

# Evaluation de l'incertitude de mesure, incluant la contribution de l'échantillonnage dans le cadre des programmes de surveillance DCE

## Application : Bassin Loire Bretagne

N. Guigues (LNE), B. Lepot (INERIS)  
J. Durocher, I. Schultz (AELB)



Avec le soutien de :  
**AGENCE FRANÇAISE  
POUR LA BIODIVERSITÉ**  
ÉTABLISSEMENT PUBLIC DE L'ÉTAT



# Méthodologie : conception de l'étude mise en oeuvre sur le bassin LB



Avec le soutien de :  
**AGENCE FRANÇAISE  
POUR LA BIODIVERSITÉ**  
ÉTABLISSEMENT PUBLIC DE L'ÉTAT



# Validation initiale : estimation une fois des composantes de l'incertitude de mesure en conditions de routine

## 5 étapes :

1. Définir les exigences sur la qualité de mesure (incertitude maximale acceptable)
2. Analyser le processus de mesure et identifier les points critiques
3. Concevoir et réaliser une étude de validation initiale
4. Estimer l'incertitude de mesure incluant le prélèvement
5. Juger de la pertinence et de l'adéquation des protocoles de mesure mis en place (est-ce que l'incertitude de mesure estimée est plus faible que l'incertitude maximale acceptable ?)

# Etape 1

Définir les exigences sur la qualité de mesure :  
incertitude maximale acceptable

Les protocoles mis en œuvre permettent-ils d'observer les  
variations de la qualité de l'eau sur le bassin Loire  
Bretagne?

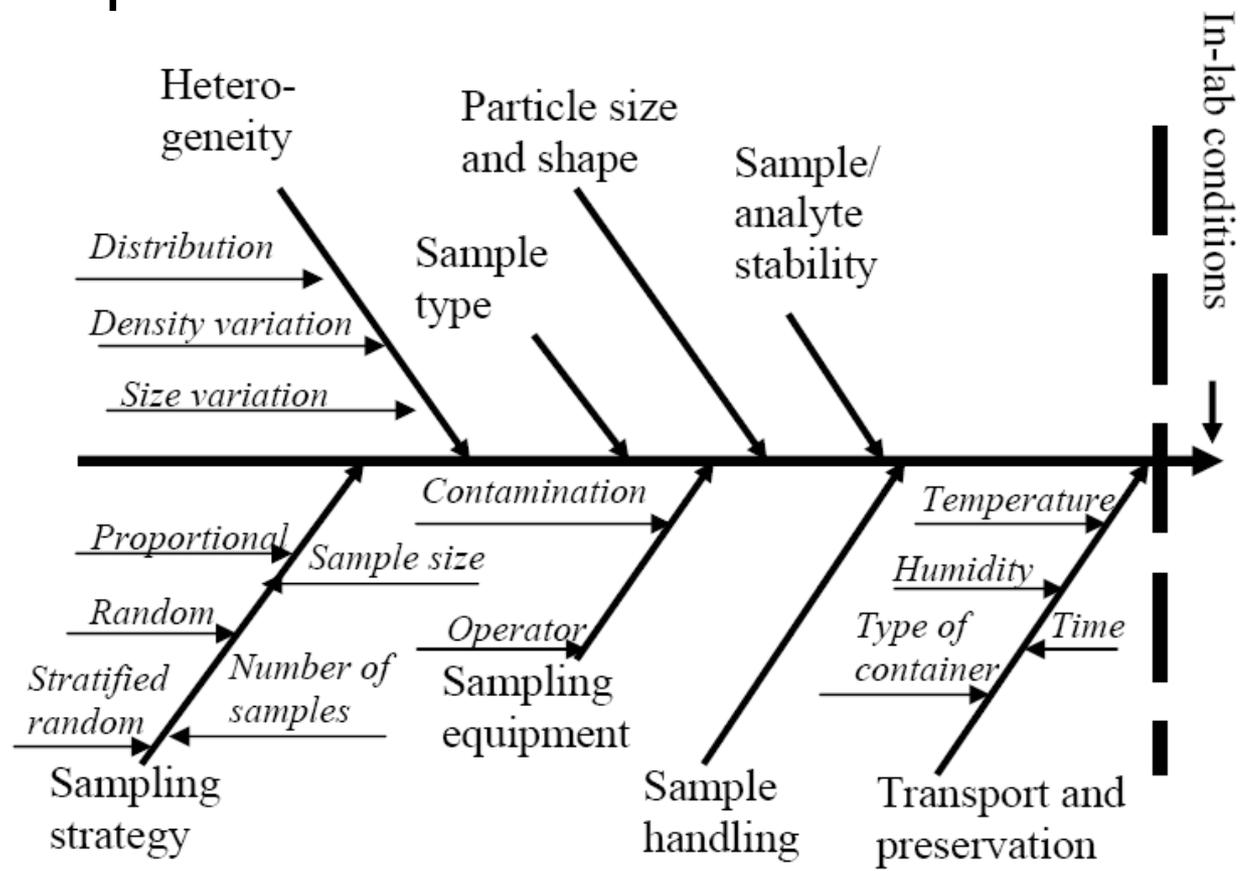
Objectif fixé :  
variance mesure < 20 % variance totale



