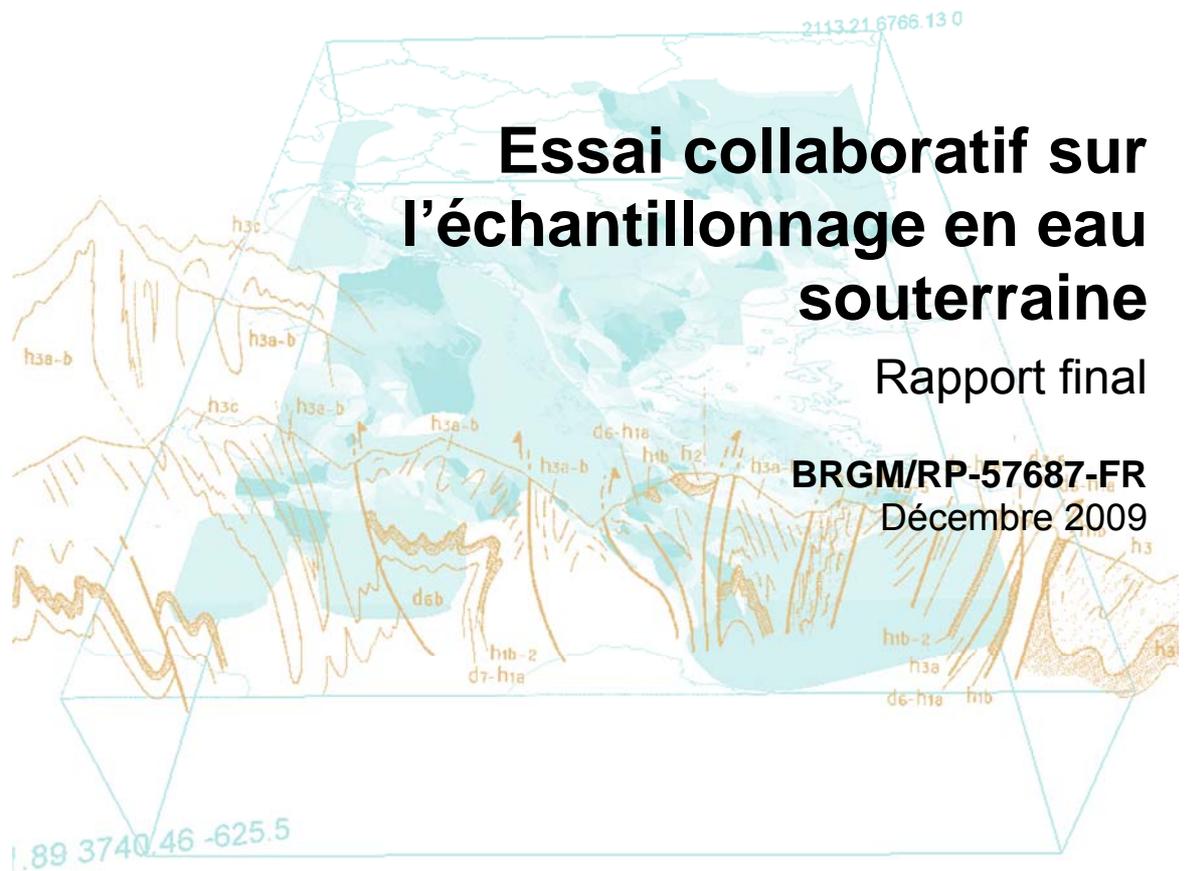




Document public



Essai collaboratif sur l'échantillonnage en eau souterraine

Rapport final

BRGM/RP-57687-FR

Décembre 2009

Étude réalisée dans le cadre des projets
de Service public du BRGM 2009

J.P. Ghestem (BRGM), P. Fiscaro (LNE), R. Champion (LNE)
Avec la collaboration de **M. Brach, G Braibant (BRGM)**

Vérificateur :

Nom : ROY S.

Date : 15/12/09

Signature :

Approbateur :

Nom : HERVOUET g.

Date : 12/01/10

Signature :



En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.



Mots clés : eau ; prélèvement ; échantillonnage ; intercomparaison ; qualité ; essai sur site ; préleveurs ; nitrates ; pesticides ; composés organiques volatils ; métaux, pH, conductivité, température, oxygène dissous.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Ghestem J.P., Fisticaro P., Champion R. (2009) – Essai collaboratif sur l'échantillonnage en eau souterraine. BRGM/RP-57687-FR, 175 p. ; 20 tableaux. ; 63 figures. ; 10 annexes.

© BRGM, 2009, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

La qualité des données acquises dans le cadre des programmes de surveillance environnementaux (notamment ceux de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau) est un enjeu majeur pour des prises de décision fiables sur les mesures à prendre afin d'atteindre le bon état chimique et écologique des masses d'eau.

L'acquisition d'une donnée environnementale passe la plupart du temps par une étape de prélèvement d'un échantillon ponctuel représentatif du milieu étudié. Cette étape capitale de la chaîne analytique conditionne fortement la qualité du résultat final.

Dans les laboratoires d'analyses, les exercices d'intercomparaison sont des outils très utilisés et efficaces qui permettent aux participants d'évaluer leurs performances. Ils permettent aussi d'estimer pour un groupe de laboratoires, la variabilité des résultats que l'on peut attendre pour l'analyse d'un même échantillon. Ce type d'essai est très rare voire inexistant jusqu'à présent pour les activités d'échantillonnage.

L'essai qui a été organisé, dans le cadre du programme de travail AQUAREF 2009 et des conventions de partenariat ONEMA-BRGM et ONEMA-LNE 2009, est un essai collaboratif sur l'échantillonnage en eau souterraine et sur la mesure des paramètres physico chimiques de terrain. Il ne s'agit pas d'un essai d'aptitude. Il avait trois objectifs :

- Observer et évaluer les pratiques de prélèvement en eau souterraine afin d'améliorer dans l'avenir les guides, normes et cahiers des charges.
- Evaluer l'impact des opérations de prélèvement sur la variabilité des résultats.
- Etudier l'exactitude des analyses effectuées sur le terrain (pH, conductivité, oxygène dissous, température).

Cet essai a eu lieu du 22 au 26 juin 2009. Il s'est déroulé sur un piézomètre situé sur la commune de La Chapelle Saint Luc en banlieue de Troyes. Ce site a été choisi en raison de la présence de diverses familles de polluants à des concentrations significatives. Pour un premier exercice de ce type, le choix a également été fait d'un site aux caractéristiques favorables du point de vue hydrologique (forte production, absence de stratification), ceci afin de faciliter l'organisation et surtout le traitement des données.

Durant la semaine de l'essai, 9 équipes de préleveurs (laboratoires et bureaux d'études), sélectionnés en premier lieu parmi les prestataires réguliers des agences de l'eau puis parmi les membres du groupe national prélèvement, ont réalisé, selon leur procédure habituelle et pendant une demi-journée, des prélèvements en double en vue d'analyser des paramètres chimiques bien définis. Les échantillons ont été ensuite pris en charge par le BRGM qui a réalisé les analyses (hors analyses de composés organiques volatils sous traités à l'Institut Pasteur de Lille). Sur chaque prélèvement, deux analyses ont été réalisées. L'ensemble du flaconnage était fourni par le BRGM

excepté pour les métaux pour lesquels, un double système a été mis en place (flacons et matériel de filtration fournis par le BRGM et par chaque participant). En parallèle, le LNE a testé l'exactitude des analyses physico-chimiques de terrain (pH, conductivité, oxygène dissous, température).

Les paramètres chimiques de l'essai sont les nitrates, six pesticides (atrazine, simazine, DIA, DEA, terbutylazine, deséthylterbutylazine), un composé organique volatil (tétrachloréthylène) et une quinzaine d'éléments traces.

L'exploitation qualitative des résultats s'est effectuée en deux temps. Tout d'abord une enquête préalable à l'essai a été réalisée auprès des participants afin de connaître leurs pratiques, leur matériel, leurs systèmes et démarche qualité, leurs contrôles qualité liés à l'échantillonnage. Par la suite et durant la semaine de l'essai, des observateurs étaient présents sur le site afin de noter les pratiques des participants concernant notamment :

- la mesure du niveau piézométrique,
- le type de pompe et les débits pratiqués,
- les conditions de purge puis d'échantillonnage
- les pratiques de filtration des échantillons sur le terrain pour les métaux.

L'enquête a mis en évidence que la majorité des participants était accrédité ou en cours d'accréditation pour l'activité d'échantillonnage. La plupart des participants déclarent former leurs techniciens de prélèvement par formation interne ou compagnonnage. Certaines pratiques et certains matériels utilisés sont très variés (type de pompe, critères de purge, profondeur de pompe, ...). Les observations réalisées sur le site ont confirmé cette diversité. Globalement les pratiques des participants sont conformes aux référentiels normatifs auxquels ils se réfèrent. Cependant, sur un certain nombre de points techniques, il semble nécessaire de préciser les exigences y compris de traçabilité. Ainsi :

- Le niveau pris comme référence pour la mesure du niveau piézométrique n'est pas harmonisé et n'est pas suffisamment rapporté par les participants.
- Les types de pompe et de débit pratiqués sont très variés. L'utilisation de pompe à débit variable permettant un échantillonnage à rabattement constant est préconisé.
- Les critères de fin de purge sont également peu harmonisés. Il est proposé de favoriser un critère basé sur la stabilisation des paramètres physico chimiques de terrain en imposant par défaut un mode de détermination de cette stabilité. En parallèle, un nombre minimum de renouvellement de puits serait demandé.
- Les critères de choix de la profondeur de pompage devraient également être précisés. Dans les guides et normes, la référence plus systématique à la zone crépinée devrait être faite. Par ailleurs, les fiches de station devrait comporter les informations concernant la coupe de l'ouvrage et même à moyen terme une profondeur déterminée par défaut pour chaque station.

L'essai a été également exploité quantitativement. Les concentrations des polluants ont été suivies au cours de la semaine afin d'assurer que les participants étaient dans les mêmes conditions. Les résultats obtenus sur les prélèvements effectués par les participants ont été traités par analyse de variance robuste (RANOVA). La conception de l'essai a permis d'identifier 3 types de variance : analyse (doubles analytiques), échantillonnage (répétabilité du prélèvement), préleveur (effet inter préleveur).

La plupart des résultats montrent une part majoritaire de l'analyse dans la variabilité globale des résultats. Y compris pour des paramètres réputés délicats comme les composés organiques volatils, les variances globales observées sont faibles (ex : 7.6 % pour le tétrachloréthylène à 2 µg/l).

Ainsi, dans les conditions de cet essai (type de site, préleveurs présents) l'impact des opérations d'échantillonnage est faible devant la variabilité analytique.

Les seuls paramètres pour lesquels l'effet lié au préleveur est très largement majoritaire sont quelques éléments traces comme Cu, Zn. Pour ces éléments, il s'agit très probablement de contamination des échantillons qui expliquent ces résultats. Toutefois, il faut préciser que ces effets sont observés pour des teneurs faibles mesurées sur le site. Les origines de ces contaminations peuvent être multiples (tuyaux, matériel intermédiaire, ...). La mise en place régulière de blancs « terrain » semble indispensable pour maîtriser dans l'avenir ces problèmes de contamination.

En ce qui concerne les métaux, quasiment tous les participants ont mis en place une filtration sur site. Les modes et matériel de filtration sont très variés.

Les résultats des mesures de paramètres physico chimiques de terrain montrent une bonne cohérence entre les mesures des participants et les mesures de contrôle du LNE même si les incertitudes sont très variables en fonction des paramètres et des participants. Les deux principaux enseignements de ces contrôles concernent la nécessité de vérifier sur site les sondes de mesure afin de détecter d'éventuelles dérives ainsi que le besoin identifié pour les participants de mieux connaître les caractéristiques de leurs appareils de mesures.

En résumé, cet essai a permis, en rassemblant sur un même site une dizaine d'équipes de préleveurs, de réaliser un état des lieux des pratiques d'échantillonnage en eau souterraine. Cet état des lieux a permis d'identifier des points techniques à préciser dans les documents normatifs et cahier des charges liés à l'échantillonnage.

Il a également montré que pour le site choisi (site avec des caractéristiques simples), avec les participants présents et excepté pour quelques métaux, l'impact des pratiques d'échantillonnage était faible devant la variabilité analytique pourtant fortement limité pour les besoins de l'essai.

Ces observations ne signifient en aucun cas que les pratiques d'échantillonnage en eau souterraine n'ont pas d'impact sur les résultats de mesure. Pour obtenir de tels résultats et donc des données de qualité dans les programmes de surveillance, il paraît indispensable :

- De bien connaître les caractéristiques du site échantillonné afin de choisir les bonnes conditions d'échantillonnage (pompe, débit, profondeur, ...).
- Que le personnel de terrain soit bien formé comme celui qui a participé à l'essai.
- De respecter en routine les consignes et exigences tel que cela a été fait de façon générale lors de l'essai.
- De prendre en compte les recommandations données dans ce rapport suite à l'essai.

Dans ces conditions uniquement, les résultats pourront se rapprocher des résultats de cet essai.

Enfin, les données chiffrées présentées dans ce rapport permettent de disposer d'ordres de grandeurs des incertitudes liées aux opérations d'échantillonnage.

Sommaire

1. Introduction	17
2. Contexte et objectifs de l'essai	19
2.1. DIRECTIVE CADRE EUROPEENNE SUR L'EAU	19
2.2. AUTRES ESSAIS DU MEME TYPE	20
2.3. CADRE DE L'ORGANISATION	21
2.4. OBJECTIFS DE L'ESSAI.....	21
2.4.1. Observation et évaluation des pratiques de prélèvements en eau souterraine.....	22
2.4.2. Impact des opérations de prélèvement sur la variabilité des résultats	22
2.4.3. Etude de l'exactitude des analyses effectuées sur le terrain (pH, conductivité, oxygène, température)	22
3. Préparation de l'essai	23
3.1. CHOIX DU SITE	23
3.2. PARAMETRES	23
3.3. PARTICIPANTS.....	24
4. Déroulement de l'essai et méthodologie	25
4.1. PHASE PREPARATOIRE.....	25
4.1.1. Reconnaissance du site en 2008	25
4.1.2. Contacts avec les participants	25
4.2. JOURNEE TYPE	26
4.3. FLACONNAGE, CONDITIONNEMENT ET TRANSPORT	28
4.4. ANALYSES	29
4.5. CONDITIONS METEOROLOGIQUES	30
4.6. CONTROLE DU SITE.....	30
4.7. EXPLOITATION DE L'ESSAI	31

5. Résultats de l'enquête	33
5.1. METHODOLOGIE	33
5.2. INFORMATIONS GENERALES	33
5.3. PERSONNEL	33
5.4. PREPARATION DE LA CAMPAGNE DE PRELEVEMENT	34
5.5. MATERIEL DE POMPAGE	34
5.6. PRELEVEMENTS EN EAU SOUTERRAINE	35
5.7. CONTROLES QUALITE TERRAIN	35
5.8. FLACONNAGE, CONSERVATION ET TRANSPORT	36
6. Observations des pratiques	37
6.1. MESURE DU NIVEAU PIEZOMETRIQUE ET DE LA PROFONDEUR DU PUITS	38
6.2. TYPE DE POMPE ET DEBIT	39
6.3. PROFONDEUR DE LA POMPE	39
6.4. PURGE	40
6.4.1. Critère de volume de puits	41
6.4.2. Critère de stabilisation des paramètres physico chimiques	41
6.4.3. Suivi du niveau de la nappe	42
6.5. ECHANTILLONNAGE	43
6.5.1. Tuyaux de pompe	43
6.5.2. Métaux	43
6.5.3. Diminution du débit pendant l'échantillonnage	45
6.5.4. Rinçage des flacons	45
6.5.5. Maîtrise des risques contaminations	46
6.6. CHAINE DU FROID	46
7. Exploitation quantitative	47
7.1. OBJECTIF	47
7.2. RECAPITULATIF DES DONNEES DISPONIBLES	47

7.3. REPRESENTATION GRAPHIQUE	47
7.4. EXPLOITATION STATISTIQUE	48
8. Nitrates	51
8.1. PARAMETRE	51
8.2. METHODE D'ANALYSE.....	51
8.3. RESULTATS DU CONTROLE DE SITE.....	51
8.4. RESULTATS DES PARTICIPANTS	52
8.5. DISCUSSION.....	53
9. Composés Organiques Volatils.....	55
9.1. PARAMETRES	55
9.2. METHODE D'ANALYSE	55
9.3. BLANCS « TERRAIN »	55
9.4. RESULTATS DU CONTROLE DE SITE.....	56
9.5. RESULTATS DES PARTICIPANTS	57
9.6. DISCUSSION.....	58
10. Eléments Traces	59
10.1. PARAMETRES.....	59
10.2. METHODE D'ANALYSE.....	60
10.3. BLANCS « TERRAIN »	61
10.4. RESULTATS DU CONTROLE DE SITE	62
10.5. RESULTATS CUIVRE.....	65
10.6. RESULTATS BARIUM	68
10.7. RESULTATS ZINC	70
10.8. AUTRES RESULTATS.....	73
11. Pesticides	75

11.1.	PARAMETRES	75
11.2.	METHODE D'ANALYSE	75
11.3.	RESULTATS DU CONTROLE DE SITE.....	75
11.4.	RESULTATS DES PARTICIPANTS	76
11.5.	DISCUSSION.....	77
12.	Autres paramètres.....	79
12.1.	PARAMETRES	79
12.2.	METHODE D'ANALYSE	79
12.3.	RESULTATS DU CONTROLE DE SITE.....	79
12.4.	RESULTATS DES PARTICIPANTS	79
13.	Tableau de synthèse des données pour les paramètres chimiques	81
14.	Paramètres physico-chimiques de terrain.....	87
14.1.	BILAN DE L'APPAREILLAGE ET DES PRATIQUES UTILISES SUR LE TERRAIN.....	87
14.1.1.	Appareil utilisé par le LNE.....	87
14.1.2.	Appareillage utilisé par les participants.....	88
14.1.3.	Calibrage des appareils des participants	89
14.2.	RESULTATS	90
14.2.1.	Résultats de la vérification métrologique des appareils des participants avec des solutions étalons.....	91
14.2.2.	Résultats des mesures lors des phases d'échantillonnage.....	94
14.3.	CONCLUSION SUR LES MESURES DE PARAMETRES PHYSICO- CHIMIQUES	99
15.	Conclusion.....	101
16.	Perspectives	103
17.	Bibliographie	105

Liste des tableaux

Tableau 1 : Liste des participants à l'essai	24
Tableau 2 : Schéma de déroulement d'une journée type de l'essai et indication des prélèvements et analyses réalisées	27
Tableau 3 : Liste des observateurs présents sur le site pendant l'essai	37
Tableau 4 : Tableau type de présentation des résultats de l'essai par substance	49
Tableau 5 : Ecarts-types et parts de la variance globale pour le paramètre NO ₃	53
Tableau 6 : Résultats des blancs « terrain » pour les volatils en µg/l.....	56
Tableau 7 : Ecarts-types et parts de la variance globale pour le paramètre tétrachloréthylène.....	57
Tableau 8 : Niveaux de qualité environnementale définitifs ou provisoires fixés pour les métaux ou métalloïdes par la circulaire française 2007/23 [9].....	60
Tableau 9 : Résultats des contrôles analytiques effectués pour les métaux dans les séries d'analyse des échantillons de l'essai	61
Tableau 10 : Résultats des blancs « terrain » pour les éléments « trace » en µg/l.....	62
Tableau 11 : Résultats de contrôle de site pour les éléments trace (1) pour Fe, la moyenne et l'écart-type sont calculés sans la valeur obtenue le 25-2	64
Tableau 12 : Ecarts-types et parts de la variance globale pour le paramètre cuivre.....	67
Tableau 13 : Ecarts-types et parts de la variance globale pour le paramètre barium	70
Tableau 14 : Ecarts-types et parts de la variance globale pour le paramètre zinc.....	72
Tableau 15 : Ecarts-types et parts de la variance globale pour le paramètre atrazine.....	77
Tableau 16 : Tableau de synthèse des résultats de l'essai.....	82
Tableau 17 : Ecarts-types de répétabilité et de justesse pour l'appareil de mesure LNE	87
Tableau 18 : Critères pour l'acceptation d'un calibrage par les participants	90
Tableau 19 : Résultats de la vérification métrologique des appareils des participants - En rouge : la valeur moyenne des trois mesures - En bleu : l'écart type des 3 mesures - En noir : la moyenne des écarts par rapport à la valeur de l'étalon, à la température de mesure pour le pH et à 25°C pour les mesures de conductivité,	93
Tableau 20 : Vérification des mesures d'oxygène dissous -En noir : les mesures du participant, en bleu les mesures du LNE	94

Liste des figures

Figure 1 : évolution des mesures des paramètres physico chimiques pH, cond, O ₂ dissous, température et Eh en fonction de la profondeur (équivalent en pression) sur le site de La Chapelle Saint Luc.....	26
Figure 2 : Présentation type des résultats de contrôle du site pendant l'essai.....	31
Figure 3 : Tête de puits	38

<i>Figure 4 : Exemples de mode de filtration et de matériel de filtration utilisés sur le terrain.....</i>	<i>44</i>
<i>Figure 5 : Représentation graphique type des résultats de l'essai pour un paramètre.....</i>	<i>48</i>
<i>Figure 6 : Représentation schématique de variances identifiées dans l'exploitation quantitative de l'essai</i>	<i>50</i>
<i>Figure 7 : Résultat de contrôle du site pour le paramètre NO₃</i>	<i>52</i>
<i>Figure 8 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre NO₃.....</i>	<i>52</i>
<i>Figure 9 : Résultat de contrôle du site pour le paramètre tétrachloréthylène</i>	<i>56</i>
<i>Figure 10 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre tétrachloréthylène.....</i>	<i>57</i>
<i>Figure 11 : Résultat de contrôle du site pour le paramètre Cu.....</i>	<i>64</i>
<i>Figure 12 : Résultat de contrôle du site pour le paramètre Barium.....</i>	<i>65</i>
<i>Figure 13 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre cuivre (flaconnage BRGM).....</i>	<i>66</i>
<i>Figure 14 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre cuivre (flaconnage participants) légende (1) à (6) : cf. texte.....</i>	<i>66</i>
<i>Figure 15 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre barium (flaconnage BRGM).....</i>	<i>69</i>
<i>Figure 16 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre barium (flaconnage participants)</i>	<i>69</i>
<i>Figure 17 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre zinc (flaconnage BRGM).....</i>	<i>71</i>
<i>Figure 18 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre zinc (flaconnage participants)</i>	<i>71</i>
<i>Figure 19 : Résultat de contrôle du site pour le paramètre Atrazine</i>	<i>76</i>
<i>Figure 20 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre atrazine.....</i>	<i>77</i>
<i>Figure 21 : Mesure des paramètres physico-chimiques dans le seau de débordement.....</i>	<i>91</i>
<i>Figure 22 : exemple de cas pour lequel les mesures LNE et participant n'ont pas été effectuées exactement au même endroit</i>	<i>91</i>
<i>Figure 23 : Exemple de vérification métrologique de l'appareil d'un participant</i>	<i>92</i>
<i>Figure 24 : Résultats des mesures des pH sur les prélèvements.....</i>	<i>95</i>
<i>Figure 25: Résultats des mesures de conductivité sur les prélèvements</i>	<i>96</i>
<i>Figure 26 : Résultats des mesures d'oxygène dissous sur les prélèvements.....</i>	<i>97</i>
<i>Figure 27 : Résultats des mesures de température sur les prélèvements.....</i>	<i>97</i>
<i>Figure 28 : Valeurs des écarts normalisés pour chaque participant</i>	<i>98</i>
<i>Figure 29 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre vanadium (flaconnage BRGM).....</i>	<i>127</i>
<i>Figure 30 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre vanadium (flaconnage participants)</i>	<i>127</i>
<i>Figure 31 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre chrome (flaconnage BRGM).....</i>	<i>128</i>

<i>Figure 32 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre chrome (flaconnage participants).....</i>	<i>128</i>
<i>Figure 33 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre fer (flaconnage BRGM)</i>	<i>129</i>
<i>Figure 34 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre fer (flaconnage participant).....</i>	<i>129</i>
<i>Figure 35 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre nickel (flaconnage BRGM)</i>	<i>130</i>
<i>Figure 36 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre nickel (flaconnage participant).....</i>	<i>130</i>
<i>Figure 37 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre cobalt (flaconnage BRGM)</i>	<i>131</i>
<i>Figure 38 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre cobalt (flaconnage participants).....</i>	<i>131</i>
<i>Figure 39 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre arsenic (flaconnage BRGM)</i>	<i>132</i>
<i>Figure 40 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre arsenic (flaconnage participants).....</i>	<i>132</i>
<i>Figure 41 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre bore (flaconnage BRGM)</i>	<i>133</i>
<i>Figure 42 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre bore (flaconnage participants).....</i>	<i>133</i>
<i>Figure 43 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre aluminium (flaconnage BRGM)</i>	<i>134</i>
<i>Figure 44 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre aluminium (flaconnage participant).....</i>	<i>134</i>
<i>Figure 45 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre uranium (flaconnage BRGM)</i>	<i>135</i>
<i>Figure 46 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre uranium (flaconnage participants).....</i>	<i>135</i>
<i>Figure 47 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre déisopropylatrazine</i>	<i>143</i>
<i>Figure 48 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre deséthylatrazine.....</i>	<i>143</i>
<i>Figure 49 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre simazine.....</i>	<i>144</i>
<i>Figure 50 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre deséthylterbutylazine</i>	<i>144</i>
<i>Figure 51 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre terbutylazine.....</i>	<i>145</i>
<i>Figure 52 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre calcium (flaconnage BRGM)</i>	<i>149</i>
<i>Figure 53 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre calcium (flaconnage participant).....</i>	<i>149</i>

<i>Figure 54 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre magnésium (flaconnage BRGM).....</i>	<i>150</i>
<i>Figure 55 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre magnésium (flaconnage participant).....</i>	<i>150</i>
<i>Figure 56 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre sodium (flaconnage BRGM).....</i>	<i>151</i>
<i>Figure 57 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre sodium (flaconnage participant).....</i>	<i>151</i>
<i>Figure 58 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre potassium (flaconnage BRGM).....</i>	<i>152</i>
<i>Figure 59 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre potassium (flaconnage participant).....</i>	<i>152</i>
<i>Figure 60 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre silice (flaconnage BRGM).....</i>	<i>153</i>
<i>Figure 61 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre silice (flaconnage participant).....</i>	<i>153</i>
<i>Figure 62 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre chlorures.....</i>	<i>154</i>
<i>Figure 63 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre sulfates.....</i>	<i>154</i>

Liste des annexes

<i>Annexe 1 Composition du groupe de pilotage « essai eau souterraine ».....</i>	<i>107</i>
<i>Annexe 2 Caractéristiques du site de l'essai.....</i>	<i>111</i>
<i>Annexe 3 Formulaire d'enquête auprès des préleveurs.....</i>	<i>115</i>
<i>Annexe 4 Résultats de contrôle de site pour les éléments traces.....</i>	<i>119</i>
<i>Annexe 5 Résultats de l'essai pour les éléments traces.....</i>	<i>125</i>
<i>Annexe 6 Résultats de contrôle de site pour les pesticides.....</i>	<i>137</i>
<i>Annexe 7 Résultats de l'essai pour les pesticides.....</i>	<i>141</i>
<i>Annexe 8 Résultats de l'essai pour les autres paramètres.....</i>	<i>147</i>
<i>Annexe 9 Résultats des participants pour les mesures de paramètres physico-chimiques.....</i>	<i>155</i>
<i>Annexe 10 Grille d'observation des pratiques.....</i>	<i>171</i>

1. Introduction

Ce rapport a été élaboré dans le cadre du programme d'activité 2009 d'AQUAREF, Laboratoire National de Référence pour la Surveillance des Milieux Aquatiques et dans le cadre des conventions de partenariat ONEMA-BRGM et ONEMA-LNE 2009.

Il dresse le bilan de l'essai national sur l'échantillonnage en eau souterraine qui a été organisé conjointement par le BRGM et le LNE et dont l'objectif principal était d'étudier l'impact des opérations d'échantillonnage sur la qualité des résultats d'analyse.

Le BRGM était chargé de l'organisation globale de l'essai ainsi que de l'exploitation des résultats pour les paramètres chimiques. Le LNE était plus particulièrement chargé de l'organisation des essais et de l'exploitation des résultats pour les mesures sur site (paramètres physico chimiques de terrain).

Les organisateurs tiennent tout particulièrement à remercier pour leur appui technique dans la préparation et la réalisation de l'essai :

- La mairie de La Chapelle Saint Luc et notamment les services technique de la mairie pour la mise à disposition du local.
- La chambre de commerce et d'industrie de l'Aube pour l'autorisation d'accès au site.
- La société Veolia pour la mise à disposition du piézomètre.
- La DDASS de l'Aube pour la fourniture des chroniques de concentrations de polluants dans les eaux.

Nous tenons également à remercier tous les participants pour leur professionnalisme dans la préparation et la réalisation de l'essai ainsi que pour leur volonté de collaboration et d'échange.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui ont collaboré à l'observation des pratiques des préleveurs durant l'essai ainsi qu'à toutes les personnes ayant participé à l'organisation de l'essai.

2. Contexte et objectifs de l'essai

2.1. DIRECTIVE CADRE EUROPEENNE SUR L'EAU

La directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000 [1] fixe des objectifs à atteindre pour l'ensemble des milieux aquatiques européens, eaux souterraines comprises (bon état des eaux en 2015, réduction ou suppression des rejets de substances prioritaires, non détérioration de l'état des eaux).

La directive fille sur la protection des eaux souterraines contre la pollution, adoptée le 12 décembre 2006 [2] précise les objectifs fixés par le DCE et notamment la notion de bon état chimique. Elle fixe des normes de qualité pour les nitrates et les pesticides et impose aux états membres de déterminer les valeurs seuils pour les autres paramètres. Elle précise également que les états membres doivent identifier les tendances à la hausse significatives et durables des concentrations de polluants.

En France, un arrêté du 17 décembre 2008 [3] établit les critères d'évaluation et les modalités de détermination de l'état des eaux souterraines et des tendances significatives et durables de dégradation de l'état chimique des eaux souterraines. Ce texte définit notamment des listes de substances, des normes de qualité ou des valeurs seuils ainsi que des critères pour l'identification de tendances d'évolution des concentrations de polluant.

A l'intérieur de ce cadre réglementaire, la qualité et la maîtrise des données acquises ont une importance capitale non seulement pour comparer des résultats à des valeurs seuils mais également pour identifier avec un degré de confiance suffisant les tendances à la hausse des concentrations en polluants.

Les notions de comparabilité des données et d'estimation des incertitudes de mesure sont maintenant assez largement abordées par les laboratoires à travers notamment la participation aux campagnes d'essais d'aptitude. Ces campagnes sont particulièrement riches d'informations. Elles permettent bien sûr aux laboratoires de vérifier leurs performances et d'améliorer leurs pratiques mais elles apportent également pour les utilisateurs de données, des informations sur la variabilité des résultats analytiques au sein de la profession et sur de possibles effets liés à l'utilisation de telle ou telle méthode d'analyse.

De telles campagnes prenant en compte les aspects liés au prélèvement sont pour l'instant très rares. Ce manque a été notamment identifié dans le projet européen FP6 EAQC WISE piloté par le BRGM et l'IRMM et dont l'objectif était de proposer un système pour l'assurance et le contrôle qualité dans le cadre de la DCE (www.eaqc-wise.net). Ce projet s'est terminé en Novembre 2008.

L'organisation de l'essai décrit dans ce rapport avait donc pour objectif de participer au développement des essais d'intercomparaison sur site prenant en compte les opérations d'échantillonnage. De façon plus générale, cet essai avait pour objectif d'estimer l'impact des opérations d'échantillonnage sur les résultats de mesure en apportant des données chiffrées.

2.2. AUTRES ESSAIS DU MEME TYPE

Depuis environ 5 ans se développent au niveau européen et français des exercices d'intercomparaison semblables à celui décrit dans ce document. Parmi ces essais on peut citer :

- Essai sur le prélèvement en eau de surface organisé par l'INERIS en juin 2007 à EPONE (Yvelines). Cet essai regroupait 14 préleveurs. Il était basé sur la réalisation de prélèvements suivant un protocole libre et un protocole imposé. Les paramètres ciblés étaient MES, NO₂, PO₄, COHV (trichloréthylène, tétrachloréthylène), Ba et DEHP (www.ineris.fr/eil/documents/R_07_16167B_MEDAD_Essai_National_Site.pdf).
- Essai organisé par le JRC (Joint Research Center) dans le cadre du CMA (Chemical Monitoring Activity). Cet essai a regroupé 7 préleveurs / laboratoires en octobre 2006 à Ferrara en Italie sur le Po. Les méthodologies de prélèvement et d'analyses étaient libres et les paramètres ciblés étaient : PBDE, HAP, Octyl et Nonylphénols.
- Autre essai organisé par le JRC dans le cadre du CMA (Chemical Monitoring Activity) qui s'est déroulé les 17 et 18 septembre 2008 à Budapest sur le Danube. Il a réuni une quinzaine de participants dont le BRGM et l'INERIS pour la France. L'objectif de cet essai était pour chaque participant de prélever depuis une péniche suivant son propre protocole, un échantillon d'eau du Danube et de faire les analyses de HAP, alkylphénols et PBDE.
- Essai collaboratif de prélèvement sur site dans le contexte des programmes de surveillance allemand en Mer du Nord et Mer Baltique [4]. Les paramètres suivants ont été pris en compte : NO₂, NO₃, NH₄, PO₄ et SiO₄.
- Essai d'inter comparaison de prélèvements pour l'estimation de l'incertitude sur la mesure de gaz de décharge [5]. Cet essai bien que réalisé sur une matrice différente est très proche dans sa conception et dans sa réalisation de l'essai eau souterraine décrit dans ce document.

Des détails sur ces essais collaboratifs de terrain peuvent aussi être obtenus sur le site AQUAREF (http://www.aquaref.fr/publications_prelevements [10]).

2.3. CADRE DE L'ORGANISATION

L'essai décrit dans ce rapport a été organisé et financé dans le cadre du Laboratoire national de référence de l'eau et des milieux aquatiques AQUAREF. Dans le programme de travail AQUAREF, la réalisation de cet essai est inscrite dans le thème « Développement et optimisation des méthodes de prélèvements » et dans l'action traitant de « l'amélioration des conditions de prélèvement ».

En 2008, le cahier des charges de la réalisation de l'essai a été rédigé [11].

La réalisation de cet essai est coordonnée par le BRGM en collaboration avec le LNE qui assure entre autre la mise en place de la partie liée aux analyses physico-chimiques de terrain. Les autres partenaires d'AQUAREF ont également participé à travers les réunions du groupe national « Prélèvement ».

Ce groupe a été constitué à la fin de l'année 2006. Il implique les services de l'état commanditaires de prélèvements (Agences de l'Eau), les DIREN, l'ONEMA, le MEEDDM, des acteurs de la réalisation des prélèvements et des analyses ASLAE, ALCESE, COPREC (Confédération des organisations professionnelles de prévention et de contrôle) et les représentants d'AQUAREF. Un groupe restreint souhaitant s'impliquer dans le pilotage de cet essai « eau souterraine » est constitué dans le cadre de ce groupe « Prélèvement » (cf. Annexe 1).

Les textes de référence traitant de l'échantillonnage en eau souterraine qui ont été utilisés sont principalement les suivants :

- **FD X31-615** (2000) [6] : Qualité du sol - Méthodes de détection et de caractérisation des pollutions - Prélèvements et échantillonnage des eaux souterraines dans un forage.
- **FDT90523-3** (2009) [7] – Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement – Partie 3 – Prélèvement d'eau souterraine.

Mais aussi :

- **ISO 5667-11 : 1993** (15/03/1993) [8] - en cours de révision - Qualité de l'eau. Échantillonnage. Partie 11 : guide général pour l'échantillonnage des eaux souterraines.

2.4. OBJECTIFS DE L'ESSAI

Cet essai d'intercomparaison n'est pas un essai d'aptitude destiné à évaluer spécifiquement chaque préleveur. Il s'agit d'un essai collaboratif dont les objectifs tels que décrits dans le cahier des charges de l'essai sont rappelés ci-dessous.

2.4.1. Observation et évaluation des pratiques de prélèvements en eau souterraine

L'organisation de cet essai devait permettre de faire un état des lieux des pratiques de prélèvement en eau souterraine d'opérateurs participant régulièrement aux programmes de surveillance DCE. Ces pratiques sont évaluées en référence aux documents normatifs existants. L'exploitation des observations des pratiques (et des données quantitatives de l'essai lui-même) doit permettre de mettre en relief les bonnes pratiques de prélèvement, et d'identifier les pratiques divergentes afin de renforcer dans l'avenir les consignes aux préleveurs et/ou les documents normatifs. Une enquête réalisée auprès des préleveurs sur leurs pratiques doit permettre de compléter les informations recueillies pendant l'essai lui-même.

2.4.2. Impact des opérations de prélèvement sur la variabilité des résultats

Cet essai a également pour objectif l'estimation de l'impact des opérations de prélèvement sur la variabilité des résultats de concentrations de quelques polluants. Les facteurs pris en compte dans « opérations de prélèvement » vont de la technique de prélèvement mise en œuvre jusqu'au conditionnement de l'échantillon avant le transport au laboratoire. Les effets liés au transport, à la conservation et à l'analyse seront minimisés (opérateur unique) afin de mieux caractériser les effets liés au « terrain ».

Cet essai est un exercice de démonstration sur un site bien précis. Les résultats n'ont pas vocation dans l'immédiat à être généralisés à toutes les opérations de prélèvement effectuées au niveau national. Les résultats devront cependant être pris en compte par la suite afin d'améliorer les pratiques et les connaissances sur la qualité des données de surveillance.

2.4.3. Etude de l'exactitude des analyses effectuées sur le terrain (pH, conductivité, oxygène, température)

Les paramètres pH, conductivité, oxygène dissous, température sont des paramètres non conservatifs et ils doivent être analysés de préférence sur le terrain lors de l'échantillonnage. Ils ne bénéficient donc pas des contrôles qualité de type essais interlaboratoires.

Concernant ces paramètres, l'essai pour but d'estimer l'exactitude des mesures pour les paramètres mesurés sur site lors des prélèvements. Pour ce faire un suivi des mesures de pH, de conductivité, de température sera réalisé par le LNE en parallèle des mesures effectuées par les préleveurs. Pour la mesure de l'oxygène dissous ; paramètre également mesuré sur site, il s'agit de comparer les mesures suivant les différentes méthodes pour dresser un bilan sur l'état des lieux de cette mesure.

En outre, cet essai va contribuer à améliorer les connaissances sur les pratiques d'étalonnage et sur les procédures utilisées sur site.

3. Préparation de l'essai

3.1. CHOIX DU SITE

Les critères de choix du site ont été discutés durant l'année 2008 dans le cadre du groupe « prélèvement ». Trois catégories de sites étaient envisageables pour l'essai :

- Forage équipé d'une pompe.
- Forage non équipé.
- Source.

Afin de privilégier un site nécessitant une intervention importante des opérateurs (matériel, méthodologie) et également des sites orientés plus spécialement vers une problématique environnementale, le choix du groupe « prélèvement » s'est porté vers un forage non équipé.

Les autres critères de choix du site étaient les suivants :

- Présence de polluants (NO_3 , pesticides, métaux, volatils, ...).
- Recharge rapide après pompage.
- Historique connu.
- Peu influencé par les conditions extérieures.
- Facilement accessible et central géographiquement.

Compte tenu de ce cahier des charges, 3 sites ont été proposés par les agences de l'eau et un site par le BRGM. Le choix du site [11] s'est porté vers un piézomètre situé dans la banlieue de Troyes (site proposé par le BRGM/SGR CHAMPAGNE-ARDENNES). Les caractéristiques de ce site sont décrites dans l'Annexe 2.

3.2. PARAMETRES

Le choix des paramètres a été contraint en partie par le choix du site mais il s'est surtout fait sur la base des substances retenues principalement dans le cadre de la DCE. La directive fille sur les eaux souterraines [2] fixe des normes de qualité pour :

- NO_3
- Pesticides et métabolites.

