norme ISO 5667-10. Les valeurs de ces critères sont respectivement de 9 mm, variation maximale 5% (en plus ou en moins) et supérieure à 0,5 m/s.
- La valeur de la variabilité maximale 5 % pour le volume recouvre la justesse et la fidélité, que nous fixons à parts égales (c'est-à-dire à 3,5% respectif puisqu'ils sont le résultat de la racine de la somme quadratique de $2 \times 2,5\%$)¹.

Les valeurs surlignées dans les tableaux 3 et 4 sont les valeurs qui ne respectent pas ces règles.

Le paramètre diamètre minimal du tuyau (tableau 1) respecte sa règle pour l'ensemble des participants. Cependant les vitesses d'aspiration obtenues sont à considérer en relation avec le diamètre utilisé pendant l'essai, et le motif de non satisfaction de la règle vitesse reste à identifier pour certaines.

Pour le test avant le prélèvement automatique, la moitié des participants (n^{os} 1, 2, 3, 4, 7) ne satisfait pas aux critères de la règle retenue.

Pour le test après le prélèvement automatique, tous les participants à l'exception des n^{os} 2 et 6 ne satisfont pas aux critères de la règle retenue, principalement en fidélité.

En définitive, seul le participant n°6 respecte avant et après les critères appliqués.

Remarque : une règle $\pm 5\%$ sur le 0,5 m/s pourrait aussi s'appliquer sur la fidélité de la vitesse, à ajouter aux précédentes. Voir le surlignage de la colonne 6 des tableaux 3 et 4 :

¹ Il faut noter que les travaux de normalisation actuellement en discussion au CEN TC230 concernant ce type de prélèvement propose de fixer l'écart maximal du volume à 5 % pour la justesse et à 5 % pour la fidélité, soit un écart quadratique de 7,1%.

avec cette nouvelle règle cumulée aux précédentes, le participant n° 6 est encore le seul à respecter ce critère pour les 2 séries de tests.

participant	volume moyen en mL	justesse %	répétabilité volume %	vitesse moyenne m/s	répétabilité vitesse %
1	118.9	0.9	5.12	0.407	7.7
2	120	0.0	5.55	0.380	9.7
3	120.1	0.1	4.77	0.749	13.0
4	127.1	5.9	4.96	0.53	4.8
5	117.3	2.1	1.11	1.085	3.7
6	119.1	0.8	2.28	0.904	3.7
7	127.2	6.0	1.72	1.043	6.8
9	121.2	1.0	1.53	0.841	4.5
10	118	1.6	1.77	0.994	7.8
règle		3.50%	3.50%	>0.5 m/s	5%

Tableau 3 : Calcul de la justesse volume et de la fidélité volume et vitesse pour les valeurs moyennes de chaque participant, pour le test avant le prélèvement automatique, et comparaison avec les règles (en jaune, les valeurs qui ne respectent pas les règles posées)

participant	volume moyen en mL	justesse %	répétabilité volume %	vitesse moyenne m/s	répétabilité vitesse %
1	103.8	13.5	9.5	0.370	10.9
2	120.6	0.5	1.4	0.793	4.5
3	108.9	9.2	10.3	0.705	4.0
4	128.1	6.8	3.2	0.527	5.3
5	111.6	7.0	2.1	1.039	5.8
6	121.4	1.2	1.1	0.914	4.7
7	133.9	11.5	9.0	0.901	13.7
9	114.1	4.9	1.1	0.667	2.3
10	113.8	5.1	2.3	1.096	4.9
règle		3.50%	3.50%	>0.5 m/s	5%

Tableau 4 : Calcul de la justesse volume et de la fidélité volume et vitesse pour les valeurs moyennes de chaque participant, pour le test après le prélèvement automatique, et comparaison avec les règles (en jaune, les valeurs qui ne respectent pas les règles posées)

3.4. Résultats des analyses de MES et commentaires

La mesure des matières en suspension (MES) avant et après le prélèvement a été réalisée en supposant qu'elle pouvait constituer un moyen de contrôle des différences de vitesse

observées entre les participants, mais les valeurs obtenues étant faibles (inférieures à 10 mg/L), leur exploitation n'est pas aisée.

En théorie, les points de prélèvements de tous les matériels étant au même emplacement dans la veine liquide, et les appareils sensés être réglés pour permettre d'atteindre le même résultat, les valeurs obtenues en MES dans chaque prélèvement automatique devraient être très voisines (à l'incertitude près de la méthode de filtration, et pour une incertitude globale communément admise de 15%, on obtient une variabilité maximale de 3 mg/L pour 10 mg/L).

L'objectif de cette approche est que l'écart avec les MES obtenues d'après un prélèvement ponctuel réalisé au même emplacement et à la même période, devrait nous renseigner sur les écarts observés entre les vitesses d'aspiration des divers matériels.

Cela suppose également que la charge en MES du rejet observé soit relativement constante et stable à l'emplacement de ce point de prélèvement, ce qui n'était pas le cas avant l'essai (pour ces données, se reporter à la figure 6 et au § 8.6 du rapport INERIS [4]).

participant	Valeur MES en mg/L avant essai	Vitesse en m/s avant essai	Valeur MES en mg/L après essai	Vitesse en m/s après essai
1	6.5	0.407	4.8	0.370
2	9.2	0.380	4.2	0.793
3	8.9	0.749	5.5	0.705
4	9.1	0.530	5.2	0.527
5	6.5	1.085	5.4	1.039
6	6.3	0.904	3.8	0.914
7	7.9	1.043	5.6	0.901
9	8.1	0.841	5.4	0.667
10	8.2	0.994	4.9	1.096

Tableau 5 : Comparaison entre valeurs de MES et vitesses d'aspiration calculées pour les prélèvements effectués avant et après l'essai d'échantillonnage automatique, par participant.

