

SYNTHESE SUR LES PROTOCOLES D'EVALUATION DES PERFORMANCES DES CAPTEURS ET INSTRUMENTS POUR LA MESURE EN CONTINU OU LA MESURE PONCTUELLE SUR SITE DES PARAMETRES PHYSICO- CHIMIQUES DANS L'EAU

Action II B : Développement et optimisation des technologies
innovantes de prélèvement et d'analyse

GUIGUES N.
Avril 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 cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2012.

Auteur (s) :

Nathalie Guigues
LNE/DMSI 375
Nathalie.guigues@lne.fr

Approbateur

Sophie VASLIN-REIMANN
LNE/DMSI 37
Sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Vérification du document :

Bénédicte Lepot
INERIS
Benedicte.lepot@ineris.fr

Les correspondants

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

Etablissement : Sophie Vaslin-Reimann, sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Référence du document : Guigues N. - Synthèse sur les protocoles d'évaluation des performances des capteurs et analyseurs pour la mesure en continu ou la mesure ponctuelle sur site des paramètres physico-chimiques dans l'eau- Rapport Aquaref 2012 - 24 pages.

2012LNE07_protocoles_capteurs

Convention ONEMA-LNE n° N030919

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

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION.....	7
2. METHODES ALTERNATIVES DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'EAU ...	8
2.1 inventaires.....	8
2.2 Applications potentielles.....	9
3. EVALUATION DES PERFORMANCES DES METHODES ALTERNATIVES	10
3.1 Performances	12
3.2 Cas de la mesure en ligne : Comparaison entre la norme NF EN ISO 15839 (2006) et le projet de norme CEN 16479-2 (2016).....	17
4. CONCLUSION.....	19
5. REFERENCES	19
6. ANNEXE 1 : DEFINITIONS DES TERMES METROLOGIQUES EMPLOYES	22

TITRE Synthèse sur les protocoles d'évaluation des performances des capteurs et analyseurs pour la mesure en continu ou la mesure ponctuelle sur site des paramètres physico-chimiques dans l'eau

AUTEURS Guigues N. (LNE)

RESUME

Divers travaux ont été engagés depuis 5 à 10 ans sur l'évaluation des performances et la validation des méthodes alternatives pour la surveillance de la qualité des eaux, à travers des projets européens (SWIFT-WFD) ou via la normalisation. En regard du développement de protocoles pour l'évaluation des performances et la validation des méthodes d'analyses chimiques en laboratoire, cette thématique est relativement récente.

Au minimum les performances à évaluer sont le modèle d'étalonnage, la justesse et la fidélité intermédiaire. Selon les protocoles, d'autres caractéristiques peuvent être ajoutées, comme les limites de détection et/ou de quantification, les interférences, la dérive à court-terme, le temps de réponse ainsi que la robustesse par rapport aux conditions de fonctionnement.

Le projet de norme européen prEN 16479-2 et prEN 16479-3 propose une évaluation très complète des performances en laboratoire des capteurs et analyseurs pour la mesure en continu ou la mesure ponctuelle sur site. Par contre, pour des raisons de coût associé aux essais sur site, les performances en conditions réelles ne sont évaluées que sur un site et sur une période de 1 à 3 mois, par comparaison aux performances évaluées sur 3 à 7 sites et sur une période de 1 mois en moyenne pour les protocoles de l'Alliance for Coastal Technologies américaine. Par ailleurs, le nombre de mesures de référence est relativement faible, comparativement aux autres protocoles développés (12 à 24 contre en moyenne 30-50).

Cependant, l'intérêt principal de ces projets de norme est l'intégration d'un niveau de performances à atteindre. Par conséquent, ils peuvent être utilisés pour certifier des équipements pour l'eau.

Enfin, dans le cadre de la vérification des écotecnologies (ETV), ces protocoles d'évaluation de performances pourront être largement utilisés pour concevoir les protocoles de vérifications des technologies de surveillance de la qualité de l'eau.

L'objectif de ce rapport est de présenter un bilan de ces différents protocoles d'évaluation de performances disponibles ou en cours de développement, pour les mesures en continu et les mesures sur site des paramètres physico-chimiques dans l'eau.

Mots clés (thématique et géographique) :

Capteur, sonde multiparamètres, sonde in situ, analyseur en ligne, mesure en continu, performances métrologiques

TITLE Overview of performance evaluation protocols for continuous measurements or on site measurements of physico-chemical parameters in water by means of sensors and on-line analysers
AUTHORS Guigues N. (LNE)

ABSTRACT

Various studies have been engaged these last 5 to 10 years on the evaluation of performances and validation of alternative methods for water quality monitoring, through European projects (SWIFT-WFD) or via standardisation. In regard to the development of protocols for the performance evaluation and validation of methods of chemical analysis in the laboratory, this issue is relatively recent.

At minimum the performances to be evaluated are the calibration model, bias and intermediate precision. According to the protocols, other parameters can be added, such as limits of detection and / or quantification, interference, short term drift, response time and robustness with respect to the operating conditions.

The draft European standards prEN 16479-2 and prEN 16479-3 offers a comprehensive evaluation of the performances in laboratory for sensors and analysers for continuous measurement or on site measurement. By cons, for reasons associated with on-site testing cost, performances in real conditions are assessed on a site over a period of 1 to 3 months, compared to the performance evaluated on 3-7 sites and over 1 month on average for the protocols of the Alliance for Coastal Technologies. Moreover, the number of reference measurements is relatively low compared to other developed protocols (12-24 against average 30-50).

However, the main focus of these standards is the integration of required level of performance to be achieved. Therefore, they can be used to certify water equipments.

Finally, under the Environmental Technology Verification (ETV), the performance evaluation protocols could be widely used to develop verification protocols for innovative ecotechnologies for water quality monitoring.

The objective of this report is to present an overview of the different performance evaluation protocols available or being underdeveloped for continuous measurements and on-site measurements of physico-chemical parameters in water.