L'arrêté du 17 décembre 2008 [3] fixe des valeurs seuils pour :

- As, Cd, Pb, Hg.
- Tétrachloréthylène et trichloréthylène.
- NH_4 .

Compte tenu du site choisi, les paramètres suivants étaient proposés pour l'essai :

- NO_3 .
- Pesticides : atrazine, deséthylatrazine, désisopropylatrazine, deséthylterbutylazine, simazine, terbutylazine.

- Tétrachloréthylène et trichloréthylène.
- Eléments traces : les éléments qui présentent les teneurs les plus élevées sont B, Ba, et Cu. Ces éléments ont été plus particulièrement ciblés pour l'essai. Compte tenu de la technique d'analyse multi élémentaire utilisée (ICPMS), les autres éléments suivants ont également été analysés : Al, As, Co, Cr, Fe, Mo, Ni, Sb, Se, Sn, Ti, U, V, Pb, Zn. Les limites de quantification précisées aux participants seront fixées à 1/3 de la NQEp de la circulaire du 7 mai 2007 [9]. L'objectif est l'analyse des éléments trace dissous après filtration à 0.45 µm.

Autres paramètres chimique suivis :

- Ca, Mg, Na, K, SiO₂, Cl, SO₄, NH₄

3.3. PARTICIPANTS

L'essai sur site s'adressait en premier lieu aux préleveurs sans activité analytique ainsi qu'aux laboratoires possédant au sein de leur entité un pôle de prélèvement, travaillant dans le cadre du réseau national de bassin. Une représentation des préleveurs par bassin a été privilégiée afin d'assurer une image nationale. Néanmoins, le nombre maximum de participants a été limité à 10 en raison des contingences logistiques.

Une première liste de participants a été définie à partir de choix effectués par les agences de l'eau au sein de leurs prestataires habituels. Cette liste a été complétée en faisant appel à des candidatures parmi les membres du groupe national « prélèvement ».

Au final, 8 équipes ont participé à l'essai (cf. Tableau 1). Le BRGM a également participé (suivant le même protocole demandé aux participants) en plus des contrôles du site (cf. § 4.6). Des séries de 9 résultats ont donc été exploitées.

NOM Prestataire	Activité analytique	Ville	Correspondant	Préleveurs présents
ASCONIT	Non	54340 POMPEY	D. GABION	M. COUCHOT – T. VILMUS
ASPECT S.E.	Oui	57365 ENNERY	P. MANSUIT	F. WOJAS
CAR	Oui	67411 ILLKIRCH- GRAFFENSTADEN	E. BOSSERT et F. SCHAEFFER	M. KREMER
HYDROPHY	Non	26420 ST JULIEN EN VERCORS	V. CAPPOEN	V. CAPPOEN – B. FICHEUR
IPL	Oui	59000 LILLE	E. PICQUE et E. READY	F. WULFRANCK F. WALLART
LDA26	Oui	26904 VALENCE	Y. SERVE	Mr SERRANO
SGS MULTILAB	Oui	91031 EVRY	L. BOURDIN	Mr BAUDRY – Mr PEREIRA
SOCOTEC SA	Non	78180 GUYANCOURT	L. CIMOLINO	A. BOBIERE

Tableau 1 : Liste des participants à l'essai

4. Déroulement de l'essai et méthodologie

4.1. PHASE PREPARATOIRE

4.1.1. Reconnaissance du site en 2008

Afin de s'assurer de la faisabilité de l'essai sur le site de La Chapelle Saint Luc près de Troyes, deux journées de tests et de reconnaissance du site ont été effectuées par les équipes du BRGM et du LNE en octobre 2008.

Les tests ont consisté à étudier l'accessibilité du site et les possibilités d'organisation de l'essai. Le site s'est révélé facilement accessible et il permet d'accueillir dans de bonnes conditions de sécurité une vingtaine de personnes par jour sur une durée d'une semaine.

Des essais de pompage à différents débits ont été réalisés. Ils ont mis en évidence que la production du site était suffisante pour pouvoir faire intervenir plusieurs préleveurs dans la même journée sans modification importante du niveau piézométrique. Le rabattement de la nappe est également resté faible.

Afin de caractériser de façon complète le site, des diagraphies ont été réalisées à l'aide d'une sonde multi paramètre (cf. Figure 1). Ces diagraphies ont permis de tracer l'évolution des paramètres physico chimiques pH, conductivité, température, O₂ dissous en fonction de la profondeur. Elles ont montré l'absence de stratification verticale du site choisi hormis la couche superficielle.

Les polluants identifiés par l'historique de ce site ont été retrouvés. Les concentrations sont relativement stables en fonction du temps et sont pour la plupart suffisantes (supérieures aux limites de quantification) pour minimiser la variabilité analytique et permettre ainsi une meilleure estimation des variabilités liées aux opérations de terrain.

4.1.2. Contacts avec les participants

Une déclaration d'intention de participation a été envoyée aux participants le 17 février 2009.

Après sélection définitive des participants suite aux réponses reçues, les consignes relatives à l'essai ont été envoyées le 24 avril 2009. Ce dossier indiquait notamment :

- Le cadre et les objectifs de l'essai.
- La localisation du site et ses caractéristiques.
- La description des opérations à réaliser par chaque participant.
- Les substances à analyser ainsi que les ordres de grandeur des concentrations et les limites de quantification des méthodes d'analyse utilisées.
- Les flaconnages à utiliser et ceux à fournir.
- Les consignes spécifiques pour les métaux.
- Les consignes pour la mesure des paramètres physico chimiques sur site.

L'essai s'est déroulé du 22 au 26 juin 2009.

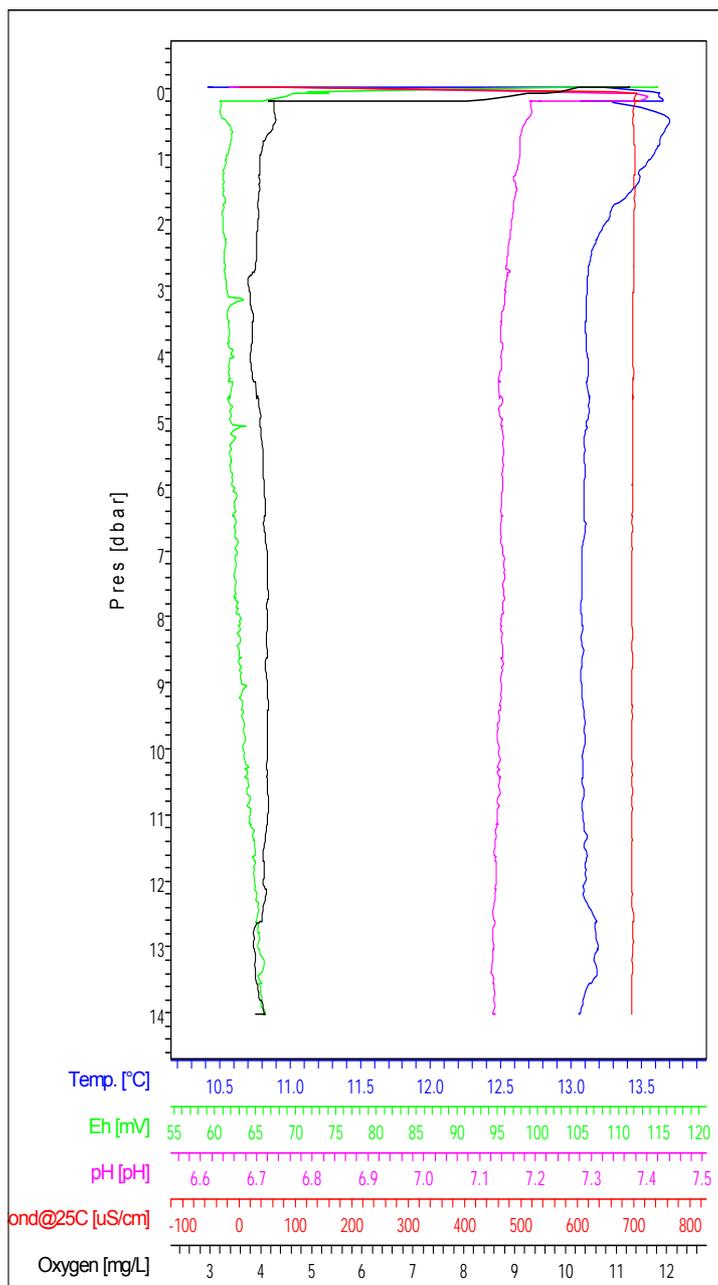


Figure 1 : évolution des mesures des paramètres physico chimiques pH, cond, O2 dissous, température et Eh en fonction de la profondeur (équivalent en pression) sur le site de La Chapelle Saint Luc.

4.2. JOURNEE TYPE

Les interventions des participants étaient planifiées par demi-journée. Le Tableau 2 donne de façon schématique l'organisation type d'une journée de l'essai.

Chaque journée débutait à 8 h par un pompage de contrôle effectué par le BRGM. Ce pompage se terminait par un prélèvement sur lequel tous les paramètres de l'essai ont été analysés en double.

Le piézomètre était laissé au repos ensuite pendant une durée d'une heure (9 h – 10 h). Les essais préliminaires avaient montré que cette durée était suffisante pour un retour au niveau piézométrique initial.

Le premier participant de la journée dont l'arrivée était fixée à 8 h 30 pouvait disposer du piézomètre à 10 h. Il lui était alors demandé, en suivant son protocole habituel et en utilisant son matériel, de réaliser un premier prélèvement. A la suite de ce premier prélèvement, le piézomètre était laissé au repos environ 20 mn puis le préleveur devait répéter l'opération et réaliser un deuxième prélèvement. Pour ce deuxième prélèvement, une simple stabilisation des paramètres physico chimiques a été jugée suffisante pour indiquer le temps de fin de purge.

Pendant sa demi-journée de présence sur le site, le participant devait également effectuer les mesures physico chimiques sur site ainsi que les tests métrologiques pilotés par le LNE pour ces mesures.

De 13 h à 14 h, un deuxième pompage puis prélèvement de contrôle était effectué par le BRGM.

De 14 h à 15 h, le piézomètre était à nouveau laissé au repos.

Le deuxième participant, convoqué à 13 h 30 pouvait intervenir sur le piézomètre à partir de 15 h.

Jour i			
	Pompage	Prélèvement	Analyses
8h-9h	Pompage BRGM	1 prélèvement	2 analyses par prélèvement
9h-10h	Arrêt pompage		
10h-12h	Participant 1	2 prélèvements « indépendants »	2 analyses par prélèvement
13h-14h	Pompage BRGM	1 prélèvement	2 analyses par prélèvement
14h-15h	Arrêt pompage		
15h-17h	Participant 2	2 prélèvements « indépendants »	2 analyses par prélèvement

Tableau 2 : Schéma de déroulement d'une journée type de l'essai et indication des prélèvements et analyses réalisées

4.3. FLACONNAGE, CONDITIONNEMENT ET TRANSPORT

La question de la fourniture du flaconnage a été longuement débattue lors des réunions du groupe prélèvement en 2008. Deux hypothèses ont été envisagées :

- Fourniture des flaconnages par les participants. Cette hypothèse a comme conséquence d'inclure la variabilité liée au flaconnage et au conditionnement de l'échantillon dans les résultats de l'essai.
- Fourniture des flacons par l'organisateur de l'essai (BRGM). Cette hypothèse aura comme conséquence de minimiser l'éventuelle variabilité liée au flaconnage dans les résultats de l'essai.

Afin de faciliter le traitement des résultats et de répondre spécifiquement à l'objectif de détermination de la variabilité des résultats liée à la méthode de prélèvement, il a été décidé lors des réunions du groupe « prélèvement » que le BRGM fournirait le flaconnage. Ceci a pour conséquence d'éliminer cette source de variabilité du champ de l'essai.

Toutefois, il a été proposé que pour les métaux, un double flaconnage soit réalisé : flaconnage fourni par le BRGM et flaconnage fourni par les participants.

Tout le flaconnage a donc été fourni par le BRGM excepté pour les métaux. Des blancs « terrain » incluant des blancs « flaconnage » ont été réalisés par le BRGM avant et pendant l'essai pour les volatils et métaux. Ils sont présentés plus loin dans le rapport (cf. § 9.3 et § 10.3).

Pour les métaux, l'analyse était demandée sur échantillon filtré et la filtration devait être réalisée sur site. A la différence de tous les autres paramètres, pour les métaux dissous, il a donc été demandé un double flaconnage spécifique :

- Flaconnage, filtre et seringue fournis par le BRGM aux participants. Filtration sur le terrain par les participants. Acidification sur le terrain par le BRGM.
- Flaconnage fourni par les participants. Le choix sera laissé aux participants de filtrer/acidifier ou pas sur le terrain suivant leurs pratiques habituelles. Si la filtration n'a pas été réalisée, elle sera effectuée au laboratoire.

Pour chaque prélèvement et afin de pouvoir réaliser sur chacun deux analyses, le matériel et flaconnage fournis étaient les suivants :

- 4 vials en verre de 40 ml munis d'un septum pour les COV.
- 2 flacons en verre ambré de 1 l pour les pesticides.
- 1 flacon en polyéthylène de 100 ml pour les anions (dont NO₃).
- 1 seringue de 50 ml en polypropylène dans un emballage individuel.
- 1 filtre seringue d'une porosité de 0.45 µm en acétate de cellulose dans un emballage individuel.
- 1 flacon en polyéthylène de 100 ml pour les métaux. Les flacons pour métaux ont été rincés et testés préalablement à l'essai. Ils ont également été testés durant l'essai par la réalisation quotidienne de 2 blancs « terrain » impliquant l'utilisation d'une seringue, d'un filtre, d'un flacon et de l'acide nitrique.

- Un compte goutte en téflon contenant de l'acide nitrique ultra pur de type OPTIMA (Fischer Scientific).

Les consignes étaient de remplir à ras bord les flaconnages volatils, pesticides et anions.

Pour les métaux, les consignes étaient de rincer la seringue puis le filtre et enfin le flacon avec quelques millilitres d'eau filtrée. Le flacon était ensuite rempli de 30-40 ml d'eau filtrée puis acidifié avec environ 0.5% d'acide nitrique ultra pur. Ces consignes et le matériel ont été donnés après la réalisation du prélèvement « métaux » par le participant avec son matériel.

Les échantillons ont été conservés par les participants jusqu'à la fin de la demi-journée avec leur propre matériel de réfrigération. Les échantillons ont ensuite été remis au BRGM qui s'est chargé du transport au laboratoire en glacières réfrigérées. La municipalité de la Chapelle Saint Luc a mis à disposition du BRGM à quelques mètres du site un local dans lequel ont été installés un réfrigérateur et un congélateur pour permettre une bonne gestion de la chaîne du froid durant toute la semaine.

Les échantillons pour l'analyse des composés organiques volatils ont été envoyés chaque fin de journée par Chronopost à l'Institut Pasteur de Lille. Tous les autres échantillons ont été envoyés chaque fin de journée aux laboratoires du BRGM (Service Métrologie Monitoring Analyses) soit par Chronopost (lundi, mardi, mercredi), soit par voiture (jeudi, vendredi). Tous les échantillons ont été reçus le lendemain matin dans de bonnes conditions. Un seul flacon en verre de 1 l (pesticides) correspondant à un double d'échantillon de contrôle BRGM du mardi a été cassé.

4.4. ANALYSES

Les analyses ont été réalisées dans les laboratoires du BRGM (service Métrologie, Monitoring, Analyse) à l'exception des analyses de composés organiques volatils qui ont été sous traitées à l'Institut Pasteur de Lille.

Pour chaque prélèvement deux analyses ont été réalisées. Pour les composés organiques, deux flacons ont été prévus pour chaque prélèvement afin de réaliser les analyses en double (une extraction sur chaque flacon).

Les extractions pour les pesticides ainsi que les analyses des composés organiques volatils (COV) ont toutes été réalisées le lendemain des prélèvements (du mardi au samedi).

Les méthodes d'analyse utilisées et leurs caractéristiques sont décrites plus loin dans le rapport.

La stratégie analytique adoptée a été la suivante :

- Afin de minimiser les effets liés à l'analyse et de limiter les effets de dérive des appareils dans le traitement des résultats, les échantillons ont été analysés dans une même série analytique et dans un ordre aléatoire. C'est le cas pour l'ensemble des paramètres, excepté pour les COV. Pour tous ces paramètres la totalité des échantillons (doubles prélèvement, doubles analytiques et échantillons de contrôle du site) ont été analysés dans un ordre aléatoire. Pour les pesticides, l'extraction a été réalisée le lendemain du prélèvement et les extraits ont été analysés plus tard dans les conditions qui précèdent. Pour les métaux, l'ensemble des échantillons y compris les échantillons correspondant au double flaconnage BRGM-participants ont été analysés dans une même série analytique et dans un ordre aléatoire.

- Pour les COV, il a été décidé de privilégier la rapidité de l'analyse après le prélèvement. Les échantillons ont donc été analysés le lendemain du prélèvement. Chaque série hebdomadaire a été analysée dans un ordre aléatoire. Pour quantifier les éventuels effets dus aux différentes séries, des solutions de contrôle ont été introduites dans les séries.

4.5. CONDITIONS METEOROLOGIQUES

Les conditions météorologiques ont été excellentes pendant toute la durée de l'essai à l'exception de la journée du vendredi.

Le temps a été très ensoleillé et chaud (température de l'ordre de 20 - 25°C).

Le vendredi, le temps a été couvert et deux gros orages avec pluie violente ont éclaté vers 11 h 30 et 16 h. Ils ont perturbé la fin des interventions des deux derniers participants mais aucun effet significatif lié à ces intempéries n'a été observé sur les résultats du contrôle de site.

4.6. CONTROLE DU SITE

Des prélèvements et analyses de contrôle du site ont été effectués quotidiennement par les équipes du BRGM.

Ces contrôles ont eu lieu systématiquement avant chaque intervention de participant. Ils avaient pour but de vérifier la stabilité des concentrations des différents polluants au cours de la semaine de l'essai. Ils avaient aussi pour but de mettre strictement dans les mêmes conditions les participants (pompage et temps de stabilisation préalables identiques pour tous les participants).

Les contrôles se sont effectués dans les conditions suivantes :

- Pompe GRUNDFOS MP1.
- Débit de purge : 1 400 l/heure (rabattement constant).
- Profondeur de pompage : 12 m.
- Purge : minimum 3 volumes de puits et stabilisation des paramètres physico chimiques (température, pH, conductivité, $O_{2\text{dissous}}$).
- Diminution du débit pendant les prélèvements à 700 l/h.

Dans la suite du rapport les graphes relatifs au contrôle du site sont représentés suivant le graphe type suivant (*Figure 2*).

Dans ce graphe, les résultats des 10 contrôles (5 jours et 2 contrôles par jour) effectués par le BRGM pendant la semaine de l'essai sont répertoriés. Chaque résultat noté sur le graphe est la moyenne de 2 analyses. Le trait vert correspond à la moyenne des 10 résultats. Les intervalles associés à chaque point correspondent à un intervalle de largeur :

$$\pm 2s/\sqrt{2}$$

Avec s : écart-type analytique calculé pour l'ensemble des données obtenues en répétabilité sur les échantillons de l'essai (estimée avec le logiciel ROBAN – cf. § 7.4).

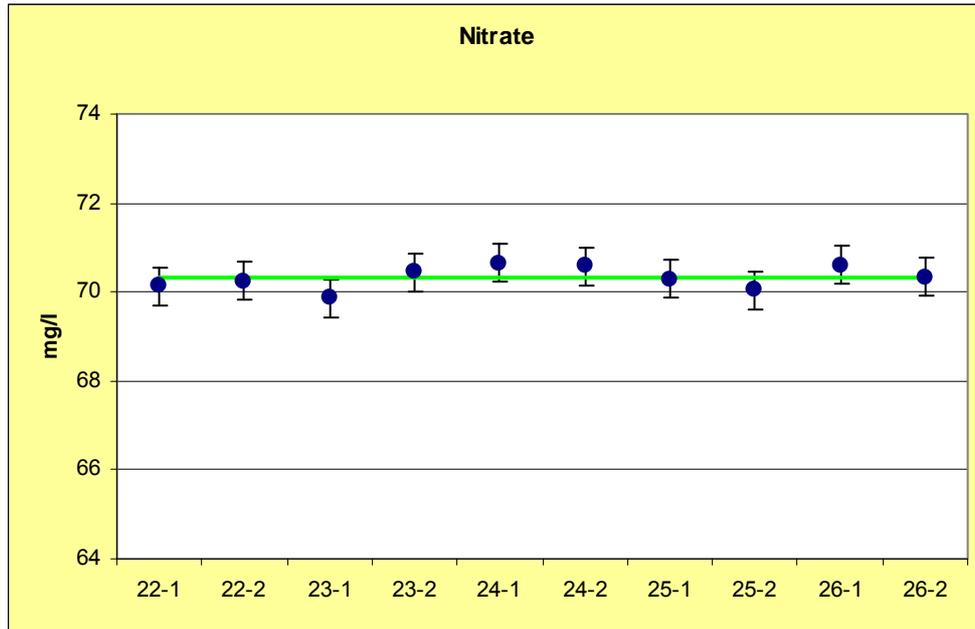


Figure 2 : Présentation type des résultats de contrôle du site pendant l'essai

4.7. EXPLOITATION DE L'ESSAI

Afin de répondre au mieux aux objectifs de l'essai, l'exploitation s'est déroulée en trois étapes de la façon suivante :

- Exploitation de l'enquête préalable envoyée aux participants.
- Exploitation des observations effectuées sur le site pendant l'essai concernant les pratiques.
- Exploitation quantitative.

Ces trois types d'exploitation sont repris dans les chapitres 5, 6 et 7.

Le traitement et l'exploitation des résultats de l'essai concernant les paramètres physico chimiques seront différents de celui appliqué pour les paramètres chimiques. Ils seront décrits dans le chapitre 14.

5. Résultats de l'enquête

5.1. METHODOLOGIE

Le formulaire d'enquête (cf. Annexe 3) a été envoyé aux 8 participants en avril 2009. Les réponses ont été reçues avant le début de l'essai. Les principaux résultats sont décrits ci-dessous. Très peu de commentaires sont faits dans le cadre de ce chapitre 5 (déclaration des participants). Des commentaires et recommandations seront détaillés dans le cadre du Chapitre 6 concernant la restitution des observations faites sur le terrain. Quelques éléments de l'enquête ne sont pas reportés car ils se sont révélés peu exploitables au vue des réponses effectuées.

5.2. INFORMATIONS GENERALES

Sept participants ont une démarche ou un système d'assurance qualité :

- Certification : 1.
- Accréditation : 7 dont 6 pour les eaux naturelles, 4 pour les eaux de consommation, 3 pour les eaux de loisirs, 6 pour les eaux résiduelles et 3 pour les eaux souterraines.

Le nombre de préleveurs dans chaque organisme est compris entre 3 et 16.

Le nombre de prélèvement annuel varie entre 10 et 2 000 avec une moyenne de l'ordre de 500.

Cinq participants ont une activité analytique en plus de leur activité de prélèvements.

Les principaux contextes d'intervention cités sont les suivants : Réseau de Contrôle de Surveillance (RCS), Réseau de Contrôle Opérationnel (RCO), DDASS, agences de l'eau, départements, communes, industriels.

Il est à noter que pour cet essai, un nombre important d'organismes travaille dans le contexte de l'accréditation « prélèvement » y compris des organismes ne possédant pas d'activité analytique de laboratoire.

5.3. PERSONNEL

Les 8 organismes déclarent former leur personnel à travers des formations internes ou compagnonnages, un par formation externe (OIEAU, donneurs d'ordre).

Les 8 organismes déclarent également assurer le maintien des compétences de leur personnel : audits internes, supervision technique, participation à essais interlaboratoires d'analyses sur site.

5.4. PREPARATION DE LA CAMPAGNE DE PRELEVEMENT

Les principales informations demandées par les participants pour la préparation de leur campagne de prélèvements sont :

- L'accessibilité au site (7).
- Les objectifs (5).
- La coupe technique (5).
- Les coordonnées (4).
- Les analyses antérieures (4).
- L'équipement en place, le mode d'exploitation, la productivité, ...

Les informations qui manquent le plus souvent selon les participants sont :

- La profondeur de l'ouvrage (2).
- La productivité de l'ouvrage.
- Les contacts (données pas à jour) (2).
- Les analyses antérieures (2).
- Le niveau piézométrique, le diamètre, la coupe, la cote NGF (2).

Quatre participants déclarent connaître les règles de la législation sur les rejets d'eau de pompage.

Un seul organisme a reçu ou reçoit des demandes de prélèvement au format SANDRE EDILABO.

5.5. MATERIEL DE POMPAGE

Huit participants déclarent effectuer des contrôles et/ou conditionnement sur les matériels de prélèvement avant le départ sur le terrain :

- 7 sur la pompe.
- 7 sur les tuyaux.

Les actions effectuées sont les suivantes : examen visuel, nettoyage avec l'eau du réseau, blanc, désinfection, changement de tuyau.

Les tuyaux utilisés sont en :

- Polyéthylène (3).
- Téflon (3).
- PEHD (2).
- Autres : PVC, silicone.

Les types de pompes utilisées sont très variables. Il s'agit principalement de pompe MP1 (4), SQ3 (3) mais également de pompes : Powerpurge 61, twister, hydrolift, waterra, pompe à vessie, SQ5,

5.6. PRELEVEMENTS EN EAU SOUTERRAINE

Six participants déclarent disposer de procédures ou de modes opératoires décrivant les opérations de prélèvement en eau souterraine. Les deux autres participants déclarent se référer directement aux référentiels normatifs.

Les référentiels normatifs cités sont :

- FDT90523-3 (6) – réf. [7].
- FDX31615 (5) - réf. [6]
- Série des normes 5667 – réf. [8].

Tous les participants déclarent consigner les observations faites sur le terrain à l'aide d'un formulaire spécifique. Un seul participant déclare restituer les observations et résultats de terrain à l'aide du format SANDRE EDILABO.

Le volume à purger avant prélèvement est donné par les participants comme égal à 3–5 fois le volume d'eau du puits et/ou stabilisation des paramètres physico chimiques.

Les débits de pompage déclarés vont de 0.1 à 2 m³/h.

La position de la pompe est déterminée suivant les critères suivant :

- Milieu de la zone crépinée si connu (3).
- Quelques mètres au-dessus du fond.
- Moitié de la hauteur de la colonne d'eau (3).
- Au tiers de la colonne d'eau (2).

Quatre participants déclarent suivre le niveau de rabattement durant le pompage et se fixer un critère pour stopper le pompage.

Le critère principal donné par les participants pour démarrer le prélèvement après la purge est le critère de stabilisation des paramètres physico chimique (8). Le critère de renouvellement du puits est donné également par 3 participants.

Un seul participant réalise des diagraphies.

Les prélèvements sont effectués successivement pour les différents flaconnages et non par un prélèvement réparti ensuite entre flacon (6 participants)

5.7. CONTROLES QUALITE TERRAIN

Six participants déclarent réaliser des « blancs terrain ».

Peu de fréquences sont mentionnées dans les réponses (deux participants ont déclaré une fréquence de une fois par an ou systématiquement pour les volatils).

Des contrôles de type « témoin de terrain » (échantillon contenant l'élément recherché et exposé aux mêmes conditions sur le terrain et pendant le transport que les échantillons prélevés) ont déjà été pratiqués par un participant sur demande d'un client.

Deux participants déclarent avoir déjà pratiqué, sur demande client, des « blancs matériel » entre deux prélèvements réalisés sur une même journée.

Un participant réalise un échantillonnage en double tous les 20 échantillonnages (pour les éléments recherchés dans la campagne).

5.8. FLACONNAGE, CONSERVATION ET TRANSPORT

Les 8 participants déclarent se concerter avec le laboratoire d'analyse avant la campagne. Le laboratoire fournit systématiquement le flaconnage (8).

Les participants utilisent des glacières (6) ou des véhicules équipés de groupes réfrigérés (3) afin de conserver les échantillons au froid après prélèvement. Deux participants indiquent utiliser des pastilles de contrôle ou des enregistreurs afin de contrôler les variations de température dans ces enceintes.

Trois participants indiquent que les échantillons sont acheminés au laboratoire dans les 24 h. Les autres participants indiquent un transport rapide conforme aux indications du laboratoire.

Les réponses concernant la filtration sur le terrain notamment pour les métaux sont très diverses ou absentes. Quatre participants déclarent en faire mais dans des conditions très spécifiques (pour les eaux de surface sur demande agence de l'eau, sur demande client, sur demande du laboratoire, en fonction du texte réglementaire).

Les conservateurs (acides par exemple) sont ajoutés sur le terrain par 2 participants. La pratique qui semble la plus courante (6) est l'ajout de réactifs directement dans les flacons par le laboratoire avant le départ sur site.

Les principales informations reportées sur les flacons sont : date et heure, société, nom et type de site, nom du préleveur, paramètre à analyser, nature du prélèvement, réactifs.

6. Observations des pratiques

Une part importante du résultat de cet essai consistait à observer les pratiques des préleveurs participants afin :

- De mieux interpréter les résultats de l'essai concernant la variabilité des résultats de mesure.
- D'améliorer les pratiques et de faire évoluer si nécessaire dans l'avenir les préconisations des guides, normes ou cahiers des charges relatifs à l'échantillonnage en eau souterraine.

Cette partie d'observations a été réalisée avec la participation des personnes et organismes citées dans le Tableau 3 et ayant souhaité participer.

Chaque observateur devait remplir une grille d'observations (cf. Annexe 10). La synthèse des principales observations faites pour les 9 équipes de préleveurs durant l'essai est détaillée dans la suite de ce chapitre.

Observateurs	Organisme
K. VALLEE	Agence de l'Eau Artois Picardie
M. GUILBERT	Agence de l'Eau Seine Normandie
V. RETHORE	Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse
E. BAURES	Association de laboratoires de contrôle et d'expertise en santé et en environnement et Ecole des hautes études en santé publique
J.P. GHESTEM	BRGM

Tableau 3 : Liste des observateurs présents sur le site pendant l'essai

Avertissement : dans la suite du paragraphe 6, quelques conseils ou recommandations sont donnés pour les différents paramètres ou pratiques de l'échantillonnage. Compte tenu de la très grande variété des contextes souterrains, il est difficile de généraliser ces quelques recommandations à tous les sites. Il importe dans tous les cas de se référer aux normes et guides existant et de conserver la traçabilité des opérations réalisées si, dans des contextes particuliers, il est nécessaire de déroger à ces recommandations.

6.1. MESURE DU NIVEAU PIEZOMETRIQUE ET DE LA PROFONDEUR DU PUIT

Les 9 participants ont mesuré le niveau piézométrique ainsi que la profondeur du puits au début de leur intervention.

En ce qui concerne le niveau piézométrique, 7 participants ont donné une valeur très proche de 2.6 m (valeur restée stable pendant la semaine de l'essai – résultats entre 2.58 et 2.6 m). Deux participants ont donné une valeur proche de 2.75 m. La différence provient de la référence prise pour la mesure. La plupart des participants ont choisi le haut du tube PVC tandis que 2 participants ont choisi le niveau de la buse en béton.



Figure 3 : Tête de puits

La même observation est faite pour la mesure de la profondeur du puits (environ 17.1 m).

Sur les 9 participants, seuls 3 participants ont une indication très précise de la référence choisie dans leur formulaire de restitution.

Recommandations

Le choix du niveau de référence est capital pour une bonne interprétation des niveaux piézométriques surtout si un doute est possible. Ce choix peut entraîner sur la mesure du niveau piézométrique des différences importantes.

Il n'existe pas de règle absolue sur le sujet. La seule règle qui peut être énoncée est qu'il est préférable de choisir un repère de référence le plus pérenne possible.

Au minimum il est indispensable de conserver la traçabilité du repère choisi comme référence. Cette information pourrait être mentionnée sur les fiches « station » des agences. Dans tous les cas, cette information doit figurer dans les bordereaux de terrain remplis par les préleveurs.

6.2. TYPE DE POMPE ET DEBIT

Quatre types de pompe ont été utilisés :

- Type GRUNDFOS MP1 : 5 participants.
- Type TWISTER : 2 participants.
- Type SQ3 : 1 participant.
- Type SQ2 : 1 participant.

Les débits pratiqués vont de 400 à 3600 l/h.

Six participants avaient la possibilité de faire varier le débit avec le type de pompe utilisé (5 MP1 et une TWISTER).

Dans le contexte de ce site, la pompe MP1 peut être considérée comme la plus adaptée tant du point de vue du débit (débit moyen permettant une purge du puits en un temps raisonnable et évitant une sollicitation trop forte de l'aquifère – cf. ci-dessous) que de la possibilité de faire varier le débit ce qui offre la possibilité de régler le débit afin d'atteindre un rabattement constant (la norme FD X31-615 [6] recommande vivement de pouvoir régler le débit de la pompe). Dans le cadre du site, ce point n'était pas critique car la production de l'aquifère est très forte mais dans d'autres contextes, il peut être très important [18].

Les pompes de type SQ3 et SQ2 ont des débits très forts et ne peuvent être régulées. Malgré ces débits et compte tenu de la grande production de l'aquifère, le rabattement a été limité. Par contre, il a été observé dans au moins un cas, la mobilisation de très fines particules de craie, ce qui n'a pas été observé avec les autres types de pompe (forte sollicitation du piézomètre).

La pompe TWISTER pouvait avoir l'inconvénient d'avoir un débit relativement faible entraînant un temps de purge plus long.

Recommandations

Le débit de pompage est un paramètre important de l'opération d'échantillonnage. La mesure de ce débit doit être systématiquement réalisée sur le site à l'aide d'un récipient de volume connu (seau ou éprouvette) et d'un chronomètre. Cette information doit être tracée dans le formulaire de terrain.

6.3. PROFONDEUR DE LA POMPE

Les caractéristiques du puits sont données en Annexe 2.

Les participants ont positionné la pompe pour la purge et le prélèvement à :

- 10 m (2 participants).
- 12 m (5).
- 13 m (1).
- 14 m (1).

Ces positions sont relativement proches les unes des autres mais les explications données par les participants pour le choix des positions sont variées et ne convergeraient pas forcément vers les mêmes profondeurs dans d'autres sites (de plus grandes profondeurs par exemple ou de répartition différente de la zone crépinée).

Les principales raisons de choix données par les participants sont les suivantes :

- Mi hauteur de la zone crépinée.
- Mi hauteur de la colonne d'eau.
- Légèrement plus bas que la moitié de la colonne d'eau / au milieu de la zone crépinée si l'information est disponible.
- Tiers inférieur de la zone crépinée.
- Tiers inférieur de la colonne d'eau.

Les recommandations des guides ou normes [6], [7] sont de positionner la pompe au niveau de l'aquifère à échantillonner. Les meilleurs choix sont donc un positionnement basé sur la **zone crépinée** (entre la moitié et le tiers inférieur de cette zone) dans le cas où cette information est connue. Il est important de vérifier que ce choix n'entraîne pas un positionnement de la pompe trop proche du fond du puits. Une distance minimale de 1 à 2 m au-dessus du fond doit être respectée. A défaut de connaissance de la position de la zone crépinée, un positionnement situé entre la moitié et le tiers inférieur de la colonne d'eau est acceptable. Dans le cas présent, la zone crépinée étant située entre 6 m et le fond du puits, la pompe devrait être positionnée idéalement entre 11.5 et 13.5 m.

Recommandations

Afin d'améliorer les pratiques et d'harmoniser les données, les recommandations suivantes sont suggérées :

- Préciser dans les cahiers des charges et plus tard dans les révisions de guides et normes le positionnement des pompes en insistant sur le positionnement par rapport à la position de la zone crépinée si celle-ci est connue.
- Mettre à disposition des préleveurs, comme cela est déjà largement fait, l'information concernant la coupe de l'ouvrage et notamment de façon systématique l'information sur la position de la zone crépinée. Si la coupe de l'ouvrage est disponible, il doit être exigé que le préleveur ait connaissance de cette coupe avant toute campagne d'échantillonnage.
- Sur un même site, effectuer systématiquement (dans la mesure du possible), l'échantillonnage à la même profondeur. Cette information par défaut pourrait à terme figurer dans les fiches station.

6.4. PURGE

La purge de l'ouvrage est destinée à renouveler l'eau du puits afin d'effectuer un prélèvement représentatif de la masse d'eau et non de l'eau ayant stagné dans le puits.

6.4.1. Critère de volume de puits

Un des paramètres importants de la purge est le volume d'eau à purger avant de commencer l'échantillonnage. Toutefois, le critère principal doit être la stabilisation des paramètres physico chimiques de terrain (cf. § 6.4.2).

Les volumes purgés pendant l'essai qui correspondent aux pratiques déclarées par les participants se sont répartis entre :

- 3 fois le volume d'eau du puits (4 participants).
- 4 fois (1 p.).
- 5 fois (2 p.).
- Deux participants ont donné une notion de temps de purge. Leur pratique est de purger au minimum 30 mn des volumes de 1 à 3 et 3 à 5 volumes de puits. Pour ces participants, les volumes purgés ont été de 3 et 5 fois le volume de puits.

Les normes FDX31615 [6] et FDT90523-3 [7] indiquent des renouvellements de l'ordre de 2/3 à 10. Les pratiques des participants sont donc conformes aux référentiels sur ce point.

Toutes ces considérations s'appliquent par défaut mais peuvent ne pas s'appliquer dans certains contextes particuliers (faible perméabilité, stratification verticale, ...).

Recommandations

- La seule notion de durée de purge ne peut constituer un critère d'arrêt de purge dans le cas de ce type de site.
- Le critère principal permettant de juger que la purge est correcte devrait être le critère de stabilisation des paramètres physico chimiques (cf. § 6.4.2).
- En parallèle, une purge minimale de 2-3 fois le volume d'eau du puits devrait être respectée.

6.4.2. Critère de stabilisation des paramètres physico chimiques

Sept participants ont suivi en continu les paramètres physico chimiques et utilisent ce critère comme critère d'arrêt de la purge en plus du critère du volume du puits. Les paramètres suivis sont :

- pH, conductivité et température (7).
- Oxygène dissous (4).

Les critères de stabilité sont peu précis chez la majorité des participants. Ils sont laissés à l'appréciation du préleveur. Les quelques critères qui ont été cités notamment par 2 participants sont de l'ordre de :

- 0.1 U pH.
- 0.1°C pour la température.
- 5-6 % pour la conductivité.

Les deux premiers critères peuvent être considérés comme des critères acceptables. Le critère de 5-6 % sur la conductivité peut en fonction de la conductivité mesurée apparaître comme adapté ou au contraire peu contraignant. Dans le cas de l'essai (conductivité de 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 25°C), la tolérance de 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (5 %) a été facilement respectée par l'ensemble des participants.

Recommandations

- La stabilisation des paramètres physico chimiques devrait être considérée comme le critère principal indiquant que l'eau pompée est représentative de l'aquifère étudié. Compte tenu de cela, une attention particulière doit être apportée à la vérification de cette stabilisation.
- Les paramètres à retenir pour cette vérification sont pH, température et conductivité. Un suivi de l'oxygène dissous peut également être réalisé.
- Les critères de stabilité pourraient par défaut être les suivants :
 - 0.05 U pH.
 - 0.1°C pour la température.
 - 5 % si inférieur à 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 2 % si inférieur à 2 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et 1 % si supérieur à 2 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour la conductivité (proposition de critères dans le cadre de ce rapport).
- La stabilité devrait être jugée sur la base par exemple de 3 mesures « identiques » (cf. critères ci-dessus) sur un intervalle de 10 minutes.
- Les résultats de mesures indiquant la stabilisation devraient être tracés dans les fiches de terrain des préleveurs.

6.4.3. Suivi du niveau de la nappe.

Six participants ont suivi la variation du niveau de la nappe régulièrement pendant la purge.

Lors de l'enquête préalable, 4 participants ont déclaré se fixer des critères de rabattement maximum. Le critère est en général de 1/3 de la hauteur d'eau.

Le suivi du rabattement permet de savoir si la nappe n'est pas trop sollicitée par un débit excessif de purge et si le puits ne va pas être dénoyé. C'est une information importante. Dans le cas d'une pompe à débit variable, l'idéal est de travailler à rabattement constant (§ 3.5.2 FDX 31615 et § 6.3 FDT90523-3). Il s'agit d'un des gros avantages de ce type de pompe.