Le prélèvement global (durée 18 heures) de chaque participant a donné lieu à un sous-échantillon spécifique dans lequel les MES ont été déterminées afin de vérifier la performance de l'homogénéisation. Pendant le prélèvement global, l'organisateur a effectué également plusieurs prélèvements ponctuels à proximité de la section de mesure des participants. Les MES ont été obtenues par filtration avec une incertitude analytique de 5,2 % (k=2) [6]. Cependant, il faut tenir compte de l'incertitude d'échantillonnage de chaque participant. Ces informations sont décrites dans le rapport INERIS [4], figures 20 et 21, et dans le tableau 14 du § 8.6.

Ces mesures de suivi ponctuel montrent une variation constante dans le temps et à tendance dégressive sur la période (début 8,4 mg/L, fin à 3,6 mg/L).

Le tableau 5 montre une hétérogénéité dans les valeurs obtenues au même emplacement et sur une période relativement courte (le prélèvement individuel a été réalisé par chaque participant à peu près au même moment). On retrouve la tendance dégressive entre les 2 séries.

Les valeurs en MES peuvent seulement être classées en 3 groupes, mais sans proportionnalité avec les vitesses.

Avant l'échantillonnage :

- MES de 9,1 à 9,2 mg/L (participants 4, 3, 2) pour vitesse entre 0,380 et 0,741 m/s ;
- MES de 7,9 à 8,2 mg/L (participants 7, 9, 10) pour vitesse entre 0,841 et 1,043 m/s ;
- MES de 6,3 à 6,5 mg/L (participants 6, 5, 1) pour vitesse entre 0,407 et 1,085 m/s.

Après l'échantillonnage :

- MES de 5,4 à 5,6 mg/L (participants 5, 9, 3, 7) pour vitesse entre 0,667 et 1,039 m/s ;
- MES de 4,8 à 5,2 mg/L (participants 1, 10, 4) pour vitesse entre 0,37 et 0,913 m/s ;
- MES de 3,8 à 4,2 mg/L (participants 6, 2) pour vitesse entre 0,793 et 0,913 m/s.

Bilan : l'écart-type (variabilité) de chaque série est ici inférieur à la variabilité maximale (voir ci-dessus) : écart-type de 1,2 mg/L avant et de 0,6 mg/L après, ce qui laisserait supposer que toutes les vitesses d'aspiration seraient voisines, ce que le tableau 2 ne confirme pas. En conclusion, la faible charge en MES de ce site n'est pas un indicateur pertinent de la vitesse d'aspiration.

3.5. Estimation des incertitudes

Une estimation des incertitudes peut être tentée avec les éléments des tableaux 3 et 4, en distinguant les 2 mesurandes qui ont fait l'objet des tests : le volume unitaire moyen en mL et la vitesse d'aspiration moyenne en m/s.

Pour le volume unitaire moyen, on retient l'écart de justesse (loi uniforme qui maximalise l'incertitude en l'absence d'informations sur la distribution des données), et la fidélité (répétabilité relative ou coefficient de variation CV du volume sur 15 mesures). Pour intégrer les différences entre les séries, c'est le CV moyen des 2 séries qui est pris en compte.

$$u_{\text{justesse}} = \frac{\text{écart moyen}}{\sqrt{3}} \qquad u_{\text{fidélité}} = CV \text{ moyen}$$

Les conditions de pesées sur le terrain (voir fin du §2) interviennent dans ce calcul, notamment dans la justesse et dans le CV du volume, ce qui permet d'atténuer leur impact, parce que les 15 mesures de chaque série ont été réalisées à chaque fois dans les mêmes conditions pour tous.

Le tableau 6 présente l'ensemble des calculs permettant d'obtenir l'incertitude élargie (U en %) du volume unitaire, puis son équivalence en mL, pour chaque participant, dans le cas d'un prélèvement unitaire moyen dans une série de prélèvement, elle-même représentative du prélèvement automatique /n heures.

Le tableau 6 utilise les formules suivantes :

$$u_{\text{fidélité volume}} = \sqrt{u^2_{\text{justesse volume}} + u^2_{\text{fidélité volume}}}$$

$$U(k=2) = 2u$$

participant	u justesse vol en % avant essai	u justesse vol en % après essai	u justesse vol moyen en %	CV % volume avant essai	CV% volume après essai	CV % volume moyen	u volume en %	U vol élargie en % (k=2)	U vol en mL (par rapport à 120 mL)
1	0.52	7.79	4.16	5.12	9.50	7.31	8.41	17	20
2	0.00	0.29	0.15	5.55	1.42	3.49	3.49	7	8
3	0.04	5.33	2.68	4.77	10.25	7.51	7.98	16	19
4	3.43	3.91	3.67	4.96	3.23	4.10	5.50	11	13
5	1.21	4.04	2.63	1.11	2.10	1.61	3.08	6	7
6	0.46	0.69	0.57	2.28	1.11	1.70	1.79	4	4
7	3.45	6.66	5.06	1.72	9.04	5.38	7.38	15	18
9	0.55	2.85	1.70	1.53	1.07	1.30	2.14	4	5
10	0.92	2.97	1.95	1.77	2.27	2.02	2.80	6	7

Tableau 6 : Détermination de l'incertitude du volume prélevé unitaire moyen en mL, pour une série de prélèvement (vol = volume)

Le calcul d'incertitude de la vitesse moyenne d'aspiration intègre les contributions du volume moyen et la durée moyenne chronométrée de l'aspiration de ce volume, rapportée à la section d'aspiration.