Keywords (thematic and geographic):

Sensor, multiparameter probes, in situ measurements, on site measurements, on-line analyser, continuous measurements, metrological performances

1. INTRODUCTION

La directive cadre sur l'eau adoptée en 2000 fixe à la fois des objectifs d'atteinte du bon état des masses d'eaux et un processus de mise en œuvre, rythmé par la production et l'usage de connaissances : à partir de l'état des lieux des bassins, les résultats des programmes de surveillance et les analyses économiques permettent de définir puis d'évaluer les programmes de mesures nécessaires à l'atteinte des objectifs. C'est dire combien est primordiale la qualité des données qui sont utilisées. L'exploitation de ces dernières conduit à engager des actions très onéreuses pour remédier à des dégradations chimiques (humaines et industrielles) portant également atteintes à l'écologie des différentes masses d'eaux et à la biodiversité des milieux qui les bordent. Il est donc nécessaire de maîtriser convenablement le processus d'obtention des connaissances des différents programmes de surveillance mis en place afin de valider les résultats des très nombreuses mesures que cela représente, compte tenu de l'investissement financier que cela implique. Disposer de données validées permet de les exploiter et de les comparer dans le temps et dans l'espace.

Le guide européen CIS n°19 (2009) sur la surveillance des paramètres chimiques dans les eaux de surface mentionne au chapitre 7 qu'il est souhaitable d'introduire d'autres techniques que l'analyse d'échantillons ponctuels par des méthodes d'analyses classiques, afin d'améliorer la qualité de l'évaluation de l'état écologique réalisée. L'utilisation potentielle des méthodes alternatives est possible lors de la conception des programmes de surveillance (optimisation du nombre et de la localisation des stations, optimisation de la fréquence de suivi des paramètres physico-chimiques et des micropolluants etc.), mais aussi pour les réseaux de contrôle de surveillance (RCS), de contrôle opérationnel (RCO) et de contrôle d'enquête (RCE). Une liste de ces méthodes complémentaires (Greenwood et Roig, 2006), issue du projet européen SWIFT-WFD (SSPI-CT-2003-502492), ainsi que des exemples d'application de ces méthodes alternatives sont présentés dans ce guide.

Cependant, les principaux freins qui ont été identifiés à travers les travaux menés dans le cadre du projet européen SWIFT-WFD (Strosser, 2006) pour l'utilisation de ces méthodes alternatives dans les programmes de surveillance de la DCE sont notamment :

- l'absence de validation, de certification, de normes et d'outils de contrôle qualité,
- le niveau de fiabilité a priori moins bon que pour les méthodes dites classiques,
- le niveau d'information sur les conditions et protocoles d'utilisation jugé souvent insuffisant,
- les seuils de détection parfois non adaptés,
- la difficulté d'interprétation des résultats issus de ces techniques alternatives, par nature résultats différents de ceux obtenus par les méthodes dites classiques (car nécessite souvent une expertise nouvelle),
- la difficulté d'utilisation en milieu naturel (biofouling).

A cela s'ajoute une culture biaisée par la sophistication et la technologie face à des outils relativement simple d'utilisation ou encore la résistance au changement de méthodes pour opérer la surveillance.

Malgré ces nombreux freins, l'utilité potentielle des méthodes alternatives pour les programmes de surveillance de la DCE est largement reconnue, car combinées aux méthodes traditionnelles ou seules, elles permettent d'obtenir une meilleure information sur l'état de l'environnement (Allan et al., 2006).

Enfin, la directive QA/QC 2009/90/CE spécifie à l'article 3 que « les états membres veillent à ce que toutes les méthodes de laboratoire, de terrain et en ligne, utilisées aux fins des programmes de surveillances chimiques menés dans le cadre de la directive 2000/60/CE soient validées et attestées conformément à la norme EN ISO /IEC-17025 ou à toute autre norme équivalente reconnue à l'échelle internationale »

Par conséquent, le besoin de disposer de méthodes alternatives validées pour la mesure des paramètres physico-chimiques *in situ* ou sur site est largement d'actualité. Disposer de protocoles d'évaluation des performances et de validation de ces méthodes est une étape clé pour répondre à cette exigence de la directive QA/QC et promouvoir l'utilisation de ces méthodes alternatives. Enfin, l'estimation de l'incertitude de mesure associée aux mesures réalisées avec ces méthodes permettrait de répondre aux besoins en termes de fiabilité et de robustesse par rapport aux conditions environnementales.

L'objectif de ce rapport est de présenter un bilan des différents protocoles d'évaluation des performances disponibles ou en cours de développement, pour les mesures en continu et les mesures sur site des paramètres physico-chimiques dans l'eau.

2. METHODES ALTERNATIVES DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'EAU

2.1 INVENTAIRES

De 2004 à 2006, le projet européen SWIFT-WFD avait pour objectif d'évaluer le rôle des méthodes alternatives pour la surveillance de la qualité de l'eau dans le contexte de la DCE. Un inventaire des différentes techniques existantes et émergentes susceptibles de pouvoir répondre aux exigences en termes de monitoring dans le cadre de la DCE a été réalisé en 2005 (Allan et al., 2006a). Il inclut :

- les capteurs,
- les tests rapides,
- les systèmes analytiques miniaturisés basés sur des techniques de laboratoire,
- les méthodes biologiques,
- les échantillonneurs intégratifs.