Recommandations

- Lors des opérations de prélèvement, le suivi du niveau de la nappe pendant le pompage doit être systématique.
- L'objectif est de régler le débit de pompage afin d'assurer un niveau piézométrique dynamique constant.

- Dans ce cadre, les équipes de prélèvement devraient être équipées de pompes à débit variable.

6.5. ECHANTILLONNAGE

6.5.1. Tuyaux de pompe

Les participants ont utilisé des tuyaux en :

- PVC (5).
- Téflon (3).
- Silicone renforcé (1).

Peu d'informations sont disponibles sur les avantages et inconvénients de ces différents types de tuyaux. Les tuyaux en téflon sont réputés plus inertes que les autres matériaux mais ils sont chers, moins maniables et seront sans doute remplacés moins souvent que les autres types de tuyau.

Pour les substances prises en compte dans l'essai (NO_3 , pesticides, métaux, volatils) les résultats ne semblent pas montrer d'impact du matériau utilisé sur les résultats.

D'autres types de tuyaux sont envisageables (polyéthylène, polypropylène)

Un participant a signalé que pour des prélèvements spécifiques aux phtalates, les tuyaux en PVC entraînaient des blancs trop élevés et que les meilleurs résultats étaient obtenus pour des tuyaux en silicone pour ce type de substance.

Recommandations

Quel que soit le type de tuyau utilisé, le tuyau devrait être vidé après chaque site :

- Les tuyaux devraient faire l'objet d'une gestion précise et formalisée en fonction par exemple du type et des caractéristiques des sites visités (contexte pollué ou non, nettoyages et changements réguliers).
- Les tuyaux pourraient être gérés comme certains matériels critiques et faire l'objet de « fiches de vie » détaillant notamment les sites sur lesquels ils ont été utilisés et les nettoyages réalisés.

6.5.2. Métaux

La demande faite aux participants était d'effectuer un échantillonnage afin de doser les métaux dissous.

Les pratiques ont été très diverses sur la préparation des échantillons pour analyse des métaux :

- 6 participants ont filtré l'échantillon sur site.

- Un participant a acidifié l'échantillon sur site sans filtration.
- 2 participants n'ont pas filtré ni acidifié sur site. Leurs pratiques sont de réaliser ces opérations au laboratoire. Pour ces participants, les échantillons ont été filtrés et acidifiés au BRGM le lendemain de l'échantillonnage.
- Un participant a déclaré que la filtration sur site se faisait dans le cadre de l'accréditation COFRAC.
- 3 participants disposaient de flacons pré acidifiés HNO₃.
- 2 participants ont utilisé de l'acide nitrique sur le site.

Les systèmes de filtration utilisés sur le site ont été les suivants :

- Systèmes de filtration filtre-seringue jetables : 2 participants.
- Systèmes de cartouches de type GWV mises en ligne sur le tuyau de pompage ou sur une dérivation : 3 participants.
- Système de filtration sous vide à l'aide d'une pompe branchée sur l'alimentation de la voiture (type « Büchner » en plastique) : 1 participant.



Figure 4 : Exemples de mode de filtration et de matériel de filtration utilisés sur le terrain

Les résultats qui seront présentés au chapitre 10 ne permettent pas de mettre en évidence de bonnes ou de mauvaises pratiques en ce qui concerne la méthode de filtration notamment car les résultats peuvent être impactés par d'autres pratiques ou matériels (tuyaux, flaconnage, manipulations,...). Seules quelques considérations « théoriques » permettant de limiter les risques de contamination ou de mieux conserver l'intégrité de l'échantillon peuvent être faites.

- La filtration devrait se faire préférentiellement sur site compte tenu d'évolutions possibles de l'échantillon entre le prélèvement et l'analyse (précipitation par exemple). Le projet actuel de révision de la norme NF EN ISO 5667-3 [12] indique cette nouvelle exigence. Si la filtration n'est pas faite sur le terrain, une filtration au laboratoire dans les 24 h suivant le prélèvement suivie d'une acidification devrait être faite.

- L'acidification d'échantillons non filtrés doit être proscrite.
- L'utilisation de flacons pré acidifiés empêche le rinçage sur site du flacon avec l'eau à échantillonner et nécessite donc un contrôle rigoureux des flacons non rincés mis en contact avec de l'acide nitrique concentré. Cette pratique n'est pas recommandée. L'utilisation sur site de compte gouttes contenant de l'acide nitrique éventuellement dilué semble préférable. Cette pratique a été utilisée pour les échantillons de contrôle BRGM ainsi que pour les échantillons prélevés avec le matériel fourni par le BRGM.
- L'échantillonnage doit au maximum se faire sans récipient intermédiaire et donc le plus directement possible à la sortie du tuyau.
- L'utilisation de filtres « en ligne » sur le tuyau de pompage ou plus précisément sur une dérivation de ce tuyau est tout à fait envisageable. Cependant, dans le cas où ces filtres ne seraient pas changés systématiquement, des procédures de contrôle de l'absence de contamination progressive ou brutale du filtre devraient être mises en place.

Dans tous les cas et si des suivis impliquant des seuils d'analyses de plus en plus bas se mettent en place pour les métaux, la réalisation de « blancs terrain » réguliers prenant en compte le flaconnage, la filtration et l'acidification semblent indispensables pour assurer la qualité des résultats.

6.5.3. Diminution du débit pendant l'échantillonnage

Les référentiels [6] et [7] recommandent de diminuer le débit de pompage au moment de l'échantillonnage.

- 4 participants ont effectivement diminué le débit.
- 2 participants ont mis en place un système de dérivation en sortie de pompe qui leur permet de faire un échantillonnage dans des conditions de débit plus faible pour le remplissage des flacons mais le débit de pompage dans le puits reste le même.
- 3 participants n'ont pas diminué le débit.

La diminution du débit, notamment dans le cas de l'échantillonnage des composés volatils, permet une sollicitation plus faible du piézomètre au moment de l'échantillonnage et un remplissage plus doux (moins d'agitation) des flacons. Elle permet également de limiter les phénomènes de dépression qui pourraient entraîner des pertes de composés volatils. Elle ne peut bien évidemment se faire qu'avec des pompes disposant d'un variateur de débit.

6.5.4. Rinçage des flacons

Lors de l'essai, 5 participants ont rincé les flacons fournis.

Il est en général préconisé de rincer plusieurs fois le flaconnage fourni avec l'eau à échantillonner. Cette recommandation n'est pas toujours vraie notamment dans certains cas de molécules organiques hydrophobes qui peuvent se concentrer sur les parois du flacon lors de rinçages successifs. Le projet de révision de la norme NF EN ISO 5667-3 [12] donne des recommandations sur ce point. Le laboratoire réalisant les analyses étant le plus

souvent en charge de fournir le flaconnage, il est indispensable pour l'équipe de prélèvement de se renseigner auprès du laboratoire sur les consignes à respecter sur ce point.

6.5.5. Maîtrise des risques contaminations

Les quelques points ci-dessous devraient être pris en compte afin de limiter les contaminations possibles des échantillons. Néanmoins aucune de ces observations n'a eu d'impact constaté sur les résultats de l'essai. Il s'agit de pratiques à éviter ou favoriser afin de limiter les risques.

- Dans deux cas, la présence de voiture ou de groupe électrogène en fonctionnement et proche du lieu d'échantillonnage était susceptible d'entraîner une contamination des échantillons.
- Comme déjà décrit pour les métaux, il est fortement recommandé de limiter au maximum le nombre de récipients ou matériel intermédiaire entre le tuyau de pompage et le flaconnage (éviter le prélèvement par débordement de seau, ne pas prélever l'eau à filtrer dans un seau mais directement au tuyau, ...). Deux participants ont prélevé en utilisant des récipients intermédiaires (débordement du seau, récipient de mélange).
- L'utilisation de raccords en laiton devrait être proscrite pour des prélèvements destinés aux analyses de métaux. Deux participants utilisaient de tels raccords. Il s'agit des participants A7 et A4 pour lesquels des résultats fortement surestimés ont été obtenus pour le cuivre et le zinc (cf. § 10.5 et § 10.7).
- Le port de gants neufs au moment de l'étape d'échantillonnage est fortement recommandé. Quatre équipes seulement portaient des gants lors de l'échantillonnage.
- L'utilisation d'un enrouleur pour le tuyau de pompe permet de limiter le contact du tuyau avec le sol et donc son éventuelle contamination.

6.6. CHAÎNE DU FROID

Ce point a été peu pris en compte dans l'essai car l'objectif était principalement orienté vers les pratiques d'échantillonnage et moins sur les pratiques de conditionnement conservation et transport. Les participants devaient disposer sur le site d'un moyen pour conserver au froid après échantillonnage les flacons. Après le deuxième prélèvement, les flacons étaient conservés au réfrigérateur à 4°C par le BRGM avant envoi en glacière. Les moyens suivants ont été mis en œuvre par les participants :

- Glacières classiques ou électriques (7).
- Groupe froid/ frigo dans la voiture (2).

7. Exploitation quantitative

7.1. OBJECTIF

L'objectif tel que décrit dans le paragraphe 2.4 consiste à essayer d'évaluer quantitativement l'impact des opérations d'échantillonnage sur la variabilité des résultats de mesure. Il ne s'agit pas d'un essai d'aptitude. Les résultats des participants seront présentés graphiquement mais il ne sera pas calculé de « score » tel que cela se pratique dans les essais d'aptitude classiques. Cette donnée ne correspond pas aux objectifs premiers de l'essai. Les graphes donnent une information personnalisée aux participants.

7.2. RECAPITULATIF DES DONNEES DISPONIBLES

Pour chaque paramètre, les données disponibles sont :

- Pour les 9 participants : 4 résultats correspondants à deux résultats d'analyse pour 2 prélèvements effectués dans la demi journée de présence.
- Des résultats de contrôle du site (prélèvements BRGM) répartis sur la semaine de l'essai. Deux prélèvements par jour (un le matin et un l'après midi) et deux analyses sur chaque prélèvement.

7.3. REPRESENTATION GRAPHIQUE

Les résultats seront présentés sous forme d'un graphique dont un exemple type est donné à la Figure 5.

Les caractéristiques de ce graphique sont les suivantes :

- En abscisse : code des participants rangés dans l'ordre croissant des résultats obtenus sur la moyenne des deux prélèvements effectués pour la substance considérée.
- En ordonnée : concentration de la substance.
- Trait vert : moyenne des 10 analyses de contrôle de site.
- Traits orange : ils sont fixés de part et d'autre de la moyenne de contrôle du site (trait vert). Ils sont espacés de cette moyenne d'une valeur de $2 S_{\text{analytique}}$ (écart-type analytique de l'essai – cf. § 7.4). De façon schématique, l'intervalle entre les traits orange représente l'intervalle de confiance pour un résultat unique obtenu à une concentration égale à la moyenne de contrôle du site. Cet intervalle de confiance ne prend en compte que la variabilité analytique liée à cet essai (répétabilité). Il ne s'agit donc pas d'une incertitude.

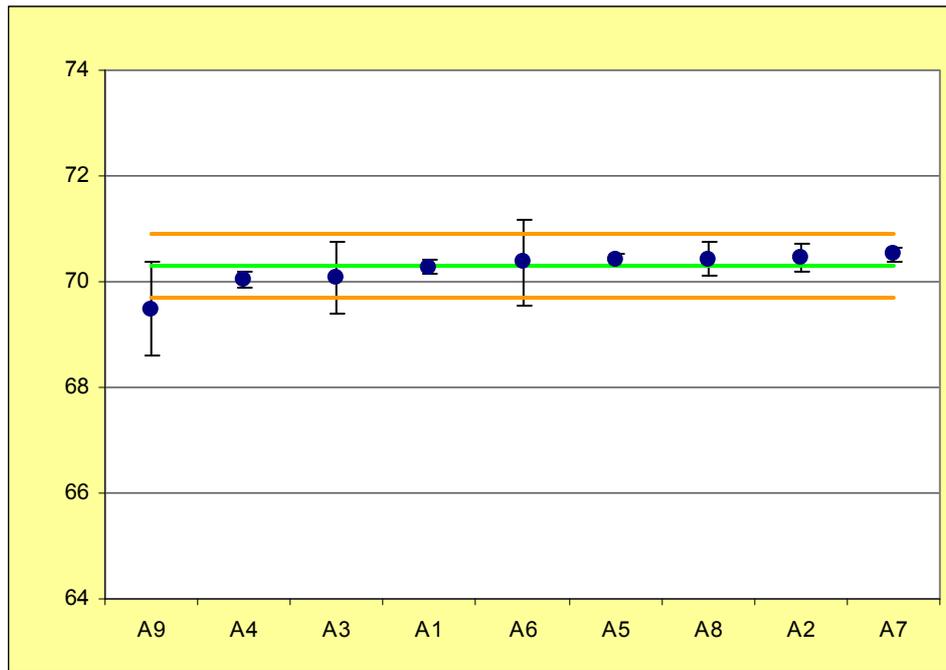


Figure 5 : Représentation graphique type des résultats de l'essai pour un paramètre

- Ronds bleus : pour chaque participant, il s'agit de la moyenne des résultats obtenus pour les deux prélèvements réalisés (chaque résultat étant lui-même la moyenne de deux analyses).
- Les barres d'erreur associées à chaque point caractérisent l'étendue observée sur les deux prélèvements réalisés par chaque participant (répétabilité du prélèvement).

7.4. EXPLOITATION STATISTIQUE

L'exploitation statistique qui a été effectuée est adaptée de références bibliographiques [13], [14], [15], [16] dont les thématiques sont très proches de celles de cet essai. Ces références traitent toutes des incertitudes et de la variabilité des résultats liées à l'échantillonnage.

Le logiciel ROBAN [17] a été utilisé pour le traitement des résultats. Ce logiciel a été utilisé également dans les références bibliographiques [13], [14], [15], [16]. Il a été créé par le Professeur Ripley de l'université d'Oxford et a été complété par Michael H. Ramsey de l'Imperial College de Londres. Il est basé sur l'analyse de variance robuste et permet avec le type de plan d'expérience qui a été utilisé dans le cadre de cet essai (cf. Figure 6) :

- D'estimer la variance analytique de l'essai (principalement variance de répétabilité car les données sont obtenues dans ces conditions).
- D'estimer la variance « échantillonnage » qui caractérise la variabilité observée entre les deux prélèvements effectués par un même participant.
- D'estimer « l'effet préleveur » par la variance inter-préleveur.

Pour chaque substance, les résultats ont été traités avec le logiciel ROBAN. Les variances citées ci-dessus ont été calculées. Elles sont présentées sous deux formes (cf. Tableau 4) :

- Sous la forme d'écart-types (en % de la moyenne de l'ensemble des participants).
- Sous la forme du calcul en % de la part de chaque variance élémentaire par rapport à la variance globale.

	Ecart-type estimé (%)	Part de la variance globale (%)
Analyse	5.9	61.7
Echantillonnage	3.2	18.2
Préleveur	3.4	20.1
Globale	7.6	

Tableau 4 : Tableau type de présentation des résultats de l'essai par substance

Il est important de préciser que l'écart-type analytique estimé n'est pas l'incertitude analytique. Dans le contexte de cet essai, le plan d'expérience a été choisi afin de permettre de mettre en relief les effets liés à l'échantillonnage. La variabilité des résultats d'analyse a été volontairement minimisée par intervention d'un laboratoire unique et par un protocole d'analyse basé sur des conditions de répétabilité. L'incertitude d'analyse prend en compte cette répétabilité mais elle englobe également les effets liés à la reproductibilité (effet jour ou opérateur par exemple) ainsi que les effets liés à la justesse.

Avertissement

Les statistiques calculées ne sont représentatives que de cet essai (type de site, participants présents, ...). Elles n'ont pas vocation à être généralisées à d'autres contextes. Elles ont l'intérêt d'estimer des données permettant de caractériser l'impact des opérations d'échantillonnage en eau souterraine sur les résultats de mesure (données rares jusqu'à présent). Compte tenu du nombre limité de répétitions sur le prélèvement et du nombre limité de participants, les statistiques calculées sont à interpréter avec prudence. Seules les grandes tendances sont à considérer (prépondérance de l'analyse, de l'effet préleveur, ...).

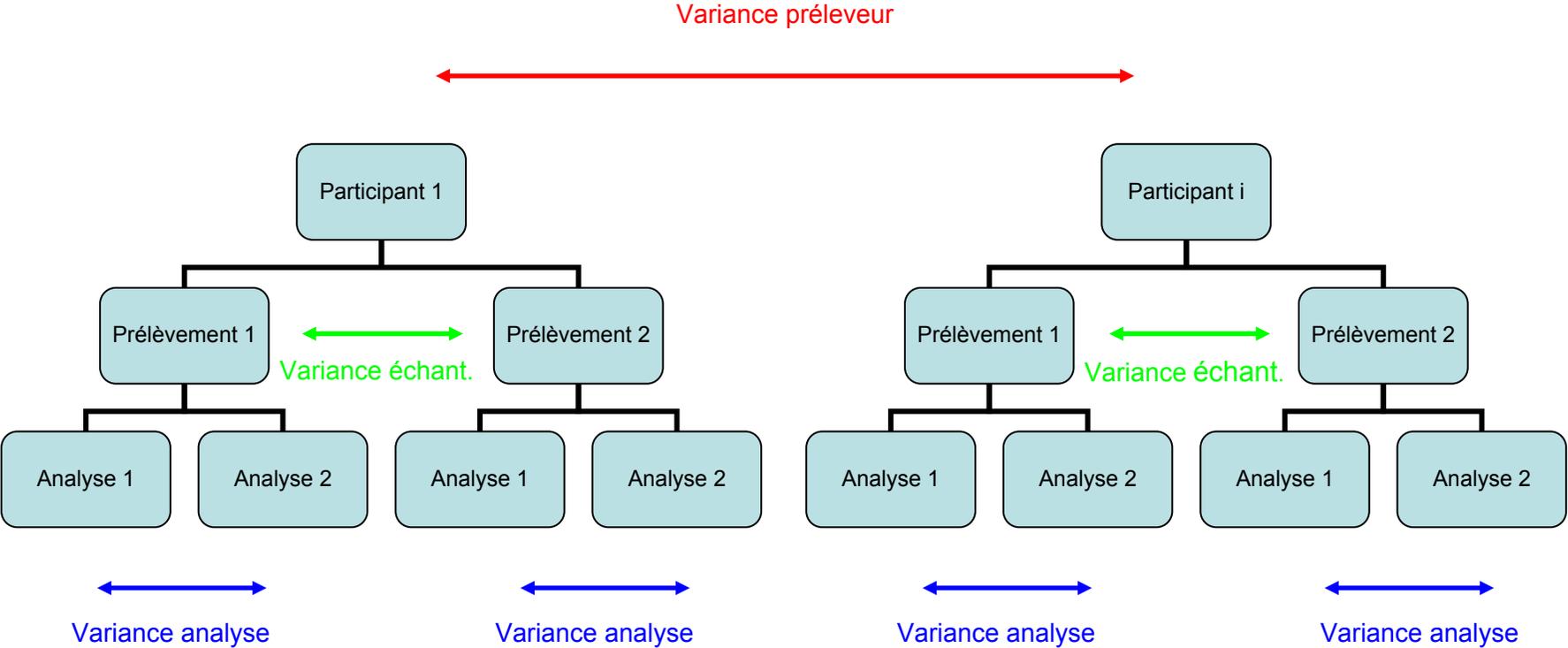


Figure 6 : Représentation schématique de variances identifiées dans l'exploitation quantitative de l'essai

8. Nitrates

8.1. PARAMETRE

Les nitrates font partie des paramètres pour lesquels une valeur seuil (NQE) est établie dans la directive fille eau souterraine [2]. Cette valeur est fixée à 50 mg/l.

8.2. METHODE D'ANALYSE

Les échantillons ont été analysés dans les laboratoires du BRGM. La technique utilisée est la chromatographie ionique avec détection conductimétrique (suivant NF EN ISO 10304-1). Le matériel utilisé est une chromatographie ionique de marque DIONEX ICS3000. Les échantillons ont été envoyés chaque soir et analysés le lendemain. En raison de problèmes analytiques pendant la semaine de l'essai, l'ensemble des analyses a été repris la semaine suivant l'essai. Les tendances observées sont identiques pour les deux séries de résultats. La deuxième série d'essai plus homogène a été conservée. Les échantillons ont été analysés dans un ordre aléatoire incluant les échantillons des participants et les échantillons de contrôle de site. La limite de quantification est de 0.1 mg/l NO₃.

Des solutions de contrôle de la séquence analytique ont été ajoutées tous les 15 échantillons à un niveau de concentration d'environ 10 mg/l (les échantillons ayant été dilués, ce niveau est proche du niveau analysé pour les échantillons).

L'écart-type de répétabilité obtenu sur ces contrôles analytiques est de 0.7 % (n = 5).

8.3. RESULTATS DU CONTROLE DE SITE

Les analyses de contrôle de site ont donné les résultats suivants (cf. Figure 7).

La moyenne calculée sur les 5 jours est de 70.32 mg/l (écart-type : 0.4 %).

Il n'y a pas de tendance à l'évolution des concentrations et l'écart-type sur les 10 valeurs est faible devant la variabilité analytique (répétabilité 0.7 %).

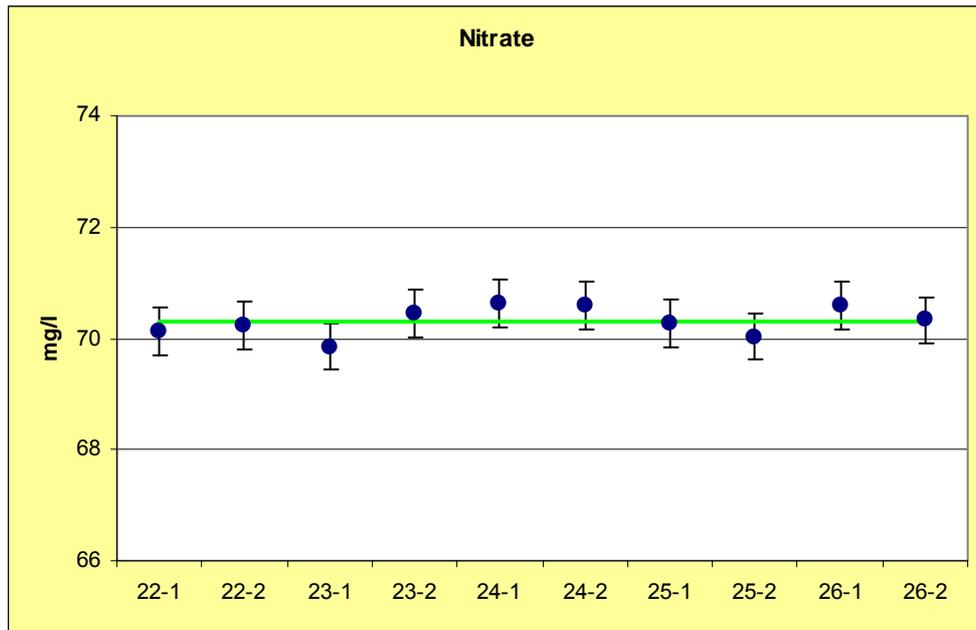


Figure 7 : Résultat de contrôle du site pour le paramètre NO_3

8.4. RESULTATS DES PARTICIPANTS

Les résultats des participants pour les nitrates sont présentés dans la Figure 8.

La moyenne des résultats obtenus par les 9 participants est de 70.2 mg/l (écart-type : 0.47 %).

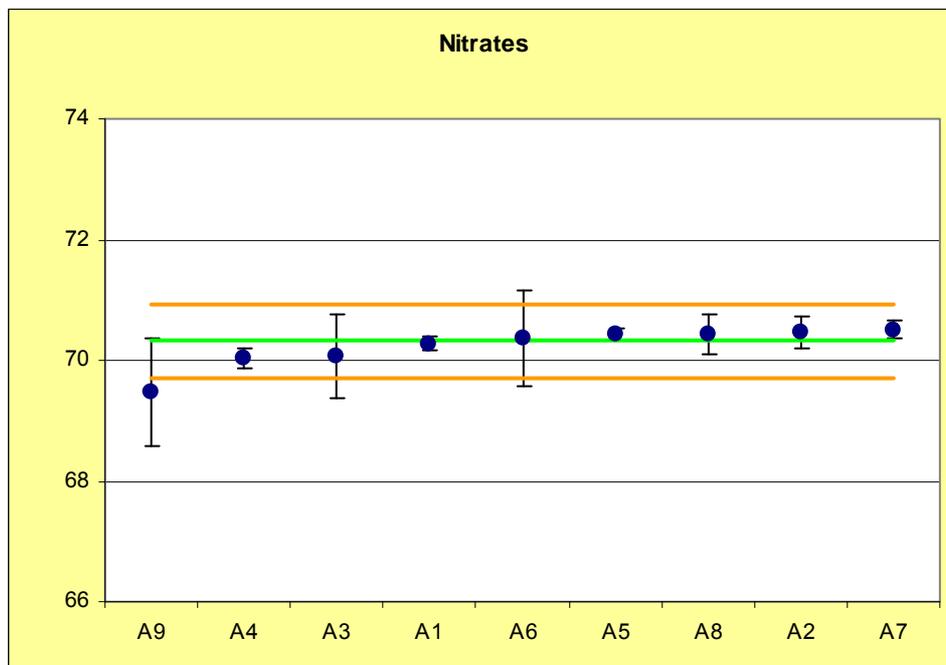


Figure 8 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre NO_3

L'analyse robuste de variance effectuée avec le logiciel ROBAN donne la répartition suivante de la variance liée à l'analyse, à l'échantillonnage et au préleveur.

Variance	Ecart-type estimé (%)	Part de la variance globale (%)
Analyse	0.5	39.3
Echantillonnage	0.7	60.7
Préleveur	0	0
Globale	0.9	

Tableau 5 : Ecart-types et parts de la variance globale pour le paramètre NO_3

8.5. DISCUSSION

La concentration observée est supérieure à la NQE fixée par la directive eau souterraine et elle est suffisamment importante pour que la variabilité analytique soit faible.

La variabilité globale observée sur l'ensemble des résultats est très faible : 0.9 %.

Aucun effet significatif lié aux diverses pratiques d'échantillonnage n'est identifié (« effet préleveur »). Compte tenu des variations très faibles observées, les interprétations des résultats de l'analyse de variance doivent être faites avec prudence. La part prépondérante de la variance liée à la répétition du prélèvement est difficilement explicable.

Dans tous les cas, les deux observations principales sont les suivantes :

- Pas d'effet « préleveur » observé.
- La variabilité globale de la mesure (incluant analyse et répétition de l'échantillonnage) est de l'ordre de 1 % pour cet essai. Cette valeur est très faible. Dans un contexte de surveillance, impliquant des analyses à des périodes différentes ou impliquant différents laboratoires, d'autres composantes de variabilité liée à l'analyse devraient être ajoutées (incertitude analytique).

Dans une approche d'estimation globale d'incertitude sur l'ensemble de la mesure (échantillonnage + analyse) et dans le contexte de cet essai, c'est l'incertitude analytique qui serait largement majoritaire (elle est en effet de l'ordre de 5-10 % $k = 2$ à ce niveau de concentration).

9. Composés Organiques Volatils

9.1. PARAMETRES

Le tétrachloréthylène est un des paramètres de l'essai. Le trichloréthylène a également été analysé durant l'essai même si les résultats préliminaires lors de la reconnaissance du site n'avaient pas montré de résultats positifs sur cette substance. L'objectif était de déceler d'éventuels problèmes de blancs des matériels de prélèvement.

Le trichloréthylène et le tétrachloréthylène font partie de la liste A des paramètres de l'arrêté du 17 décembre 2008 (établissant les critères d'évaluation et les modalités de détermination de l'état des eaux souterraines et des tendances significatives et durables de dégradation de l'état chimique des eaux souterraines). Pour les paramètres de cette liste A, des valeurs seuils nationales ont été définies : la valeur seuil est de 10 µg/l pour chacune de ces deux substances.

9.2. METHODE D'ANALYSE

Les échantillons ont été analysés dans les laboratoires de l'Institut Pasteur de Lille.

Les échantillons ont été envoyés chaque soir et analysés le lendemain. Chaque jour les échantillons ont été analysés dans un ordre aléatoire incluant les échantillons des participants et les échantillons de contrôle BRGM.

Le matériel utilisé est composé d'un passeur automatique Head -Space Agilent 7694, d'un GC Agilent 6890N, d'un détecteur ECD Agilent. Des contrôles analytiques ont été effectués tous les 20 échantillons. Des solutions de contrôles des séquences analytiques spécifiques à cet essai ont été ajoutées dans chaque série à un niveau de concentration de 2 µg/l (très proche de la concentration observée dans le milieu). Ces contrôles ont donné les résultats suivants en termes de fidélité :

- Répétabilité : $CV_r = 4.7 \%$.
- Reproductibilité : $CV_R = 7.9 \%$.

La limite de quantification du laboratoire est de 0.5 µg/l.

9.3. BLANCS « TERRAIN »

Des blancs « terrain » ont été effectués par l'équipe du BRGM deux fois par jour pendant toute la durée de l'essai. Ces blancs ont été effectués en remplissant à ras bord des flacons prévus pour les analyses de volatils avec de l'eau ultra pure préparée au laboratoire. Ces blancs « terrain » ont été réalisés en même temps que les prélèvements de contrôle du site.

Les résultats de ces blancs « terrain » sont présentés dans le Tableau 6 : Résultats des blancs « terrain » pour les volatils en µg/l. Aucune contamination liée au flaconnage utilisé ou bien à l'atmosphère du site n'a été quantifiée.

	22/06		23/06		24/06		25/06		26/06	
Tétrachloréthylène	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Trichloréthylène	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5

Tableau 6 : Résultats des blancs « terrain » pour les volatils en µg/l

9.4. RESULTATS DU CONTROLE DE SITE

Les analyses de contrôle de site ont donné les résultats suivants pour le tétrachloréthylène (cf. Figure 9). Les résultats pour le trichloréthylène sont tous inférieurs à la limite de quantification.

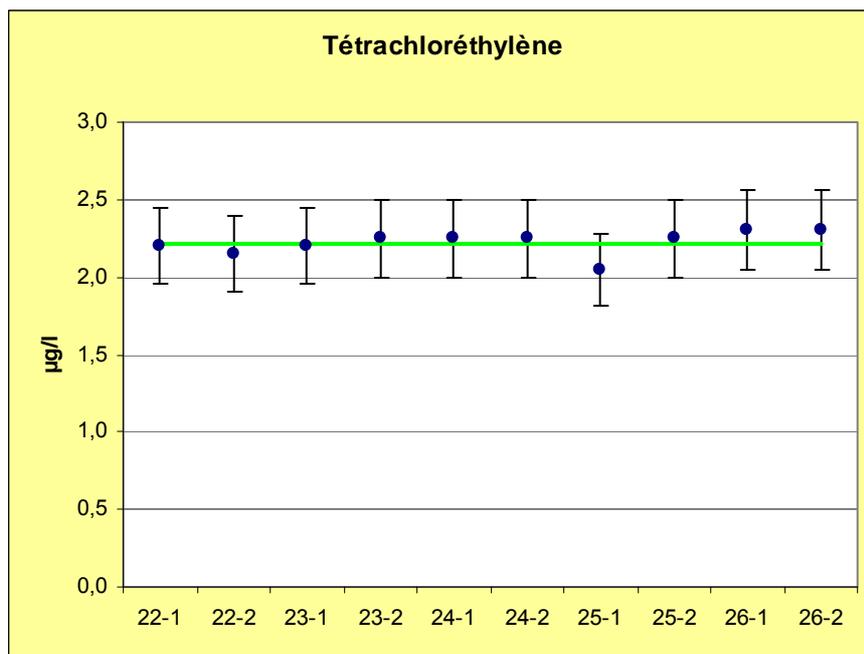


Figure 9 : Résultat de contrôle du site pour le paramètre tétrachloréthylène

La moyenne sur les 5 jours est de 2.22 µg/l (écart-type : 3.4 % - n = 10).

Il n'y a pas de variation significative des concentrations et l'écart-type sur les 10 valeurs est faible devant la variabilité analytique (répétabilité 4.7 % et reproductibilité 7.9 %).

9.5. RESULTATS DES PARTICIPANTS

Les résultats des participants pour le tétrachloréthylène sont présentés dans le Figure 10.

Pour le trichloréthylène, tous les résultats sont inférieurs à la limite de quantification. Aucune contamination par le matériel de prélèvement n'est donc détectée pour cette substance.

La moyenne des résultats obtenus par les 9 participants est de 2.36 µg/l (écart-type : 4.9 %).

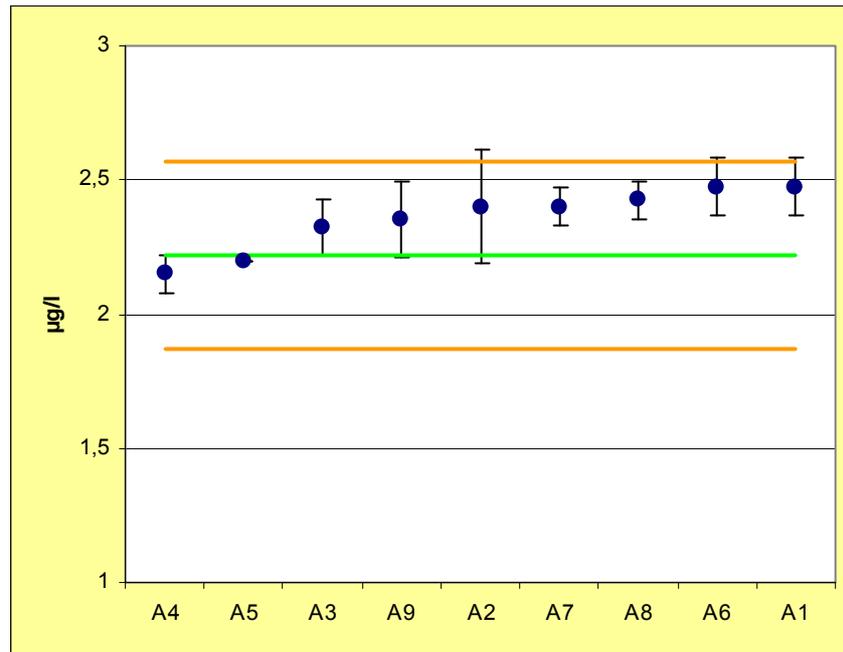


Figure 10 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre tétrachloréthylène

L'analyse robuste de variance effectuée avec le logiciel ROBAN donne la répartition suivante des variances liées à l'analyse, à l'échantillonnage et au préleveur.

	Ecart-type estimé (%)	Part de la variance globale (%)
Analyse	5.9	61.7 (cf. discussion)
Echantillonnage	3.2	18.2 (cf. discussion)
Préleveur	3.4	20.1 (cf. discussion)
Globale	7.6	

Tableau 7 : Ecarts-types et parts de la variance globale pour le paramètre tétrachloréthylène

9.6. DISCUSSION

Pour cette substance, les analyses ont été effectuées le lendemain de chaque prélèvement afin de limiter les possibilités d'évolution d'échantillon et afin de mettre l'ensemble des participants dans les mêmes conditions. Elles ont donc été faites sur des jours différents et pas en conditions de répétabilité. Il faut faire attention au fait que l'analyse de variance effectuée sur le logiciel ROBAN prend comme variabilité analytique la répétabilité de l'analyse au cours d'une journée. Pour le tétrachloréthylène, la variance analytique observée lors de l'essai pour l'ensemble des échantillons est en réalité plus grande car elle inclut un effet « jour ». L'écart-type « analytique » estimé par le logiciel est de 5.9 %. Il est légèrement sous-estimé au regard de la reproductibilité de la méthode (7.9 %) observée pendant l'essai.

En conséquence, les parts relatives de la variance liée à l'échantillonnage et au préleveur sont certainement surestimées.

L'écart-type global observé sur l'ensemble des résultats est de l'ordre de grandeur de l'écart-type de reproductibilité analytique estimé pour cet essai.

Les parts relatives liées à l'effet « échantillonnage » et à l'effet « préleveur » sont donc dans tous les cas très faibles et négligeables devant la variabilité analytique. En d'autres termes, dans le cadre de cet essai, les diverses pratiques des participants n'ont pas influencé de façon significative les résultats.

Dans un objectif d'estimation globale d'incertitude sur l'ensemble de la mesure (échantillonnage + analyse) et dans le contexte de ce site et des pratiques mises en place par les participants, c'est l'incertitude analytique qui est majoritaire

10. Eléments Traces

10.1. PARAMETRES

La liste des éléments traces analysés lors de l'essai est la suivante :

- B, Ba et Cu étaient les principaux éléments « trace » de cet essai (éléments dont les concentrations retrouvées sur le site lors de la campagne de reconnaissance étaient les plus fortes).
- Al, As, Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Sb, Se, Sn, Ti, U, V, Pb, Zn, Fe ont également été analysés afin de détecter d'éventuelles pollutions liées au matériel de prélèvement.

La demande explicitement faite aux participants était une analyse sur eau filtrée à 0.45 µm.

L'arsenic, le cadmium et le plomb font partie de la liste A des paramètres de l'arrêté du 17 décembre 2008 [3]. Pour les paramètres de cette liste A, des valeurs seuils nationales ont été définies :

- 10 µg/l pour As.
- 5 µg/l pour Cd.
- 10 µg/l pour Pb.

Pour les autres éléments, aucune valeur seuil n'est fixée nationalement pour les eaux souterraines. Uniquement à titre informatif et pour donner des ordres de grandeur de concentrations à rechercher dans d'autres masses d'eau, le tableau ci-dessous reprend les NQE ou NQE provisoires fixées pour les eaux de surface [9].

Substance	NQE ou NQEp ($\mu\text{g/l}$)
Cadmium	0,08 (classe 1 et 2 soit < 50 mg/l de CaCO_3) 0,09 (classe 3 : entre 50 et 100 mg/l de CaCO_3) 0,15 (classe 4 : entre 100 et 200 mg/l de CaCO_3) 0,25 (classe 5 : > 200 mg/l de CaCO_3)
Nickel	20
Plomb	7.2
Zinc	(dureté < 24mg CaCO_3 /L) Bruit de fond géochimique + 3,1 (dureté > 24mg CaCO_3 /L) Bruit de fond géochimique + 7,8
Cuivre	Bruit de fond géochimique + 1,4
Chrome	Bruit de fond géochimique + 3,4
Sélénium	Bruit de fond géochimique + 1
Arsenic	Bruit de fond géochimique + 4,2
Antimoine	Bruit de fond géochimique + 113(3)
Molybdène	Bruit de fond géochimique + 6,7
Titane	Bruit de fond géochimique + 2
Etain	Bruit de fond géochimique + 1,5
Baryum	Bruit de fond géochimique + 58
Beryllium	Bruit de fond géochimique + 0,04
Bore	Bruit de fond géochimique + 218
Uranium	Bruit de fond géochimique + 0,3
Vanadium	Bruit de fond géochimique + 0,8
Cobalt	Bruit de fond géochimique + 0,3

Tableau 8 : Niveaux de qualité environnementale définitifs ou provisoires fixés pour les métaux ou métalloïdes par la circulaire française 2007/23 [9]

10.2. METHODE D'ANALYSE

Les échantillons ont été analysés dans les laboratoires du BRGM. La méthode d'analyse utilisée est la technique ICPMS suivant la norme NF EN ISO 17294-2 (appareil Série X II de THERMO ELECTRON incluant une cellule de collision réaction). Les éléments V, Co, Ni, Cr, As, Cu, Zn, Se, Fe ont été analysés avec la cellule de collision. Pour tous les éléments, 3 standards internes ont été utilisés. Les limites de quantification sont données dans le Tableau 10.

Pour les éléments Cd, Mo, Sb, Sn, Ti, Se, Pb, les concentrations dans les échantillons se sont révélées trop faibles pour pouvoir être exploitées. Les données pour ces éléments ne sont donc pas présentées excepté pour les blancs « terrain ».

Tous les 15 échantillons, un échantillon de contrôle a été analysé afin d'estimer la variabilité analytique sur l'ensemble de la série (Tableau 9). Pour le bore, les concentrations de ce contrôle étaient trop faibles par rapport aux concentrations des échantillons analysés. Les données présentées pour cet élément sont des données de carte de contrôle obtenues au laboratoire sur un matériau de référence (TM28).