On peut considérer comme négligeable l'influence de la mesure du diamètre d'aspiration, effectuée avec des calibres. Par contre, le chronométrage du remplissage du flacon fait intervenir dans son mode opératoire un effet de sa réalisation (effet opérateur) plus important que l'influence du chronomètre lui-même (exactitude de la mesure de temps), que nous considérons également comme négligeable.

L'incertitude sur le volume moyen ayant déjà été calculée (tableau 6), il reste à calculer l'incertitude de l'opération de chronométrage, à partir de son coefficient de variation (en %).

Le tableau 7 présente le détail du calcul à partir des formules suivantes :

$$u \text{ vitesse} = \sqrt{u^2 \text{ justesse volume} + u^2 \text{ temps} + u^2 \text{ section}}$$

avec $u \text{ temps} = CV \text{ chrono moyen}$

Participant	CV % chrono avant essai	CV % chrono après essai	CV chrono moyen	u chrono en %	U chrono en % (k=2)	u volume en % (d'après Tab6)	u vitesse en %	U vitesse élargie en % (k=2)
1	8.98	8.73	8.9	8.9	18	8.41	12.2	24
2	11.03	3.83	7.4	7.4	15	3.49	8.2	16
3	7.60	12.67	10.1	10.1	20	7.98	12.9	26
4	8.07	4.45	6.3	6.3	13	5.50	8.4	17
5	3.64	4.58	4.1	4.1	8	3.10	5.1	10
6	2.46	5.02	3.7	3.7	7	1.79	4.1	8
7	5.98	23.54	14.8	14.8	30	7.38	16.5	33
9	5.30	2.60	4.0	4.0	8	2.14	4.5	9
10	8.60	5.31	7.0	7.0	14	2.80	7.5	15

Tableau 7 : détermination de l'incertitude de la vitesse d'aspiration moyenne en m/s pour une série de prélèvement en prenant en compte l'incertitude du chronométrage.

participant	Uvol élargie en % (k=2)	U vitesse élargie en % (k=2)	U globale en % (k=2)
1	17	24	29
2	7	16	17
3	16	26	31
4	11	17	20
5	6	10	12
6	4	8	9
7	15	33	36
9	4	9	10
10	6	15	16

Tableau 8 : bilan des différentes incertitudes obtenues et détermination de l'incertitude globale par participant.

En ce concerne l'incertitude globale (liée au volume moyen et à la vitesse d'aspiration moyenne, pour les 2 séries de test), il est possible de définir 3 groupes de participants :

- le groupe ayant des valeurs inférieures à 12% (participants n^{os} 5, 6 et 9).
- le groupe ayant des valeurs entre 13 et 20% (participants n^{os} 2, 4 et 10).
- le groupe ayant des valeurs entre 21 et 36% (participants n^{os} 1,3 , et 7).

4. CONSTATATIONS

La réalisation de l'essai collaboratif sur la mise en pratique des recommandations AQUAREF pour le prélèvement automatique des micropolluants dans les eaux résiduaires canalisées, qui s'est tenue fin janvier 2012 à la station d'épuration des Boissettes était une première ; de même que la mise en place d'un contrôle métrologique sur site afin notamment d'estimer les incertitudes suivant les préconisations des travaux antérieurs du SGT5. Cette opération a permis de dégager plusieurs constats :

Concernant les résultats des contrôles métrologiques :

Les matériels mis en œuvre dans l'exercice présenté, au même point de prélèvement sont sensés fournir les mêmes échantillons pour analyses, celles-ci devant elles-mêmes présenter des résultats similaires (sauf si grosses variabilités analytiques).

Cependant, on constate entre les participants, et à posteriori, des écarts non négligeables sur le volume unitaire pré-réglé ainsi que sur la vitesse d'aspiration calculée.

Normalement, tous les matériels auraient dû être exactement réglés sur la valeur cible, par leurs opérateurs, mais cet exercice montre qu'un seul d'entre eux ne le respecte pas (tableau 2, participant 7, >126 mL) si on applique simplement la tolérance de 5% sur le volume au stade du réglage cible.

Par contre si on distribue cette tolérance à égalité entre justesse et fidélité, cette condition n'est respectée que par un seul pour l'ensemble du test (avant et après l'essai) d'après les tableaux 3 et 4.

Il en est de même pour la vitesse d'aspiration qui a été calculée a posteriori. Les températures de l'eau et de l'air ont été considérées comme ayant une moindre influence sur le résultat, car elles sont identiques pour tous les matériels (cf constat § 2). Or, l'analyse des résultats montre le contraire, ce que nous expliquerons par la suite avec l'argumentaire sur les facteurs d'influence.

Les géométries du tuyau (longueur, hauteur et pente) ont été considérées comme des facteurs de faible influence, car leurs valeurs respectives sont estimées comme étant très voisines (cf tableau 1), hypothèse qui n'a pas été remise en question au vu des résultats.