Il existe cependant d'autres manières de classer les différentes méthodes alternatives. Par exemple, une classification a été proposée par Greenwood et al. (2007), basée sur la relation entre l'échantillonnage et l'analyse de ces techniques alternatives (Figure 1) : les méthodes *in situ* qui ne nécessitent pas d'étape d'échantillonnage, les méthodes en ligne (on-line) qui échantillonnent en continu ou en pseudo continu au moyen d'une boucle rapide de prélèvement et les méthodes sur site (off-line) qui nécessitent de réaliser un prélèvement ponctuel en vue d'une détermination rapide sur site (pas de conservation / transport des échantillons)

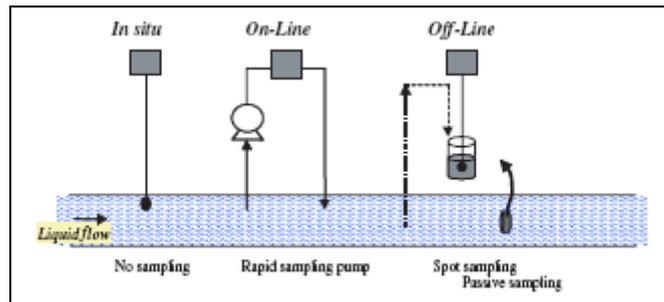


Figure 1 : Schéma du principe de fonctionnement des capteurs et instruments *in situ*, en ligne avec bouclage rapide (On-Line) et sur site (Off-Line), d'après Greenwood et al. (2007)

Enfin, une autre approche consiste à classer les méthodes alternatives selon le type de paramètres mesurés :

- les paramètres globaux (par exemple pH, température, conductivité, oxygène dissous, turbidité, nutriments etc.)
- les polluants chimiques (métaux, HAP, pesticides etc.)
- les paramètres biologiques (bioindicateurs, bioessais, biocapteurs, biomarqueurs selon qu'ils s'adressent à un organisme dans son ensemble, une cellule ou une molécule).

En 2012, dans le cadre d'Aquaref, un inventaire des capteurs et des analyseurs en ligne disponibles commercialement en 2012 pour la mesure des paramètres physico-chimiques dans l'eau a été réalisé (Guigues et al., 2012). Le travail de compilation des différents capteurs et analyseurs a été réalisé à partir de différentes sources d'information comme l'annuaire du Guide de l'eau, les sites web des sociétés et les salons professionnels. 71 fabricants ont ainsi été recensés. Puis, un classement a été effectué en considérant : les sondes *in situ* et les capteurs (1 à 3 paramètres et 4 paramètres et plus), les analyseurs en ligne (avec et sans réactifs, *in situ*) et les appareils portables. Ce travail a permis de prendre en compte les évolutions technologiques pour les capteurs et analyseurs depuis l'inventaire réalisé en 2005 dans le cadre du projet SWIFT-WFD.

2.2 APPLICATIONS POTENTIELLES

Une analyse des applications potentielles et des opportunités d'utilisation des techniques alternatives a aussi été réalisée dans le cadre de SWIFT-WFD en intégrant les caractéristiques techniques et les besoins pratiques des gestionnaires et utilisateurs, tout en tenant compte des contraintes associées (Graveline et al., 2010).

Ainsi, l'analyse en continu permet de suivre des paramètres essentiels au contrôle de la qualité de l'eau et à l'optimisation des procédés, avec un pas de temps suffisamment court pour permettre une étude détaillée de la variabilité des paramètres dans le temps. Elle présente l'avantage notamment d'acquérir des données représentatives des variations du milieu, par comparaison aux campagnes de prélèvements ponctuels à intervalle fixe qui peuvent passer à côté d'évènements importants comme un pic de concentration lors d'une crue.

Les capteurs et analyseurs en ligne permettant d'effectuer une mesure en continu sont souvent utilisés à des fins de surveillance des zones de captages en eaux potables par les collectivités ou comme système d'alerte en cas de pollution accidentelle.

Enfin, les appareils portables et les kits (chimiques, immuno enzymatiques, biologiques etc.) permettent de réaliser des mesures rapides par comparaison avec les analyses de laboratoire réalisées sur des échantillons ponctuels (24h à plusieurs jours de délai) et présentent l'avantage de limiter les problèmes liés à la conservation et au transport des échantillons vers le laboratoire d'analyse. Ils peuvent ainsi être utilisés pour caractériser de manière intensive une zone géographique afin, par exemple, d'identifier les sources de pollution, de suivre dans le temps et l'espace un pic de pollution, ou encore d'optimiser la sélection des échantillons à rapporter au laboratoire pour analyse complémentaire.

Un exemple d'application des mesures sur site pour l'identification et le suivi d'un pic de pollution en métaux avec l'utilisation d'électrodes jetables couplées à la voltampérométrie cyclique à impulsion carrées surimposées est détaillé dans Allan et al. (2006b).

3. EVALUATION DES PERFORMANCES DES METHODES ALTERNATIVES

Divers travaux ont été engagés depuis 5 à 10 ans sur l'évaluation des performances et la validation des méthodes alternatives pour la surveillance de la qualité des eaux, à travers des projets européens (SWIFT-WFD), des études et essais de performances réalisées par l'Agence environnementale du Royaume-Uni dans le cadre de leur programme MCERTs, par l'Alliance for Coastal Technologies aux Etats-Unis (ACT) et par l'Agence Environnementale des Etats-Unis dans le cadre de leur programme ETV (ETV EPA) ou via la normalisation internationale (ISO, CEN) ou nationale (AFNOR). En comparaison du développement de protocoles pour l'évaluation des performances et la validation des méthodes d'analyses chimiques en laboratoire, cette thématique est relativement récente.

Un des objectifs principaux du projet européen SWIFT-WFD était d'évaluer les performances et l'utilisation potentielle des méthodes alternatives pour la surveillance de la qualité des eaux.

Un guide de recommandations sur la validation des méthodes analytiques dans le contexte des programmes de surveillance de la DCE a été élaboré dans ce projet. La partie 2 de ce guide (Prichard et al., 2007) concerne plus particulièrement les problèmes rencontrés pour valider les méthodes alternatives, ainsi que des pistes pour établir les critères de performance nécessaires et prendre en compte l'aspect

terrain (notamment, par exemple, l'encrassement par les bactéries des systèmes de mesure immergés dans le milieu sur des périodes de temps longues).

