

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



Traitement des données



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



Compilation des données :

- Labo A : 3 fichiers
contenant les données des échantillons a, b1 et b2 ou a et b
- Labo B : 3 fichiers
contenant les données des échantillons b1 et b2 ou b
- Base de données OSUR :
données des échantillons a des stations du labo B

Identification des données manquantes:

- Essentiellement sur les échantillons a (AELB)
- Analyses supplémentaires non incluses dans la demande Edilabo mais liées au projet Aquaref (demande spécifique)
- Concerne surtout :
 - la chlorophylle a et les phéopigments,
 - les métaux

Remplacement des données < LQ

– Harmonisation entre les labos A et B

Exemple :

Code paramètre	paramètre	unité	LQ Labo A	LQ labo B	LQ remplacement
1295	Turb.Néph.	NFU	0.1	0.1	0.05
1305	MES	mg/L	2	2	1
1313	DBO5	mg(O2)/L	0.5	0.5	0.25
1841	C Orga	mg(C)/L	0.2	0.1	0.05
1319	NKJ	mg(N)/L	0.5	0.5	0.25
1335	NH4+	mg(NH4)/L	0.01	0.004	0.002
1339	NO2-	mg(NO2)/L	0.01	0.01	0.005
1340	NO3-	mg(NO3)/L	0.1	0.5	0.1
1342	SiO3--	mg(SiO2)/L	0.05	0.03	0.02
1350	P total	mg(P)/L	0.01	0.01	0.005
1433	Orthospho	mg(PO4)/L	0.01	0.015	0.008
1436	PHEOPIG.	µg/L	1	0.1	0.05
1439	CHL.A	µg/L	1	0.1	0.05

Taux d'occurrence

Critère : > 50 %

- Paramètres physico-chimiques : **68% à 100%**

- Métaux :

As	100%
Zn	86%
Ni	99%
Cu	93%

- Pesticides sélectionnés :

Atraz dés	54%
Isoprotu.	37%
Métolachlo	54%
Glyphosate	57%
Diflufenic	42%
AMPA	98%

A l'échelle de la station

taux de quantification > 50%

Paramètre	Nb de station
C Orga	11
CHL.A	11
Ca	10
DBO5	11
MES	11
NH4+	11
NKJ	9
NO2-	11
NO3-	11
Orthophosp	11
P total	11
PHEOPIG.	11
SiO3--	11
Turb.Néph.	11

Paramètre initialement sélectionné
 Paramètre supplémentaire

Paramètre	Nb de station
Al	10
As	11
Cr	9
Cu	11
Fe	10
Mn	10
Ni	11
Zn	11

Paramètre	Nb de station
AMPA	11
Atraz dés	6
Diflufenic	4
Glyphosate	5
Isoprotu.	3
Métolachlo	7