Nécessite d'estimer la variabilité spatiale et temporelle de  
la qualité de l'eau sur le bassin

# Etape 2

## Analyse du processus de mesure



# Etape 3

## Conception et réalisation d'une validation initiale

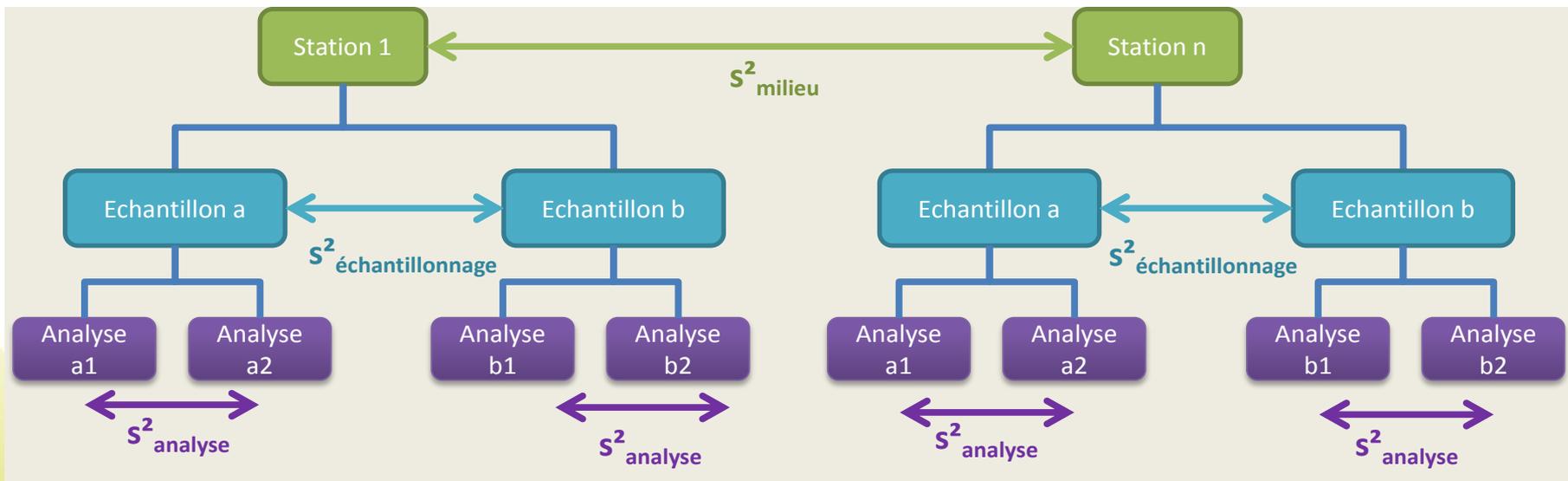
- Comment ?
- Avec quels protocoles ?
- Quand ?
- Sur quelles substances ?
- Sur quelles stations ?
- Qui ?