Par ailleurs, les performances d'une sélection de méthodes alternatives ont été évaluées d'abord au laboratoire puis sur site dans différents contextes environnementaux (Roig et al., 2007a et 2007b). La comparaison avec des méthodes classiques de laboratoire a été réalisée, ce qui a permis, d'une part, de vérifier l'adéquation avec les spécifications techniques des fabricants, et d'autres part, de mettre en évidence les avantages et inconvénients de chaque méthode / technique. Cependant, les essais ont été réalisés pour une configuration de campagnes ponctuelles et les méthodes alternatives testées étaient principalement des méthodes sur site qui requièrent une étape de prélèvement, à l'exception des sondes multiparamètres.

Le MCERTs est le schéma de certification de l'Agence Environnementale du Royaume-Uni, mis en place afin de s'assurer que les technologies utilisées pour surveiller les émissions dans le domaine de l'air, l'eau et les sols ont des performances suffisantes. Dans le domaine de l'eau, le MCERTs a développé des documents permettant d'évaluer les performances des équipements utilisés pour la surveillance (analyseurs en ligne, analyseurs portables, préleveurs automatiques etc.). Trois de ces documents ont été proposés à la normalisation européenne

L'ACT est une association regroupant des instituts de recherche, des gestionnaires et des sociétés privées dont l'objectif est de promouvoir le développement de capteurs et de plateformes pour le milieu marin côtier. L'ACT a aussi comme mission d'aider à sélectionner les outils les mieux adaptés pour le étudier et suivre le milieu littoral. Des essais d'évaluation de performance sont organisés régulièrement sur les paramètres habituellement suivis.

L'ETV EPA, qui se terminera en 2013, est un programme entre l'EPA et des organismes d'essais pour évaluer les performances de technologies innovantes dans le domaine de l'air, l'eau et les sols. Environ 500 technologies ont ainsi été évaluées depuis 1995. Des protocoles, des plans d'essais et des rapports de vérifications sont disponibles sur le site internet de l'ETV EPA.

Au niveau normatif, la norme NF T90-210 (2009) propose un protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire. Cette norme peut être largement utilisée pour évaluer les performances de certaines méthodes alternatives dans des conditions de laboratoire, notamment celles dérivées des méthodes d'analyses classiques ou les kits de terrain qui nécessitent le prélèvement d'un échantillon ponctuel. Cependant pour évaluer les performances de ces méthodes alternatives sur site, une adaptation ou des essais supplémentaires sont à prévoir, notamment pour prendre en compte la variabilité des conditions environnementales (robustesse des méthodes).

Un projet de norme sur la validation des méthodes analytiques, issu des travaux du réseau européen NORMAN, a été voté tout récemment au CEN (Decision CEN/TC230 459/2013 du 15/05/2013). Le suivi des travaux sur ce projet pourra aussi apporter des éléments nouveaux pour la validation en laboratoire des méthodes alternatives.

La norme NF EN ISO 15839 (2006) spécifie des procédures d'essai à suivre pour évaluer les caractéristiques de fonctionnement du matériel d'analyse / capteurs directs dans l'eau. Cette norme est un guide important sur lequel il est possible de s'appuyer pour évaluer les performances en laboratoire et sur le terrain des analyseurs en ligne et des capteurs in situ utilisés pour suivre la qualité des eaux continentales. Une déclinaison par type d'instruments / capteurs en prenant en compte les exigences spécifiques du milieu naturel reste cependant à développer car l'utilisation de banc d'essai est plus complexe et délicate à mettre en œuvre pour l'évaluation des performances sur le terrain. En effet cette norme est plus adaptée aux capteurs installés sur des sites industriels. Une déclinaison de cette norme pour les faibles valeurs de turbidité a déjà fait l'objet d'une norme française en 2007 : NF T90-554.

Enfin, 3 projets de normes sont actuellement en cours de discussion au CEN (commission TC230 WG4) concernant « performance standards for water monitoring equipment » avec une déclinaison pour 3 types d'appareils : les préleveurs automatisés (prEN 16479-1, hors contexte dans ce rapport), les analyseurs en lignes (prEN 16479-2) et les systèmes portables (prEN 16479-3). Les performances à évaluer mentionnées dans ces projets sont par exemple la répétabilité, la linéarité, la dérive, les interférents. Par ailleurs, une estimation de l'incertitude de mesure à partir des différents essais de conformité réalisés au laboratoire est proposée. A noter que ces projets de normes ont été élaborés sur la base des documents MCERTs.

3.1 PERFORMANCES EVALUEES SELON DIFFERENTS REFERENTIELS

Une compilation des performances qui sont évaluées pour les méthodes alternatives de surveillance des paramètres physico-chimiques dans l'eau a été réalisée (Tableau 1 à Tableau 3). Les documents ayant servi de support à cette compilation sont ceux cités précédemment :

- Les normes en vigueur (NF EN ISO 15839 et NF T90-554) ou en cours de développement (prEN 16479-2 et -3)
- Les livrables du projet SWIFT-WFD (Prichard et al., 2007, Roig et al. 2007a)
- Les documents MCERTs (Parties 2 et 3)
- Des exemples de protocoles d'évaluation de performances développés dans le cadre de l'ETV EPA et de l'ACT.