Cependant l'emploi du tuyau d'un diamètre mieux adapté à la vitesse d'aspiration préconisée est également un élément à prendre en compte. Ainsi à titre d'exemple, le cas du participant n°1, qui a utilisé un tuyau de diamètre 12 mm et obtenu des vitesses inférieures à 0,5 m/s (cf tableau 2), alors que ses vitesses seraient devenues conformes s'il avait utilisé du 10 mm.

Bien entendu le mode opératoire de la détermination de la vitesse d'aspiration peut avoir introduit un biais dans le calcul, notamment par le chronométrage, cependant l'estimation des incertitudes tient compte de cette influence.

Au final, on constate que les 2 séries de contrôles métrologiques qui encadrent l'opération de prélèvement automatique de 18 heures, autonome sur batterie, présentent des variations importantes dans le comportement de chaque matériel, avec des conséquences non négligeables sur les caractéristiques déterminées (tableaux 3 et 4 et annexe 1).

Comme cela se produit entre des matériels de marque et modèle identiques (tableau 1), cela semble indiquer que la pratique de chaque participant (niveau de recharge de batterie ou batterie plus ou moins récente, usure du tuyau au niveau pompe, etc), ainsi que l'impact des conditions météorologiques sur celle-ci, sont liés. Dans les conditions de l'essai, ce type d'appareil de prélèvement ne permet pas pour le moment d'obtenir des échantillons répétables et reproductibles (évaluées à minima par rapport aux exigences normatives), à l'exception de celui d'un seul participant, mais sans en connaître véritablement la raison.

Au niveau des facteurs d'influence, il apparaît maintenant que les conditions de température ambiante ont certainement jouées défavorablement sur le fonctionnement des matériels, en tant que valeur atteinte (quelques degrés voisins de zéro) mais également dans le cycle de leur variation jour-nuit (température négative puis positive). Cette température agit sur l'élasticité du tuyau au niveau de la pompe péristaltique (l'écrasement pour poussée du liquide inter galets est moins complet), et sur la batterie, dont on ignore l'état (au sens de tenue de la charge) au moment de ce test, et cela se manifeste par les écarts constatés entre les vitesses déterminées avant et après la campagne. Mais il peut y avoir d'autres effets.

Ces conditions sont donc un très bon test en ce sens qu'elles mettent en évidence des facteurs invisibles lors d'une évaluation dans un local tempéré, comme par exemple le lieu de préparation et d'entreposage des matériels.

Concernant la réalisation des contrôles

Cette première opération de terrain a aussi été un apprentissage du mode opératoire à appliquer pour effectuer le plus convenablement possible les contrôles métrologiques préconisés. On en retiendra quelques suggestions :

- Mode opératoire de la vitesse : privilégier, en laboratoire, la mesure chronométrée entre 2 marques sur le tuyau d'aspiration, d'une longueur suffisante (par ex. le maximum préconisé par le fabricant du matériel) et placé verticalement dans le milieu liquide.
- Mieux qualifier les performances de son matériel, et plus fréquemment qu'une fois l'an (à faire en laboratoire). Surtout pouvoir mesurer le volume global réel obtenu pour un réglage de volume donné.
- Rechercher le volume unitaire qui est le plus régulier possible dans le temps (viser 250 mL), et déterminer les incertitudes pour cette valeur et pour celles en-dessous (200, 150, 100 mL, et moins si utilisée).

Par rapport à la préconisation du cahier des charges [3], la mesure des MES est trop délicate pour être retenue comme indicateur de vitesse adaptée à un point de prélèvement d'un site quelconque, surtout dans les cas de faibles charges en MES. De plus, l'information n'est pas immédiate par rapport à la mesure directe de la vitesse pour un volume réglé, par chronométrage et pesée.

Préconisations :

Il apparaît important de prévoir quelques tests de terrain, à faire systématiquement avant et après une campagne de mesure, comme celui de vérifier le volume unitaire utilisé pendant celle-ci.

Il faudrait pouvoir déterminer le volume total prélevé (graduations sur le flacon ?) et le rapporter au nombre de prélèvement (journal des impulsions) et à la valeur obtenue aux tests du volume unitaire encadrant le prélèvement automatique.

5. CONCLUSIONS

Les données acquises et calculées ont permis d'estimer les incertitudes des 2 mesurandes identifiés comme étant les plus significatifs pour ce type de matériel de prélèvement. En fonction des résultats par matériels, le domaine des incertitudes élargies ($k=2$) est de 4 à 17% pour le volume unitaire moyen et de 8 à 33% pour la vitesse d'aspiration moyenne, et ce en tenant compte de l'influence du chronométrage (tableau 9).

Ce travail expérimental a mis en évidence, que dans les conditions d'essais appliquées et pour le protocole de l'essai collaboratif, l'incertitude globale d'un échantillon moyen obtenu par préleveur automatique couvre une plage de 9 à 36%, dans un cycle de prélèvement de plusieurs heures. Pour les matériels qui cadraient avec les spécifications normatives (tuyau diamètre interne 9 mm, volume unitaire moyen proche ou équivalent à la cible, et stable dans le temps, vitesse d'aspiration moyenne supérieure à 5 m/s et stable dans le temps), ce qui est le cas de ceux des participants 6 et 9, cette incertitude élargie ($k=2$) est inférieure ou égale à 10% (tableau 9).