# Comment ?

Méthode choisie pour estimer les incertitudes de mesure : méthode empirique des doubles

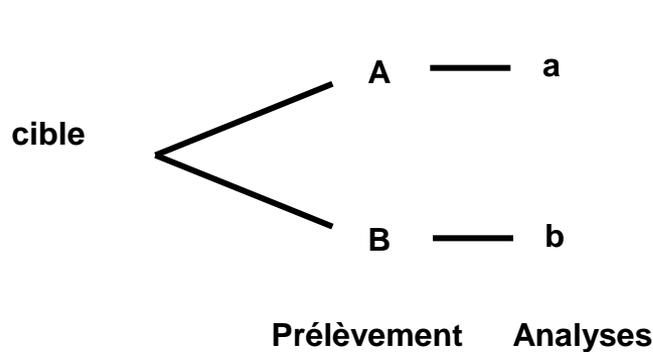
Doubler les opérations d'échantillonnage et d'analyse

Estimer les variances ( $s^2$ ) de tout ou partie de la chaîne de mesure



# Comment ?

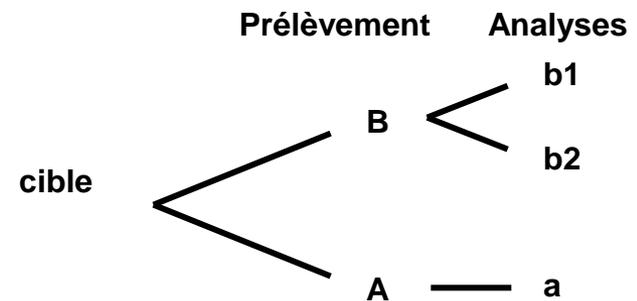
Différentes déclinaisons possibles pour la méthode des doubles échantillons :



plan A



**Variances mesure et milieu**



plan B



**Variances mesure (contribution échantillonnage et analyse) et milieu**

# Quels protocoles ?

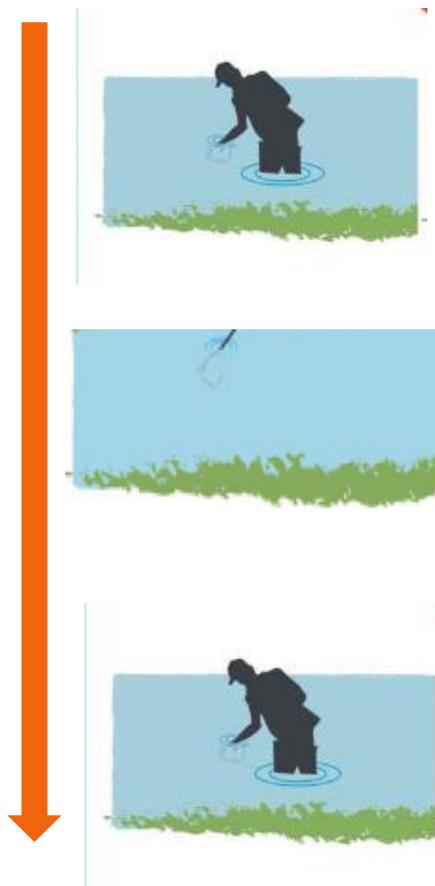
## Protocoles pour doubler les opérations d'échantillonnage (plans A et B)

- 2 prélèvements indépendants
- Selon protocoles FD T90-524 (support plastifié existant)
- Analyse des doubles échantillons en conditions de répétabilité

# Quels protocoles ?

## Exemple : échantillonnage à gué

Echantillons  
indépendants



L'opérateur pénètre dans le cours d'eau pour réaliser le premier échantillonnage d'eau (A). Il met en œuvre la méthode d'échantillonnage et de conditionnement habituelle.