Elément	Concentration échantillon de contrôle (µg/l)	CV en % (n = 10)
Cadmium	0.1	3
Nickel	0.4	6.7
Plomb	0.2	4.1
Zinc	1.3	3.9
Cuivre	0.3	6.6
Chrome	0.2	5.1
Sélénium	0.2	14.6
Arsenic	0.3	7.8
Baryum	0.8	3.1
Aluminium	2.4	4.4
Bore (cf texte)	10	4
Uranium	0.3	4.4
Vanadium	0.13	5.4
Cobalt	0.16	5.9
Fer	1	4.1

Tableau 9 : Résultats des contrôles analytiques effectués pour les métaux dans les séries d'analyse des échantillons de l'essai

10.3. BLANCS « TERRAIN »

Des blancs « terrain » ont été effectués deux fois par jour (matin et après midi) pendant toute la durée de l'essai. L'objectif de ces blancs « terrain » était de vérifier l'absence de contamination du matériel fourni par le BRGM aux participants mais également de tester la capacité à réaliser « en routine » ce type de contrôle qualité.

Ces blancs ont été effectués en utilisant de l'eau ultra pure de type MilliQ préparée la semaine précédant l'essai. Un prélèvement de cette eau sans aucun traitement a été systématiquement effectué avant toute manipulation sur le terrain dans un récipient préalablement rincé au laboratoire (tube Falcon). Les flacons, seringues et filtres ont été rincés sur le terrain avec cette eau dans les mêmes conditions que les échantillons. Les flacons ont ensuite été remplis avec l'eau ultra pure en utilisant seringue et filtre. Ils ont été acidifiés sur site par de l'acide nitrique de type OPTIMA (Fisher Scientific) disponible dans un compte goutte. Les résultats de ces blancs « terrain » sont présentés dans le Tableau 10.

	22/06		23/06		24/06		25/06		26/06	
	9 h	14 h								
Ti	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
V	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Cr	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Fe	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Ni	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Co	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cu	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Zn	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
As	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Se	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
B	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Al	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Mo	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Cd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Sn	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Sb	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Ba	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Pb	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
U	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

Tableau 10 : Résultats des blancs « terrain » pour les éléments « trace » en µg/l

Les blancs « terrain » réalisés ne montrent aucune contamination du matériel fourni par le BRGM aux participants (seringue, filtre, flacon, acide). La méthodologie employée permet de réaliser ces contrôles qualité de façon fiable et reproductible pour les éléments et les concentrations ciblées. **Il s'agit là de contrôles qualité indispensables à réaliser en routine pour assurer la fiabilité de résultats sur les éléments traces à bas niveau.**

10.4. RESULTATS DU CONTROLE DE SITE

Les analyses de contrôle de site effectuées avant chaque intervention de participant ont donné les résultats suivants (cf. Tableau 11, Figure 11 et Figure 12 pour Ba et Cu ; cf. Annexe 4 pour les autres éléments). Dans le Tableau 11, la moyenne correspond à la moyenne des 10 résultats répartis sur les 5 jours (2 contrôles par jour). L'écart-type est l'écart-type calculé sur ces 10 valeurs. L'écart-type analytique est l'écart-type estimé par l'analyse de variance obtenue avec le logiciel ROBAN.

Quelque soit l'élément, l'observation des graphes de contrôle de site montre qu'il n'y a aucune l'évolution des concentrations au cours de la semaine. On peut donc considérer que les participants sont dans les mêmes conditions tout au long de la semaine.

L'écart-type sur les 10 valeurs de contrôle de site est inférieur ou du même ordre de grandeur que la variabilité analytique (remarque : en toute rigueur, la comparaison directe entre ces deux écart-types est légèrement biaisée car les résultats utilisés pour calculer l'écart-type pour le contrôle de site sont issus d'une moyenne de deux analyses). Les variations observées lors du contrôle de site ne sont donc pas significatives.

Seul le zinc présente des variations significativement plus importantes que les seules variations analytiques. Ces variations peuvent être liées à des variations réelles des concentrations de zinc dans le piézomètre ou bien liées à la pratique d'échantillonnage. L'exploitation des résultats des participants (résultats classés dans l'ordre chronologique d'acquisition comme sur les graphiques de contrôle de site) n'a pas permis de trancher entre les deux hypothèses ci-dessus compte tenu des fortes variations observées pour cet élément, variations liées aux pratiques des participants (cf. § 10.7). Il faut noter que les concentrations en zinc mesurées sur le site sont très faibles et que cet élément fait partie des éléments parmi les plus délicats à analyser et à échantillonner à bas niveau compte tenu de problèmes de contamination très fréquents. **Dans l'exploitation qualitative qui sera faite pour cet élément, la variabilité analytique ne sera pas prise comme référence. C'est l'écart-type observé sur les résultats de contrôle de site qui sera utilisé.**

Elément	Moyenne (µg/l)	Ecart-type (%)	Ecart-type analytique (%)
V	0.11	3.7	5.4
Cr	0.15	3	6.1
Fe	2.24 ⁽¹⁾	3.1 ⁽¹⁾	8.4
Ni	0.3	7.3	7.1
Co	0.07	3.9	5.7
Cu	0.21	4.6	6.6
Zn	0.26	30.2	3.7
As	0.09	5.7	10.4
B	46.4	1.7	2.6
Al	0.18	10	9
Ba	36.0	1.0	1
U	0.31	1.8	2.4

Tableau 11 : Résultats de contrôle de site pour les éléments trace
 (1) pour Fe, la moyenne et l'écart-type sont calculés sans la valeur obtenue le 25-2
 (valeur considérée comme aberrante)

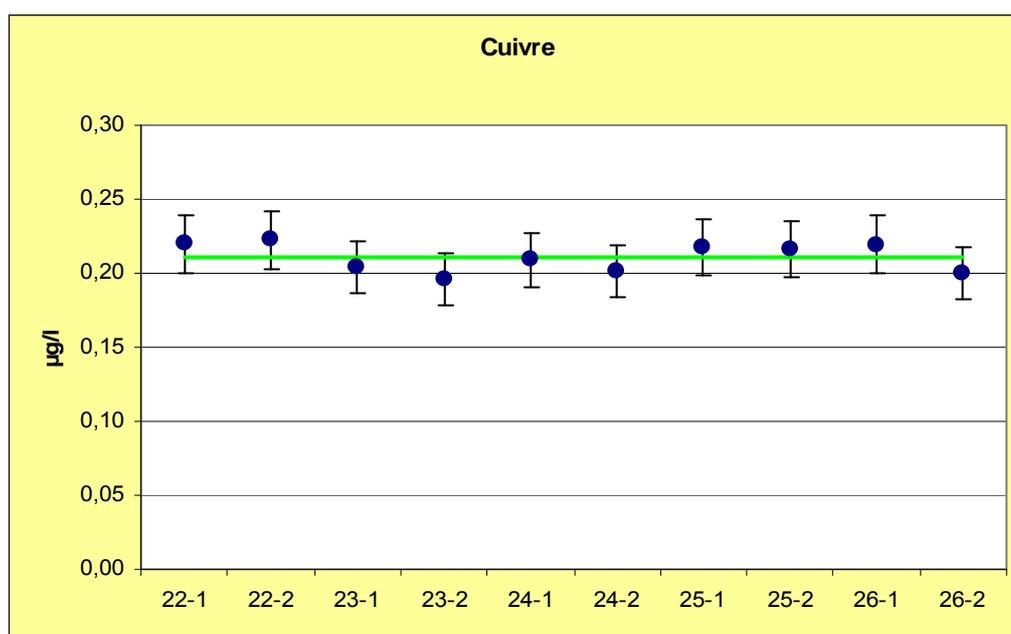


Figure 11 : Résultat de contrôle du site pour le paramètre Cu

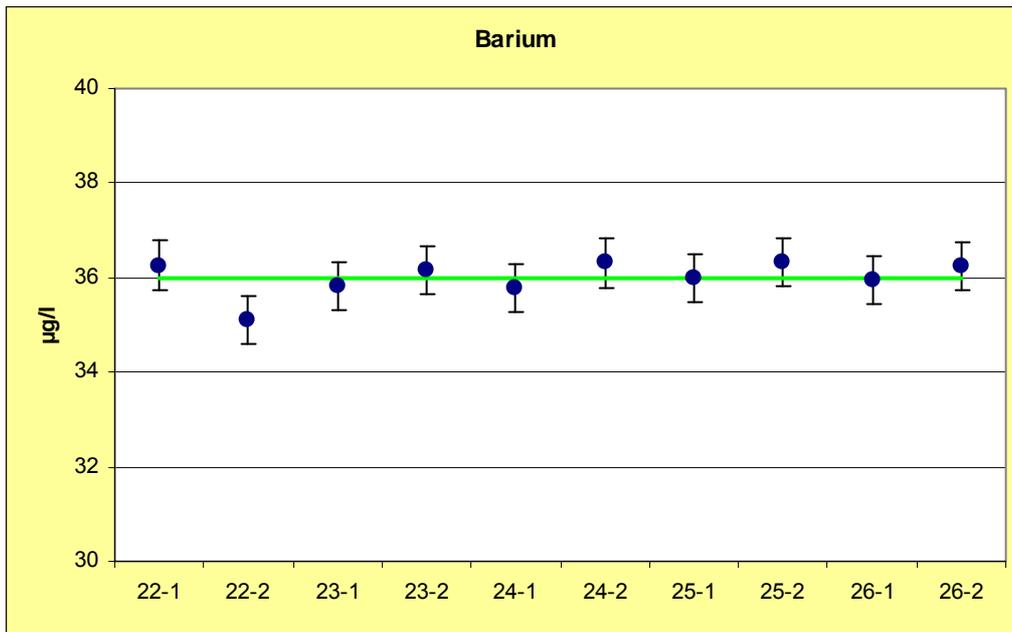


Figure 12 : Résultat de contrôle du site pour le paramètre Barium

10.5. RESULTATS CUIVRE

Les résultats des participants pour le cuivre sont présentés Figure 13 et Figure 14. Pour rappel, la moyenne des contrôles du site est de 0.21 µg/l.

La moyenne des résultats obtenus par les 9 participants est de 0.38 µg/l (écart-type : 80 %). En éliminant le résultat du participant A4, la moyenne est de 0.29 µg/l (écart-type : 40 %).

Pour les échantillons prélevés avec le flaconnage et matériel fournis par les participants, la moyenne est de 0.43 µg/l (écart-type : 76 %). Sans le résultat du participant A4, la moyenne est de 0.34 µg/l (écart-type : 55 %).

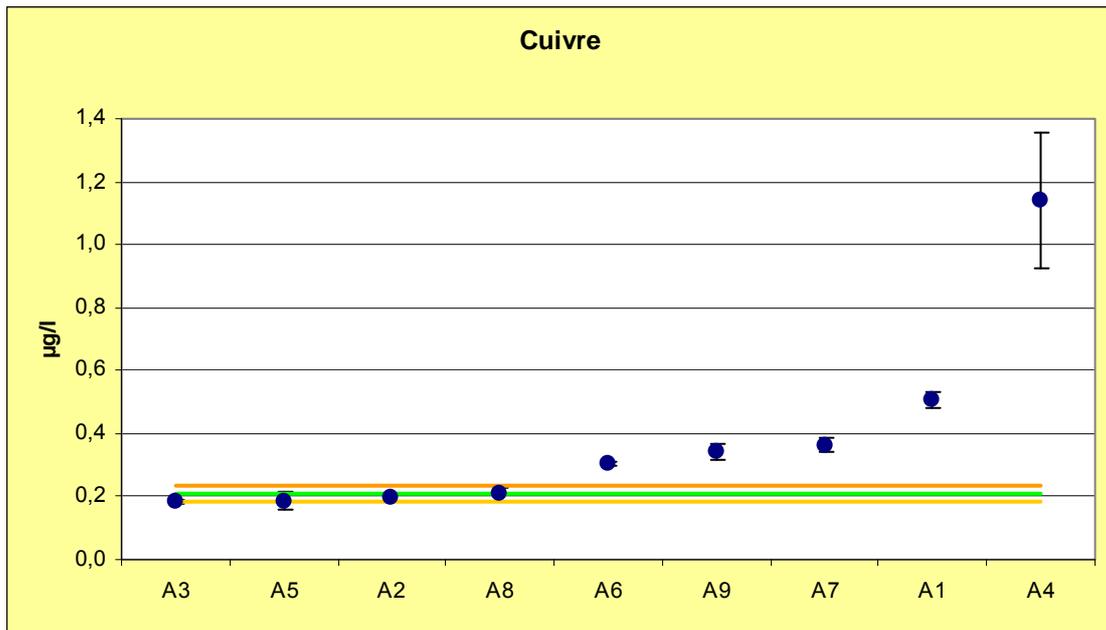


Figure 13 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre cuivre (flaconnage BRGM)

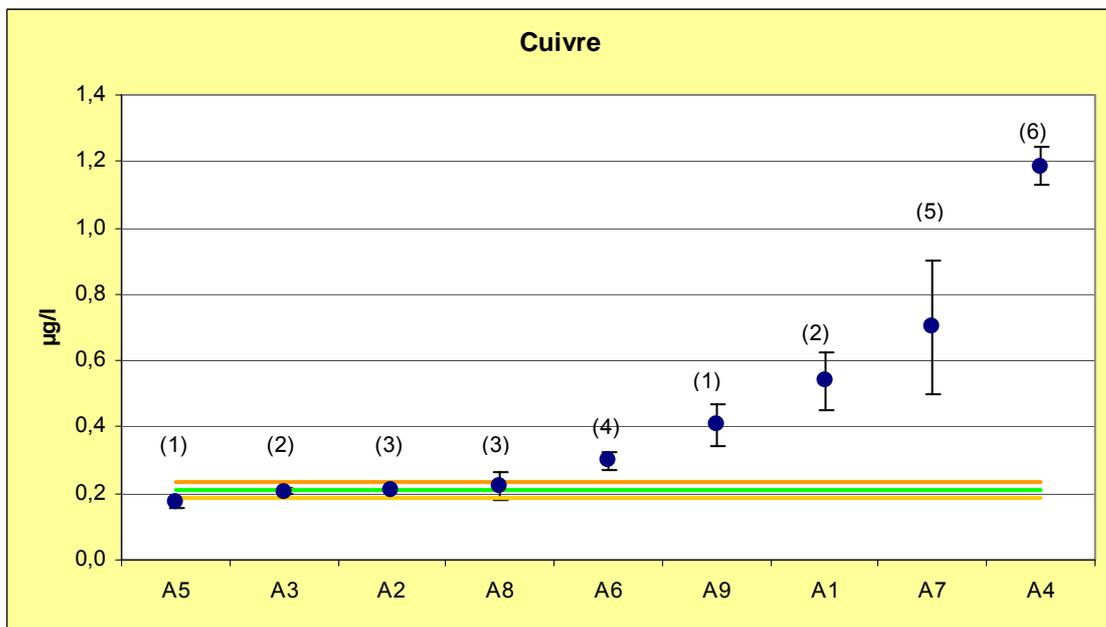


Figure 14 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre cuivre (flaconnage participants) légende (1) à (6) : cf. texte

La Figure 14 indique le mode de filtration qui a été utilisé par les participants. Ce mode est donné à titre indicatif car il ne suffit pas à lui seul à expliquer les résultats observés. D'autres effets liés par exemple à la contamination de tuyaux, de récipients intermédiaires, des flaconnages, de l'acide utilisé entrent également en compte.

- (1) Filtration et acidification au laboratoire du BRGM le lendemain du prélèvement (pas d'habitude de pratique de filtration sur le terrain de la part du participant).
- (2) Filtres en ligne de type GWV – flacons pré acidifiés.
- (3) Filtres seringues et acidification sur site.
- (4) Echantillon brut acidifié sans filtration.
- (5) Filtration sur Büchner – flacons pré acidifiés.
- (6) Filtres en ligne de type GWV – acidification sur le terrain.

L'analyse robuste de variance effectuée avec le logiciel ROBAN donne la répartition suivante de la variance liée à l'analyse, à l'échantillonnage et au préleveur.

	Matériel BRGM		Matériel participant	
	Ecart-type estimé (%)	Part de la variance globale (%)	Ecart-type estimé (%)	Part de la variance globale (%)
Analyse	6.3	2.4	5	0.7
Echantillonnage	4.5	1.2	13.7	5.5
Préleveur	39.8	96.4	56.6	93.8
Global	40.6		58.4	

Tableau 12: Ecarts-types et parts de la variance globale pour le paramètre cuivre

La première observation est que les concentrations mesurées sont faibles. Aucune valeur seuil n'est fixée pour le cuivre dans le contexte des eaux souterraines. Cet élément est rarement recherché pour l'instant à des concentrations aussi basses dans ce milieu. Les interprétations qui suivent peuvent cependant être utiles dans d'autres contextes comme celui des eaux de surface car les concentrations mesurées sont de l'ordre de 15 % de la valeur seuil fixée pour l'état écologique (1.4 µg/l) et la valeur maximale observée pour le participant A4 est très proche de cette valeur seuil. Les conséquences pour l'évaluation de l'état peuvent donc être significatives dans ce contexte.

Pour le cuivre et aux concentrations du site, l'effet « préleveur » est fort (environ 40-60 %) par rapport à la variabilité analytique (5-6 %). Environ 95 % de la variabilité globale des résultats est liée à l'effet « préleveur ».

Il n'est pas facile de déceler les pratiques précises des participants qui entraînent les variations observées. Cependant, la valeur la plus forte du participant A4 (1.2 µg/l) est très certainement liée à l'utilisation de raccords en laiton en sortie de tuyau de pompage (le participant A7 utilisait également certains raccords en laiton).

Les autres observations concernent les valeurs plus ou moins surestimées obtenues par quelques participants (A6, A9, A1, A7, A4) que ce soit avec le flaconnage BRGM ou avec le flaconnage des participants. Une contamination du matériel de prélèvement (hors flaconnage et matériel de conditionnement) est donc très certainement en cause. L'autre hypothèse peut concerner l'influence des conditions de pompage (hypothèse peut vraisemblable). L'influence du matériel de conditionnement (filtration, flaconnage, acide) est visible à travers :

- l'augmentation de la variabilité entre les doubles prélèvements (A3, A9, A6, A1, ...),
- l'augmentation de l'écart-type lié à l'échantillonnage (de 4.5 % à 13.7 %) dans l'exploitation avec le logiciel ROBAN.

En résumé, les concentrations mesurées sont très faibles et les résultats doivent donc être interprétés avec précaution dans un contexte eau souterraine (les effets observés ne sont pas nécessairement critiques dans ce contexte). Des enseignements peuvent cependant être tirés pour d'autres types de masse d'eau.

Pour le cuivre et dans le cadre de cet essai, l'impact des opérations de prélèvement est fortement majoritaire par rapport à la variabilité analytique. Cet impact est très certainement lié à des pratiques entraînant des contaminations significatives (contamination du système de prélèvement, du matériel de conditionnement, ...).

Pour maîtriser ces contaminations, il est impératif :

- De supprimer tous les éléments métalliques non indispensables.
- De supprimer tous les récipients ou matériels intermédiaires non indispensables.
- De contrôler le matériel de conditionnement en introduisant des contrôles qualité de type blanc terrain.

10.6. RESULTATS BARIUM

Les résultats des participants pour le bariem sont présentés dans les Figure 15 et Figure 16. La moyenne des résultats obtenus par les 9 participants est de 36.1 µg/l (écart-type : 0.4 %). Pour les échantillons prélevés avec le flaconnage participant, la moyenne est de 36.0 µg/l (écart-type 0.6 %). La moyenne pour les contrôles de site est de 36.0 µg/l.

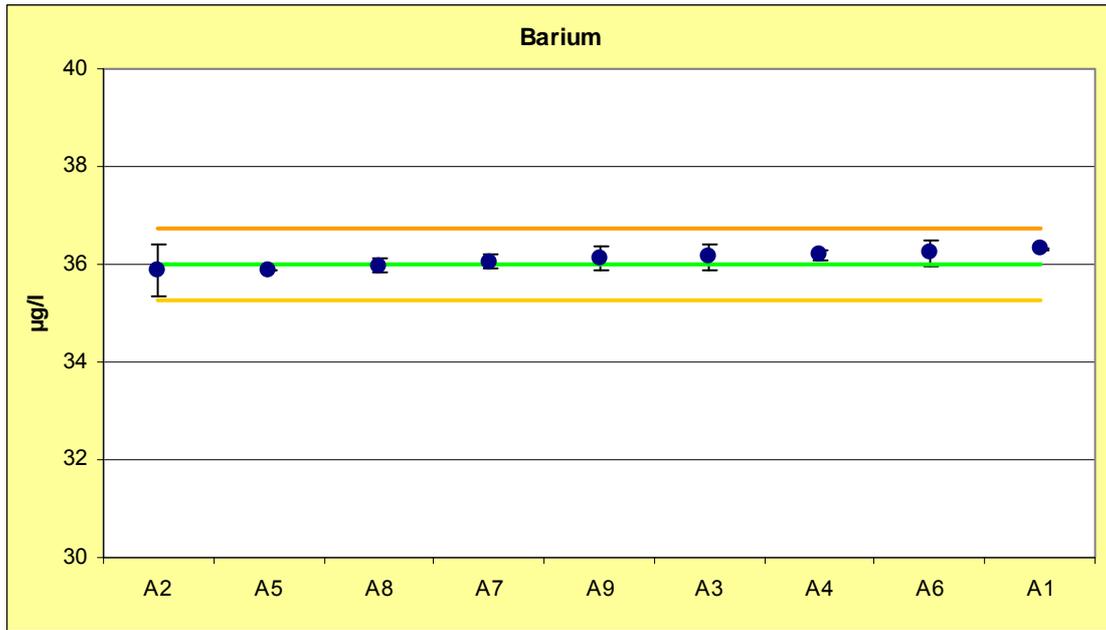


Figure 15 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre barium (flaconnage BRGM)

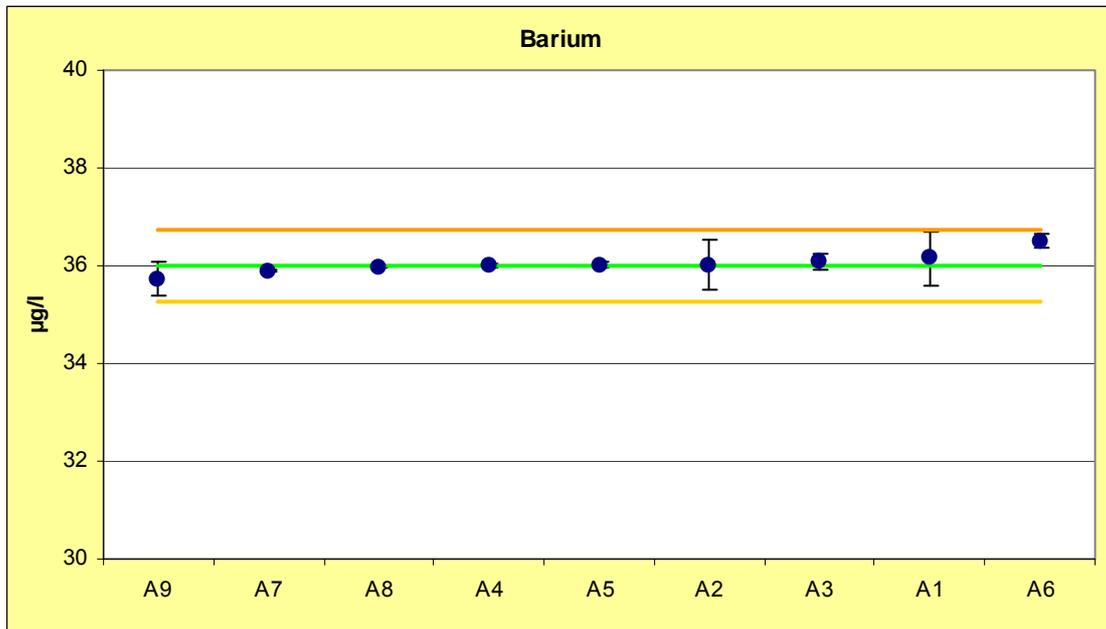


Figure 16 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre barium (flaconnage participants)

L'analyse de variance effectuée avec le logiciel ROBAN donne la répartition suivante de la variance liée à l'analyse, à l'échantillonnage et au préleveur.

	Matériel BRGM		Matériel participant	
	Ecart-type estimé (%)	Part de la variance globale (%)	Ecart-type estimé (%)	Part de la variance globale (%)
Analyse	1	98.2	0.9	86
Echantillonnage	0	0	0.4	14
Préleveur	0.1	1.8	0	0
Global	1.03		0.96	

Tableau 13: Ecarts-types et parts de la variance globale pour le paramètre barium

Pour cet élément, aucune influence liée aux pratiques de prélèvement ou de conditionnement des différents participants n'est identifiée (ou influence faible et non significative). La variance globale des résultats est majoritairement liée à l'analyse.

10.7. RESULTATS ZINC

Les résultats des participants pour le zinc sont présentés Figure 17 et Figure 18. La moyenne des résultats obtenus par les 9 participants est de 1.05 µg/l (écart-type : 125 %). En éliminant le résultat du participant A4 (résultats fortement surestimés), la moyenne est de 0.65 µg/l (écart-type : 90 %). Pour les échantillons prélevés avec le flaconnage participant, la moyenne est de 1.08 µg/l (écart-type : 146 %). Sans le résultat du participant A4, la moyenne est de 0.99 µg/l (écart-type : 106 %). La moyenne pour le contrôle de site est de 0.26 µg/l.

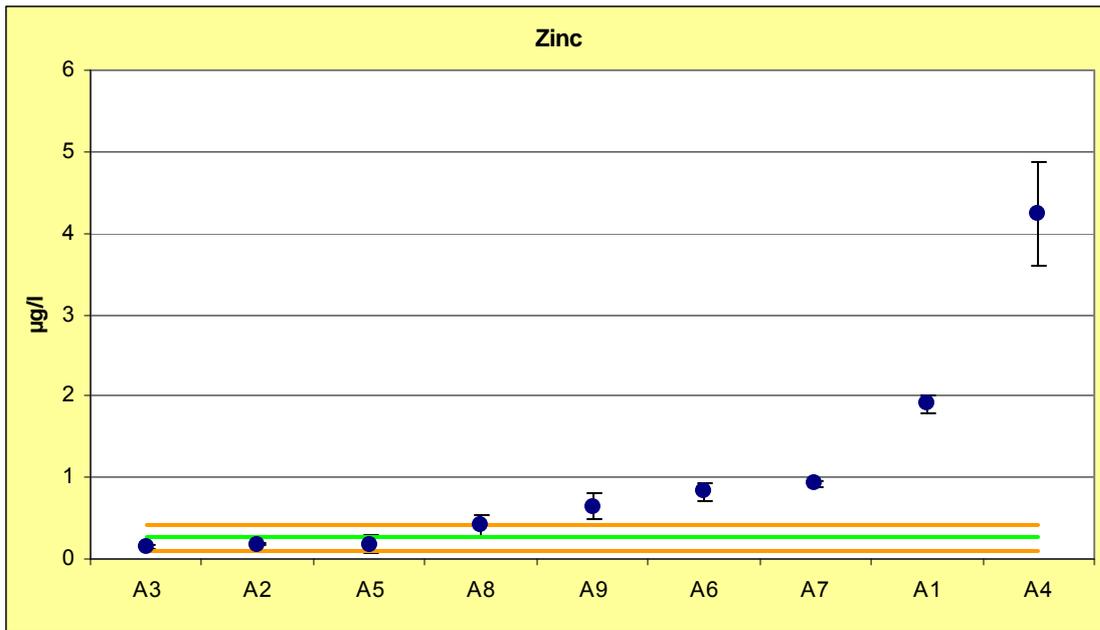


Figure 17 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre zinc (flaconnage BRGM)

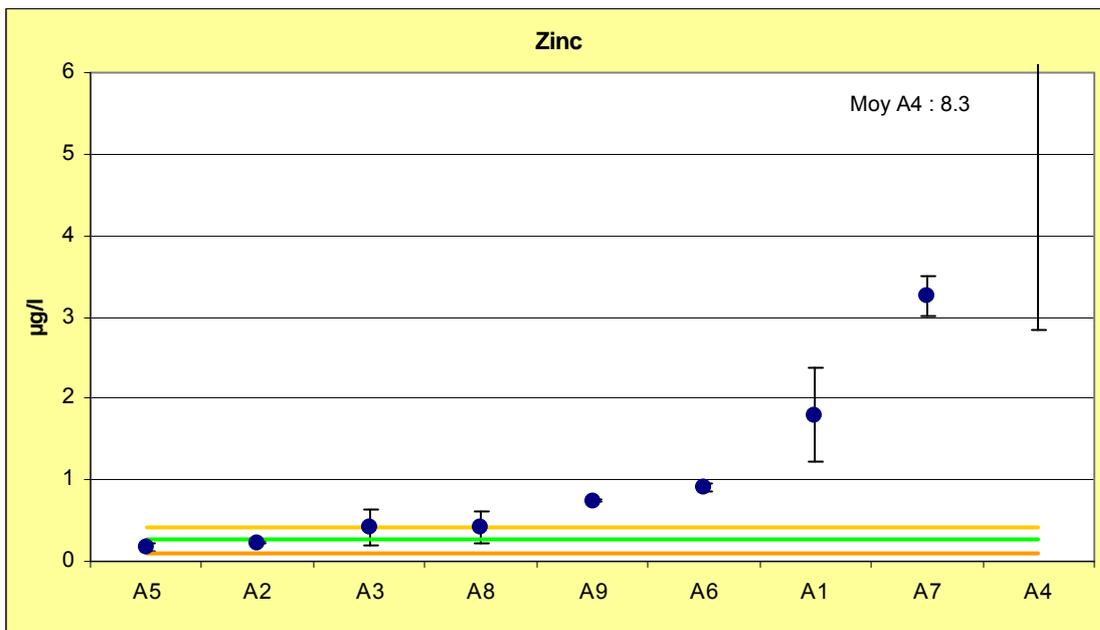


Figure 18 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre zinc (flaconnage participants)

Comme indiqué dans le paragraphe consacré au contrôle de site, les variations de concentrations lors de ce contrôle se sont révélées nettement supérieures aux variations analytiques pour cet élément. Les traits orange Figure 17 et Figure 18 ne représentent pas la variation analytique mais les variations observées lors du contrôle de site.

L'analyse robuste de variance effectuée avec le logiciel ROBAN donne la répartition suivante de la variance liée à l'analyse, à l'échantillonnage et au préleveur.

	Matériel BRGM		Matériel participant	
	Ecart-type estimé (%)	Part de la variance globale (%)	Ecart-type estimé (%)	Part de la variance globale (%)
Analyse	3.7	0.3	3	0.2
Echantillonnage	12	2.7	13.8	3.5
Préleveur	72	97	72.5	96.3
Global	73		74	

Tableau 14: Ecarts-types et parts de la variance globale pour le paramètre zinc

Les conclusions tirées des résultats zinc sont très proches de celles tirées pour le cuivre.

Comme pour le cuivre, les concentrations mesurées sont faibles. Aucune valeur seuil n'étant fixée pour le zinc dans le contexte des eaux souterraines, les interprétations qui suivent peuvent cependant être utiles dans d'autres contextes comme celui des eaux de surface car certaines concentrations mesurées sont de l'ordre de grandeur de la valeur seuil fixée pour l'état écologique (3.1 et 7.8 µg/l en fonction des conditions de dureté).

L'impact des opérations de prélèvement est fort (environ 70 %) par rapport à la variabilité analytique (3-4 %). Environ 97 % de la variabilité globale des résultats est liée aux opérations de prélèvement/conditionnement.

Les valeurs fortes obtenues par le participant A4 (4.2 et 8.3 µg/l) sont très certainement liées à l'utilisation de raccord en laiton en sortie de tuyau de pompage (le participant A7 utilisait également des raccords en laiton).

Les autres observations concernent les valeurs plus ou moins surestimées obtenues par quelques participants (A9, A6, A1, A7, A4) que ce soit avec le flaconnage BRGM ou avec le flaconnage des participants. Une contamination du matériel de prélèvement (hors flaconnage et matériel de conditionnement) est donc très certainement en cause. L'autre hypothèse peut concerner l'influence des conditions de pompage (hypothèse peut vraisemblable). L'influence du matériel de conditionnement (filtration, flaconnage, acide) est visible à travers l'augmentation de la variabilité entre les doubles prélèvements (A3, A1, A7...).

En résumé, les concentrations mesurées sont très faibles et les résultats doivent donc être interprétés avec précaution dans un contexte eau souterraine (les effets observés ne sont pas nécessairement critiques dans ce contexte). Des enseignements peuvent cependant être tirés pour d'autres types de masse d'eau.

Pour le zinc et dans le cadre de cet essai, l'impact des opérations de prélèvement est fortement majoritaire par rapport à la variabilité analytique. Cet impact est très certainement lié à des pratiques entraînant des contaminations significatives (contamination du système de prélèvement, du matériel de conditionnement, ...).

Pour maîtriser ces contaminations, il est impératif :

- De supprimer tous les éléments métalliques non indispensables.
- De supprimer tous les récipients ou matériels intermédiaires non indispensables.
- De contrôler le matériel de conditionnement en introduisant des contrôles qualité de type blanc terrain.

10.8. AUTRES RESULTATS

Compte tenu des teneurs trop faibles observées, les résultats concernant les éléments Ti, Se, Mo, Cd, Sn, Sb et Pb n'ont pas pu être exploités.

Pour le plomb, tous les résultats des participants et du contrôle de site sont inférieurs à 0.1 µg/l excepté pour le participant A4 pour lequel les résultats des deux prélèvements sont respectivement de 3.7 - 2.8 µg/l (matériel BRGM) et 3.5 et 2.7 µg/l (matériel participant) donc fortement surestimés par rapport à tous les autres résultats. Il est très vraisemblable que ces résultats soient dus à une contamination apportée par le système de prélèvement (pompe, tuyaux,...).

Les graphes relatifs aux autres éléments sont présentés en Annexe 5.

Les résultats pour ces éléments traces peuvent se comparer aux résultats déjà décrits pour le barium d'une part et pour le cuivre et le zinc d'autre part. De façon générale, les teneurs mesurées sont faibles et ceci doit être pris en compte dans l'interprétation des résultats.

La variabilité analytique (tout en restant faible 2 à 5 %) domine très nettement pour les éléments V, B et U. Les interprétations faites pour le barium s'appliquent à ces éléments.

A l'opposé, le comportement des éléments Fe, Ni, Co, Al présente un impact plus ou moins forts des pratiques des participants sur les résultats. Les résultats obtenus avec le matériel des participants (flacon, filtre, acide) sont pour certains participants plus dispersés et surestimés (contamination). Pour l'aluminium, élément particulièrement délicat à analyser à ces niveaux, ce constat est très marqué. Pour Co et pour le participant A1, il semble que le type de flaconnage, de matériel de filtration ou d'acide utilisé soit largement responsable des résultats surestimés puisque les résultats de ce participant sont très bons avec le matériel, flaconnage et acide fournis par le BRGM.

Les éléments Cr et As sont intermédiaires entre les deux groupes d'éléments précédents avec quelques résultats très légèrement surestimés pour certains participants.

Les résultats pour tous ces éléments sont présentés Tableau 16.

Remarque : pour l'aluminium, des résultats très légèrement inférieurs à la LQ seront rendus. Ce choix a été fait car il a semblé que les variabilités analytiques estimées sur cet essai étaient suffisamment basses et que l'exemple de cet élément était représentatif de problèmes possibles de contamination (même si cet élément n'est pas recherché à ces niveaux dans les programmes de surveillance)

11. Pesticides

11.1. PARAMETRES

Six pesticides et métabolites étaient ciblés pour cet essai car présents en quantité significative sur le site. Il s'agit de :

- Atrazine.
- Deséthylatrazine.
- Désisopropylatrazine.
- Deséthylterbutylazine.
- Simazine.
- Terbutylazine.

Les pesticides font partie des paramètres pour lesquels une valeur seuil (NQE) est établie dans la directive fille eau souterraine [3]. Cette valeur est fixée à 0.1 µg/l par substance et à 0.5 µg/l pour la somme de toutes les substances détectées et quantifiées dans le cadre des programmes de surveillance.

11.2. METHODE D'ANALYSE

Les échantillons ont été analysés dans les laboratoires du BRGM. Les échantillons d'eau (prise d'essai 1L) ont été extraits par extraction en phase solide (cartouche OASIS HLB, 500 mg de phase) à pH neutre. Un traceur d'extraction (atrazine d5) a été introduit avant la phase d'extraction et un traceur d'analyse (simazine d10) est ajouté avant analyse. Les extraits ainsi obtenus ont été analysés par UPLC/MS/MS (ultraHigh pressure liquid chromatography, mass spectrometry) sur le modèle Quattro Premier XE (Waters Instrument) en mode MRM (MultiReaction monitoring) par utilisation d'une transition de quantification et une transition de qualification pour chaque molécule analysée. La calibration est vérifiée par une solution croisée de contrôle et des points de contrôle de gamme sont effectués tous les 10 échantillons.

La colonne chromatographique utilisée est de type BEH-C18, 150mm (1.7µm film thickness).

Les échantillons ont été répartis aléatoirement dans la séquence d'analyse.

11.3. RESULTATS DU CONTROLE DE SITE

Les analyses de contrôle de site pour l'atrazine ont donné les résultats présentés Figure 19.

La moyenne calculée sur les 5 jours est de 0.41 µg/l (écart-type : 2.6 % - n = 10).

Les graphes pour les autres pesticides sont présentés en Annexe 6. Les données concernant les moyennes de contrôle de site sont données Tableau 16.

Quelle que soit la substance, il n'y a aucune tendance à l'évolution des concentrations et l'écart-type sur les 10 valeurs est faible ou du même ordre de grandeur que la variabilité analytique (répétabilité 4 %).

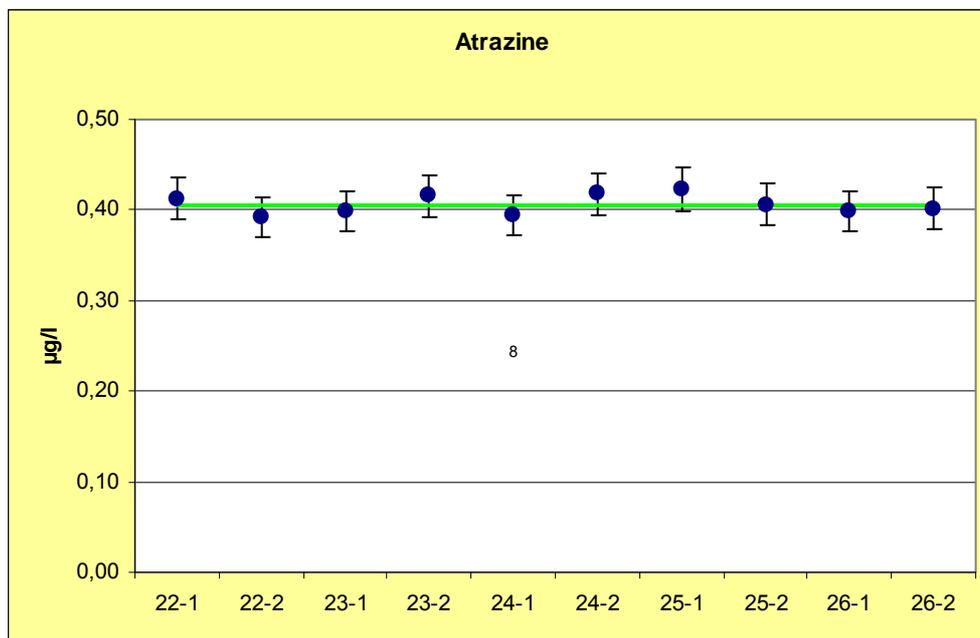


Figure 19 : Résultat de contrôle du site pour le paramètre Atrazine

11.4. RESULTATS DES PARTICIPANTS

Les résultats des participants pour l'atrazine sont présentés Figure 20. La moyenne des résultats obtenus par les 9 participants est de 0,41 µg/l (écart-type 2,8 % - n = 9).