Performance évaluée au laboratoire	SWIFT-WFD Prichard et al., 2007	SWIFT-WFD Roig et al. 2007a	NF EN ISO 15839 NF T90-554	prEN 16479-2 MCERT Part 2	ETV EPA multiparameter probe	ACT Salinité	ACT Nutrients	ACT Turbidité
Temps de réponse	X		X	X				
Temps de latence, temps de montée et temps de descente			X					
Linéarité	X	X	X	X	X	X		X
Limite de détection, LD	X	X	X					X
Limite de quantification, LQ	X	X	X					
Plus petit changement détectable (PPCD)			X					
Répétabilité	X	X	X	X	X	X		X
Fidélité intermédiaire	X		X		X			
Biais	X	X	X	X	X	X		X
Dérive à court terme	X	X	X	X				
Effet de mémoire	X	X	X					
Interférences	X	X	X	X				
Selectivité	X	X						
Température et humidité relative ambiantes			X	X				
Perte de courant				X				
Impédance de sortie				X				
Tension d'alimentation			X	X				
Lumière incidente			X	X				X
Température de l'échantillon	X		X	X		X		
Débit de l'échantillon	X	X	X	X				
Pression de l'échantillon				X				
Taux de fonctionnement								X
Facilité d'utilisation		X						
Nombre de mesure par heure		X						

Tableau 1 : Performances évaluées au laboratoire pour les mesures en continu selon différents référentiels

Performance évaluée au laboratoire	SWIFT-WFD Prichard et al., 2007	SWIFT-WFD Roig et al. 2007a	prEN 16479-3 MCERT Part 3	ETV EPA Elisa kit	ETV EPA Portable analyser
Temps de réponse					
Temps de latence, temps de montée et temps de descente					
Linéarité	X	X	X	X	X
Limite de détection, LD	X	X		X	X
Limite de quantification, LQ	X	X			
Plus petit changement detectable (PPCD)					
Répétabilité	X	X	X	X	X
Fidélité intermédiaire	X				X
Biais	X	X	X	X	X
Dérive à court terme		X			
Effet de mémoire		X			
Interférences	X	X	X	X	X
Selectivité	X	X			
Température et humidité relative ambiantes			X		
Perte de courant					
Impédance de sortie					
Tension d'alimentation			X		
Lumière incidente			X		
Température de l'échantillon	X	X	X		
Débit de l'échantillon					
Pression de l'échantillon					
Taux de fonctionnement					
Facilité d'utilisation		X			X
Nombre de mesure par heure		X			X

Tableau 2 : Performances évaluées au laboratoire pour les mesures sur site (appareils portables et kits) selon différents référentiels

Performance évaluée sur site	SWIFT-WFD Prichard et al., 2007 / Roig et al., 2007a	NF EN ISO 15839	NF T90-554	MCERT Part 2	MCERT Part 3	prEN 16479-2	prEN 16479-3	ETV EPA multiparameter probe	ETV EPA Elisa kit	ETV EPA Portable analyser	ACT salinité	ACT nutriments	ACT turbidité
Temps de réponse	X	X	X	X		X							
Biais	X	X	X	X	X	X	X				X	X	X
Dérive à long terme	X			X		X					X	X	X
Disponibilité et temps de fonctionnement		X		X		X					X	X	
Durée de l'essai	NR	NR	> à 2 mois	3 mois	3 mois	1 à 3 mois	1 à 3 mois	1 mois			1 mois	1 mois	1 mois
Nombre minimum de points de contrôle	NR	> 30	> 30	24	24	12-24	12-24	> 80			48	28	> 50
Nombre de sites				1	120	1	120	3			5	3	7
Contrôles qualité pour les mesures de référence								Blancs, doubles, dopages	Triplicats	triplicats	doubles	Blancs, doubles dopages	Blancs, doubles
Configuration supplémentaire testée											profils en profondeurs		

Tableau 3 : Performances évaluées sur site en fonction de différents référentiels (NR : non renseigné)

Les performances minimales à évaluer lors de la validation d'une méthode d'analyses sont, d'après Prichard et al. (2007) : la justesse (et le taux de rendement), la fidélité, la sélectivité et la spécificité, la sensibilité et la linéarité, les limites de détection et de quantification, la robustesse.

Par ailleurs, Prichard et al. (2007) recommande d'évaluer la robustesse par rapport aux paramètres identifiés comme pouvant varier le plus, comme la température de l'eau, le débit, la force ionique, le pH, les espèces interférentes, l'activité bactérienne qui engendre un encrassement biologique etc (Tableau 4).

Type d'essai	Capteurs in situ et analyseurs en ligne	Appareil portable et kits
Température	X	X
Changements saisonniers	X	
Débit	X	
Effet du biofouling	X	
Concentration en matière organique	X	X
Matrice (incluant, la force ionique le pH)	X	X

Tableau 4 : Robustesse en fonction du type de capteurs et analyseurs, d'après Prichard et al. (2007)

Enfin, selon le type de capteurs / analyseurs, d'autres performances sont à évaluer, comme le temps de réponse, la dérive à court terme etc.

Au niveau des performances évaluées en laboratoire (Tableau 1 et Tableau 2), la norme NF EN ISO 15839, les documents MCERTs et les projets de normes prEN 16479-2 et -3 sont très complets. Ces protocoles intègrent à la fois les performances minimales et un ensemble de performances de robustesse et de fonctionnement.

A l'opposé, les protocoles de l'Alliance for Coastal Technologies ACT et de l'organisme de vérification des écotecnologies américaines (ETV EPA), évaluent moins de paramètres de performance. Par exemple, le temps de réponse et les dérive à court-terme n'y sont pas considérés.

Le biais, la répétabilité et la linéarité sont systématiquement évalués pour l'ensemble des protocoles, à l'exception du protocole de l'ACT pour les analyseurs in situ de nutriments pour lesquels aucune performance n'a été évaluée en laboratoire.

Pour les essais sur site (Tableau 3), les documents MCERTs, les projets de normes prEN 16479 et les protocoles de l'ACT sont exigeants. En particulier, l'ACT conduit des essais sur 3 à 7 sites selon les paramètres testés, afin de prendre en compte la variabilité des situations réelles de déploiement des capteurs in situ (eaux marines, estuarienne et lacustre). Les tests réalisés pour évaluer la capacité de déploiement longue durée des sondes multiparamètre par Battelle pour l'ETV EPA, intègrent aussi 3 types d'eau (eau marine, eau douce et mesocosme).

Par ailleurs, la durée des essais sur site est variable entre 1 et 3 mois et le nombre de mesures de référence est compris entre 12 et plus de 80, avec une moyenne autour de 30-50, ce qui est relativement important.