➔ Prélèvement AELB

L'opérateur sort du cours d'eau.

L'opérateur pénètre à nouveau dans le cours d'eau pour réaliser le second échantillonnage d'eau (B). Il met en œuvre la même méthode d'échantillonnage et de conditionnement que celle faite précédemment

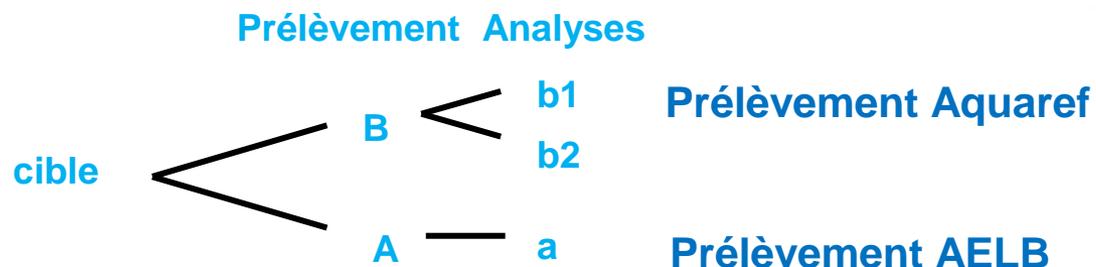
➔ Prélèvement Aquaref

# Quels protocoles ?



Protocoles pour doubler les opérations d'analyse :

## PLAN B



Analyse des doubles échantillons en conditions de répétabilité :

dans une même série analytique, mais répartis de manière aléatoire dans la série (pas l'un après l'autre)



# Quand ?

Avril à décembre 2017

Intégrer la variabilité spatiale et temporelle de la qualité des cours d'eau du bassin Loire Bretagne

1 campagne spatiale (moyennes eaux) – octobre 2017

7 campagnes temporelles (variabilité hydrologique et saisonnière)

– avril à juillet 2017 et octobre à décembre 2017

# Quelles substances ?

## Critère de sélection des substances :

- Majeurs : paramètres supportant la biologie et paramètres constitutifs

% d'occurrence > 50%

- Micropolluants :

% d'occurrence > 20 %

Données disponibles : 2012 à 2016 (septembre)

# Quelles substances ?

## substances retenues :

- In situ : pH, Conduc, O<sub>2</sub>, T
- Macro et chloro : NH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, NKJ, PO<sub>4</sub>, P<sub>tot</sub>, COD, DBO<sub>5</sub>, MES, Turbidité, silicates, chl a et phéopigments
- Ions : Ca, Mg, K, Na, Cl, SO<sub>4</sub>, HCO<sub>3</sub>
- Métaux : As, Cu, Zn, Ni,
- Pesticides : AMPA, DEA, glyphosate, métolachore, diflufénicanil, 2 hydroxy-atrazine, isoproturon

# Quelles stations ?

## Combien ?

Recommandation : 8-12 % pour une étude de validation initiale avec un minimum de 8 (Eurachem 2007)

 **35 stations (8 %)**

## Lesquelles ?

**Groupement** des stations en considérant la composition chimique et la distribution des micropolluants (à partir des données historiques)