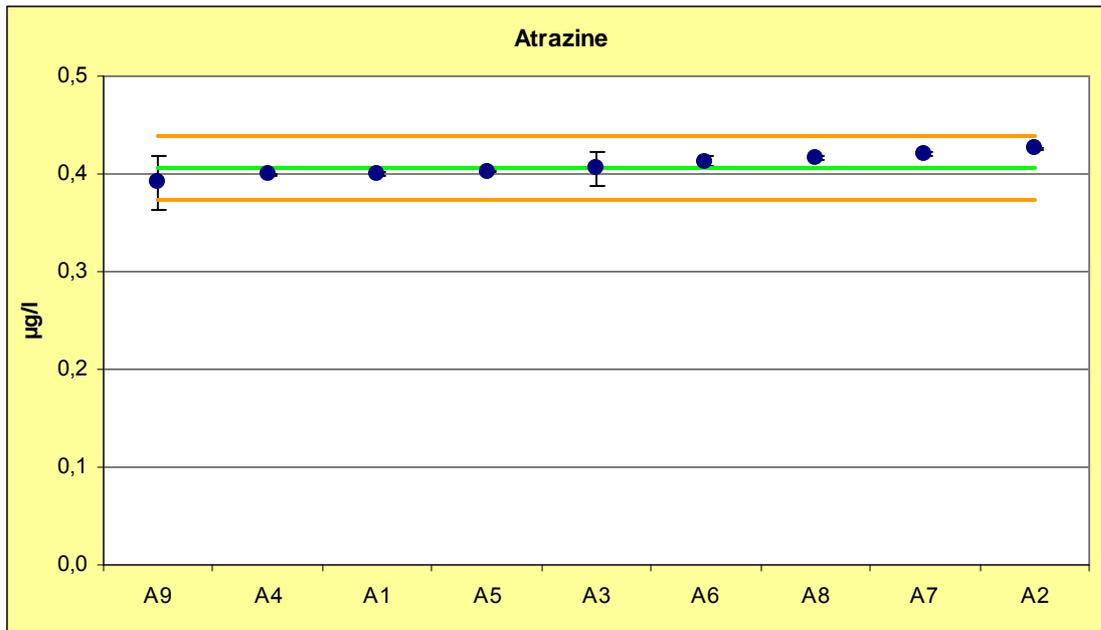


Figure 20 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre atrazine

L'analyse robuste de variance effectuée avec le logiciel ROBAN donne la répartition suivante des variances liées à l'analyse, à l'échantillonnage et au préleveur.

	Ecart-type estimé (%)	Part de la variance globale (%)
Analyse	4.0	63.3
Echantillonnage	0	0
Préleveur	3.1	36.7
Globale	5.1	

Tableau 15 :: Ecarts-types et parts de la variance globale pour le paramètre atrazine

Les résultats pour les autres pesticides sont présentés en Annexe 7 et au Tableau 16.

11.5. DISCUSSION

La concentration observée est supérieure à la NQE fixée par la directive eau souterraine et elle est suffisamment importante pour que la variabilité analytique soit faible.

La variabilité globale observée sur l'ensemble des résultats est très faible pour une analyse de composés organiques : 5.1 %.

Aucun effet lié à la répétabilité de l'échantillonnage n'est identifié. Une part significative de la variance semble expliquée par les différences de pratique des préleveurs. Cependant, compte tenu des variations très faibles observées, les interprétations des résultats de l'analyse de variance doivent être faites avec prudence.

Dans tous les cas, les deux observations principales sont les suivantes :

- Effet prépondérant de l'analyse sur la variabilité globale des résultats.
- La variabilité globale de la mesure (incluant analyse et répétition de l'échantillonnage) est de l'ordre de 5.1 % pour cet essai. Cette valeur est très faible. Dans un contexte de surveillance, impliquant des analyses à des périodes différentes ou impliquant différents laboratoires, d'autres composantes de variabilité liée à l'analyse devraient être ajoutées (incertitude analytique).

Dans une approche d'estimation globale d'incertitude sur l'ensemble de la mesure (échantillonnage et analyse) et dans le contexte de cet essai, c'est l'incertitude analytique qui serait largement majoritaire (elle est en effet de l'ordre de 20-30 % $k = 2$ à ce niveau de concentration).

Pour les autres pesticides, les conclusions sont similaires. Les concentrations observées vont de 0.02 à 0.4 µg/l. A ces concentrations la variabilité globale des résultats est faible pour de telles substances et est comprise entre 4.8 et 7.7 %. Dans cette variabilité globale, la part de la variabilité analytique est dans la plupart des cas identifiée comme majoritaire. Seule la terbutylazine montre une part de variance liée à l'effet préleveur très légèrement prépondérante. Compte tenu des très faibles variations globales observées, cette tendance semble peu significative.

En conclusion les résultats obtenus pour les pesticides montrent :

- Une très faible dispersion globale des résultats.
- Une part majoritaire de la dispersion des résultats liée à l'analyse.

Cette part serait d'autant plus largement majoritaire dans un contexte de programme de surveillance dans lequel la part analytique serait beaucoup plus importante que la simple variance de répétabilité estimée au cours de cet essai.

12. Autres paramètres

12.1. PARAMETRES

Les autres paramètres suivants ont été suivis pendant l'essai :

- Ca, Mg, Na, K, SiO₂,
- Cl, SO₄,
- NH₄

Les résultats NH₄ se sont révélés trop faibles pour être exploités.

12.2. METHODE D'ANALYSE

Les chlorures et sulfates ont été analysés suivant la même technique que les nitrates.

Les analyses de Ca, Mg, Na, K et Si ont été effectuées dans les laboratoires du BRGM suivant la norme NF EN ISO 11885 (appareil ULTIMA II Jobin Yvon). Les analyses ont été effectuées sur les flacons dédiés aux éléments traces (eau filtrée acidifiée HNO₃ 0.5%). Tous les 15 échantillons, un échantillon de contrôle a été analysé.

12.3. RESULTATS DU CONTROLE DE SITE

Les analyses de contrôle de site ont donné les résultats présentés au Tableau 16. Les graphes ne sont pas présentés pour ces paramètres car ils sont identiques à la plupart des autres paramètres déjà présentés : quelle que soit la substance, il n'y a aucune tendance à l'évolution des concentrations et l'écart-type sur les 10 valeurs est faible ou du même ordre de grandeur que la variabilité analytique.

12.4. RESULTATS DES PARTICIPANTS

Les résultats des participants sont présentés en Annexe 8 ainsi que dans le Tableau 16.

Pour ces paramètres les conclusions sont identiques à celles obtenues pour le paramètre nitrate par exemple et pour beaucoup de paramètres déjà présentés :

- Très faible variabilité globale des résultats
- Prépondérance de la variabilité analytique

En ce qui concerne les cations majeurs le point le plus intéressant concerne le calcium dans le cas des flacons « participants ».

Pour cet élément, deux participants (A9 et A5) ont obtenu des résultats nettement plus faibles que la moyenne des autres participants. Or ces participants sont les deux seuls participants pour lesquels la filtration des échantillons a été faite le lendemain de l'échantillonnage, ces participants ayant déclaré ne pas pratiquer en routine la filtration sur site et ayant l'habitude d'envoyer les échantillons bruts non acidifiés.

Une des hypothèses peut être une précipitation de carbonate de calcium entre l'échantillonnage et la filtration/acidification qui aurait entraîné une chute de la concentration en calcium.

Il faut signaler que pour le participant A5, une erreur de manipulation a eu lieu (non due au participant mais à l'organisation) : le premier flacon « participant » pour analyse de trace (eau brute non filtrée) a été acidifié par erreur sur le site avec de l'acide nitrique BRGM. Le deuxième flacon « participant » a été traité normalement, c'est-à-dire que l'eau brute prélevée par le participant A5 a été envoyée telle quelle au laboratoire puis filtrée et acidifiée au laboratoire le lendemain de l'échantillonnage. Le résultat pour le premier flacon est de 126 mg/l donc très proche de la valeur moyenne des autres participants. Le résultat pour le deuxième flacon est de 79 mg/l. Les deux résultats pour le participant A9 sont de 90.5 et 86.9 mg/l. Cette erreur de manipulation a comme conséquence une forte variabilité entre les deux résultats. Elle a également pour conséquence de mettre en évidence semble t il que l'absence d'acidification sur le terrain semble être la cause principale des résultats faibles obtenus par ces participants (ceci est cohérent avec l'hypothèse d'une précipitation de carbonate de calcium).

Il faut aussi noter que l'acidification sur eau brute par erreur du flacon « participant » est une pratique à proscrire même si dans ce cas elle semble donner un résultat correct.

Les autres résultats pour métaux ont été réétudiés pour le participant A5 au regard de cette erreur de manipulation. Aucun effet aussi important que celui identifié pour Ca n'a été mis en évidence. Une dispersion un peu plus forte de certains résultats peut être liée à cette erreur de manipulation.

En ce qui concerne l'exploitation statistique présenté au Tableau 16, ces observations pour le calcium se traduisent par une part majoritaire de la variabilité globale liée à l'effet « préleveur » dans le cas du flaconnage « participant ». En ce qui concerne les résultats en écart-type, les dispersions calculées sont plus faibles que ne le laissaient prévoir les deux résultats aberrants. Il s'agit là d'une conséquence de l'utilisation de l'analyse de variance robuste qui limite l'influence des valeurs aberrantes.

13. Tableau de synthèse des données pour les paramètres chimiques

Le Tableau 16 récapitule l'ensemble des données qualitatives de l'essai pour les paramètres chimiques.

	Contrôle site		Résultats participants		Exploitation ROBAN (écart-type en %)				Exploitation ROBAN (% de la variance globale du à		
	Moyenne	Ecart-type (%)	Moyenne	Ecart-type (%)	Analyse.	Echant.	Préleveur	Global	Analyse.	Echant.	Préleveur
Tétrachlor.	2.22 µg/l	3.4	2.36 µg/l	4.9	5.9	3.2	3.4	7.6	61.7	18.2	20.1
Nitrates	70.32 mg/l	0.4	70.23 mg/l	0.5	0.5	0.7	0	0.9	39.3	60.7	0
Chlorures	29.72 mg/l	0.4	29.72 mg/l	0.5	0.6	0.7	0	0.9	38	62	0
Sulfates	35.78 mg/l	0.6	35.75 mg/l	0.6	0.6	0.6	0	0.8	45	55	0
Atrazine	0.41 µg/l	2.6	0.41 µg/l	2.8	4	0	3.1	5.1	63.3	0	36.7
DIA	0.067 µg/l	4.7	0.067 µg/l	5.2	5.7	1.2	5.1	7.7	54.1	2.5	43.3
DEA	0.39 µg/l	2.9	0.39 µg/l	3.19	3.8	0	3.1	4.9	60.5	0	39.5
Simazine	0.104 µg/l	1.9	0.105 µg/l	2.9	3.4	2.7	2	4.8	51	31.6	17.4
Deséthyl terbutylazine	0.035 µg/l	3.3	0.035 µg/l	2.4	5.5	0	2	5.9	88.6	0	11.4
Terbutylazine	0.023 µg/l	1.8	0.023 µg/l	3.6	3.2	2.5	3.2	5.1	38.3	22.8	38.9

Tableau 16 : Tableau de synthèse des résultats de l'essai

	Contrôle site		Résultats participants		Exploitation ROBAN (écart-type en %)				Exploitation ROBAN (% de la variance globale du à		
	Moyenne	Ecart-type (%)	Moyenne	Ecart-type (%)	Analyse.	Echant.	Préleveur	Global	Analyse.	Echant.	Préleveur
Bore	46.4 µg/l	1.7	46.0 µg/l	1.5	2.6	1.5	0.1	3	74	26	0
Bore (flacons part.)			46.2 µg/l	1.2	1.5	0	0	1.5	100	0	0
Barium	36.0 µg/l	1.0	36.1 µg/l	0.4	1	0	0.1	1.03	98	0	2
Barium (flacons part.)			36.0 µg/l	0.6	0.9	0.4	0	1	86	14	0
Cuivre	0.21 µg/l	4.6	0.29 µg/l (1)	40 (1)	6.3	4.5	39.8	40.6	2	1	97
Cuivre (flacons part.)			0.34 µg/l (1)	55 (1)	5	13.7	56.6	58.4	1	5	94
Vanadium	0.105 µg/l	3.7	0.103 µg/l	2.5	5.2	3.8	0	6.4	65	35	0
Vanadium (flacons part.)			0.106 µg/l	4.0	5.0	0	3.2	5.9	71	0	29
Chrome	0.15 µg/l	3.0	0.16 µg/l	6.5	6.1	0	6.6	9.0	46	0	54
Chrome (flacons part.)			0.17 µg/l	12.9	4.9	8.2	4.3	10.5	22	61	17

Tableau 16 : Tableau de synthèse des résultats de l'essai
(1) sans le résultat du participant A4

	Contrôle site		Résultats participants		Exploitation ROBAN (écart-type en %)				Exploitation ROBAN (% de la variance globale du à		
	Moyenne	Ecart-type (%)	Moyenne	Ecart-type (%)	Analyse.	Echant.	Préleveur	Global	Analyse.	Echant.	Préleveur
Fer	2.24 µg/l	12.4	2.31 µg/l	7.0	8.4	7.1	4.5	11.9	50	36	14
Fer (flacons part.)			3.01 µg/l	26.3	4.4	22.5	25.1	34.0	2	44	54
Nickel	0.30 µg/l	7.3	0.32 µg/l	23.1	7.1	2.5	2.8	8.0	78	10	12
Nickel (flacons part.)			0.36 µg/l	25.7	5.3	5.0	13.1	15.0	13	11	76
Cobalt	0.073 µg/l	3.9	0.081 µg/l	16.9	5.7	5.8	18.6	20.3	8	8	84
Cobalt (flacons part.)			0.105 µg/l	65	3.8	11.4	16	20	4	32	64
Arsenic	0.092 µg/l	5.7	0.096 µg/l	10.1	10.4	0	8.2	13.3	62	0	38
Arsenic (flacons part.)			0.102 µg/l	8.0	12.5	6.4	3	14.4	76	20	4
Aluminium	0.18 µg/l	10.0	0.20 µg/l	15.3	9.0	36.8	0	37.9	6	94	0
Aluminium (flacons part.)			1.22 µg/l	94.0	3.2	19.2	99.5	101	0	4	96

Tableau 16 : Tableau de synthèse des résultats de l'essai

	Contrôle site		Résultats participants		Exploitation ROBAN (écart-type en %)				Exploitation ROBAN (% de la variance globale du à		
	Moyenne	Ecart-type (%)	Moyenne	Ecart-type (%)	Analyse.	Echant.	Préleveur	Global	Analyse.	Echant.	Préleveur
Uranium	0.31 µg/l	1.8	0.31 µg/l	0.8	2.4	0	0	2.4	100	0	0
Uranium (flacons part.)			0.31 µg/l	1.4	2.0	0	1.2	2.4	73	0	27
Zinc	0.26 µg/l	30.1	0.65µg/l (1)	90 (1)	3.7	12	72.4	73.4	0.3	2.7	97
Zinc (flacons part.)			0.99µg/l (1)	106(1)	3.0	13.8	72.5	73.8	0.2	3.8	96
Calcium	125.3 mg/l	0.7	125.5 mg/l	0.5	1	0.5	0	1.1	76	24	0
Calcium (flacons part.)			118.5 mg/l	11.3	1.2	1.5	2.9	3.5	12	18	70
Sodium	16.8 mg/l	1.4	16.8 mg/l	0.7	1.1	0	0.6	1.3	76	0	24
Sodium (flacons part.)			16.9 mg/l	0.9	1.0	0.5	0.7	1.3	57	15	28
Magnésium	2.35 mg/l	0.64	2.35 mg/l	0.86	0.8	0.3	0.4	0.9	72	9	20
Magnésium (flacons part.)			2.36 mg/l	0.88	1.7	0	0.8	1.9	80	0	20
Potassium	1.12 mg/l	1.5	1.14 mg/l	5.5	2.4	2.2	1.1	3.4	48	42	10
Potassium (flacons part.)			1.19 mg/l	6.0	3.5	4	5.4	7.6	22	27	51
Silice	8.6 mg/l	0.6	8.6 mg/l	0.7	1.1	0.4	0	1.2	86	14	0
Silice (flacons part.)			8.6 mg/l	1.2	1.6	0.2	1.1	1.9	68	1	31

Tableau 16 : Tableau de synthèse des résultats de l'essai
(1) sans le résultat du participant A4

14. Paramètres physico-chimiques de terrain

14.1. BILAN DE L'APPAREILLAGE ET DES PRATIQUES UTILISES SUR LE TERRAIN

14.1.1. Appareil utilisé par le LNE

Le LNE est équipé d'un appareil multi paramètres de terrain, de marque Hach Lange.

L'appareil comporte un boîtier numérique avec 2 voies pour l'entrée des sondes (pH, conductivité et oxygène dissous).

La mesure de la température est effectuée par chacune des sondes qui possède un capteur de température type Pt 100.

Avant l'essai sur site, le LNE a qualifié cet appareil (pendant 3 semaines) sur chacun des paramètres pour estimer la répétabilité, la reproductibilité et la dérive de l'appareil. Ces essais ont été réalisés en utilisant des solutions tampons accréditées pour les mesures de pH et de conductivité.

Pour les mesures d'oxygène dissous, l'appareil est équipé d'une sonde qui fonctionne selon un principe de mesure optique. Au cours de la qualification de l'appareil, cette mesure a été évaluée par comparaison à la mesure avec un appareil de type ampérométrique et en suivant la norme ISO 5813 par une mesure par titrage iodométrique.

Le suivi de cet appareil a permis de calculer son incertitude de mesure sur chacun des paramètres, le Tableau 17 ci-après présente les incertitudes de mesure associées à chacun des paramètres.

Paramètre	Ecart-type de répétabilité sur un étalon	Ecart-type de justesse
pH(en unité pH)	0,006	0,013
Conductivité (en $\mu\text{S}/\text{cm}$)	6,6	14,9
Oxygène dissous (en mg/l)	/	/
Température (en °C)	0,04	0,09

Tableau 17 : Ecarts-types de répétabilité et de justesse pour l'appareil de mesure LNE

Une vérification des capteurs de température par rapport à une sonde étalonnée est également réalisée afin d'estimer la justesse et la répétabilité des mesures de température.

L'incertitude de justesse n'est pas estimée pour la mesure de l'oxygène dissous compte tenu de l'absence d'étalon. Dans ce qui suit, seuls des résultats comparatifs seront donnés pour cette mesure.

Pour les mesures réalisées sur site dans l'eau prélevée par les participants, le LNE réalise systématiquement au préalable un calibrage pour le pH et la conductivité. Pour les mesures de pH, l'appareil est calibré en 2 points, à pH 4 et pH 7 avec des solutions accréditées. Pour les mesures de conductivité, l'appareil est calibré en 1 point, avec une solution accréditée à 1408 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (à 25°C). Entre les mesures de 2 préleveurs, un contrôle avec les solutions étalons (pH 4, pH 7 et 1408 $\mu\text{S}/\text{cm}$) est effectué afin d'estimer une éventuelle dérive. Aucune dérive anormale n'a été constatée lors de la campagne d'essais.

Les critères d'acceptation pour l'étalonnage de l'appareil LNE sont définis pour les mesures des différents paramètres tels que :

- Pour le pH : une pente lors du l'ajustage comprise entre 97% et 100% et un écart après réglage inférieur à $\pm 0,02$ par rapport à la valeur théorique de la solution
- Pour la conductivité : un écart de 2% maximum par rapport à la valeur théorique de l'étalon, est toléré après ajustage
- Pour l'oxygène dissous : aucun étalonnage
- L'écart de la mesure de la température des sondes par rapport à la sonde étalon du laboratoire doit être inférieur à 1°C.

14.1.2. Appareillage utilisé par les participants

On constate une répartition presque équitable entre les appareils multi paramètres et les appareils mono paramètres. En effet sur 9 participants 4 ont des appareils mono paramètres.

La marque d'appareil la plus représentée est la marque WTW (5 participants possèdent cette marque). Les autres appareils utilisés sont de marque Consort, YSI, Hydrolab et Hach Lange.

Tous les appareils sont équipés d'électrode de pH combinée sauf dans un cas où il y a une électrode de référence et une électrode de verre. Il s'agit très souvent d'une électrode avec un électrolyte de type gel beaucoup plus maniable sur le terrain.

Pour les mesures de conductivité, les sondes utilisées sont des sondes à 2 électrodes avec un capteur de température intégré (type Pt100).

Enfin pour la mesure de l'oxygène dissous, 7 participants ont une sonde de type ampérométrique avec une membrane, 1 participant possède une sonde de type optique et 1 participant ne réalise pas cette mesure.

Les mesures de pH sont données avec 2 chiffres après la virgule sauf un participant qui donne les résultats avec 3 chiffres après la virgule et un temps de lecture de 1 min. Pour les autres participants le temps de lecture n'est pas défini.

Les mesures de conductivité sont données en $\mu\text{S}/\text{cm}$ à l'unité près.

Les mesures d'oxygène dissous sont données le plus souvent en mg/l avec un chiffre après la virgule.

La mesure de la température est dans 8 cas effectuée avec le capteur intégré à une des sondes physico-chimiques (le plus souvent la sonde de conductivité). Un participant seulement possède un capteur de température indépendant.

14.1.3. Calibrage des appareils des participants

On constate une répartition quasi égale entre les pratiques de calibrage au laboratoire ou sur site ; en effet 5 participants réalisent un calibrage sur site pour les sondes de pH et de conductivité.

Un participant indique qu'il réalise le calibrage au laboratoire et sur site.

Pour le paramètre pH, 6 participants réalisent un calibrage en 2 points et 3 participants un calibrage en 3 points. En plus des points de calibrage, 4 participants effectuent une vérification avec un point de contrôle (sur site ou au laboratoire).

Pour la mesure de conductivité, dans tous les cas seul un point de calibrage est réalisé avec une solution étalon de conductivité voisine de 1410 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 25°C.

Pour les mesures d'oxygène dissous, 6 participants effectuent un calibrage sur le point 100% (air saturé en eau).

On constate que pour 50% des participants, il n'existe pas de critère d'acceptation sur le calibrage ou bien ces critères ne sont pas connus par les préleveurs.

Lorsque ces critères existent, ils portent au moins sur 2 paramètres (pH et conductivité) et pour un seul participant le paramètre température est pris en compte.

Ces critères sont confondus avec l'incertitude de mesure dans 3 cas sur 4.

Remarque générale sur la connaissance de l'appareil utilisé :

Il a été régulièrement constaté que l'appareil utilisé était mal connu des préleveurs. Les appareils sont souvent confiés au laboratoire à un service métrologie qui prend en charge toutes les opérations de maintenance et de calibrage annuel et les réglages.

Le transfert de l'information concernant le matériel vers l'utilisateur final pourrait être amélioré. Cette remarque est particulièrement vraie pour la mesure de la conductivité, en effet très peu de participants ont pu nous indiquer si la mesure rendue était ou non corrigée de la température (et alors donnée à 25°C) et quel était le coefficient de température appliqué.

On remarque aussi que la sonde de température est très peu vérifiée alors que cette grandeur influence le pH et la conductivité et que la mesure du pH doit être donnée avec la température.

	Paramètres	Critères
Participant B1	pH Conductivité	$\pm 0,1$ pH $\pm 5\%$
Participant B2	pH Conductivité O ₂ dissous	$\pm 0,1$ pH $\pm 2\%$ $\pm 0,2$
Participant B3	/	/
Participant B4	/	/
Participant B5	pH Conductivité O ₂ dissous	50 < pente < -61 mV/pH 1380 < conductivité étalon < 1436 $\mu\text{S/cm}$ 0,6 < pente < 1,25 mg/l
Participant B6	/	/
Participant B7	/	/
Participant B8	pH Conductivité température	$\pm 0,2$ pH $\pm 1\%$ $\pm 0,5$ °C
Participant B9	/	/

Tableau 18 : Critères pour l'acceptation d'un calibrage par les participants

14.2. RESULTATS

Chaque préleveur réalise deux prélèvements, au cours de ces prélèvements une mesure des paramètres physico-chimiques est effectuée. Les préleveurs n'ont pas reçu de consigne quant au mode opératoire, ils appliquent donc leur procédure habituelle.

Le LNE réalise les mesures des mêmes paramètres en même temps que le participant en plaçant les sondes au même endroit que celle du préleveur chaque fois que cela est possible.

La majorité des participants effectue les mesures dans un seau de débordement en sortie de pompage (Cf. Figure 21). Dans 2 cas, compte tenu des installations des participants, le LNE n'a pas pu réaliser les mesures au même endroit que les participants (Cf. Figure 22).



Figure 21 : Mesure des paramètres physico-chimiques dans le seau de débordement



Figure 22 : exemple de cas pour lequel les mesures LNE et participant n'ont pas été effectuées exactement au même endroit

14.2.1. Résultats de la vérification métrologique des appareils des participants avec des solutions étalons

L'essai comporte une vérification métrologique des appareils des préleveurs.

Cette vérification porte sur les mesures de pH et de conductivité de solution étalons accréditées. Pour la mesure de l'oxygène dissous, une comparaison des mesures entre le LNE et le participant est effectuée avec deux solutions préparées par le LNE et dont les concentrations en oxygène dissous sont différentes.

Les mesures ont été effectuées dans des godets en plastique jetables. Pour chaque solution le préleveur réalise 3 mesures chacune dans des godets différents. Deux préleveurs dont les sondes ne rentraient pas dans les godets ont effectué les mesures dans le godet en plastique fourni avec leur appareil (qui leur sert également lors du calibrage de leur appareil).

A partir de ces mesures on estime l'écart-type de répétabilité et l'écart de justesse des appareils des préleveurs.



Figure 23 : Exemple de vérification métrologique de l'appareil d'un participant

Le Tableau 19 regroupe les moyennes des résultats de mesures des participants pour chacune des solutions étalons

Les valeurs de conductivité sont les conductivités corrigées à 25°C.

Les valeurs de pH sont celles mesurées à la température de l'essai, cette température varie de 28 à 18°C selon les participants. Cette variation de température ne fausse pas l'interprétation des mesures car aucun participant n'effectue le calibrage à la température de l'essai.

Pour le calcul des incertitudes des mesures, les valeurs des écarts-types de mesure et des écarts de justesse sont utilisées pour estimer l'incertitude type de répétabilité de l'appareil et l'incertitude de justesse.

De façon générale, on note pour les mesures de pH que la répétabilité des mesures est comprise entre 0 et 0.03 pH (soit 0,6 % au maximum) sauf pour 1 participant qui a une répétabilité de 0,1 pH (soit 8%).

Pour les écarts de justesse, ils sont compris entre 0 et 0.6% sauf un participant qui a un écart de justesse de 7% sur la solution pH 7. Ce fort écart peut être très certainement lié à la qualité des solutions utilisées pour le calibrage.

Concernant les mesures de conductivité, la répétabilité des appareils utilisés par les participants est très bonne, elle est inférieure à 1% sauf dans un cas où elle est proche de 2%. Les écarts de justesse pour les mesures de conductivité oscillent entre 0.1 et 3.6%, sauf un participant qui a un écart de 11% qui semble provenir d'une dérive de la sonde après calibrage au laboratoire (calibrage effectué quelques jours avant l'essai).

	Etalons de pH				Etalons de conductivité	
	pH 4	pH 7	pH 10	pH 6.85	1408 μS/cm	12.8 ms/cm
Participant B1	3.94 0.03 0.07	7.06 0.01 -0.06	10.19 0.01 -0.20	6.90 0.01 -0.03	1461 20 -53	13.18 0.27 -0.33
Participant B2	3.98 0.02 0.02	7.08 0.01 -0.05	10.17 0.01 -0.04	6.91 0.00 -0.04	1260 4 148	11.56 0.02 1.29
Participant B3	4.10 0.01 -0.01	7.13 0.00 -0.12	10.11 0.01 -0.05	6.90 0.01 -0.02	1413 1 -5	12.94 0.01 -0.09
Participant B4	4.02 0.03 -0.01	6.99 0.01 0.00	10.00 0.00 0.00	6.86 0.01 0.00	1400 0 8	12.57 0.06 0.23
Participant B5	3.97 0.01 0.03	7.01 0.01 0.01	10.03 0.01 0.01	6.84 0.01 0.03	1385 2 23	12.63 0.01 0.22
Participant B6	4.01 0.01 0.00	7.00 0.01 -0.01	10.00 0.01 -0.01	6.87 0.00 -0.01	1382 4 26	12.81 0.02 0.04
Participant B7	3.86 0.03 0.15	6.98 0.00 0.01	9.99 0.01 0.01	6.89 0.02 -0.03	1418 1 -10	12.92 0.01 -0.07
Participant B8	4.00 0.00 -0.01	7.05 0.00 0.05	10.11 0.00 -0.05	6.91 0.01 -0.04	1449 2 -41	13.30 0.01 -0.45
Participant B9	5.01 0.02 1.01	7.57 0.03 -0.56	10.08 0.02 -0.01	7.47 0.10 -0.59	1409 1 -1	13.13 0.08 -0.28

Tableau 19 : Résultats de la vérification métrologique des appareils des participants - *En rouge : la valeur moyenne des trois mesures - En bleu : l'écart type des 3 mesures - En noir : la moyenne des écarts par rapport à la valeur de l'étalon, à la température de mesure pour le pH et à 25°C pour les mesures de conductivité,*

Les résultats de mesure sur les solutions préparées pour le paramètre « oxygène dissous » sont présentés dans le Tableau 20. Il s'agit ici de faire une comparaison entre les valeurs obtenues par le LNE et les valeurs du participant qui réalisent la mesure en même temps mais dans des récipients séparés.

On note une forte disparité des résultats qui s'explique essentiellement par le principe de mesure utilisé par la sonde. L'écart maximum enregistré entre les valeurs LNE et les valeurs du participant est de 64 %, le participant a précisé que la membrane de sa sonde était vieille et qu'elle aurait du être changée. L'écart minimum enregistré est de 2 %, cet écart a été obtenu avec le participant qui possède une sonde qui utilise également un principe de détection optique, comme la sonde du LNE.

	Oxygène dissous en mg/l		
	Solution 1	Solution 2	Valeur absolue de l'écart moyen
Mesure B1	12.63 7.70	8.19 4.26	4.43
Mesure B2	4.37 8.93	2.17 4.73	3.56
Mesure B3	6.54 6.68	2.49 2.25	0,19
Mesure B4	5.52 10.02	1.83 4.60	3.64
Mesure B5	4.26 6.54	2.99 3.61	1.46
Mesure B6	3.89 5.35	1.95 2.07	0.79
Mesure B7	4.36 6.27	1.09 1.43	1.13
Mesure B8	/	/	/
Mesure B9	5.49 8.87	1.36 1.59	1.81

Tableau 20 : Vérification des mesures d'oxygène dissous -En noir : les mesures du participant, en bleu les mesures du LNE

Les valeurs du LNE sont toujours plus grandes que celles des participants (sauf pour le participant B1) mais dans des proportions différentes. Il semble cependant que lorsque les membranes des sondes de type ampérométrique sont très bien entretenues, l'écart des mesures est réduit.

14.2.2. Résultats des mesures lors des phases d'échantillonnage

Les graphiques ci-après regroupent les valeurs mesurées sur les prélèvements pour chacun des paramètres, valeurs associées à leur incertitude.

La valeur affichée sur le graphique représente la moyenne des mesures effectuées par le participant et le LNE au cours des 2 prélèvements. Les participants ont strictement suivi leur procédure habituelle ; le nombre de mesures réalisées par chaque participant est détaillé dans le tableau 1 en Annexe 9.

Les incertitudes de mesures représentent l'incertitude élargie avec un facteur d'élargissement égal à 2. Ces incertitudes ont été calculées selon le GUM et à partir des résultats de l'évaluation métrologique en tenant compte des écart-types de répétabilité et des écarts de justesse pour le pH et la conductivité. Pour les mesures d'oxygène dissous seule la répétabilité a été prise en compte.

Les calculs avec le poids relatif des effets pris en compte dans l'incertitude (pour les mesures de pH et de conductivité) pour chacun des participants sont disponibles à l'Annexe 9.)

Mesures de pH

La Figure 24 présente les résultats des mesures de pH obtenues par le LNE et les participants.

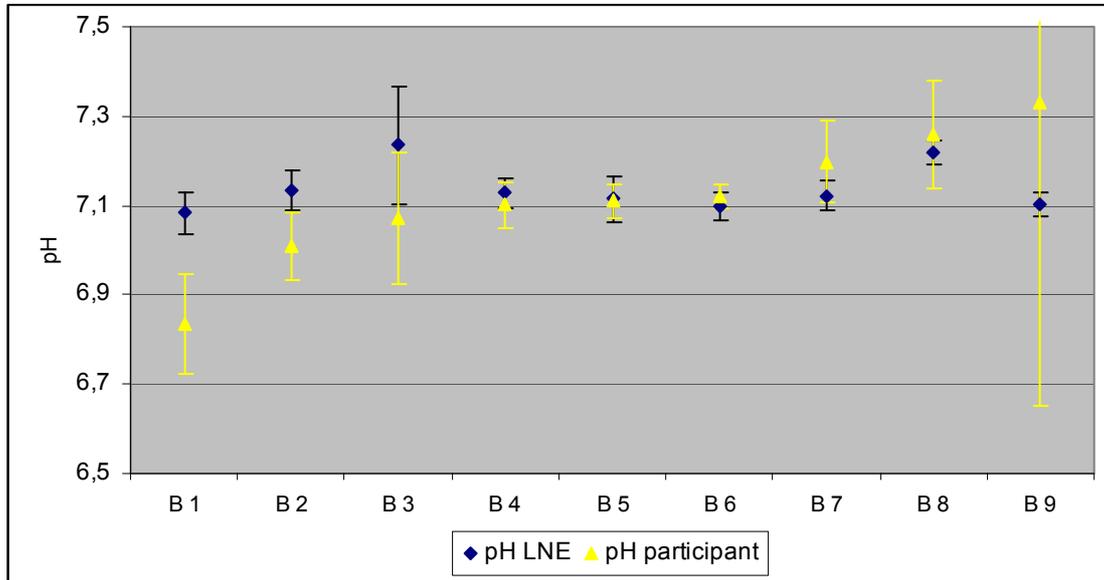


Figure 24 : Résultats des mesures des pH sur les prélèvements

Pour les mesures de pH, on observe une bonne corrélation des résultats entre les valeurs LNE et les valeurs des participants. Les incertitudes plus ou moins importantes des participants s'expliquent par les résultats obtenus lors de la vérification métrologique mais aussi par la répétabilité des mesures dans les prélèvements. Un seul participant ne recoupe pas la valeur mesurée par le LNE, l'écart entre les deux valeurs est de 0,25 pH.

Les mesures du LNE montrent que sur les 5 jours de prélèvements la valeur du pH n'a pas varié de plus de 0,2 pH. On observe aussi que l'écart maximum enregistré lors d'une journée de prélèvements est 0,14 pH (soit une variation de 2% environ).

Mesures de conductivité

La Figure 25 regroupe les résultats obtenus pour les mesures de conductivité sur les prélèvements.

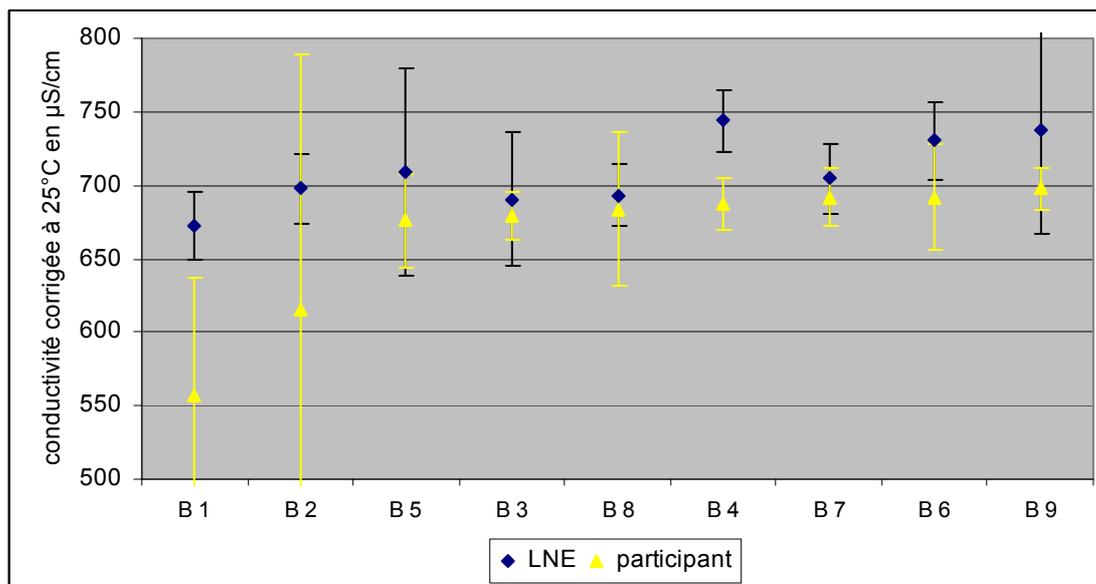


Figure 25: Résultats des mesures de conductivité sur les prélèvements

Comme pour les mesures de pH, on observe une bonne corrélation entre les mesures du LNE et celles des participants. Cependant, les mesures de deux participants ne recoupent pas la valeur mesurée par le LNE. Il semble que la valeur donnée par le participant B4 est la valeur sans correction de température car cette valeur recoupe la valeur de conductivité sans correction de température mesurée par le LNE. Pour le participant B1, on a noté un fort écart de justesse sur les mesures de conductivité des solutions étalons.

La valeur de la conductivité mesurée par le LNE varie au plus de 9,7 % au cours de 5 jours de prélèvement. Au cours d'une journée de prélèvements, le LNE enregistre au maximum un écart de 5,6 % sur les mesures de conductivité.

Les incertitudes du LNE lors des mesures des participants B5 et B9 transcrivent un problème non expliqué (lié à la compensation de température) survenu sur l'appareil de mesure du LNE.

Mesures d'oxygène dissous

Les résultats des mesures d'oxygène dissous (Figure 26) effectués dans les prélèvements montrent encore une fois une bonne corrélation entre les valeurs du LNE et celle des participants.

Le participant B4 n'a pas effectué les mesures d'oxygène dissous à cause de sa sonde défectueuse lors de l'essai. Le participant B8 ne réalise jamais cette mesure au cours de sa procédure de prélèvement.

La forte incertitude du LNE, lors des mesures avec le participant B3 s'explique par la dispersion des mesures enregistrées par le LNE.

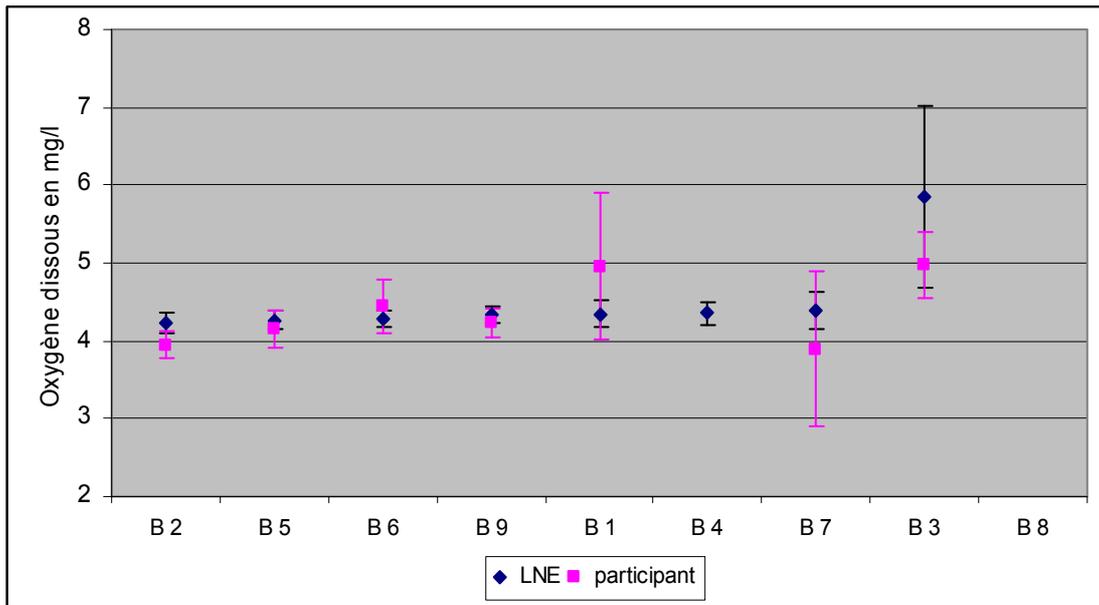


Figure 26 : Résultats des mesures d'oxygène dissous sur les prélèvements

Globalement, la valeur de l'oxygène dissous au cours de la semaine de prélèvement varie entre 4 et 5 mg/l. On observe une amplitude de 26 % au cours du 4^{ème} jour de prélèvement, amplitude qui ne doit pas s'expliquer simplement par la mesure car on a en parallèle une bonne corrélation entre le LNE et les participants.