Il apparaît que la vitesse d'aspiration est la plus importante à vérifier (elle intègre le tuyau et sa géométrie, la capacité et l'état de la pompe et de la batterie) en vue de faire un prélèvement représentatif du rejet observé pour une analyse de sa composition.

Mais le respect du volume unitaire, qui est une donnée permettant de remonter au flux pour l'expression des résultats, est aussi à considérer, au moins pour réévaluer le volume obtenu et l'écart par rapport à la consigne. Les disparités constatés sont liées à la technique de pompage de ce matériel portable. Des travaux européens de normalisation sont en cours. Ceux-ci préconisent de tester le volume à une valeur élevée (250 mL) parce que les faibles volumes ont une moins bonne exactitude, donc une incertitude plus importante, comme le met en évidence cette première expérimentation.

6. BIBLIOGRAPHIE

[1] Eymery, F., Choubert, J.M., Lepot, B., Gasperi, J., Lachenal, J., Coquery, M., - 2011. Guide technique opérationnel : Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants et émergents en assainissement collectif et industriel. Irstea-Aquaref, 85p

[2] Lepot, B. - Cahier des charges pour l'organisation en 2011 d'un essai d'intercomparaison sur le prélèvement automatisé en rejet canalisé. Rapport AQUAREF 2010, 25 p. avec annexes.

[3] Lachenal, J. et al - Détermination des incertitudes liées aux préleveurs échantillonneurs automatiques : méthodologie et plan d'expérience expérimental pour l'estimation de l'incertitude. Rapport AQUAREF 2010, 22 p.

[4] Lepot, B. - Rapport INERIS DRC -12-126807-13433A, essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement en rejet canalisé pour la mesure de micropolluants ; impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses. Rapport AQUAREF 2012, 110 p.

[5] Norme FD T90-523-2 (février 2008) - Qualité de l'eau - Guide de prélèvement pour le suivi de qualité des eaux dans l'environnement - Partie 2 : prélèvement d'eau résiduaire.

[6] Norme NF EN 872 (juin 2005) - Matières en suspension - méthode par filtration sur filtre.

[7] DI-0143 « Opérations de prélèvements - Organisation d'un essai d'intercomparaison sur le prélèvement automatisé en rejet canalisé ».

ANNEXE 1

Données de chaque participant et leur traitement associé.

données du participant n° 1						
	avant l'essai			après l'essai		
	volume (mL)	chrono (100ème de sec)	vitesse m/s	volume (mL)	temps (100ème de sec)	vitesse m/s
1	113.7	207	0.486	96	278	0.305
2	116.3	237	0.434	102	280	0.322
3	120.7	256	0.417	110	284	0.343
4	125.5	281	0.395	114	238	0.424
5	122	272	0.397	116	266	0.386
6	124	269	0.408	92	234	0.348
7	109.4	250	0.387	91	206	0.391
8	123.5	297	0.368	88	247	0.315
9	118	253	0.413	92	250	0.326
10	118.1	294	0.355	103	220	0.414
11	124	265	0.414	107	256	0.370
12	114.3	250	0.404	105	240	0.387
13	105.3	240	0.388	113	259	0.386
14	124.8	275	0.401	116	243	0.422
15	123.7	247	0.443	112	243	0.408
volume cible	120			120		
Réf balance	B			B		

moyenne	118.9	259.5	0.407	103.8	249.6	0.370
écart-type	6.1	23.3	0.0	9.9	21.8	0.040
valeur max	125.5	297.0	0.486	116.0	284.0	0.424
valeur min	105.3	207.0	0.355	88.0	206.0	0.305
plage max-min	20.2	90.0	0.131	28.0	78.0	0.118

écart volume demandé en %	0.93
---------------------------	------

13.50

diamètre tuyau en mm	12
surface entrée tuyau, en mm ²	113.04

mesure des MES en mg MES/L	pendant le contrôle		pour l'échantillonnage	
	avant	après	réplicat 1	réplicat 2
	6.5	4.8	7.1	non fourni

données du participant n° 2						
avant l'essai			après l'essai			
	volume (mL)	chrono (100ème de sec)	vitesse m/s	volume (mL)	temps (100ème de sec)	vitesse m/s
1	131.5	513	0.327	120.1	197	0.777
2	123.1	412	0.381	122.7	184	0.849
3	111.4	391	0.363	121.4	191	0.810
4	125.6	441	0.363	116.5	197	0.753
5	123.4	368	0.427	122.1	200	0.778
6	121	441	0.350	122.8	191	0.819
7	120.8	350	0.440	117.9	193	0.778
8	106.7	379	0.359	119.8	201	0.759
9	120.8	338	0.455	120.9	191	0.806
10	121.1	410	0.376	120	185	0.826
11	129.6	415	0.398	120.8	201	0.766
12	112.4	357	0.401	121.1	179	0.862
13	119.8	441	0.346	119.8	202	0.756
14	117.8	403	0.372	122.2	193	0.807
15	114.8	419	0.349	121.1	205	0.753

volume cible	120	120
Réf balance	A	C

moyenne	120.0	405.2	0.380	120.6	194.0	0.793
écart-type	6.7	44.7	0.0	1.7	7.4	0.035
valeur max	131.5	513.0	0.455	122.8	205.0	0.862
valeur min	106.7	338.0	0.327	116.5	179.0	0.753
plage max-min	24.8	175.0	0.129	6.3	26.0	0.109