**Utilisation de la classification ascendante hiérarchique (CAH)**

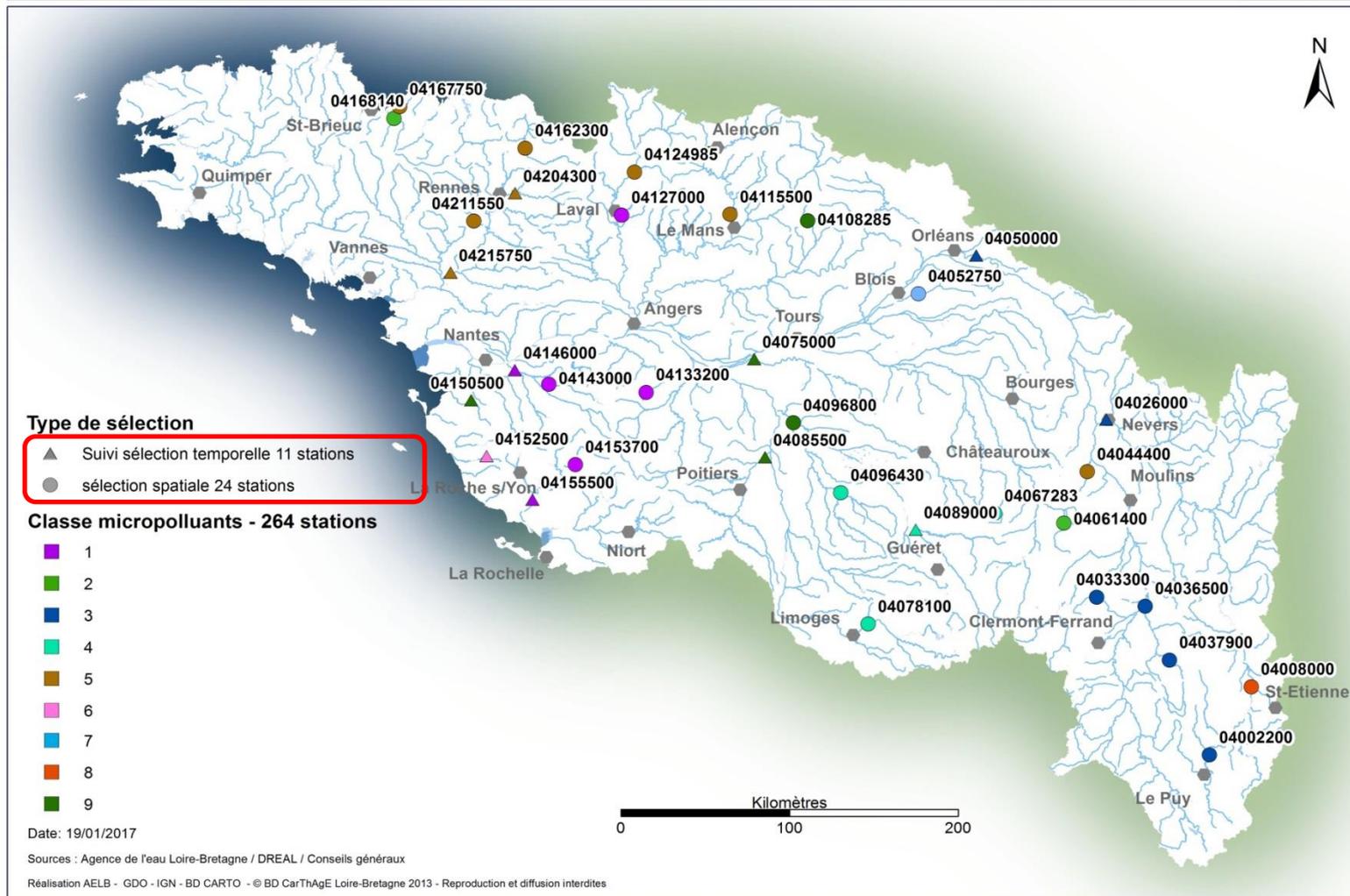
**Critères de sélection parmi les groupes** pré-définis :

- Types de cours d'eau (très petit à grand fleuve)
- Types de prélèvement (à gué, pont, berge)
- Répartition entre les prestataires

# Quelles stations ?

## Essai sur l'incertitude des mesures physico-chimiques en Loire Bretagne

2017



Utilisation  
de la CAH  
pour  
grouper  
les  
stations



9 classes

# Quelles stations ?

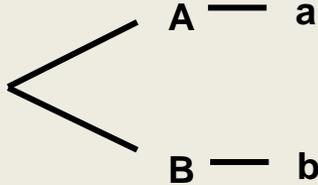
Diversité stations sélectionnées : tailles, pressions, ...