Enfin, des contrôles qualité pour les mesures de référence sont mis en place par l'ACT et l'ETV EPA (blancs, doubles et spikes selon les paramètres et protocoles).

3.2 CAS DE LA MESURE EN LIGNE : COMPARAISON ENTRE LA NORME NF EN ISO 15839 (2006) ET LE PROJET DE NORME CEN 16479-2 (2016)

Les performances évaluées pour la norme NF EN ISO 15839 et le projet de norme prEN 16479-2 (version de mi-mai 2013, N096) sont listées dans le Tableau 5.

Certains protocoles pour évaluer les performances des analyseurs en ligne et capteurs sont identiques entre les deux documents, comme par exemple pour le temps de réponse, la répétabilité, la dérive à court-terme et les interférents.

NF EN ISO 15839 (2006)		prEN 16479-2	
Laboratoire			
Performance	§	Performance	§
Temps de réponse, temps de latence, temps de montée et temps de descente	5.2.1	Temps de réponse	8.2.2
Linéarité	5.2.2	Linéarité	8.2.3
Limite de détection, limite de quantification	5.2.2		
Plus petit changement détectable	5.2.2		
Répétabilité et répétabilité ordinaire	5.2.2	Répétabilité	8.2.3
Biais	5.2.2	Biais	8.2.3
Dérive à court terme	5.2.2	Dérive à court terme	8.2.5
Effet de mémoire	5.2.3		
Interférences	5.2.4	Effet matrices (interférences)	8.2.4
Conditions environnementales et de fonctionnement	5.2.5		
Température et humidité relative ambiantes	5.2.5	Température et humidité relative ambiantes	8.2.8
		Perte de courant	8.2.1
		Impédance de sortie	8.2.6
Tension d'alimentation	5.2.5	Tension d'alimentation	8.2.7
Lumière incidente	5.2.5	Lumière incidente	8.2.4.3
Température de l'échantillon	5.2.5	Température de l'échantillon	8.2.9
Débit de l'échantillon	5.2.5	Débit de l'échantillon	8.2.10
		Pression de l'échantillon	8.2.11
Sur site			
Performance	§	Performance	§
Temps de réponse, temps de latence, temps de montée et temps de descente	6.2.1	Temps de réponse	9.4
Biais	6.2.2	Erreur	9.3
Dérive à long terme	6.2.3		
Disponibilité et temps de fonctionnement	6.2.4	Disponibilité	9.5

Tableau 5 : Comparaison des performances évaluées dans les normes NF EN ISO 15839 (2006) et prEN 16479-2

En ce qui concerne la linéarité, le principe est le même, avec cependant un nombre plus grand de solutions étalon à considérer pour la norme NF EN ISO 15839 (8 contre 5 solutions étalons).

Le biais en laboratoire est estimé une fois sur les 5 solutions étalons lors de l'essai de linéarité pour le protocole prEN 16479-2, alors qu'il est estimé sur uniquement 2

solutions étalons pour le protocole NF EN ISO 15839 mais 6 fois dans le temps (Tableau 6).

i	x_i	Niveau de la caractéristique à déterminer utilisé pour	À mesurer
1	5	LDD, LDQ	Le même jour, séparées par des solutions à blanc
2	20	Répétabilité, PPCD, biais	Le même jour, séparées par des solutions à blanc
3	35	Répétabilité ordinaire	Différents jours
4	50	Dérive à court terme	Distribuées de manière égale sur la plus courte période de maintenance
5	65	Répétabilité ordinaire	Différents jours
6	80	Répétabilité, PPCD, biais	Le même jour, séparées par des solutions à blanc
7	98	Vérification de la linéarité uniquement	Le même jour, séparées par des solutions à blanc
$y_{i,1}$	Mesures utilisées pour vérifier la linéarité et déterminer le coefficient de variation		

Tableau 6 : Exemple de programmation des essais de la norme NF EN ISO 15839 permettant d'évaluer la linéarité, les limites de détection (LDD) et de quantification (LDQ), le plus petit changement détectable (PPCD), la répétabilité et la dérive à court-terme. x_i correspond au niveau de concentration exprimé en % de la gamme de mesure, avec i l'indice de la solution.

Il est intéressant de noter que la détermination des limites de détection et de quantification n'a pas été retenue dans le projet de norme prEN 16479-2. En effet, ces paramètres ont été jugés non pertinents et difficiles techniquement à mettre en œuvre, sachant que le choix d'un capteur ou d'un analyseur doit se faire de manière à ce que les mesures se situent dans le milieu de la plage de fonctionnement.

L'intérêt majeur du protocole prEN 16479-2 est qu'il est conçu de manière à évaluer la contribution à l'incertitude de mesure de chaque facteur influent testé. Il apporte aussi quelques simplifications pour rendre le protocole économiquement plus viable. Ainsi la répétabilité ordinaire et/ ou la fidélité intermédiaire n'est pas évaluée. De plus, les aspects « électriques » sont particulièrement bien développés dans le protocole prEN 16479-2, ainsi que l'évaluation de la lumière incidente pour les capteurs optiques.

En ce qui concerne les essais sur site dont l'objectif est de vérifier que les capteurs et analyseurs fonctionnent correctement en conditions réelles, le protocole prEN 16479-2 est plus détaillé et plus pragmatique. Ainsi, une durée minimum de 1 à 3 mois pour conduire l'essai est exigée et des critères permettant d'optimiser la durée de l'essai sur site sont à l'étude, ceci notamment pour limiter le coût des essais sur site.

La détermination du temps de réponse se fait au début et à la fin de l'essai, alors que dans la norme NF EN ISO 15839, seule l'évaluation au début de l'essai est prévue. Il aurait été par ailleurs pertinent de vérifier la stabilité de l'étalonnage et l'efficacité de la maintenance sur la durée de l'essai sur site en réalisant un test de linéarité simplifié (2 solutions), afin d'évaluer l'impact de l'encrassement sur les performances des capteurs et analyseurs.