écart volume demandé en %	0.0	-0.51
---------------------------	-----	-------

diamètre tuyau en mm	10
surface entrée tuyau, en mm ²	78.5

mesure des MES en mg MES/L	pendant le contrôle		pour l'échantillonnage	
	avant	après	réplicat 1	réplicat 2
	9.19	4.2	7.6	6.5

données du participant n° 3						
avant l'essai			après l'essai			
	volume (mL)	chrono (100ème de sec)	vitesse m/s	volume (mL)	temps (100ème de sec)	vitesse m/s
1	119.1	271	0.691	97.8	222	0.693
2	118	278	0.667	99	225	0.692
3	139.4	204	1.074	93.4	217	0.677
4	120.9	272	0.699	104.1	222	0.737
5	119.9	279	0.676	137.1	341	0.632
6	120	250	0.755	106.6	231	0.726
7	116.4	252	0.726	106.2	241	0.693
8	114.9	253	0.714	104.7	237	0.695
9	116.2	251	0.728	105	222	0.744
10	118.4	231	0.806	103.9	229	0.713
11	116.1	256	0.713	103.1	234	0.693
12	120.5	247	0.767	119	259	0.722
13	120.8	262	0.725	115.8	253	0.720
14	118.6	243	0.767	120.2	263	0.719
15	122	265	0.724	118	257	0.722

Réf balance	C	C
-------------	---	---

moyenne	120.1	254.3	0.749	108.9	243.5	0.705
écart-type	5.7	19.3	0.1	11.2	30.9	0.028
valeur max	139.4	279.0	1.074	137.1	341.0	0.744
valeur min	114.9	204.0	0.667	93.4	217.0	0.632
plage max-min	24.5	75.0	0.407	43.7	124.0	0.112

écart volume demandé en %	-0.07	9.23
---------------------------	-------	------

diamètre tuyau en mm	9
surface entrée tuyau, en mm ²	63.6

mesure des MES	pendant le contrôle		pour l'échantillonnage	
	avant	après	réplicat 1	réplicat 2
en mg MES/L	8.94	5.5	6.8	6.2

139.4 donnée considérée anormale, mais prise en compte

données du participant n° 4						
avant l'essai			après l'essai			
	volume (mL)	chrono (100ème de sec)	vitesse m/s	volume (mL)	temps (100ème de sec)	vitesse m/s
1	129.2	337	0.488	117.5	297	0.504
2	140.3	347	0.515	122.5	335	0.466
3	132	334	0.503	130.2	315	0.527
4	134	322	0.530	128.9	300	0.547
5	132.3	344	0.490	130.4	311	0.534
6	133.1	309	0.549	128	302	0.540
7	126.4	303	0.531	130.7	322	0.517
8	126.4	272	0.592	127.7	310	0.525
9	126.1	297	0.541	125.8	331	0.484
10	124.9	306	0.520	126	306	0.525
11	123.1	297	0.528	129.1	281	0.585
12	120.9	288	0.535	127.1	304	0.533
13	118.5	279	0.541	130.9	306	0.545
14	120.9	285	0.540	134	324	0.527
15	118.8	281	0.539	133.1	310	0.547

Réf balance	C	C
-------------	---	---

moyenne	127.1	306.7	0.530	128.1	310.3	0.527
écart-type	6.3	24.7	0.0	4.1	13.8	0.028
valeur max	140.3	347.0	0.592	134.0	335.0	0.585
valeur min	118.5	272.0	0.488	117.5	281.0	0.466
plage max-min	21.8	75.0	0.104	16.5	54.0	0.119

écart volume demandé en %	-5.94	-6.77
---------------------------	-------	-------

diamètre tuyau en mm	10
surface entrée tuyau, en mm ²	78.5

mesure des MES	pendant le contrôle		pour l'échantillonnage	
	avant	après	réplicat 1	réplicat 2
en mg MES/L	6.45	5.4	6.5	6.7

129.2 donnée considérée anormale, mais prise en compte

données du participant n° 5						
avant l'essai			après l'essai			
	volume (mL)	chrono (100ème de sec)	vitesse m/s	volume (mL)	temps (100ème de sec)	vitesse m/s
1	114.7	172	1.049	110	172	1.006
2	116	162	1.126	112	166	1.061
3	117.4	162	1.139	111	166	1.051
4	118.6	166	1.123	109	187	0.916
5	116.6	172	1.066	110	163	1.061
6	118.9	172	1.087	112	162	1.087
7	116.3	169	1.082	108	172	0.987
8	118	166	1.118	112	175	1.006
9	117.9	159	1.166	114	159	1.127
10	117.1	178	1.034	114	166	1.080
11	119.1	181	1.035	114	160	1.120
12	117.4	175	1.055	113.5	169	1.056
13	118.9	175	1.068	113.5	178	1.003
14	117.1	172	1.070	114	166	1.080
15	115.6	172	1.057	107	178	0.945

Réf balance A

B

moyenne	117.3	170.2	1.085	111.6	169.3	1.039
écart-type	1.3	6.2	0.0	2.3	7.8	0.061
valeur max	119.1	181.0	1.166	114.0	187.0	1.127
valeur min	114.7	159.0	1.034	107.0	159.0	0.916
plage max-min	4.4	22.0	0.132	7.0	28.0	0.211