# En résumé

Nombre / Type de campagne Période et Objectif	Nombre de stations RCS concernées	Méthodologie proposée	Groupe de paramètres et substances sélectionnés
<p><b>7 campagnes temporelles</b></p> <p>(dont 1 en commun avec la campagne spatiale)</p> <p>Avril à décembre 2017</p> <p>Evaluation de la variabilité temporelle de la qualité de l'eau</p>	<p><b>11</b></p>	<p><u>Plan B</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- duplication des prélèvements</li> <li>- duplication des analyses sur 1 échantillon</li> </ul> <div style="text-align: center;"> <p><b>Evaluation de la contribution du prélèvement et de l'analyse à l'incertitude de mesure</b></p> </div>	<p>In situ</p> <p>Macropolluants</p> <p>Chlorophylle a et phéopigments</p> <p>Pesticides (AMPA, DEA, glyphosate, métolachlore, diflufenicanil, isoproturon, 2 hydroxy-atrazine)</p> <p>Métaux (As, Cu, Ni, Zn)</p> <p>Ions (uniquement en octobre avec la campagne spatiale)</p>

# En résumé

Nombre / Type de campagne Période et Objectif	Nombre de stations RCS concernées	Méthodologie proposée	Groupe de paramètres et substances sélectionnées
<p><b>1 campagne spatiale</b></p> <p>Octobre 2017</p> <p>Evaluation de la variabilité spatiale de la qualité de l'eau</p>	<p><b>24</b></p>	<p><u>Plan A</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- duplication des prélèvements</li> <li>- 1 analyse par prélèvement</li> </ul> <div style="text-align: center;"> <p>cible </p> <p><b>Prélèvement      Analyses</b></p> <p></p> <p><b>Evaluation des variances mesure et milieu</b></p> </div>	<p>In situ</p> <p>Macropolluants</p> <p>Chlorophylle a et phéopigments</p> <p>Ions</p>

# Qui ?

## Prestataires pour le prélèvement :

- Eurofins
- Aquabio
- CARSO



8 équipes au total

## Prestataires pour l'analyse :

- Eurofins
- CARSO



Nécessité d'évaluer l'effet préleveur et l'effet laboratoire

# Qui ?

## 1. Effet préleveur

### Sur 1 site commun :

- 1 équipe par prestataire → 3 équipes
- 8 prélèvements indépendants en alternance

### Paramètres ciblés :

In situ, NH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub>, MES, chl a, COD, Ca