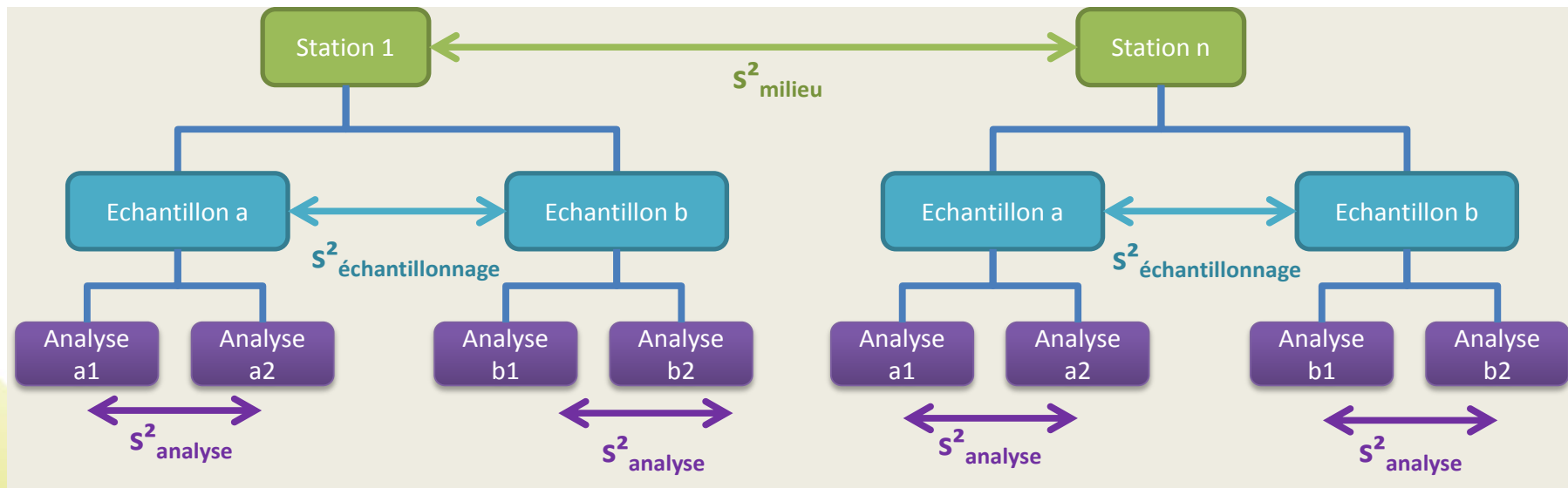
Paramètre	Nb de station
2.4-MCPA	6
24D	5
AlaCIESA	6
Atrazine	4
Bentazone	9
Boscalid	6
CGA 369873	5
Dimethamid	5
Diuron	7
DmetamiESA	6
DmetamiOXA	3
HHCB	6
Imidaclopr	6
MetazCIESA	8
MetazCIOXA	6
MetolCIESA	11
MetolCIOXA	10
Mécoprop	7
NOA 413173	6
Propiconaz	6
Terbutryne	6
benzotriaz	6


Analyse statistique :

Macro Excel RANOVA2 (Royal Society of Chemistry, UK)

(<http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/RANOVA2.asp>)

➔ Permet d'inclure les données extrêmes en les pondérant



Data input area 


ID (Opt)	Sample 1		Sample 2	
	Analysis1	Analysis2	Analysis1	Analysis2
1	13.7	14.6	13.8	14.5
2	10.1	9.4	5.7	5.7
3	5.2	5.4	10.9	9.2
4	11.7	12.5	10.4	9.9
5	9.5	10	9.3	8.2
6	11.8	11	12	12.7
7	18.2	8.7	13	12.4
8	13.4	12.1	14.9	15.8
9	5.3	5.3	5.1	5.4
10	12.6	12.9	17.2	18.6

balanced experimental designs with 2 samples & 1-2 analyses

BALANCED DESIGN

Robust ANOVA Activate Help

Mean	11			
Total Sdev	4.012			
Standard deviation	<u>Btn Target</u>	<u>Sampling</u>	<u>Analysis</u>	<u>Measure</u>
% of total variance	3.3739	2.0608	0.6824	2.1709
Expanded relative uncertainty (95%)	70.72	26.39	2.89	29.28
		37.47	12.41	39.47



% of total variance
Robust ANOVA

← → ↺ ↻ **RANOVA** Extended Balanced Design |||

Exemple pour l'ammonium

Ammonium		Nombre de données : 28		
Moyenne robuste (mg/L NH4)	0.33817			
	<u>Milieu</u>	<u>Echantillonnage</u>	<u>Analyse</u>	<u>Mesure</u>
Ecart type (mg/L NH4)	0.27372	0.0053221	0.0065556	0.0084439
% de la variance globale	99.90	0.04	0.06	0.10
Incertitude élargie relative (k = 2)		3.15	3.88	4.99

Données AEAP



Rapport entre la variance de la mesure et la variance globale : 0.10 %

Incertitude de mesure relative élargie (k = 2) : 5.0 %

Contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure : 40 %

Application de la méthodologie de traitement des données à l'ensemble des paramètres et substances sélectionnées

A l'échelle de la station :

chacune des 11 stations temporelles - 7 campagnes

A l'échelle du bassin :

- 11 stations ensemble – 7 campagnes temporelles
- 35 stations (campagne spatiale d'octobre 2017)