écart volume demandé en % 2.24

7.00

diamètre tuyau en mm	9
surface entrée tuyau, en mm ²	63.6

mesure des MES	pendant le contrôle		pour l'échantillonnage	
	avant	après	réplicat 1	réplicat 2
en mg MES/L	6.45	5.4	6.5	6.7

données du participant n° 6						
avant l'essai			après l'essai			
	volume (mL)	chrono (100ème de sec)	vitesse m/s	volume (mL)	temps (100ème de sec)	vitesse m/s
1	114	209	0.858	119.5	xx	
2	117.5	207	0.893	120.2	212	0.891
3	118	206	0.901	121	204	0.933
4	117	201	0.915	121.9	236	0.812
5	116.5	210	0.872	120.2	212	0.891
6	123	209	0.925	121.7	209	0.916
7	120	214	0.882	123	224	0.863
8	115	217	0.833	123.5	210	0.925
9	122	202	0.950	120.6	196	0.967
10	121	209	0.910	122.8	209	0.924
11	119.5	209	0.899	121.9	200	0.958
12	122.7	210	0.919	120.7	201	0.944
13	121	201	0.947	121.3	212	0.900
14	119	206	0.908	119.6	xx	
15	120	198	0.953	123.6	204	0.953

Réf balance	B
-------------	---

C

moyenne	119.1	207.2	0.904	121.4	209.9	0.914
écart-type	2.7	5.1	0.0	1.3	10.5	0.043
valeur max	123.0	217.0	0.953	123.6	236.0	0.967
valeur min	114.0	198.0	0.833	119.5	196.0	0.812
plage max-min	9.0	19.0	0.120	4.1	40.0	0.155

écart volume demandé en %	0.77
---------------------------	------

-1.19

diamètre tuyau en mm	9
surface entrée tuyau, en mm ²	63.6

mesure des MES	pendant le contrôle		pour l'échantillonnage	
	avant	après	réplicat 1	réplicat 2
en mg MES/L	6.33	3.8	6.2	6

xx donnée manquante

données du participant n° 7						
avant l'essai			après l'essai			
	volume (mL)	chrono (100ème de sec)	vitesse m/s	volume (mL)	temps (100ème de sec)	vitesse m/s
1	126.2	190	0.937	129.6	400	
2	129.1	170	1.072	131.4	200	0.927
3	129.4	150	1.218	135.5	200	0.956
4	126	180	0.988	135.7	250	0.766
5	124.5	190	0.925	132.6	180	1.040
6	123.7	170	1.027	135.4	210	0.910
7	126.7	170	1.052	134.3	210	0.903
8	127.4	170	1.058	136.1	210	0.915
9	127.9	180	1.003	162.7	190	1.209
10	127.5	180	1.000	104.3	210	0.701
11	127	170	1.054	137.7	230	0.845
12	124.4	160	1.097	137.8	240	0.810
13	130	170	1.079	136.8	240	0.805
14	126.2	170	1.048	139.4	220	0.894
15	131.6	170	1.093	118.5	180	0.929

Réf balance A

B

moyenne	127.2	172.7	1.043	133.9	212.1	0.901
écart-type	2.2	10.3	0.1	12.1	21.9	0.123
valeur max	131.6	190.0	1.218	162.7	250.0	1.209
valeur min	123.7	150.0	0.925	104.3	180.0	0.701
plage max-min	7.9	40.0	0.293	58.4	70.0	0.508

écart volume demandé en % -5.98

-11.54

diamètre tuyau en mm 9.5
 surface entrée tuyau, en mm² 70.85

mesure des MES en mg MES/L	pendant le contrôle		pour l'échantillonnage	
	avant	après	réplicat 1	réplicat 2
	7.89	5.6	6	6.2

400

donnée abhérante, non prise en compte

162.7

donnée considérée anormale, mais prise en compte

données du participant n° 9						
avant l'essai			après l'essai			
	volume (mL)	chrono (100ème de sec)	vitesse m/s	volume (mL)	temps (100ème de sec)	vitesse m/s
1	117.6	224	0.825	113.4	267	0.668
2	119.3	213	0.881	114.2	267	0.673
3	121.7	240	0.797	112.8	270	0.657
4	119.3	213	0.881	112.5	261	0.678
5	120.8	228	0.833	112.3	260	0.679
6	124.1	245	0.796	113.2	257	0.693
7	118.4	216	0.862	115.1	270	0.670
8	120.4	241	0.786	114	270	0.664
9	121.2	213	0.895	116.6	264	0.694
10	122.3	217	0.886	114	267	0.671
11	122.4	224	0.859	116	277	0.658
12	123.4	247	0.786	114.5	280	0.643
13	121.6	219	0.873	114.5	273	0.659
14	122.5	233	0.827	113.4	275	0.648
15	122.3	230	0.836	114.7	280	0.644

Réf balance	A
-------------	---

A

moyenne	121.2	226.9	0.841	114.1	269.2	0.667
écart-type	1.9	12.0	0.0	1.2	7.0	0.016
valeur max	124.1	247.0	0.895	116.6	280.0	0.694
valeur min	117.6	213.0	0.786	112.3	257.0	0.643
plage max-mi	6.5	34.0	0.109	4.3	23.0	0.051