# Qui ?

## 2. Effet laboratoire

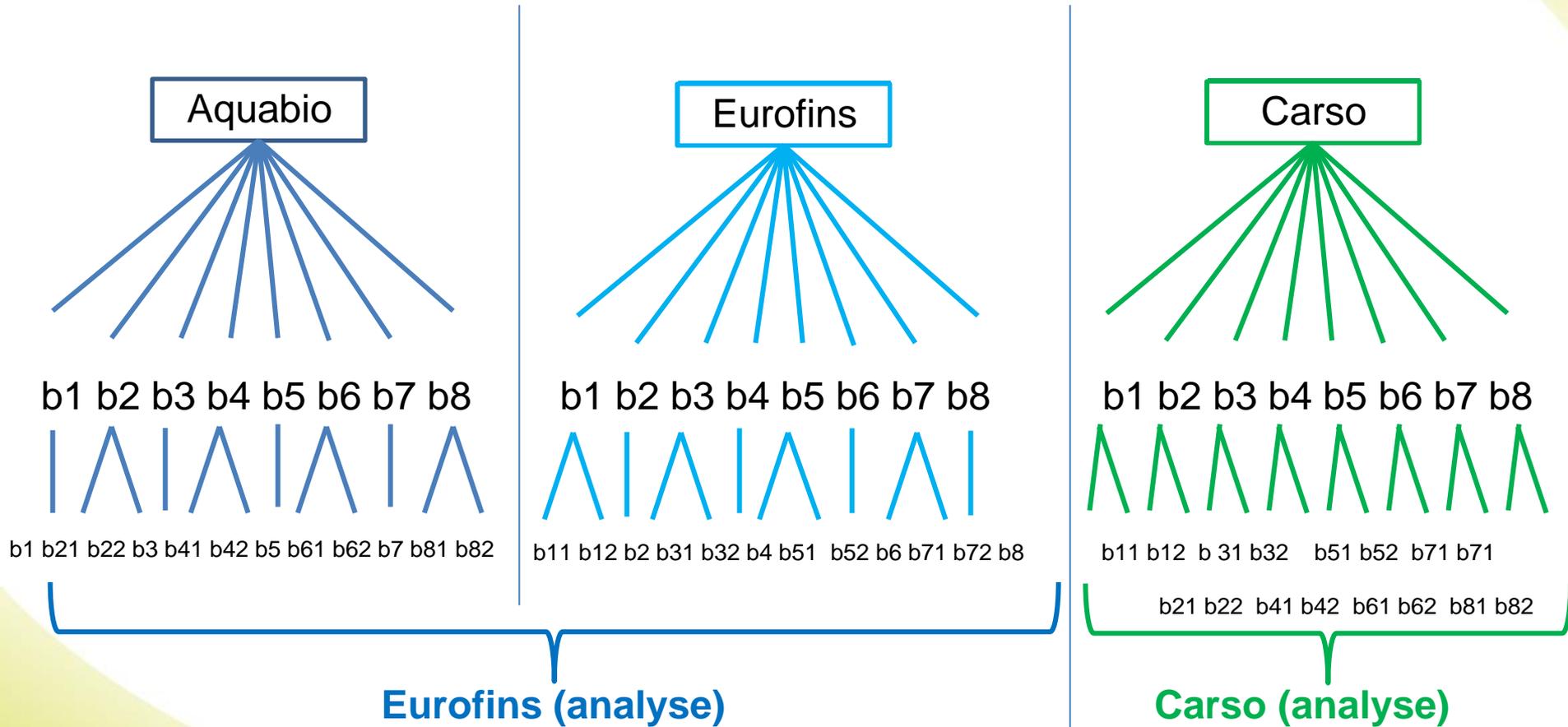
Lors de l'essai préleveur, **duplication des analyses** sur 8 échantillons par prestataire laboratoire

**Paramètres ciblés :**

In situ, NH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub>, MES, chl a, COD, Ca

# Qui ?

## 3 Prestataires Prélèvements – 1 site



# Etape 4

## Exploitation des données

Décomposition de la variance  $s^2$  :

$$S_{\text{globale}}^2 = S_{\text{mesure}}^2 + S_{\text{variabilité milieu}}^2$$

$$\text{avec } S_{\text{mesure}}^2 = S_{\text{prélèvement}}^2 + S_{\text{analyse}}^2$$

- Le conditionnement, la conservation et le transport des échantillons jusqu'au laboratoire est incluse dans le prélèvement

Etude de validation	Recommandations Eurachem (2007)	Mise en application AELB
<b>Etape 4 : Estimation de l'incertitude de mesure et de la contribution de l'échantillonnage</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Analyse de variance</li> <li>• Calcul type « range »</li> </ul>	RANOVA (analyse robuste de variance) Logiciel RANOVA (RCS UK)

# Etape 5

Etude de validation	Recommandations Eurachem (2007)	Mise en application AELB
Etape 5 : jugement de l'adéquation des protocoles de mesure	par rapport à l'exigence de l'étape 1.	par rapport à l'exigence de l'étape 1. pour l'ensemble des stations (échelle du bassin) et à l'échelle de la station