Enfin un nombre minimum de valeurs de référence est exigé : entre 12 et 24 pour le protocole prEN 16479-2 et 30 pour la norme NF EN ISO 15839.

4. CONCLUSION

Plusieurs protocoles ont été développés pour évaluer les performances des capteurs et analyseurs pour la mesure en continu ou la mesure ponctuelle sur site, dont certains ont été ou sont en cours de normalisation.

Les performances minimum à évaluer sont le modèle d'étalonnage, la justesse et la fidélité. Selon les protocoles, d'autres performances sont ou peuvent être ajoutées, comme les limites de détection ou de quantification, les interférences, la dérive à court-terme, le temps de réponse ainsi que la robustesse par rapport aux conditions de fonctionnement.

Le projet de norme européen prEN 16479-2 et -3 proposent une évaluation très complète des performances en laboratoire des capteurs et analyseurs pour la mesure en continu ou la mesure ponctuelle sur site. Par contre, pour des raisons de coût associé aux essais sur site, les performances en conditions réelles ne sont évaluées que sur un site et sur une période de 1 à 3 mois, par comparaison aux performances évaluées sur 3 à 7 sites et sur une période de 1 mois en moyenne pour les protocoles de l'Alliance for Coastal Technologies. Par ailleurs, le nombre de mesures de référence est relativement faible, comparativement aux autres protocoles développés (12 à 24 contre en moyenne 30-50).

Cependant, l'intérêt principal de ces projets de norme est qu'ils intègrent un niveau de performances à atteindre. Par conséquent, ils pourront être utilisés pour certifier des équipements pour l'eau.

Enfin, dans le cadre de la vérification des écotechnologies (ETV) ces protocoles peuvent être largement utilisés pour concevoir les protocoles de vérifications des technologies de surveillance de la qualité de l'eau.

5. REFERENCES

Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau

Directive 2009/90/CE de la commission du 31 juillet 2009 établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux.

Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2009) Guidance Document No.19: Guidance on surface water chemical monitoring under the Water Framework Directive

Allan I.J., Vrana B., Greenwood R., Mills G.A., Roig B., Gonzalez C. (2006a) A "toolbox" for biological and chemical monitoring requirements for the European Union's Water Framework Directive, *Talanta*, 69, 302-322

Allan I.J., Mills G.A., Vrana B., Knutsson J., Holmber A., Guigues N., Laschi S., Fouillac A-M., Greenwood R. (2006b) Strategic monitoring for the European Water Framework directive, *TrAC*, 25, 704-715

Greenwood R., Mills G.A., Roig B. (2007) Introduction to emerging tools and their use in water monitoring, TrAC, 26, 263-267

Graveline N., Maton L., Lückge H., Rouillar J., Strosser P., Palkaniete K., Rinaudo J-D., Taverne D., Interwies E. (2010) An operational perspective on potential uses and constraints of emerging tools for monitoring water quality, TrAC, 29, 378-384

Guigues N., Lepot B., Behro C., Salvetat F. (2012) Panorama de l'existant et retour d'expérience sur les capteurs et analyseurs en ligne pour la mesure des paramètres physico-chimiques dans l'eau, Rapport Aquaref

Prichard E. et al. (2007) Guidelines for screening methods and emerging tools validation where the results will be used to implement the Water Framework Directive (2000/60/EC), Projet européen SWIFT-WFD, Délivrable D12 Part 2

Roig B., Gonzalez C., Behro C., Guigues N., Valat C., Spinelli S. (2007a) Report on laboratory and field validations of screening tools based on performance criteria evaluation, Projet européen SWIFT-WFD, Délivrable D44

Roig B., Valat C., Behro C., Allan I.J., Guigues N., Mills G.A., Ulitzur N., Greenwood R. (2007b) The use of field studies to establish the performance of a range of tools for monitoring water quality, TrAC, 26, 274-282

Strosser P. (2006) Méthodes alternatives de mesure de la qualité chimique de l'eau - Mais qu'en pensent nos voisins européens?, Présentation lors du workshop national en France, Paris, novembre 2006

MCERTS for water monitoring (2010) Performance Standards and test procedures for Continuous Water Monitoring Equipment - Part 2 On-line analysers

MCERTS for water monitoring (2010) Performance Standards and test procedures for Continuous Water Monitoring Equipment - Part 3 Portable analysers

NF EN ISO 15839 (2006) Qualité de l'eau - Matériel d'analyse/capteurs directs- Spécification et essais de performance

NF T90-554 (2007) Qualité de l'eau - Matériel d'analyse/capteurs directs pour la mesure de faible turbidité - Spécification et essais de performance

NF T90-210 (2009) Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initial des performances d'une méthode dans un laboratoire

Pr EN 16479-1 (2014) Qualité de l'eau - Exigences de performance et modes opératoires d'essai de conformité pour les équipements de surveillance de l'eau - Partie 1 : Dispositifs d'échantillonnage automatiques (échantillonneurs) pour l'eau et les eaux usées

PrEN 16479-2 (2016) Qualité de l'eau - Exigences de performance et modes opératoires d'essai de conformité pour les équipements de surveillance de l'eau - Partie 2 : dispositifs de mesure en continu

PrEN 16479-3 (2016) Qualité de l'eau - Exigences de performance et modes opératoires d'essai de conformité pour les équipements de surveillance de l'eau - Partie 2 : dispositifs portables

Battelle - ETV (2002) Generic Verification Protocol for Long-Term Deployment of Multi-Parameter Water Quality Probes/Sondes

Battelle - ETV (2004) Generic Verification Protocol for Test Kits for Detection of Atrazine in Water

Battelle - ETV (2004) Generic Verification Protocol for Portable Technologies for Detecting Cyanide in Water

ACT (2008) Protocols for Verifying the Performance of In situ Salinity Sensors, ACT PV08-01

ACT (2007) Protocols for Verifying the Performance of In situ Nutrient Analyzers, ACT PV07-01

ACT (2006) Protocols for Verifying the Performance of In situ Turbidity Sensors

6. ANNEXE 1 : DEFINITIONS DES TERMES METROLOGIQUES EMPLOYES

Mesurande :

Grandeur que l'on veut mesurer (VIM 2012).