Mesures de température

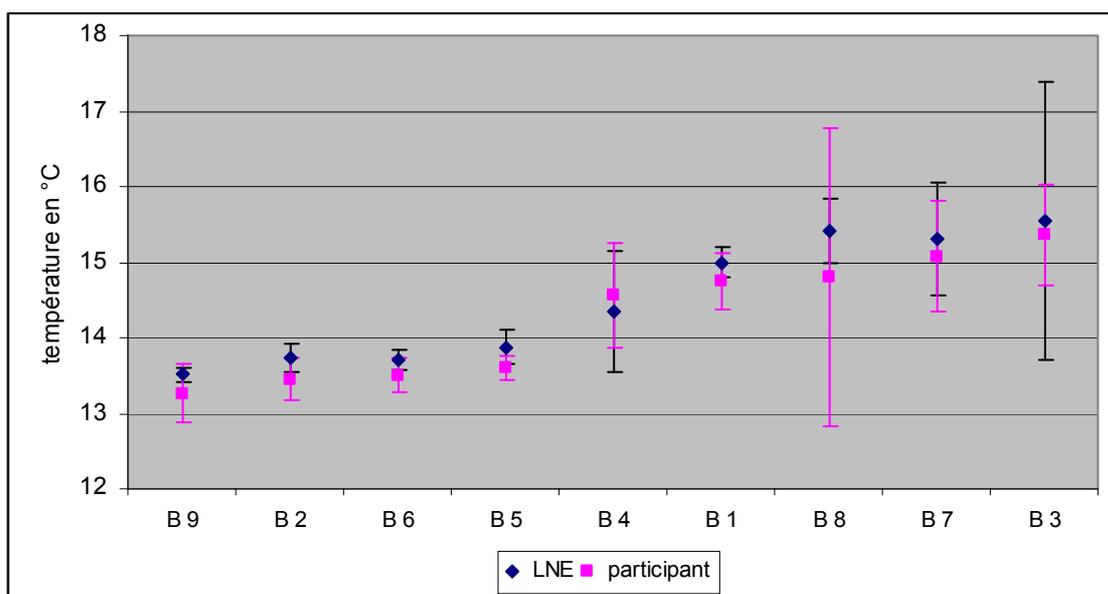


Figure 27 : Résultats des mesures de température sur les prélèvements

On constate que la température (Figure 27) a varié de presque 2 degrés au cours de la semaine. Mais on note qu'au cours d'une même journée, la variation ne dépasse pas 1°C. L'incertitude de mesurée estimée pour les participants ne tient compte que de la répétabilité des mesures sur les prélèvements. La forte incertitude du LNE pour la mesure du participant B3, provient de cette répétabilité dans le prélèvement ; la stabilité en température du prélèvement n'était pas atteinte au moment des mesures.

Synthèse des résultats des participants

Afin d'avoir une vue d'ensemble des résultats des participants pour tous les paramètres, l'écart normalisé E_N défini comme ci-dessous a été calculé :

$$E_N = \frac{|V_{\text{participant}} - V_{\text{LNE}}|}{\sqrt{u_{\text{participant}}^2 + u_{\text{LNE}}^2}}$$

avec :

$V_{\text{participant}}$: la valeur moyenne mesurée par le participant

V_{LNE} : la valeur moyenne mesurée par le LNE

$u_{\text{participant}}$: incertitude type calculée pour le participant

u_{LNE} : incertitude type calculée pour le LNE

L'écart normalisé a été calculé pour chaque paramètre, la Figure 28 regroupe l'ensemble des valeurs de cet écart pour chaque participant.

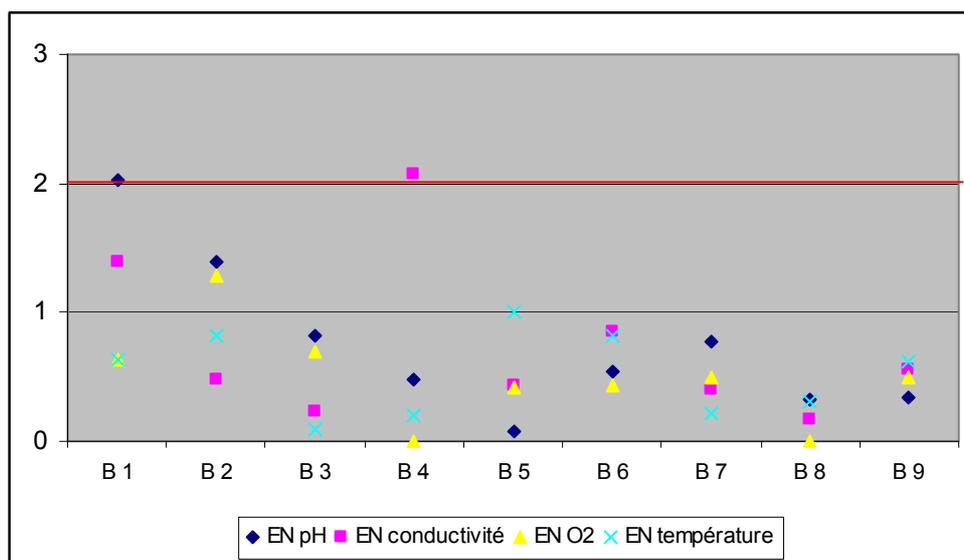


Figure 28 : Valeurs des écarts normalisés pour chaque participant

Une valeur de $E_N < 2$ montre qu'il n'y a pas de différence significative à 95% de niveau de confiance, par rapport à la valeur choisie comme référence.

A partir de la Figure 28, on note que seuls 2 participants ont une différence significative, le participant B4 sur la valeur de conductivité et le participant B1 sur la valeur de pH. Ces résultats confirment les observations de la Figure 24 et de la Figure 25.

14.3. CONCLUSION SUR LES MESURES DE PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES

L'essai interlaboratoire sur site, au cours duquel, une étude des paramètres physico-chimique a été effectuée, montre une bonne cohérence des mesures entre celles des participants et celle d'un laboratoire indépendant.

Cette cohérence s'observe sur les paramètres pH, conductivité, température et oxygène dissous, même si les incertitudes sont très variables en fonction des paramètres et des participants.

L'estimation des incertitudes de mesure sur site a été effectuée en réalisant une vérification métrologique des appareils utilisés par les préleveurs. La vérification a porté sur les mesures de pH et de conductivité. Pour ces paramètres, les pratiques d'étalonnage sont correctes compte-tenu des applications finales.

Toutefois, le conseil est donné aux utilisateurs de vérifier sur site les sondes de mesures (au moins pH et conductivité), pour détecter une éventuelle dérive de leur appareil suite au calibrage au laboratoire. La qualité et l'âge des solutions étalons doit également être approuvée à l'exactitude des mesures finales.

Pour l'oxygène dissous, seules des mesures comparatives ont été réalisées, et l'influence de la sonde utilisée pour cette mesure est très visible. On note qu'un bon entretien de la sonde permet cependant d'obtenir une bonne cohérence des mesures quel que soit le type de sonde utilisé.

Au cours de la semaine de prélèvements, aucune variation très significative de l'eau souterraine n'a été observée à partir des mesures des paramètres physico-chimiques.

De façon générale, la connaissance des appareils de mesures par les préleveurs n'est pas toujours suffisante par rapport aux informations qui sont nécessaires à l'exploitation de la mesure.

Cette remarque est souvent vraie pour la mesure de conductivité, mesure qui peut être effectuée avec ou sans correction de température. Le préleveur ignore souvent cette donnée ce qui est dommage car elle peut avoir une influence importante, sur l'expression du résultat et sur la valeur même de la mesure.

15. Conclusion

Cet essai d'intercomparaison organisé par le BRGM en collaboration avec le LNE a permis pour la première fois en France dans le cadre du programme de travail d'AQUAREF de rassembler 9 équipes de préleveurs sur un même site sur la thématique de l'échantillonnage et des mesures physico chimiques en eau souterraine.

L'objectif de cet essai collaboratif à vocation d'amélioration des pratiques était de connaître les pratiques des prestataires français afin de vérifier que les exigences des guides et normes en vigueur étaient bien respectées et de tirer des enseignements des pratiques divergentes. Par ailleurs, cet essai avait également un objectif d'acquisition de données afin de connaître l'influence des pratiques d'échantillonnage sur la dispersion des résultats de mesure. Ces données permettront de réaliser de premières estimations d'incertitude liées à l'échantillonnage.

L'observation des pratiques des opérateurs sur les aspects relatifs à la caractérisation de l'ouvrage, à la purge, à l'échantillonnage proprement dit, au conditionnement des échantillons a permis de mettre en évidence que :

- De façon générale, les exigences des normes en vigueur (principalement normes X31615 et FD T90523-3) sont bien suivies.
- Un certain nombre de pratiques sont divergentes en raison le plus souvent d'imprécision dans la rédaction des normes. Des recommandations sont faites pour harmoniser ces pratiques.
- Quelques pratiques observées devraient être proscrites afin principalement de limiter les risques de contamination des échantillons.
- Les pratiques des prestataires en termes de préparation des échantillons pour les métaux (filtration sur site) sont très variées et devraient être harmonisées. Les données de ce rapport en établissant un premier constat sur ce sujet devraient permettre une amélioration des pratiques.

Les résultats des mesures de paramètres physico chimiques de terrain ont montré une bonne cohérence entre les mesures des participants et les mesures de contrôle du LNE même si les incertitudes sont très variables en fonction des paramètres et des participants. Les deux principaux enseignements de ces contrôles concernent la nécessité de vérifier sur site les sondes de mesure afin de détecter d'éventuelles dérives ainsi que le besoin identifié pour les participants de mieux connaître les caractéristiques de leurs appareils de mesures.

En ce qui concerne les données quantitatives des paramètres chimiques obtenues pour les prélèvements réalisés par les participants, deux types de résultats sont apparus :

- Pour la plupart des paramètres (NO_3 , pesticides, volatils, quelques métaux) et de façon peu attendue, la variabilité globale sur les résultats est majoritairement expliquée par la variabilité analytique (qui a par ailleurs été minimisée pour cet essai).
- Pour les autres métaux, des données plus ou moins surestimées sont obtenues par quelques participants notamment pour les métaux les plus sujets à contamination à faibles concentrations (Cu, Zn, Al). Dans ce cadre et en tenant compte de l'ensemble des résultats, l'impact du prélèvement est largement majoritaire sur l'analyse. Les faibles concentrations observées doivent cependant être prises en compte dans cette interprétation.

Les résultats de cet essai peuvent donc être considérés comme bons car l'impact des pratiques d'échantillonnage des participants sur les mesures a été limité.

Dans l'optique d'une interprétation plus large des résultats, hors du strict cadre de l'essai, il convient cependant de prendre en compte les deux points suivants :

- Le site choisi est un site présentant peu de difficultés. Il s'agissait en effet, pour l'organisation d'un premier essai de ce type, et afin de permettre l'exploitation des données, de trouver des conditions favorables (bonne recharge notamment).
- Les participants sélectionnés ne sont pas obligatoirement représentatifs de l'ensemble des préleveurs français ni des pratiques de routine qui pourraient être observées dans le cadre des programmes de surveillance nationaux.

Compte tenu de ces considérations assez classiques dans le cadre d'organisation d'essai d'intercomparaison, les résultats quantitatifs de cet essai n'ont pas vocation à être généralisés. Il s'agit de résultats que l'on peut considérer comme optimum dans les conditions du site choisi et des pratiques mises en œuvre par les participants sélectionnés.

L'obtention de tels résultats et l'amélioration des quelques résultats montrant des difficultés nous semble impérativement conditionnées à :

- L'application en routine dans les programmes de surveillance des bonnes pratiques observées pendant l'essai.
- La mise en œuvre des recommandations proposées dans ce rapport et notamment l'application de contrôle qualité sur l'échantillonnage (notamment de blancs « terrain » permettant de maîtriser les problèmes de contamination observés sur cet essai).

16. Perspectives

Ce type d'essai très peu organisé jusqu'à présent a apporté des informations nouvelles et importantes concernant les pratiques d'échantillonnage en eau souterraine et la variabilité des résultats. Il a permis également des échanges, des discussions techniques entre équipes de préleveurs.

Tout ceci contribue à améliorer la qualité des échantillonnages réalisés dans les programmes de surveillance même si beaucoup de travail reste à faire (formation, assurance qualité, ...).

Il reste cependant que le coût de ce type d'essais est important. Il ne nous semble pas qu'ils aient vocation à devenir des essais de routine de type « essais d'aptitude » (par exemple à vocation réglementaire) comme cela peut exister dans le domaine des analyses de laboratoire.

Les perspectives de ce type d'essai devraient plutôt être orientées vers des problématiques techniques bien spécifiques avec un objectif de collaboration et d'échange afin d'améliorer la qualité globale des données acquises au niveau national. Ainsi, certaines difficultés concrètes dont font régulièrement part les agences de l'eau concernant la surveillance de certaines substances, pourraient être la base d'organisation de tels essais. Dans ce cadre, les deux aspects « échantillonnage » et « analyse » pourraient être envisagés au sein d'un même essai. Il suffirait pour cela de prolonger le type d'essai décrit dans ce rapport par l'envoi d'échantillons ou étalons de contrôle envoyés aux laboratoires participants à la suite de la campagne d'échantillonnage. L'objectif serait d'apporter une solution aux problèmes identifiés et de cibler les opérations critiques entre l'échantillonnage et l'analyse.

D'autres types d'essais sont aussi envisageables en ce qui concerne plus spécifiquement le milieu souterrain. L'essai décrit dans le rapport a été organisé sur un site « non équipé » c'est-à-dire sans pompe à demeure. L'organisation d'un essai collaboratif sur le même principe que celui du rapport mais sur un site « équipé » pourrait apporter des informations complémentaires, et ceci d'autant plus que ce type de site est majoritaire dans le cadre des réseaux de surveillance nationaux.

Par ailleurs, le site choisi est situé dans un contexte hydrologique relativement simple. Les conditions d'échantillonnage ont donc été facilitées (peu de rabattement, forte production du site). Ce choix avait été fait pour un premier essai de ce type afin d'assurer une équité de l'essai (mêmes conditions pour tous les participants) et afin de réduire la durée de l'essai à une semaine. D'autres contextes plus délicats pourraient être étudiés d'un point de vue des pratiques d'échantillonnage et de l'impact sur les résultats. On peut notamment citer des sites pour lesquels la production est faible (rabattement important) ou bien encore des sites qui montreraient une stratification des concentrations. Le type de contexte pourrait être choisi en fonction des principales problématiques identifiées par les gestionnaires. Certaines études pourraient être réalisées de façon simplifiée par une seule équipe qui testerait différents protocoles d'échantillonnage et en montrerait les avantages et inconvénients sur les sites choisis. Des conditions pratiques de l'échantillonnage (par exemple type de tuyau en fonction des substances à échantillonner) peuvent aussi être des pistes pour des essais de terrain

Enfin, de façon plus quantitative, cet essai a apporté quelques premières informations sur la variabilité des données liée à l'échantillonnage et donc sur les incertitudes.

Dans les années à venir, l'évaluation des tendances à la hausse ou à la baisse des concentrations de polluants ainsi que la mesure des effets de certaines mesures de gestion vont très certainement devenir des enjeux majeurs de la surveillance. Même si les estimations des incertitudes analytiques et d'échantillonnage ne pourront pas à elles seules répondre à cette problématique elles seront très certainement des outils nécessaires pour obtenir des réponses fiables. Le type d'essai présenté dans ce rapport ainsi que ceux déjà organisés par ailleurs au niveau national apportent des informations précieuses sur le sujet mais sur un nombre de substances limité. Des informations complémentaires devraient être recherchées à la fois pour confirmer les tendances observées et pour élargir la quantité d'information disponibles. Là encore, le choix des substances ou des contextes devrait être fait avec les gestionnaires afin de concentrer les efforts sur les substances les plus pertinentes.

17. Bibliographie

- [1] Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE) 2000/60/CE.
- [2] Directive 2006/118/CE du parlement européen et du conseil du 12 décembre 2006 sur la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration.
- [3] Arrêté du 17 décembre 2008 établissant les critères d'évaluation et les modalités de détermination de l'état des eaux souterraines et des tendances significatives et durables de dégradation de l'état chimique des eaux souterraines.
- [4] Gluschke M. (2008) - Collaborative Sampling Trial in the context of quality Assurance in the german marine monitoring programme for the North sea and the Baltic Sea, Accred Qual Assur, 13: 101-107.
- [5] S. Squire and M. Ramsey (2001) - Inter-organisational sampling trials for the uncertainty estimation of landfill gas measurements, J. Environ. Monit., 3: 288-294.
- [6] FD X31-615 (2000) - Qualité du sol - Méthodes de détection et de caractérisation des pollutions - Prélèvements et échantillonnage des eaux souterraines dans un forage.
- [7] FDT90523-3 (2009) – Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement – Partie 3 – Prélèvement d'eau souterraine.
- [8] ISO 5667-11 (1993) - en cours de révision - Qualité de l'eau. Échantillonnage. Partie 11 : guide général pour l'échantillonnage des eaux souterraines.
- [9] Circulaire 2007-23 (7 mai 2007) - Circulaire définissant les « normes de qualité environnementale provisoires (NQE_p) » des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau. Cette circulaire fixe également les objectifs nationaux de réduction des émissions de ces substances et modifie la circulaire DCE 2005/12 du 28 juillet 2005 relative à la définition du « bon état »
- [10] GHESTEM JP, LACHENAL J. (2008) - Incertitude sur l'échantillonnage et le prélèvement d'eaux : synthèse bibliographique, BRGM/RP-56885-FR, 58 p., http://www.aquaref.fr/publications_prelevements.
- [11] GHESTEM J.P., FISICARO P., (2008) - Cahier des charges pour la réalisation d'un essai intercomparaison sur le prélèvement en eau souterraine. BRGM/RP-56902-FR, 45 p., http://www.aquaref.fr/publications_prelevement.s.
- [12] NF EN ISO 5667-3 (2003) - Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 3 : La conservation et la manipulation des échantillons d'eau.
- [13] EURACHEM/CITAC (2007) - Measurement uncertainty arising from sampling.
- [14] Gluschke M. (2008) - Collaborative Sampling Trial in the context of quality Assurance in the german marine monitoring programme for the North sea and the Baltic Sea, Accred Qual Assur, 13: 101-107.

- [15] Ramsey, M.H., Argyraki, A. (1997) - Estimation of measurement uncertainty from field sampling: implications for the classification of contaminated land. *The Science of the Total Environment*, 198, pp 243-257.
- [16] Ramsey, M.H. (1998) - Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, pp 97-104.
- [17] Roban v.1.01 software for the estimation of measurement uncertainty - Copyright 2001 University of Newcastle upon Tyne, Water Resource Systems Research Laboratory; Imperial College, London; University of Sussex, Centre for Environmental Research.
- [18] Roy S, Fouillac A.M. (2004) - Uncertainties related to sampling and their impact on the chemical analysis of groundwater, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol 23, n°3, p 185-193.

Annexe 1

Composition du groupe de pilotage « essai eau souterraine »

Liste des membres du groupe « essai eau souterraine »

Organisme	NOM / Prénom	email
Agence de l'eau Seine Normandie	SARRAZA Manuel	sarraza.manuel@aesn.fr
ONEMA	JOURDAN Christian	christian.jourdan@onema.fr
BRGM	GHESTEM Jean-Philippe	jp.ghestim@brgm.fr
BRGM	ROY Stéphane	s.roy@brgm.fr
COPREC	CIRCAL Jean Philippe	Jean-Philippe.Circal@sgs.com
ASLAE	GALINIE Anne Marie	anne-marie.galinie@cg81.fr
ASLAE	SELVE Michèle	mselve@cg19.fr
ASLAE	LADSOUS Djamilia	djamilia.ladsous@cg77.fr
ALCESE	BOSSERT Emmanuelle	hossert@car-analyse.com
INERIS	LEPOT Bénédicte	benedicte.lepot@ineris.fr
INERIS	BLANQUET Jean-Pierre	jean-pierre.blanquet@ineris.fr
Agence de l'eau Adour Garonne	FOURNIER Isabelle	isabelle.fournier@eau-adour-garonne.fr
Agence de l'eau Artois Picardie	VALLEE Karine	k.vallee@eau-artois-picardie.fr
Agence de l'eau Loire Bretagne	RATHEAU David	david.ratheau@eau-loire-bretagne.fr
Agence de l'eau Rhin Meuse	MARCHETTO Magali	Marchetto@eau-rhin-meuse.fr
Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse	RETHORE Virginie	virginie.rethore@eurmc.fr
Agence de l'eau Seine Normandie	HEBERT Arnaud	hebert.amaud@aesn.fr (remplacé par c. Garnier)
Agence de l'eau Seine Normandie	GARNIER-SERENO Cécile	GARNIER.Cecile@aesn.fr
LNE	FISICARO Paola	paola.fisicaro@lne.fr
LNE	LACHENAL Jacques	Jacques.Lachenal@lne.fr

Annexe 2

Caractéristiques du site de l'essai

Le site sélectionné se situe sur la commune de La Chapelle Saint Luc en banlieue de Troyes. Il s'agit d'un piézomètre de contrôle en amont de captages d'alimentation en eau potable. Il est suivi par les services de la DDASS de l'Aube depuis au moins 2003.

Ce site a une forte capacité de recharge et présente des concentrations significatives en nitrates, pesticides, tétrachloréthylène et quelques éléments traces.

Les pages suivantes présentent les coupes et caractéristiques de l'ouvrage.

Bien que ne faisant pas partie d'un réseau DCE, le site de La Chapelle Saint Luc a été retenu pour les raisons suivantes :

- Présence de plusieurs familles de polluants à des concentrations significatives et concentrations stables dans le temps.
- Très bonne capacité de recharge (recharge rapide en moins d'une heure).
- Bonne accessibilité.
- Forage non équipé.
- Site relativement central géographiquement.

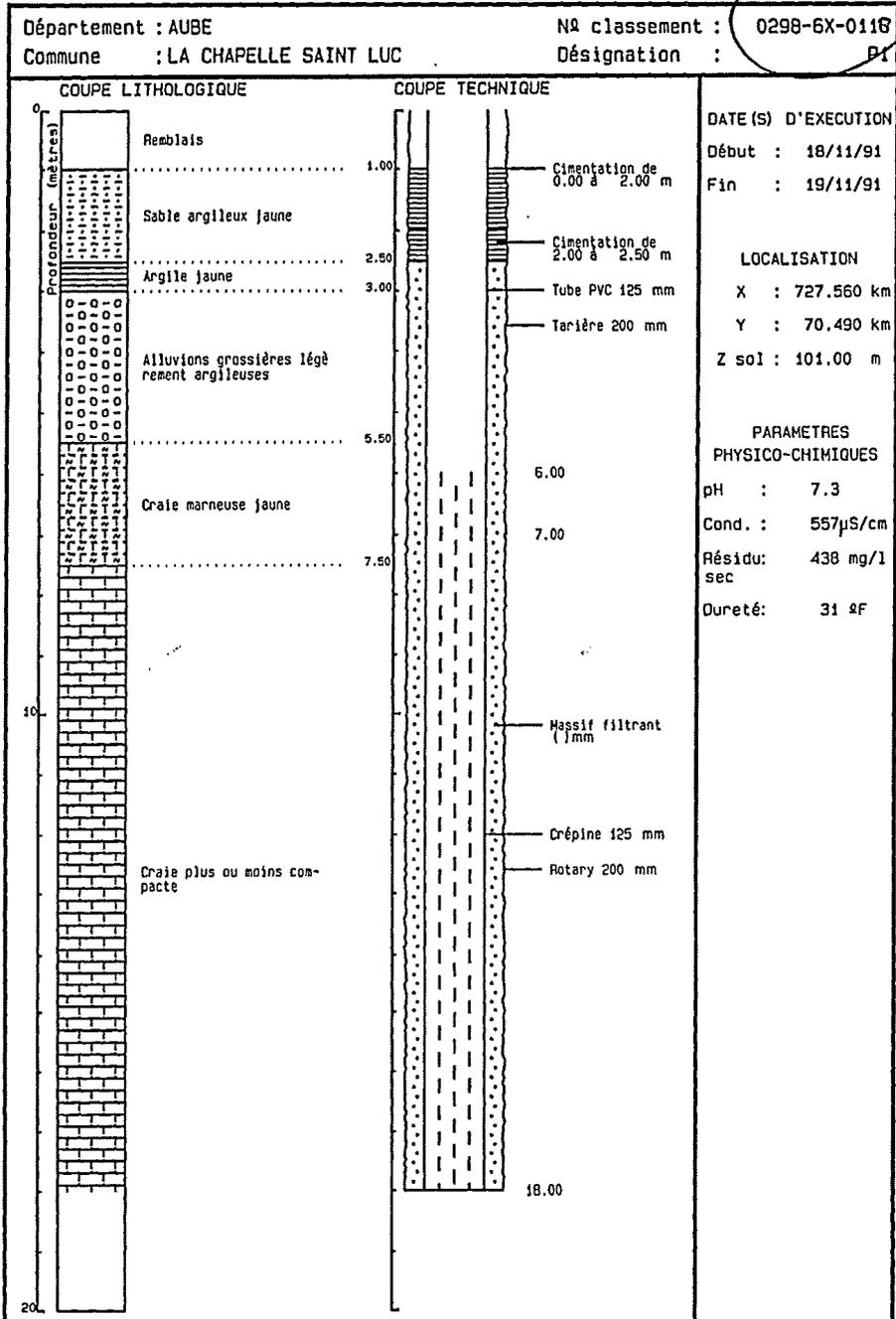
		Indice : 0298 6X 0118 Désignation : P1		Nbre d'ouvrages : 1 Coupe géologique : Présente Niveau d'eau : Présent Nbre mesures piézo. : 0 Nbre analyses d'eau : 0 Nbre documents numérisés : 6	
BRGM /CHA					
Département	10 AUBE				
Commune	081 CHAPELLE-SAINT-LUC(LA)				
Adresse ou Lieu-dit	AMONT C.C. FOUCHY, RUE FERDINAND BUISSON, CONTRE PENETRANTE NORD				
Région géologique	SENONAIS-PUISAYE				
Bassin versant	SEINE				
Carte Topo	TROYES				
Nature	SONDAGE			Nbre observ.	1
Date fin travaux	19/11/1991	Importance	Echantillons conservés NON		
Maitre d'Oeuvre	CCI DE TROYES				
Propriétaire	CCI DE TROYES				
Exploitant					
Entrepreneur	SONDALP				
Dossier instruit par	A. KERBAUL		Date d'instruction du dossier	02/04/1993	
Confidentialité	D	Date domaine public	Date de dernière mise à jour	03/05/1994	
Références	CF RAPPORTS ANNUELS BRGM SUR EVOLUTION CHIMIQUE DE LA NAPPE				
Code liaison	Num liaison	Réseau		Saisie en : Lambert 1 - Nord	
Profondeur atteinte/hauteur	18.00 m	Diamètre tubage	113 mm	X =	727.560 KM lon= 4° 03' 23" 68
		(intérieur minimum crépine)		Y =	70.490 KM lat= 48° 19' 19" 97
Profondeur eau/sol	2.92 m	Date mesure	09/12/1991	Zone Lambert 1	Lambert 2 étendu
Z origine coupe	101.00 m	Précision Z coupe	EPD	X =	727580 m
Auteur Coupe	SONDALP	le		Y =	2370644 m
				Préc. X,Y	Qualité Pos.
				Z =	101.00 m Précision Z = EPD
				Z_BDALTI	103.00 m
Recueilli par	BRGM				
Au titre du Code Minier	OUI	et/ou Police des eaux	NON	Hors Déclaration	NON Point d'eau OUI
Mode d'exécution	EAU, ROTATION.				
Etat de l'ouvrage	ACCES, MESURE, PRELEV, TUBE-PLASTIQUE.				
Utilisation					
Objet de la recherche					
Objet de l'exploitation					
Obj. Reconnaissance	NAPPE.				
Documents	PLAN-SITUATION, COUPE-GEOLOGIQUE, COUPE-TECHNIQUE, CHIMIE-EAU, HYDROCHIMIE-TRACES.				
Gisement					

Date d'édition de ce document : 22/07/2008

BANQUE DU SOUS-SOL FRANCAIS

Mod. BSS/ORAN°10 (07/2002)

RC



B. R. G. M. CHAMPAGNE-ARDENNE

Annexe 3

Formulaire d'enquête auprès des préleveurs

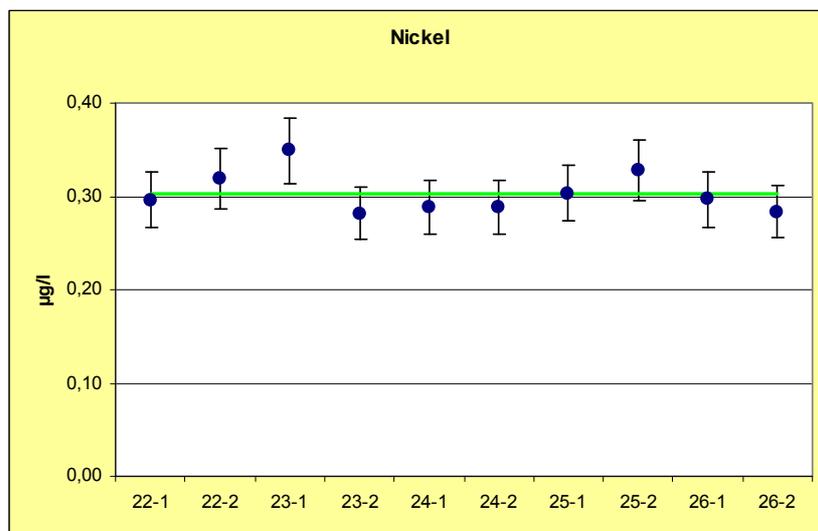
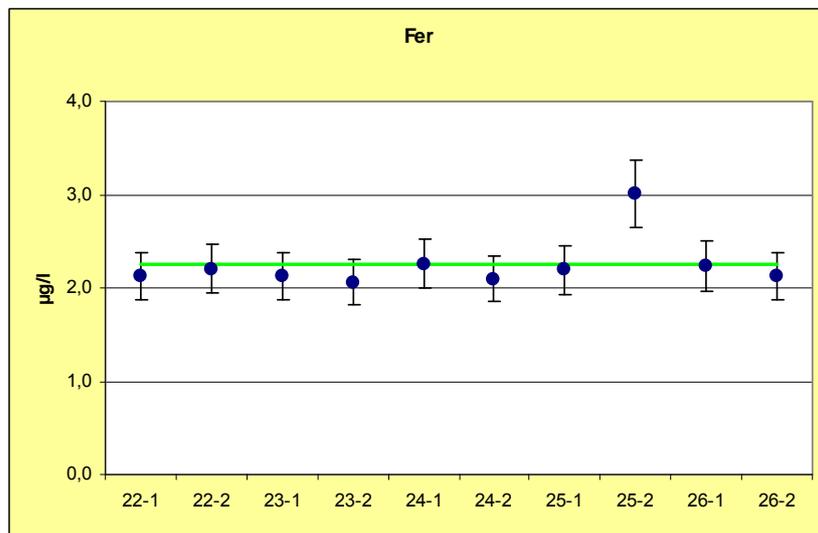
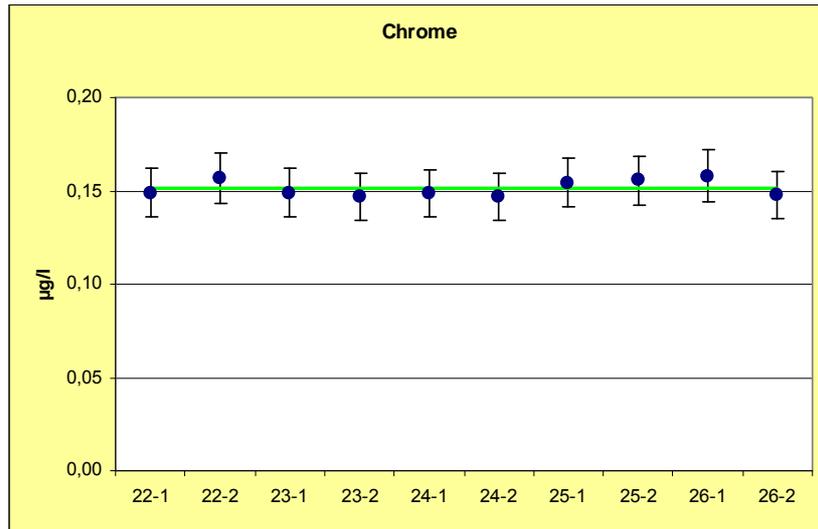
Essai sur site - Evaluation des opérations de prélèvement en eau souterraine - Questionnaire aux participants		Restitution le :	
Nom			
Organisme			
Questions	Oui	Non	Commentaires / Références des documents
Informations générales			
Votre établissement a-t-il une démarche ou un système d'assurance qualité ?			
1. Certification (si oui, préciser l'organisme de certification)			
2. Accréditation (si oui, préciser l'organisme d'accréditation)			
Votre établissement est-il accrédité pour les prélèvements d'eau ?			
Si non, envisagez une démarche d'accréditation ?			
Si oui depuis quand ?			
Si oui, pour quels types d'eau ?			
1. eaux de rivières,			
2. eaux destinées à la consommation humaine,			
3. eaux de loisirs naturelles,			
4. eaux résiduaires			
5. eaux souterraines			
Dans votre établissement, combien d'agents préleveurs sont habilités à réaliser des prélèvements en eau souterraine ?			
Combien de prélèvements en eaux souterraines réalisez vous en une année ?			
Dans quels contextes effectuez vous ces prélèvements (DDASS, Agences de l'eau, ...)?			
Votre établissement a-t-il une activité de laboratoire d'analyse chimique des eaux.			
Personnel			
Comment assurez-vous la formation du personnel affecté aux opérations de prélèvements (formations externes, formations internes, compagnonnage...)?			
Assurez-vous le maintien des compétences du personnel affecté aux opérations de prélèvements ?			
Si oui par quel moyen (formation externe, interne, ...) et à quelle fréquence ?			
En cas de participation à formations externes, pouvez vous préciser ces formations ?			
Préparation de la campagne de prélèvement			
Quelles informations liées au point de prélèvement demandez vous pour préparer une campagne de prélèvements en eau souterraine (ex : objectif de l'intervention, coupe technique, perméabilité des terrains, accessibilité, type de polluants présents, teneurs , ...) ? Autres (précisez).			
De quelles informations liées au point de prélèvement disposez vous généralement pour réaliser ces campagnes ?			
Qui vous fournit ces informations ? Sous quelles formes ?			
Selon vous quelles sont les informations qui manquent le plus souvent ?			
Le personnel réalisant les prélèvements est-il sensibilisé à la législation sur le rejet des eaux de pompage ?			
Sur quelle réglementation vous appuyez vous pour le rejet des vos eaux de pompage ?			
Recevez vous des demandes de prélèvement au format SANDRE EDILABO ?			
Matériel de pompage			
Effectuez vous des contrôles et /ou conditionnement sur les matériels de prélèvement suivants avant le départ sur le terrain ? Si oui lesquels ?			
1. Pompe ?			
2. Tuyaux ?			
3. Autres (seaux, préleveurs, ... ?)			
Quel type de tuyaux utilisez vous (matériau) ?			
Quel type de pompe utilisez vous ?			