écart volume demandé en %	-0.96
---------------------------	-------

4.93

diamètre tuyau en mm	9
surface entrée tuyau, en mm ²	63.6

mesure des MES	pendant le contrôle		pour l'échantillonnage	
	avant	après	réplicat 1	réplicat 2
en mg MES/L	8.12	5.4	6.2	6.7

données du participant n° 10						
	avant l'essai			après l'essai		
	volume (mL)	chrono (100ème de sec)	vitesse m/s	volume (mL)	temps (100ème de sec)	vitesse m/s
1	116.2	179	1.021	112.5	167	1.059
2	115.3	187	0.969	109.5	161	1.069
3	119	237	0.789	110.5	154	1.128
4	115.7	175	1.040	110.5	164	1.059
5	116.1	181	1.009	112.5	161	1.099
6	118	197	0.942	114.5	183	0.984
7	120.2	185	1.022	112.5	151	1.171
8	116.1	189	0.966	113.5	167	1.069
9	119.7	183	1.028	116.5	164	1.117
10	115.9	194	0.939	113.5	161	1.108
11	121.3	182	1.048	115.5	154	1.179
12	120.9	168	1.132	116.5	161	1.138
13	120	183	1.031	116.5	180	1.018
14	117.2	176	1.047	118.5	167	1.116
15	119.1	202	0.927	114.5	161	1.118

Réf balance	B
-------------	---

A

moyenne	118.0	187.9	0.994	113.8	163.7	1.096
écart-type	2.1	16.2	0.1	2.6	8.7	0.053
valeur max	121.3	237.0	1.132	118.5	183.0	1.179
valeur min	115.3	168.0	0.789	109.5	151.0	0.984
plage max-min	6.0	69.0	0.342	9.0	32.0	0.195

écart volume demandé en %	1.63
---------------------------	------

5.14

diamètre tuyau en mm	9
surface entrée tuyau, en mm ²	63.6

mesure des MES en mg MES/L	pendant le contrôle		pour l'échantillonnage	
	avant	après	réplicat 1	réplicat 2
	8.23	4.9	5.9	5.8

ANNEXE 2

Extrait du document référencé DI-0143 [7] communiqué le 10 janvier 2012 à tous les participants retenus pour l'essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement en rejet canalisé pour la mesure des micropolluants (réalisation les 31 janvier et 1^{er} février 2012).

Etape 2 : Contrôle métrologique.

Cette étape sera réalisée par le LNE.

Des contrôles métrologiques seront réalisés sur le site par chaque participant avant le lancement de l'essai et après celui-ci. Les critères contrôlés s'appuieront également sur les travaux du SGT5 (Cf rapport cité [2]).

Les critères contrôlés concernent :

- 1) le diamètre intérieur des tuyaux utilisés
- 2) la température de la partie flaconnage
- 3) la justesse et la répétabilité d'un volume prélevé (égal à celui défini pour le site)
- 4) La vitesse d'aspiration pour la configuration imposée par le site (longueur tuyau, hauteur et pente).

Pour permettre de réaliser facilement les contrôles des critères 3 & 4, il serait souhaitable que chaque participant apporte également un flacon unitaire de volume plus faible (inférieur à 1 litre) que le flacon collecteur du cycle complet prévu au § 7.3.

Les protocoles applicables aux critères 3 & 4 sont décrits ici :

3) La détermination de la justesse et de la répétabilité du volume prélevé d'après le protocole décrit au § 5.2 du rapport cité est envisagée en considérant les conditions d'installation de l'échantillonneur (hauteur, crépine, température de l'eau) et le volume unitaire utilisé pour le prélèvement moyen intégré. Pour les conditions du site, 15 répétitions de la mesure du volume sont à prévoir. Celui-ci sera quantifié par pesée ou par volumétrie à partir du flacon récepteur.

4) La vitesse d'aspiration sera estimée par le biais de la mesure des MES par chaque participant en situation réelle, réalisable après le blanc de matériel. La même opération sera répétée après l'essai collaboratif. L'opération consiste à faire un prélèvement unitaire de volume X - à définir sur le site -, dans lequel sera déterminée la teneur en MES.

En parallèle, le prélèvement de MES sera effectué au point de prélèvement, et répété au cours de l'essai collaboratif, afin d'évaluer la variabilité pendant la durée de l'essai collaboratif.

La détermination des MES sera effectuée par le même laboratoire qui fera les analyses des substances du programme.

L'ensemble des informations : évaluation préalable par le participant sur son matériel, évaluation post-essai, contrôles avant et après sur le site, mesures des MES, permettront de faire une estimation des incertitudes du prélèvement.

Dans le cas où la teneur réelle en MES est trop faible, le contrôle de la vitesse d'aspiration doit être réalisé selon le protocole décrit dans le § 5.1 du rapport du SGT5 (2010), prévu dans le cadre de l'évaluation préalable à faire au laboratoire.

La démarche à suivre sur site est la suivante :

- pour un volume unitaire défini pour le site, mesurer le temps entre le début du remplissage du flacon récepteur et l'arrêt de la pompe
- calculer la vitesse d'aspiration pour la configuration du site

Sur site, la vitesse d'aspiration sera évaluée en considérant les conditions spécifiques d'installation du préleveur (hauteur, longueur et pente du tuyau, crépine, température de l'eau). A noter que ces essais peuvent être réalisés en même temps que ceux pour estimer l'exactitude du volume unitaire.

Moyens nécessaires pour conduire ces essais : Chronomètre, thermomètre, balance ou éprouvette graduée (volume prélevé).