Erreur systématique :

Composante de l'erreur de mesure qui, dans des mesurages répétés, demeure constante ou varie de façon prévisible (VIM 2012).

Biais :

Estimation d'une erreur systématique (VIM 2012).

Justesse :

Etroitesse de l'accord entre la moyenne d'un nombre infini de valeurs mesurées répétées et une valeur de référence (VIM 2012).

Erreur aléatoire :

Composante de l'erreur de mesure qui, dans des mesurages répétés, varie de façon imprévisible (VIM 2012).

Fidélité :

Etroitesse de l'accord entre les indications ou les valeurs mesurées obtenues par des mesurages répétés du même objet ou d'objets similaires dans des conditions spécifiées

A noter que la fidélité est en général exprimée numériquement par des caractéristiques telles que l'écart-type, la variance ou le coefficient de variation dans les conditions spécifiées (VIM 2012).

Répétabilité :

Fidélité dans des conditions de répétabilité (VIM 2012).

Conditions de répétabilité :

Conditions de mesurage dans un ensemble de conditions qui comprennent la même procédure de mesure, les mêmes opérateurs, le même système de mesure, les mêmes conditions de fonctionnement et le même lieu, ainsi que des mesurages répétés sur le même objet ou des objets similaires pendant une courte période de temps (VIM 2012).

Fidélité intermédiaire :

Fidélité dans des conditions de fidélité intermédiaire (VIM 2012).

Condition de fidélité intermédiaire :

Condition de mesurage dans un ensemble de conditions qui comprennent la même procédure de mesure, le même lieu et des mesurages répétés sur le même objet ou des objets similaires pendant une période de temps étendue, mais peuvent comprendre d'autres conditions que l'on fait varier (VIM 2012).

Exactitude :

Etroitesse de l'accord entre une valeur mesurée et une valeur vraie d'une mesurande (VIM 2012).

Incertitude de mesure :

Paramètre non négatif qui caractérise la dispersion des valeurs attribuées à un mesurande, à partir d'informations utilisées (VIM 2012).

Sensibilité :

Quotient de la variation d'une indication d'un système de mesure par la variation correspondante de la valeur de la grandeur mesurée (VIM 2012).

Linéarité :

Condition dans laquelle les mesurages effectués sur des solutions d'étalonnage ayant des valeurs de la caractéristique à déterminer couvrant la plage de mesure déclarée du matériel d'analyse/capteurs direct, ont un rapport linéaire avec les valeurs de la caractéristique à déterminer des solutions d'étalonnage (NF EN ISO 15839).

Limite de détection :

Valeur mesurée, obtenue par une procédure de mesure donnée, pour laquelle la probabilité de déclarer faussement l'absence d'un constituant dans un matériau est β , étant donnée la probabilité α de déclarer faussement sa présence (VIM 2012).

Plus petite quantité ou concentration d'un analyte dans l'échantillon d'essai qui peut être distinguée de manière fiable du zéro (ISO/TR 13530).

Limite de quantification :

Plus petite grandeur d'un analyte à examiner dans un échantillon pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions expérimentales décrites dans la méthode avec une exactitude définie (NF T90-210).

Résolution :

Plus petite variation de la grandeur mesurée qui produit une variation perceptible de l'indication correspondante (VIM 2012).

Sélectivité :

Propriété d'un système de mesure utilisant une procédure de mesure spécifiée, selon laquelle le système fournit des valeurs mesurées pour un ou plusieurs mesurandes, telles que les valeurs de chaque mesurande sont indépendantes des autres mesurandes ou d'autres grandeurs dans le phénomène, corps ou la substance en cours d'examen (VIM 2012).

Degré de capacité du matériel d'analyseur/capteur direct à déterminer une caractéristique particulière dans une matrice complexe sans interférence due aux autres composants de ce mélange (NF EN ISO 15839).

Robustesse :

Stabilité du matériel d'analyseur/capteur direct lorsqu'il est exposé à différentes conditions environnementales pouvant éventuellement avoir un effet sur son fonctionnement et ses performances (NF EN ISO 15839).

Temps de réponse :

Durée entre l'instant où une valeur d'entrée d'un instrument de mesure ou d'un système de mesure subit un changement brusque d'une valeur constante spécifiée à une autre et l'instant où l'indication correspondante se maintient entre deux limites spécifiées autour de sa valeur finale en régime établi (VIM 2012).

Intervalle de temps entre le moment où le matériel d'analyseur/capteur direct est exposé à un changement brusque de la valeur de la caractéristique à déterminer et le moment où la lecture passe les limites d'une bande comprise entre 90% et 110% de la différence entre la valeur initiale et la valeur finale du changement brusque et reste à l'intérieur de cette bande (NF EN ISO 15839).

Dérive :

Variation continue ou incrémentale dans le temps d'une indication, due à des variations des propriétés métrologiques d'un instrument de mesure (VIM 2012).

Inclinaison de la droite de régression obtenue à partir d'une série de différenteces entre les valeurs de référence et les valeurs mesurées, durant l'essai et exprimée sous forme de pourcentage de la plage de fonctionnement sur une période de 24h (NF EN ISO 15839).

Effet mémoire :

Dépendance temporaire ou permanente des lectures vis-vis d'une ou de plusieurs valeurs précédentes de la caractéristique à déterminer (NF EN ISO 15839).

Disponibilité ou temps de fonctionnement :

Pourcentage d'une période de mesurage complète durant laquelle la chaîne de mesurage est en état d'accomplir sa fonction de mesurage (NF EN ISO 15839).