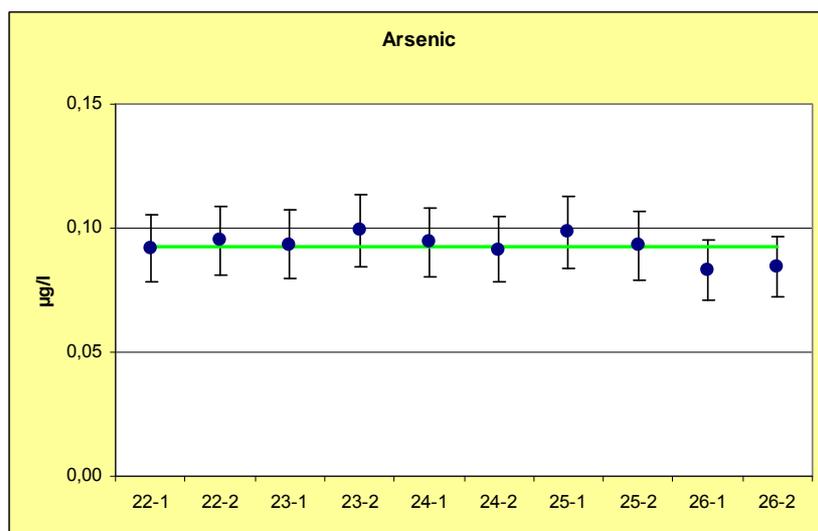
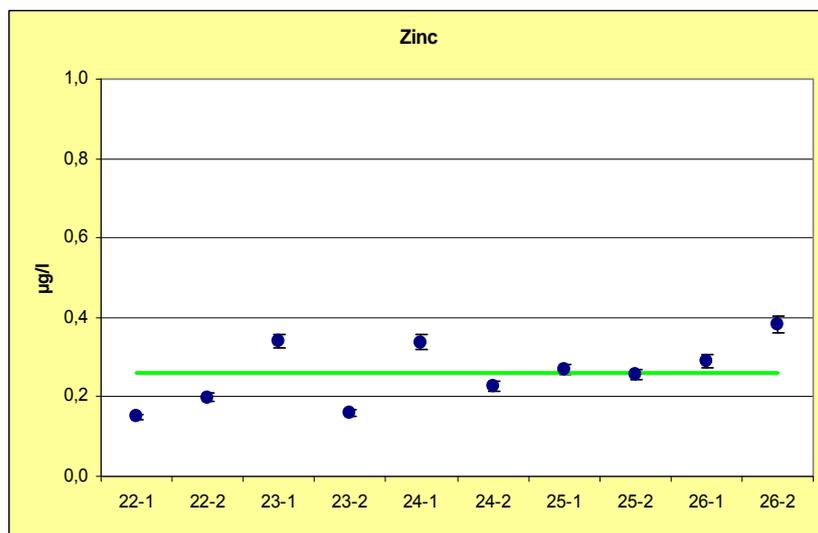
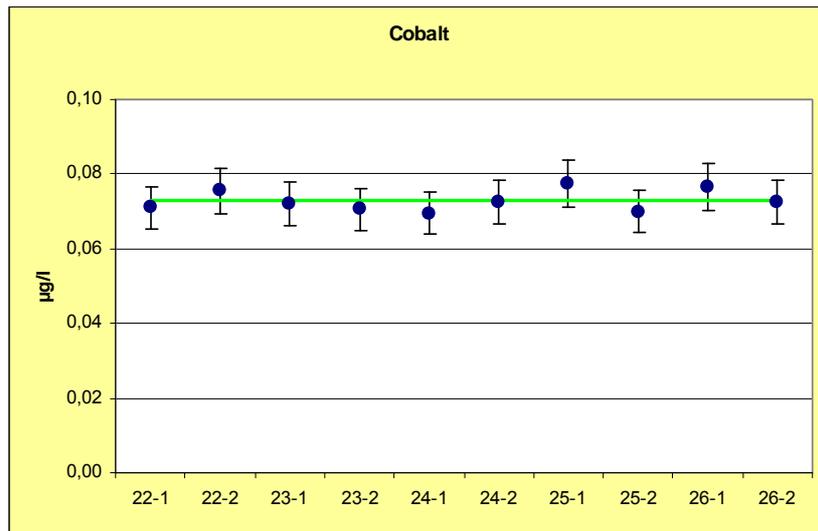
Essai collaboratif sur l'échantillonnage en eau souterraine

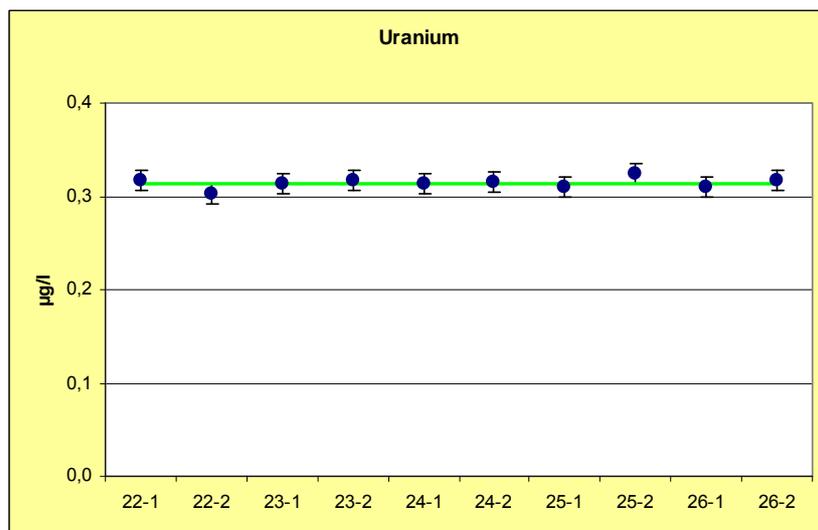
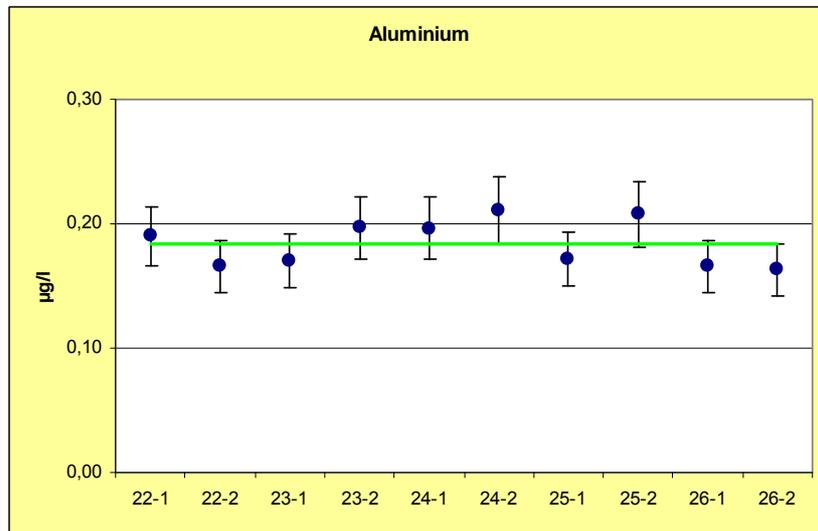
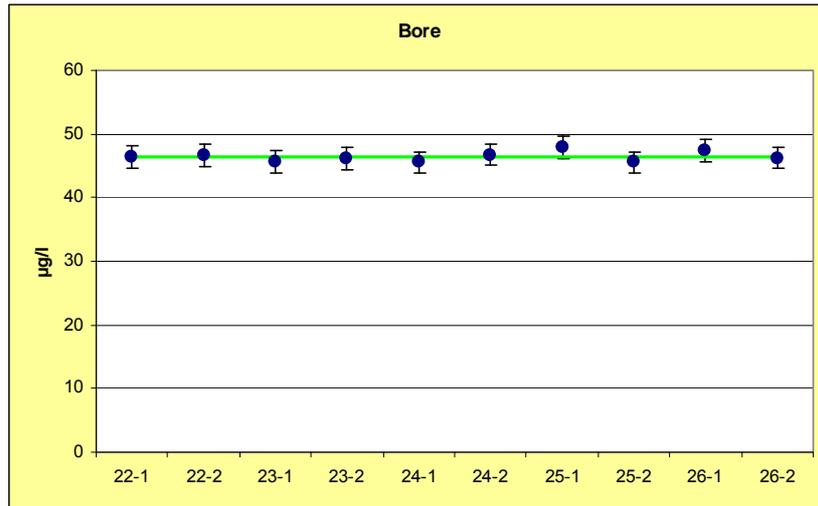
Mesure des paramètres physico-chimiques sur site			
L'étalonnage des appareils est-il effectué sur site et/ ou en laboratoire ? Préciser pour quels appareils ?			
L'étalonnage est-il effectué avec des solutions raccordées ?			
Effectuez-vous une évaluation métrologique de vos appareils ?			
Pour la mesure de l'oxygène dissous comment effectuez-vous l'étalonnage (1 ou 2 points) ?			
Pour la mesure de la conductivité dissous comment effectuez-vous l'étalonnage (1 ou 2 points) ?			
Quel type de mesure utilisez-vous pour la mesure de l'oxygène dissous ? (ampérométrique ou autre)			
Effectuez-vous une étude de linéarité de votre oxymètre ?			
Pour la mesure de pH comment effectuez-vous l'étalonnage (2 points ou multipoints) ?			
Effectuez-vous une évaluation des incertitudes de mesure ?			
Si oui, comment ?			
Un contrôle des appareils est-il effectué à la fin de la journée de prélèvement ?			
Prélèvements en eau souterraine			
Disposez vous de procédures ou modes opératoires décrivant les opérations de prélèvements en eau souterraine (fournir les références) ?			
Quel est le référentiel normatif ou documentaire principal auquel vous vous référez pour les prélèvements en eau souterraine ?			
Consignez-vous les observations faites sur le terrain ?			
Que regroupent ces observations ? <i>Par exemple : date, lieu de prélèvement, conditions météorologiques, type de prélèvement, mesures physico chimiques de terrain, quantité d'échantillon prélevé etc...</i>			
Disposez vous d'un formulaire type de restitution des campagnes de terrain ? Si oui pouvez vous en fournir un exemplaire ?			
Utilisez vous le format SANDRE EDILABO pour restituer les indications de terrain ou les résultats d'analyse sur site ?			
Comment déterminez vous le volume à purger avant prélèvement ?			
Quel débit de pompage pratiquez vous habituellement pour la purge ?			
Comment déterminez vous la position de la pompe pour la purge ?			
Comment déterminez-vous la profondeur de prélèvement ?			
Quel débit de pompage utilisez vous habituellement pendant le prélèvement ?			
Suivez-vous le niveau piézométrique durant le pompage ?			
Fixez vous un critère sur le niveau piézométrique pour stopper le pompage ?			
Quel(s) critère(s) utilisez vous pour déterminer le début du prélèvement ?			
Pratiquez vous des diagraphies ?			
Si oui dans quels cas et/ou à quelle fréquence ?			
Effectuez vous un prélèvement réparti ensuite entre les flacons ou bien prélevez vous successivement dans chaque flacon ?			
Contrôles qualité terrain			
Réalisez vous des contrôles qualité de type " blancs terrain" ?			
Si oui dans quels cas et/ou à quelle fréquence ?			
Réalisez -vous des contrôles qualité de type "témoin de terrain" ? <i>(échantillon contenant l'élément recherché et exposé aux mêmes conditions sur le terrain et pendant le transport que les échantillons prélevés)</i>			
Si oui dans quels cas et/ou à quelle fréquence ?			
Réalisez-vous un témoin de matériel entre deux lieux de prélèvements différents réalisés sur une même journée ? <i>(vérifier que le matériel d'échantillonnage a été décontaminé entre deux prélèvements)</i>			
Flaconnage, conservation et transport			
Existe-il une concertation entre le laboratoire réalisant les analyses et l'agent préleveur avant le prélèvement sur site ?			
Si oui, comment est-elle réalisée ?			

Annexe 4

Résultats de contrôle de site pour les éléments traces







Annexe 5

Résultats de l'essai pour les éléments traces

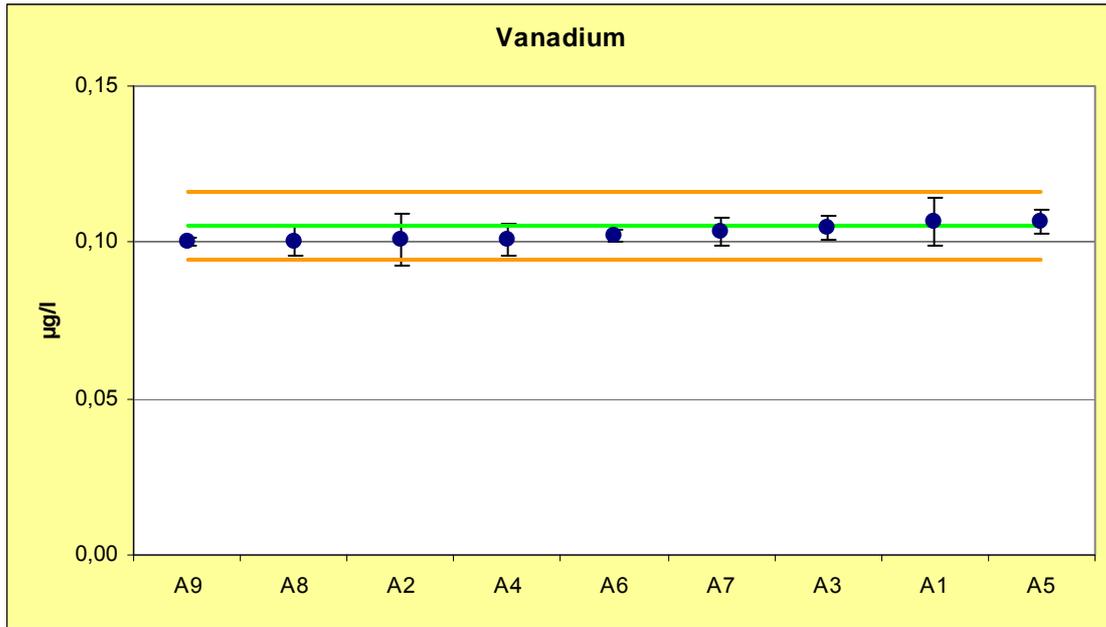


Figure 29 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre vanadium (flaconnage BRGM)

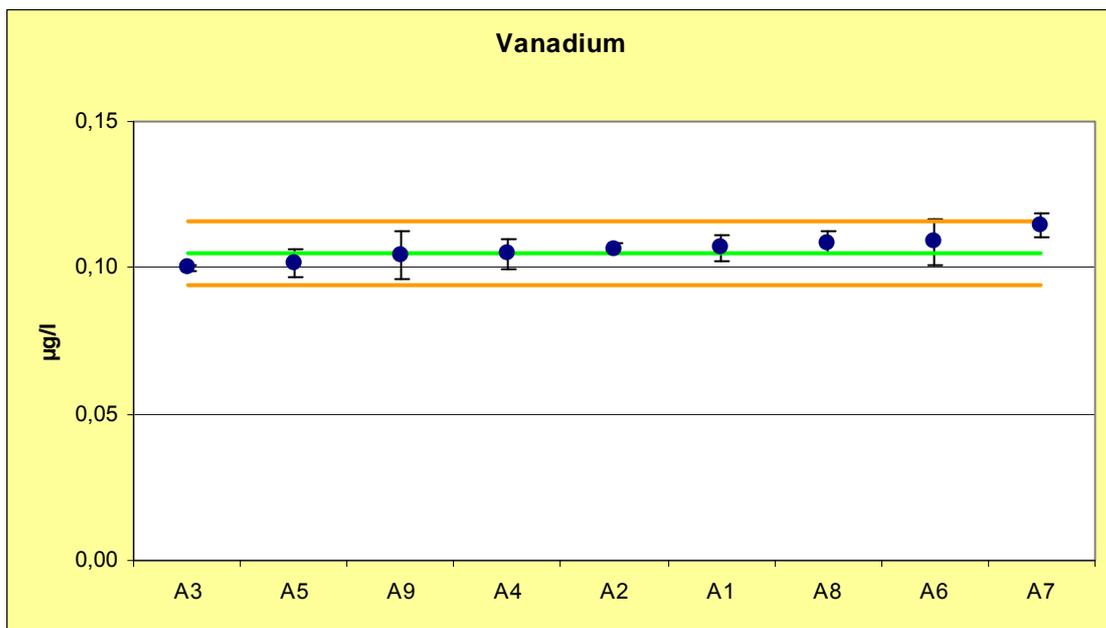


Figure 30 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre vanadium (flaconnage participants)

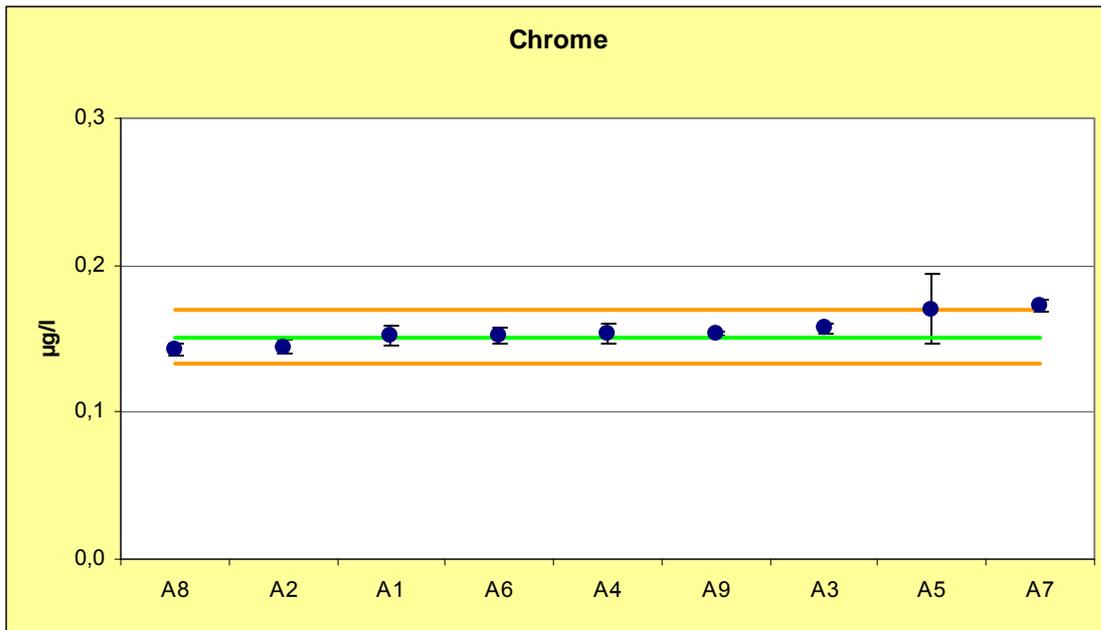


Figure 31 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre chrome (flaconnage BRGM)

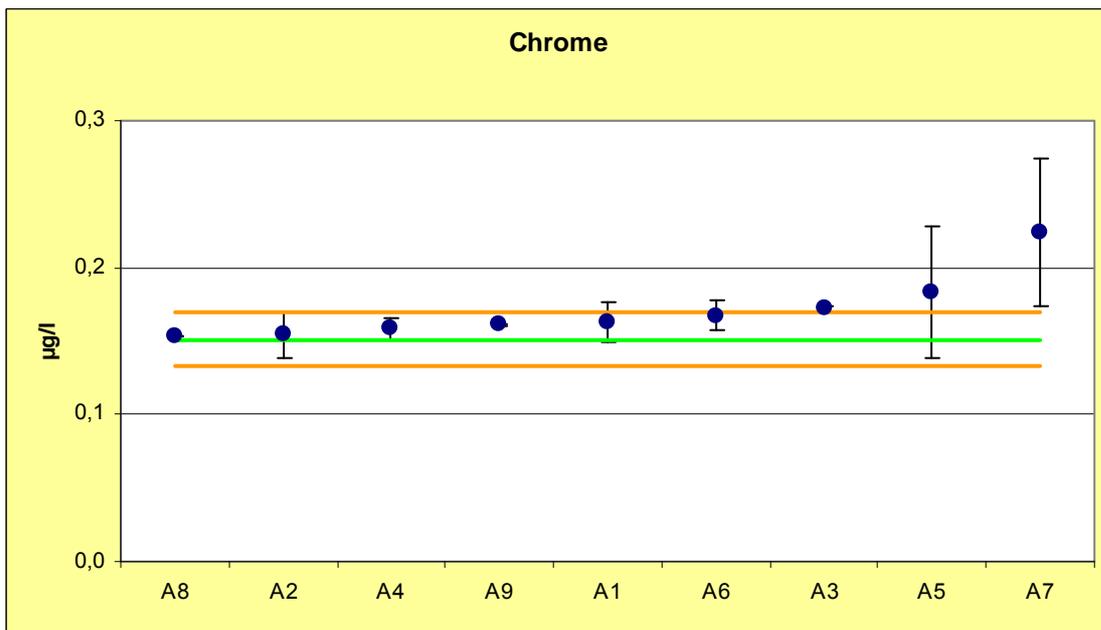


Figure 32 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre chrome (flaconnage participants)

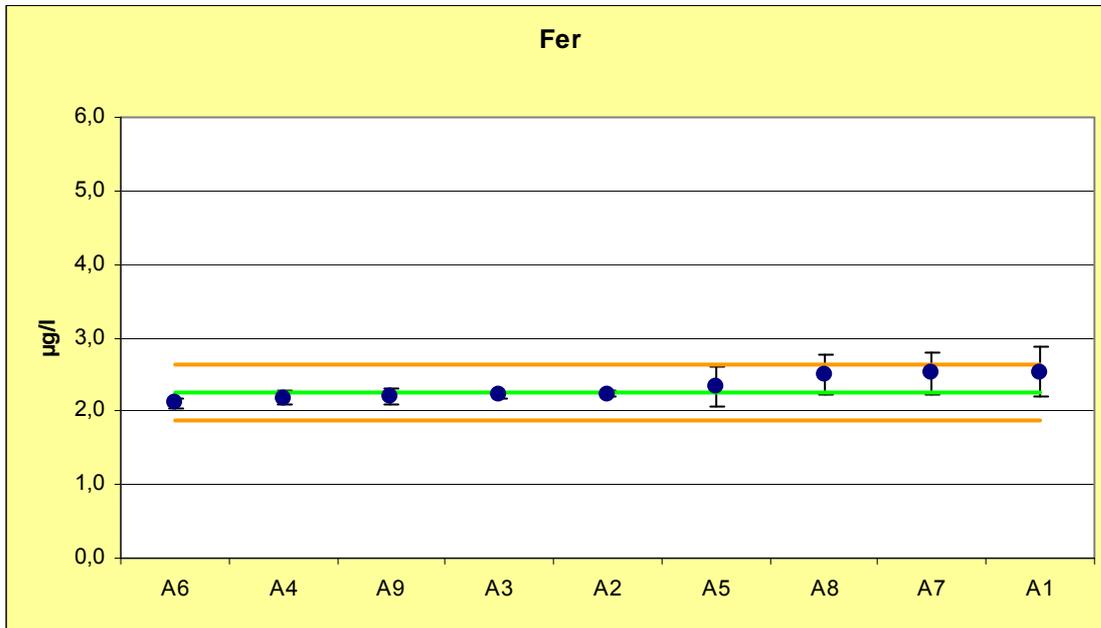


Figure 33 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre fer (flaconnage BRGM)

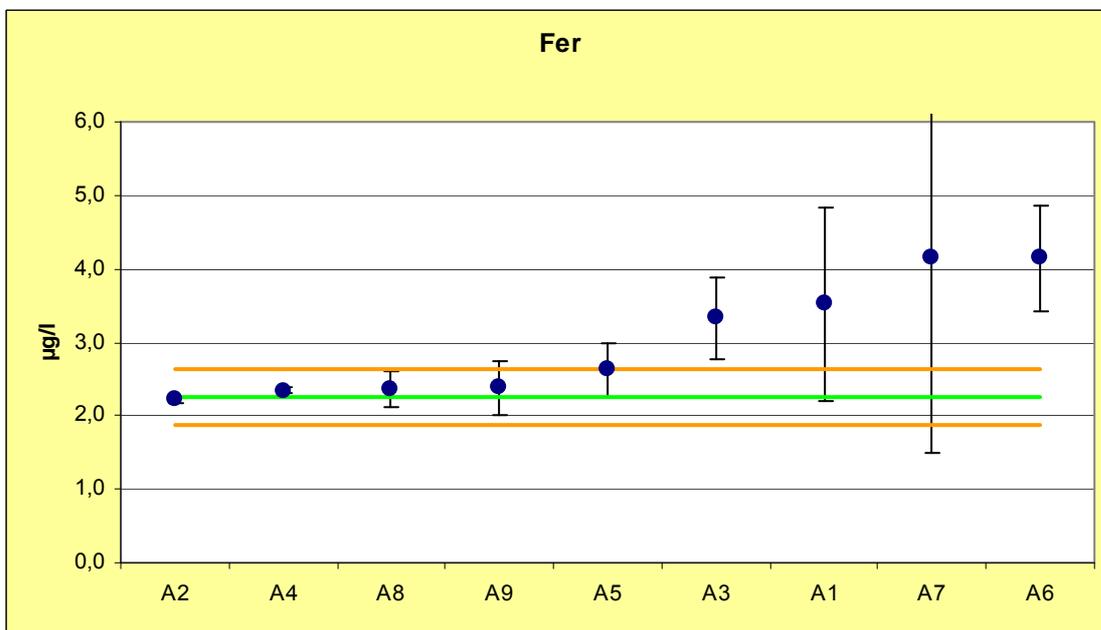


Figure 34 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre fer (flaconnage participant)

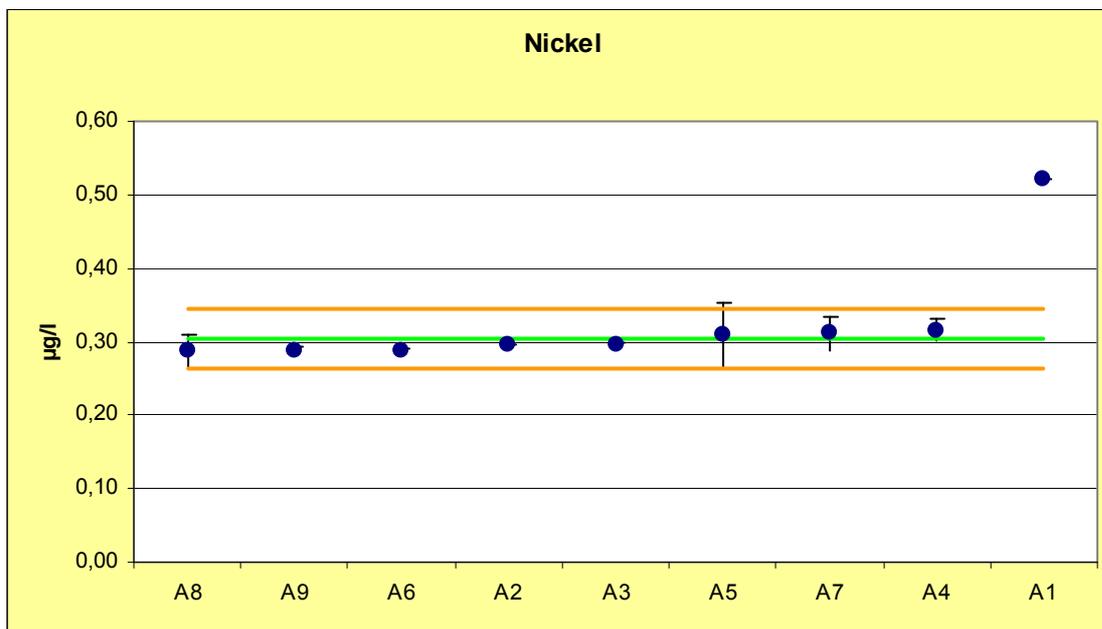


Figure 35 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre nickel (flaconnage BRGM)

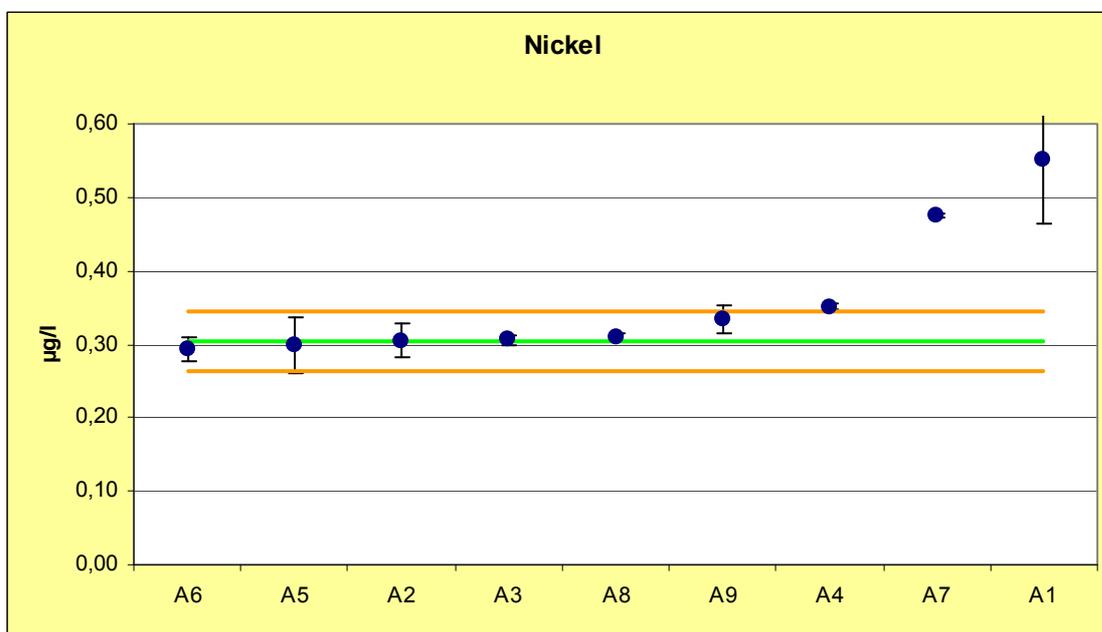


Figure 36 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre nickel (flaconnage participant)

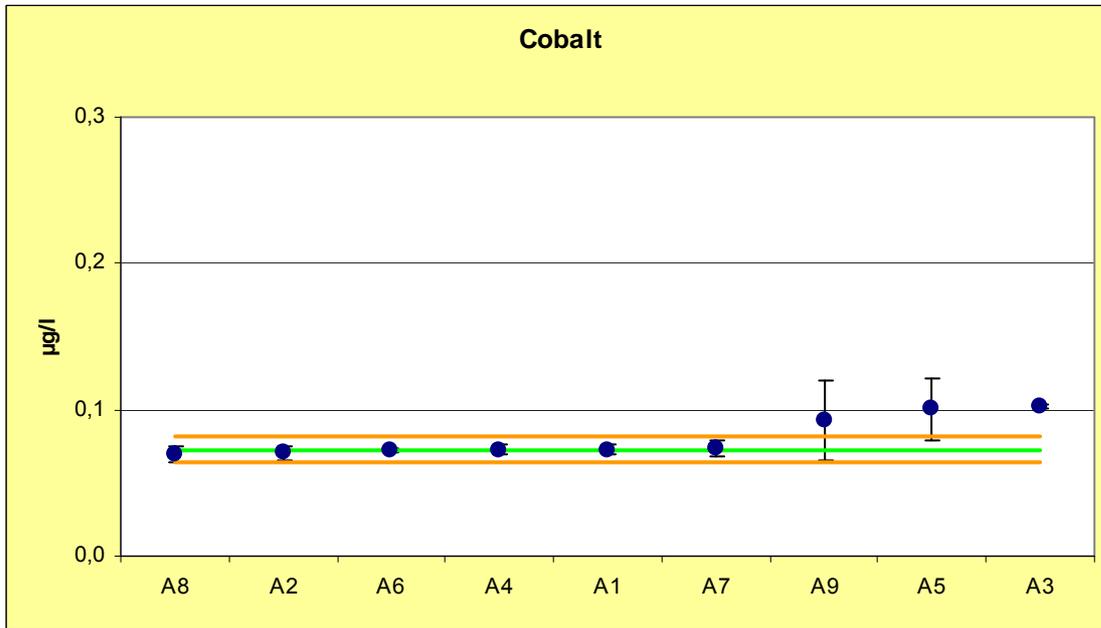


Figure 37 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre cobalt (flaconnage BRGM)

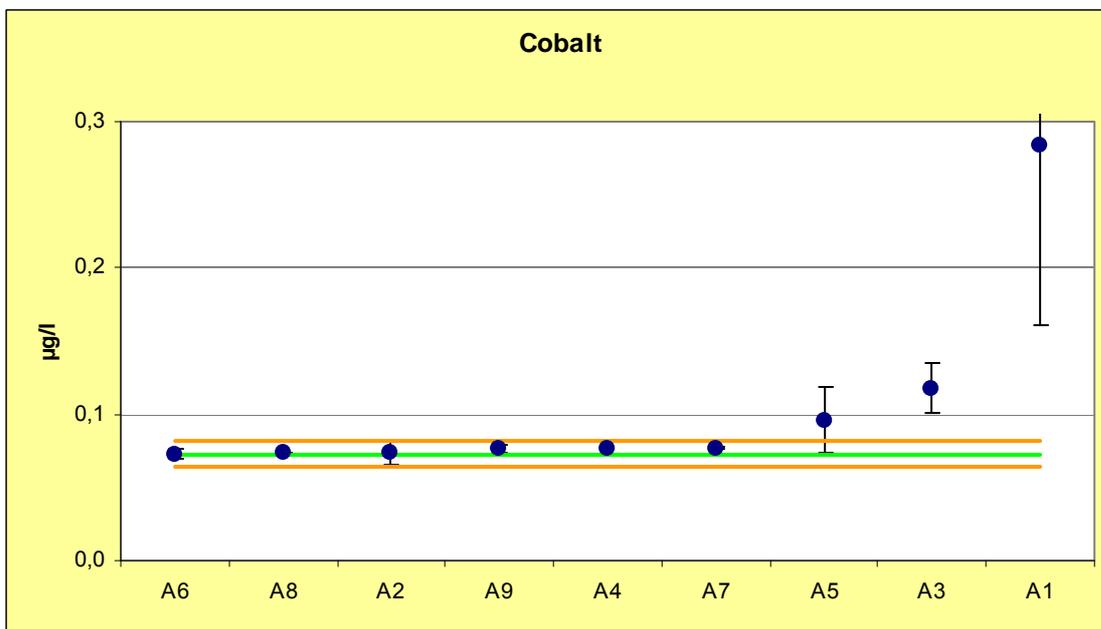


Figure 38 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre cobalt (flaconnage participants)

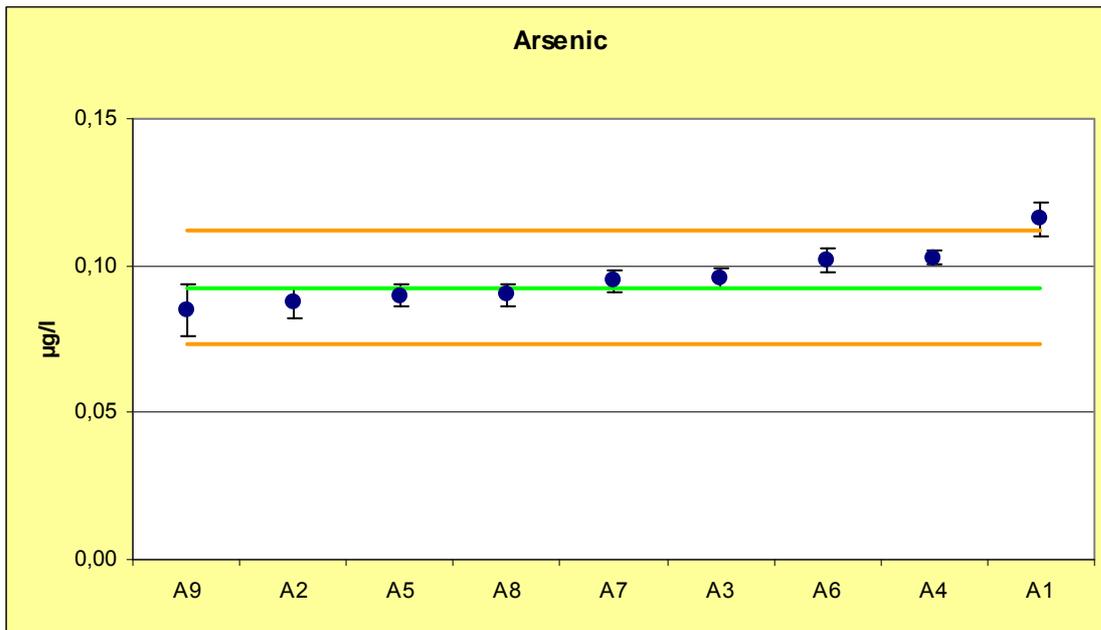


Figure 39 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre arsenic (flaconnage BRGM)

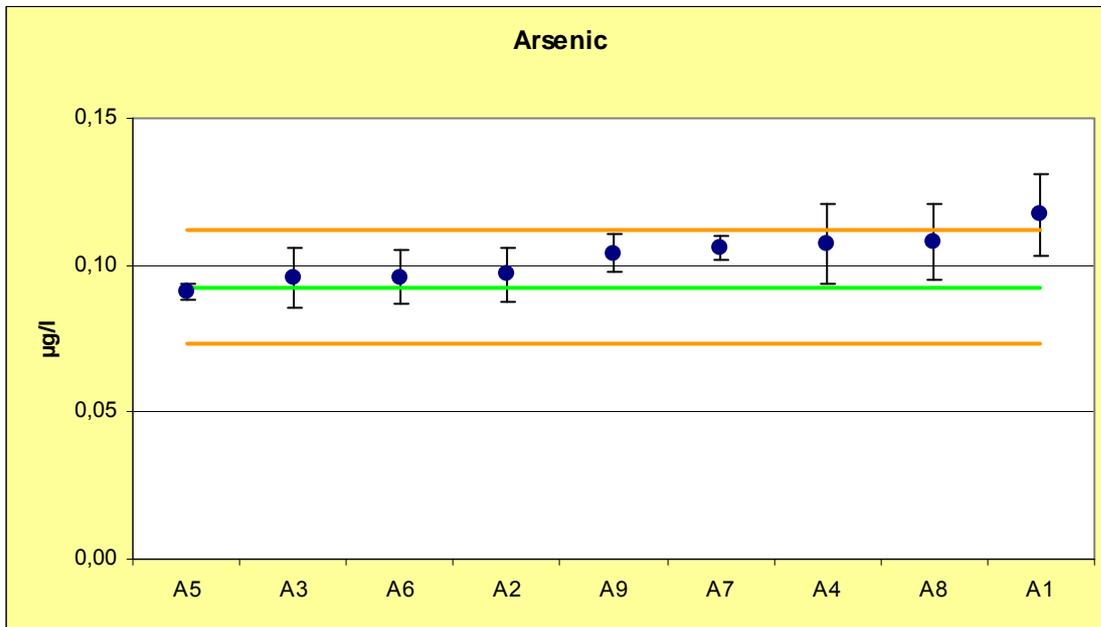


Figure 40 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre arsenic (flaconnage participants)

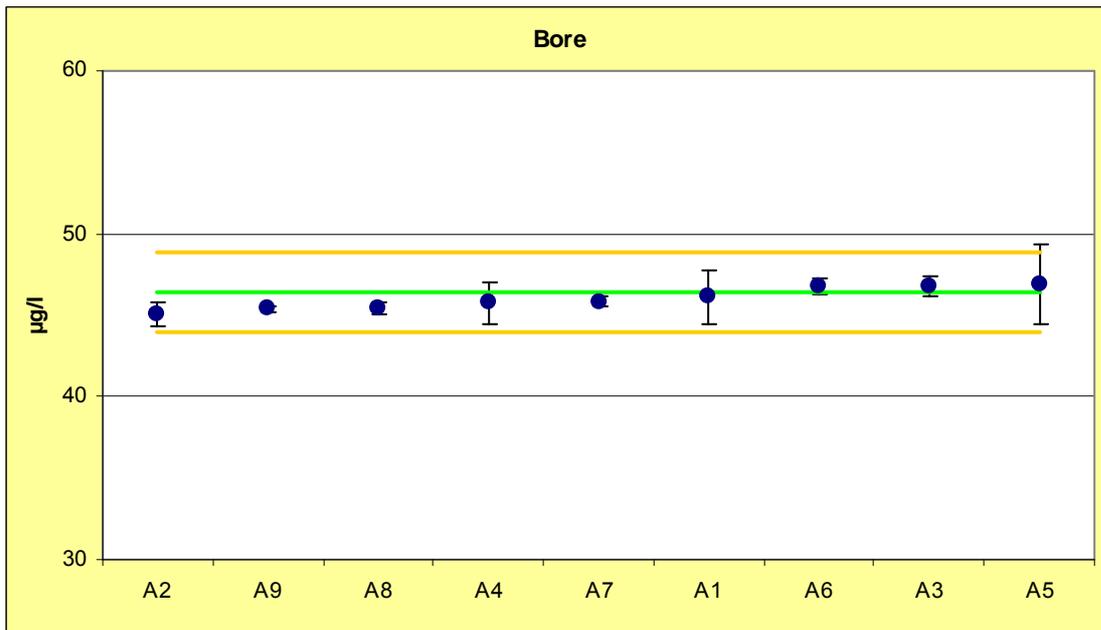


Figure 41 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre bore (flaconnage BRGM)

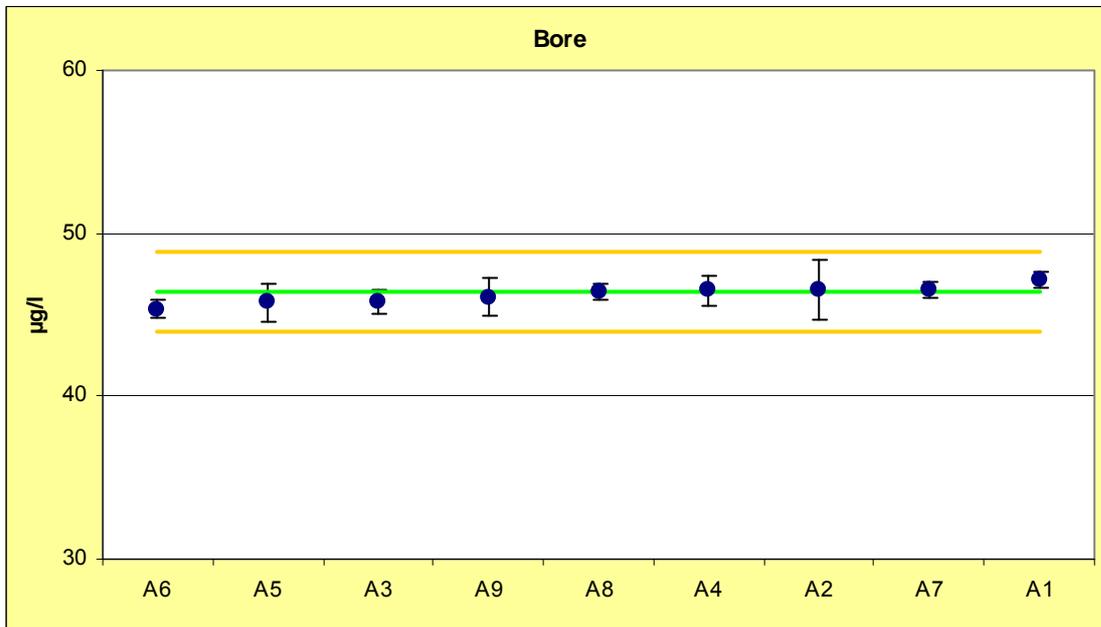


Figure 42 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre bore (flaconnage participants)

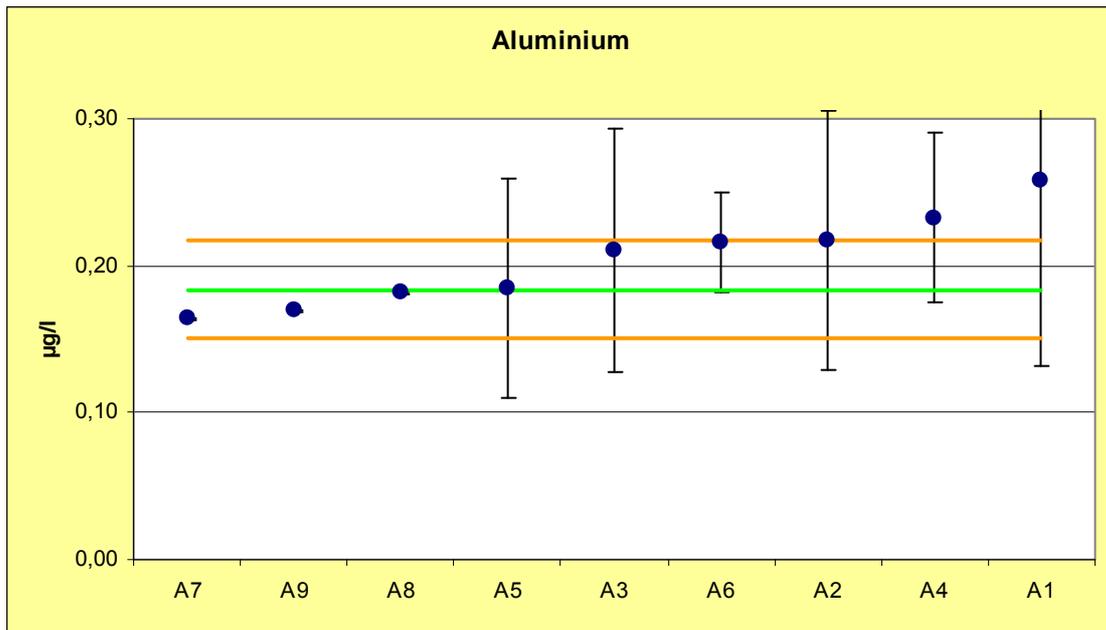


Figure 43 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre aluminium (flaconnage BRGM)

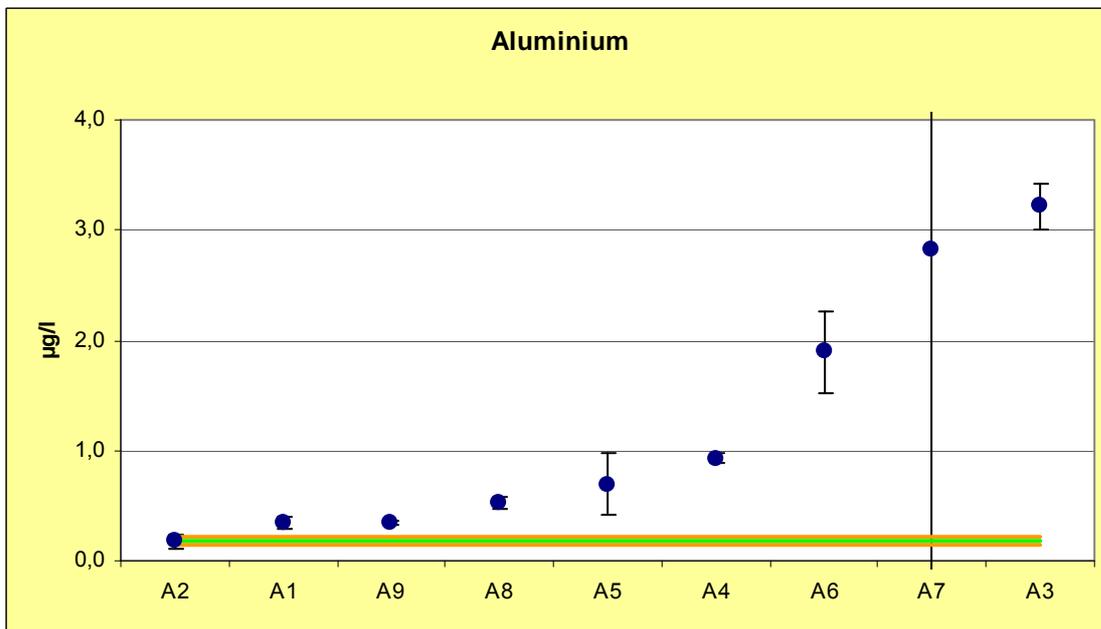


Figure 44 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre aluminium (flaconnage participant)

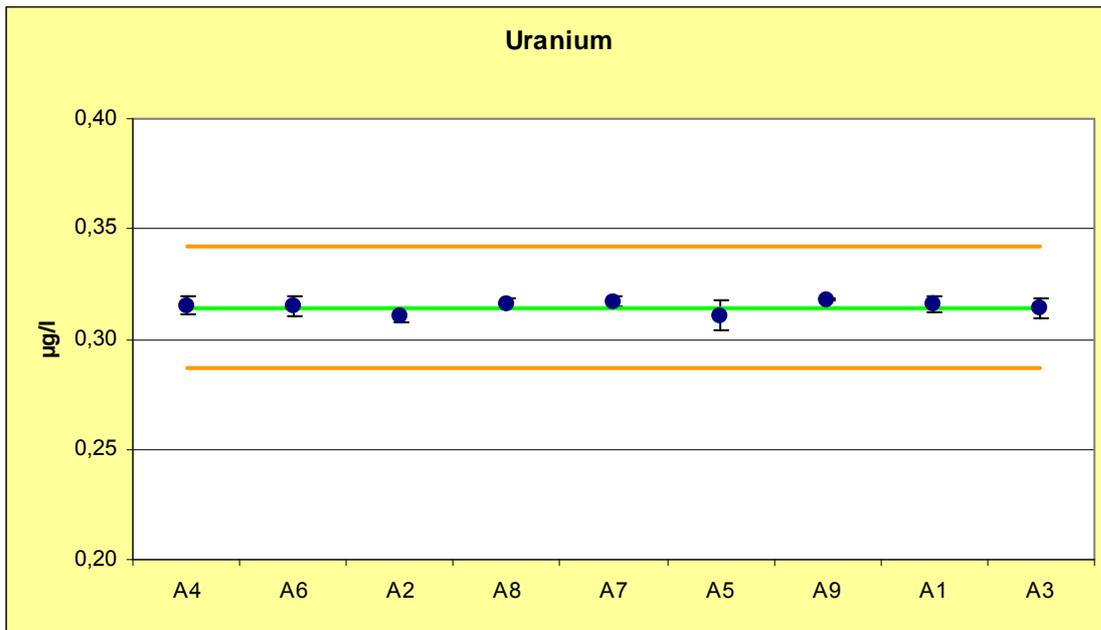


Figure 45 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre uranium (flaconnage BRGM)

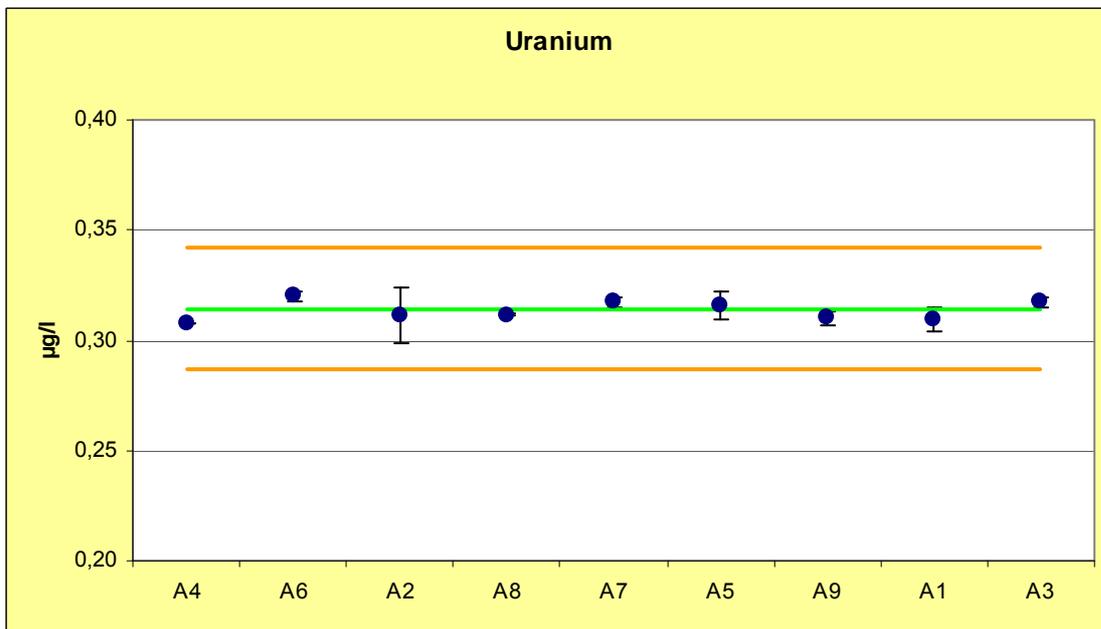
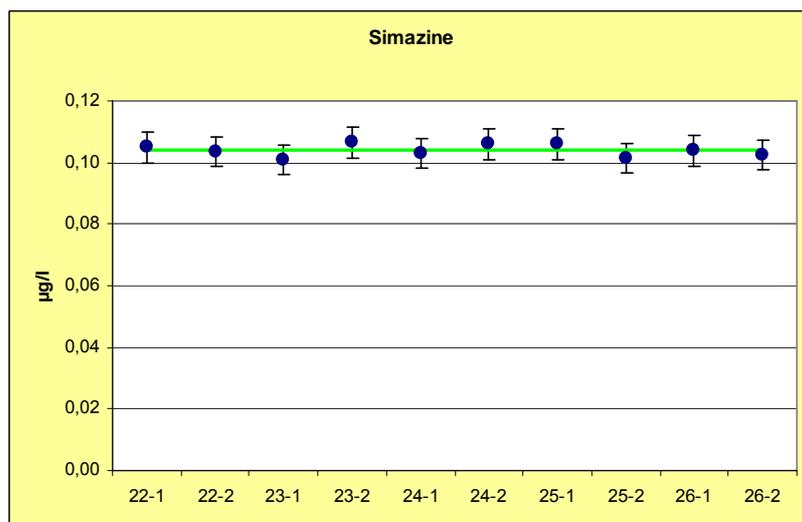
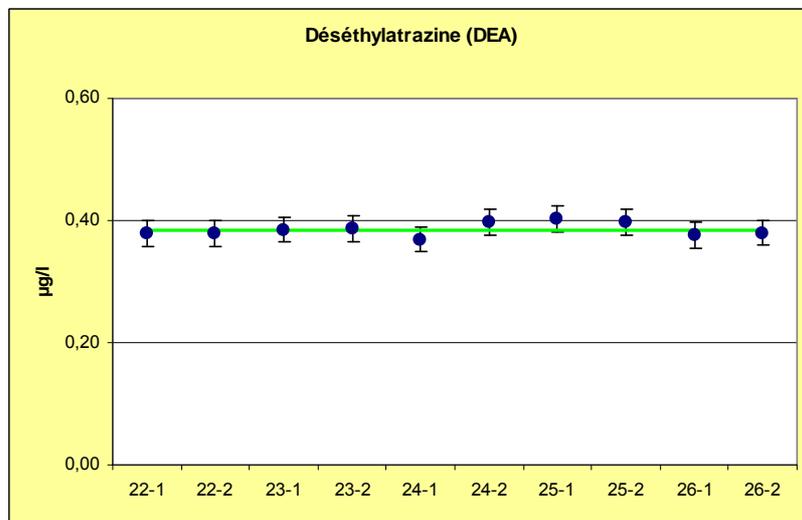
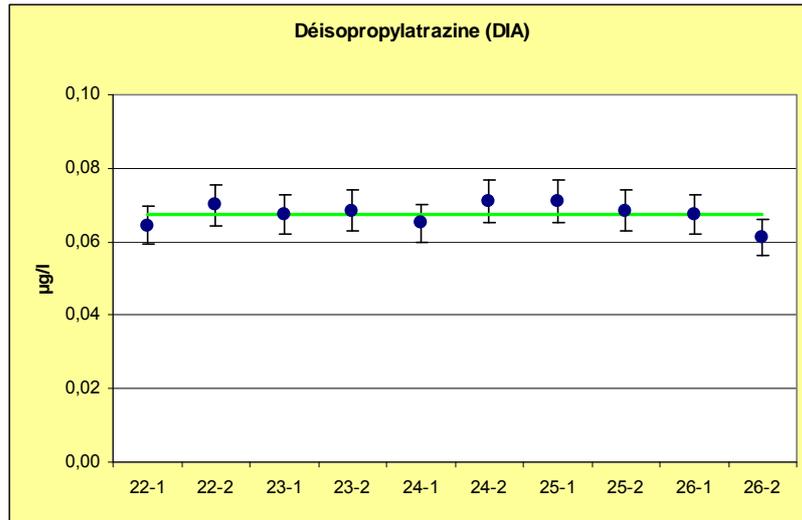
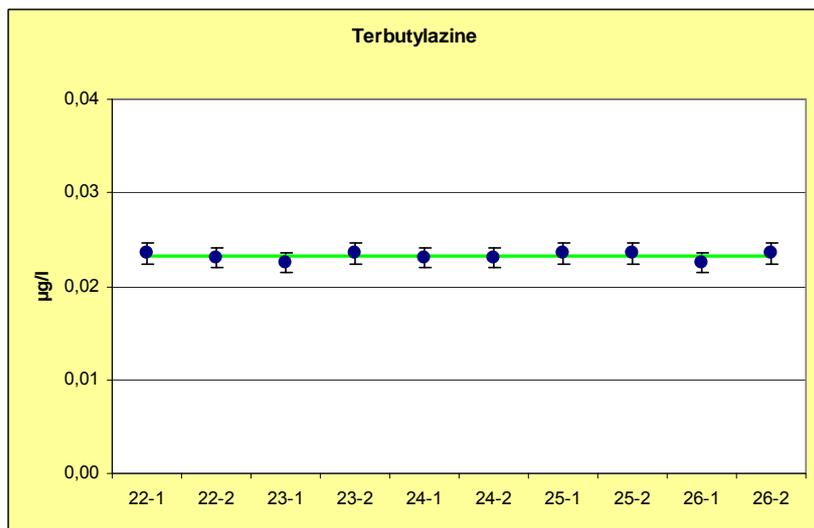
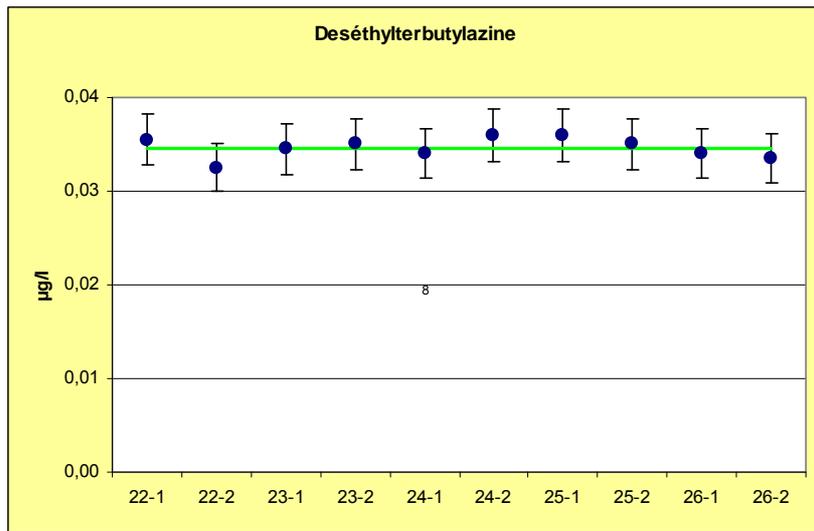


Figure 46 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre uranium (flaconnage participants)

Annexe 6

Résultats de contrôle de site pour les pesticides





Annexe 7

Résultats de l'essai pour les pesticides

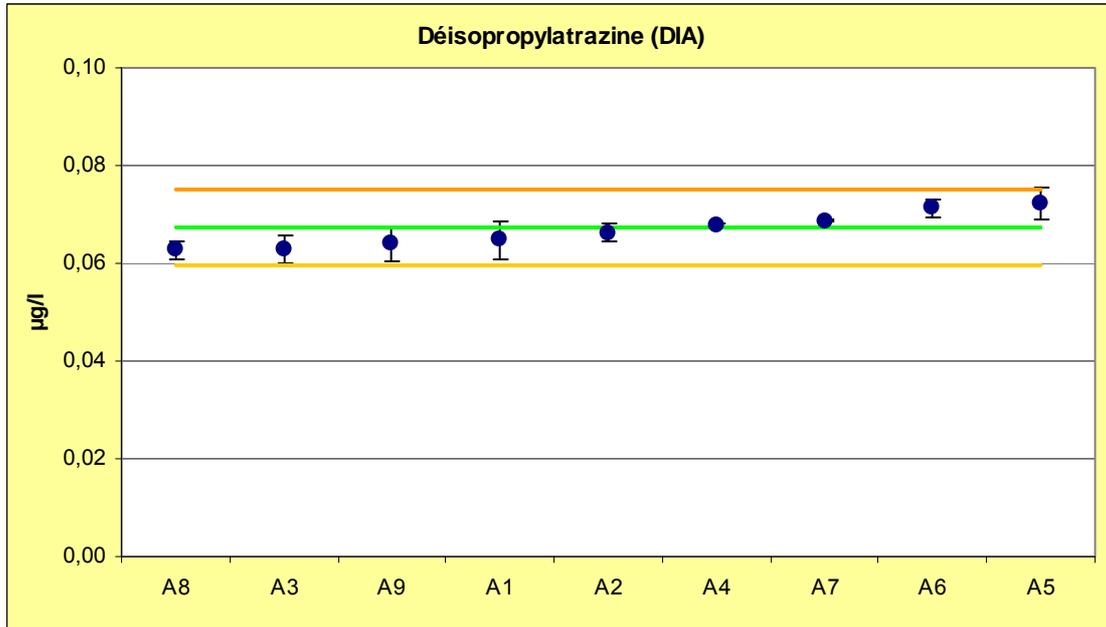


Figure 47 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre désisopropylatrazine

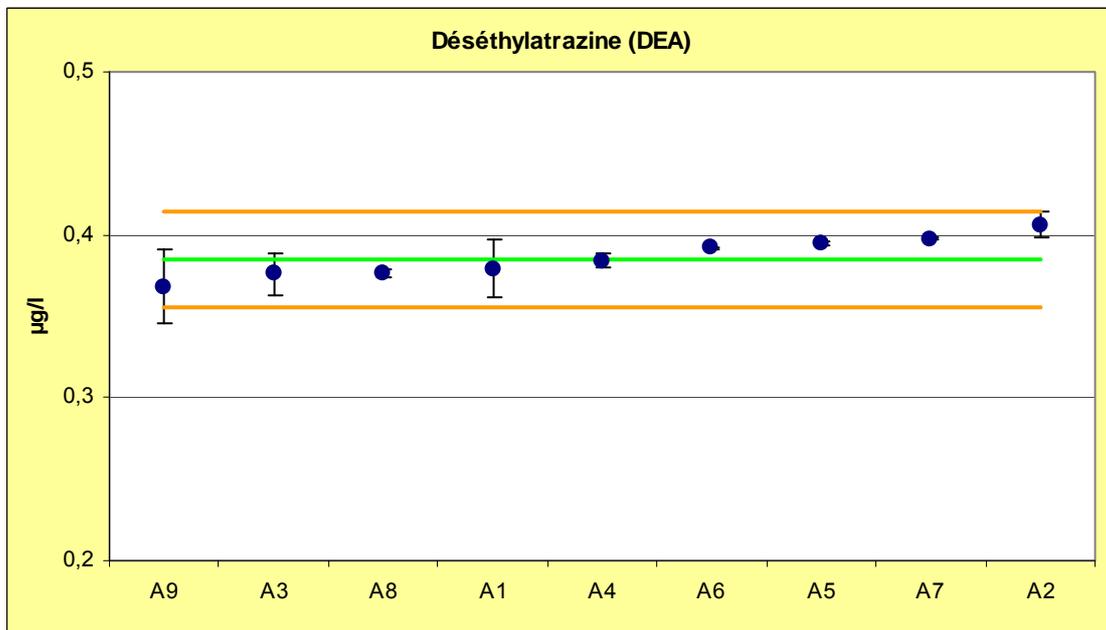


Figure 48 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre déséthylatrazine

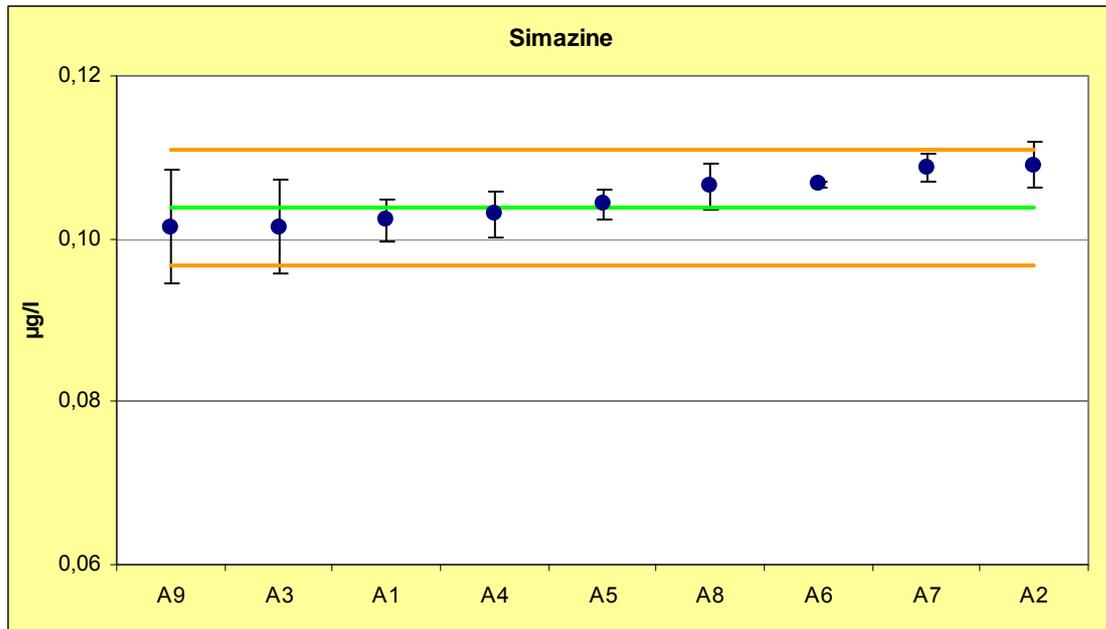


Figure 49 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre simazine

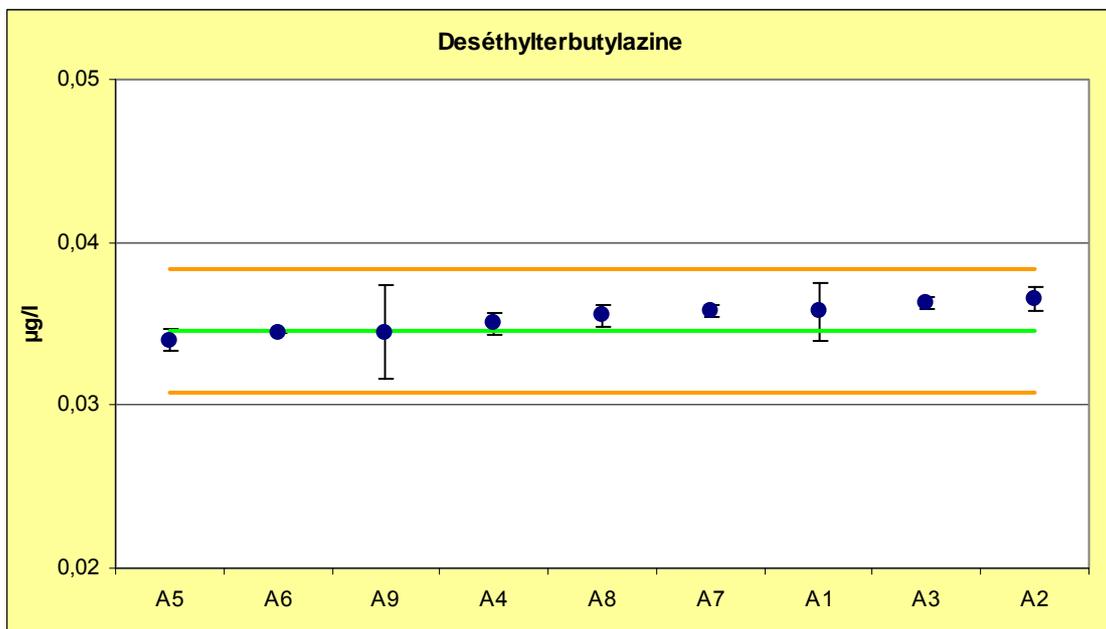


Figure 50 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre deséthylterbutylazine

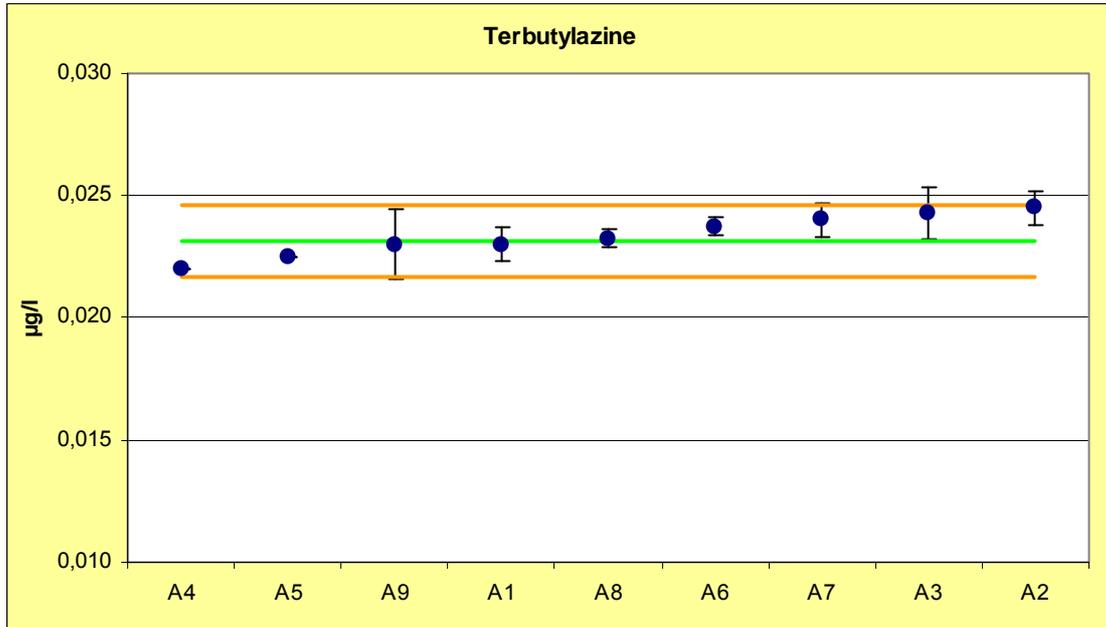


Figure 51 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre terbutylazine

Annexe 8

Résultats de l'essai pour les autres paramètres

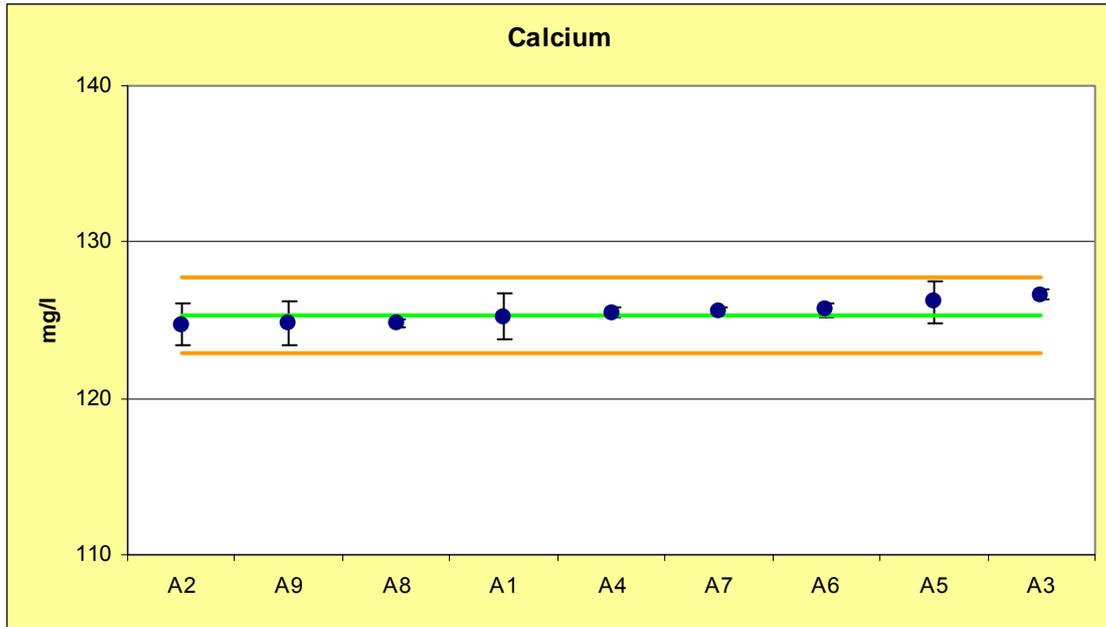


Figure 52 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre calcium (flaconnage BRGM)

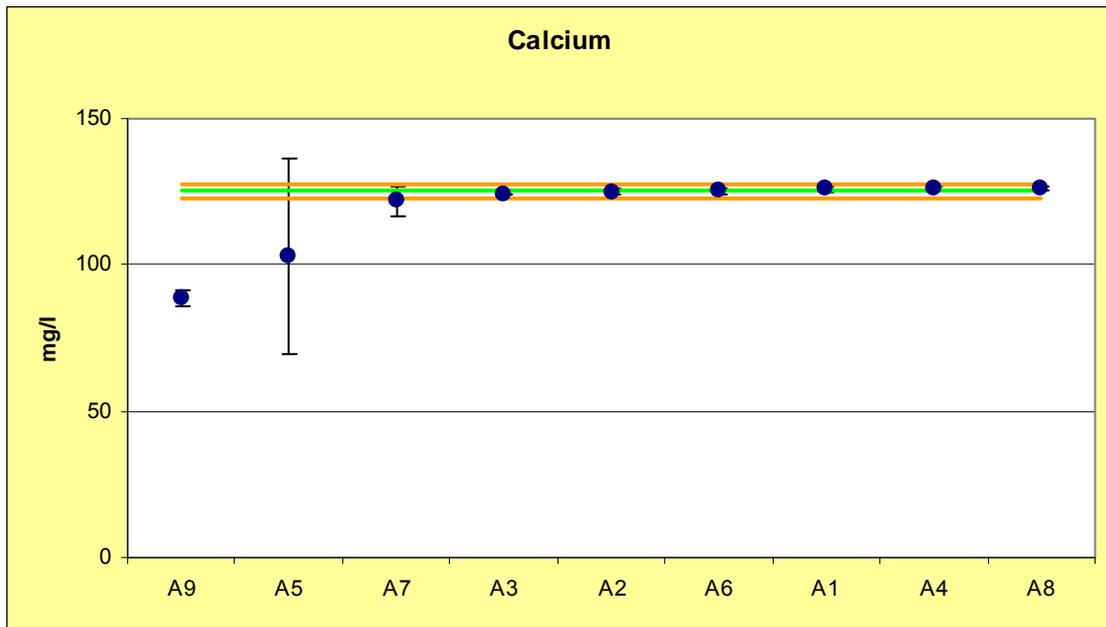


Figure 53 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre calcium (flaconnage participant)

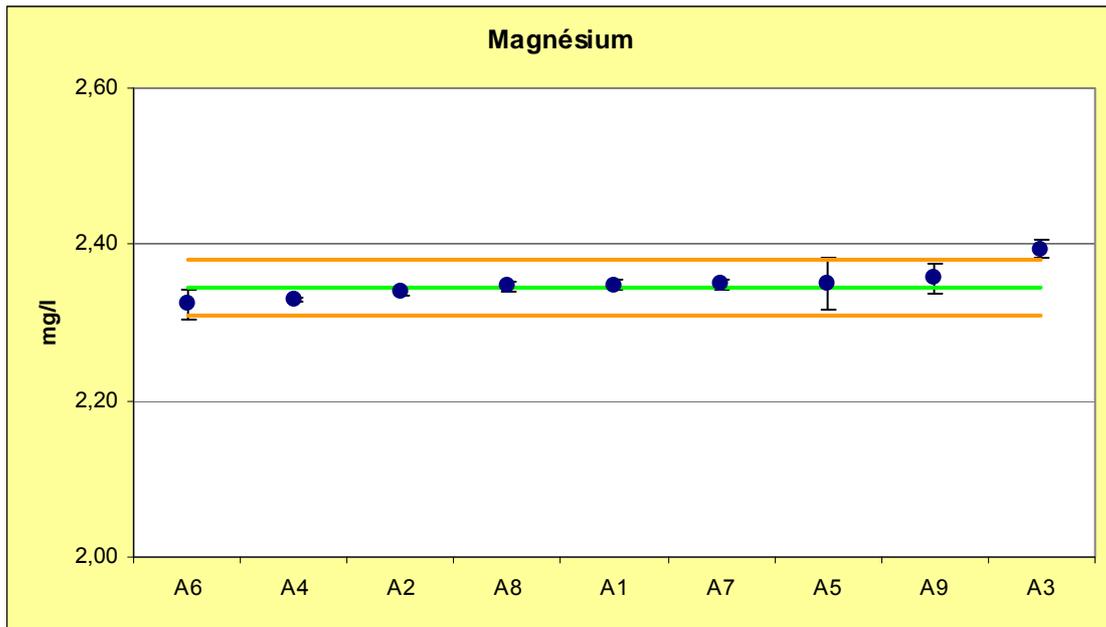


Figure 54 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre magnésium (flaconnage BRGM)

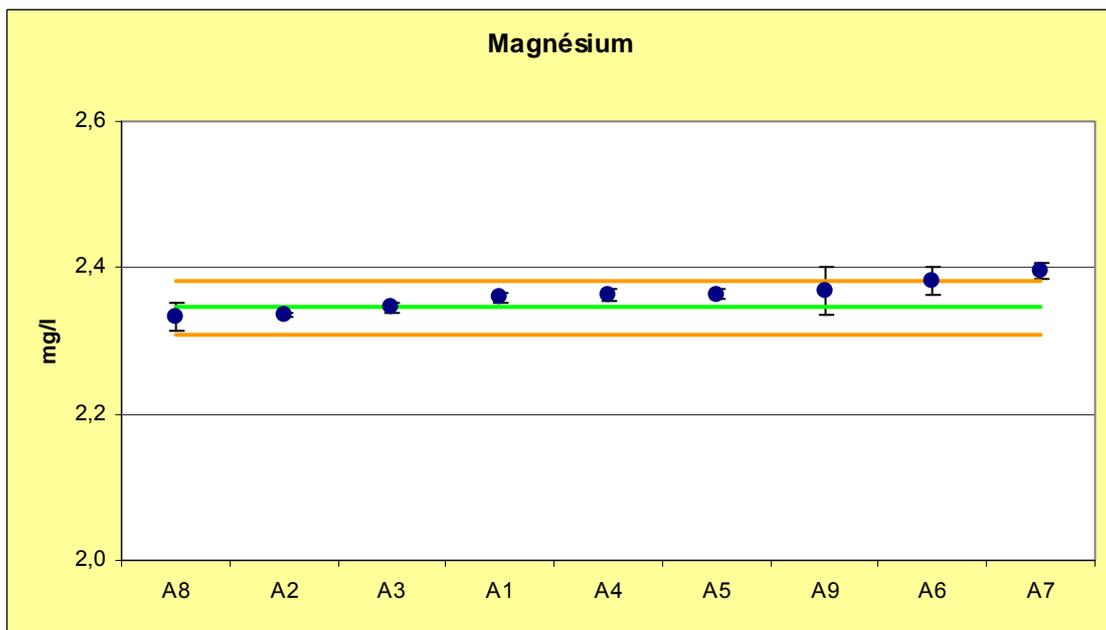


Figure 55 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre magnésium (flaconnage participant)

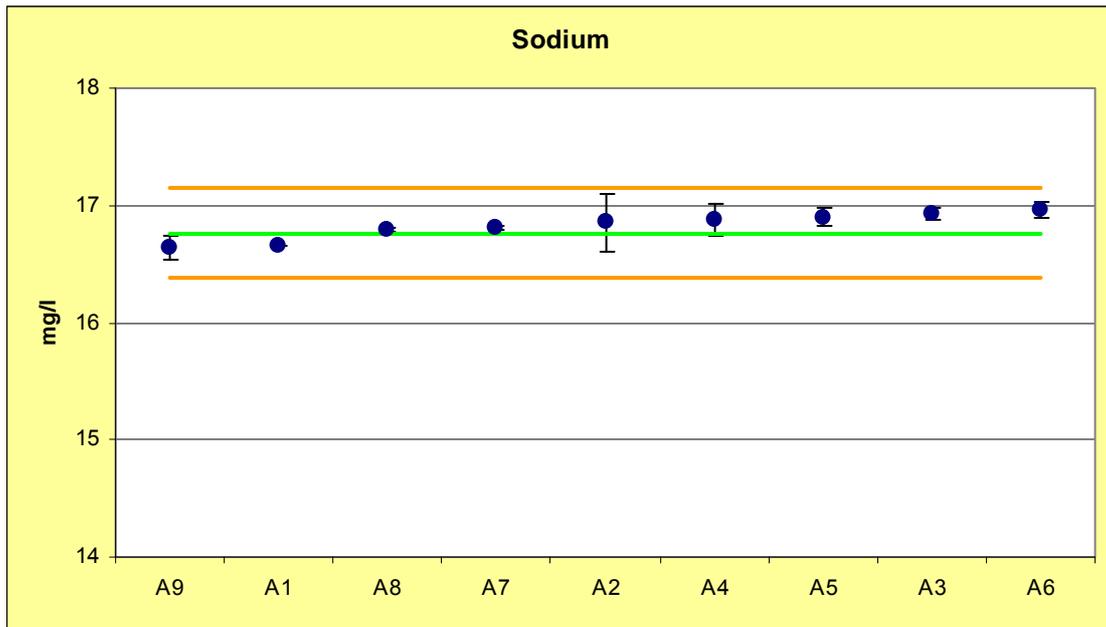


Figure 56 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre sodium (flaconnage BRGM)

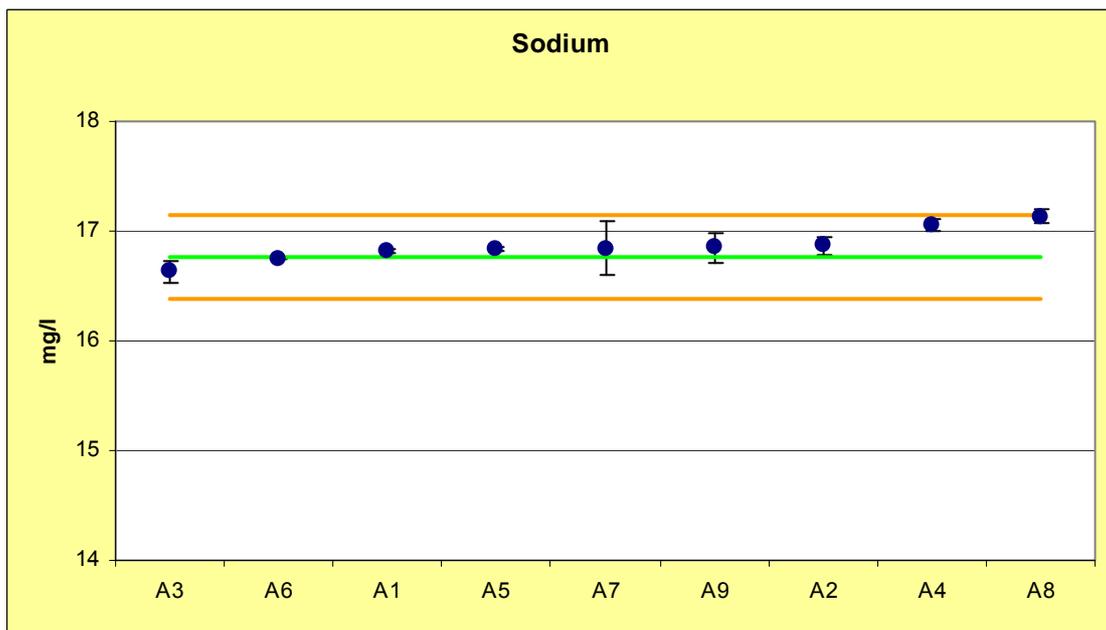


Figure 57 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre sodium (flaconnage participant)

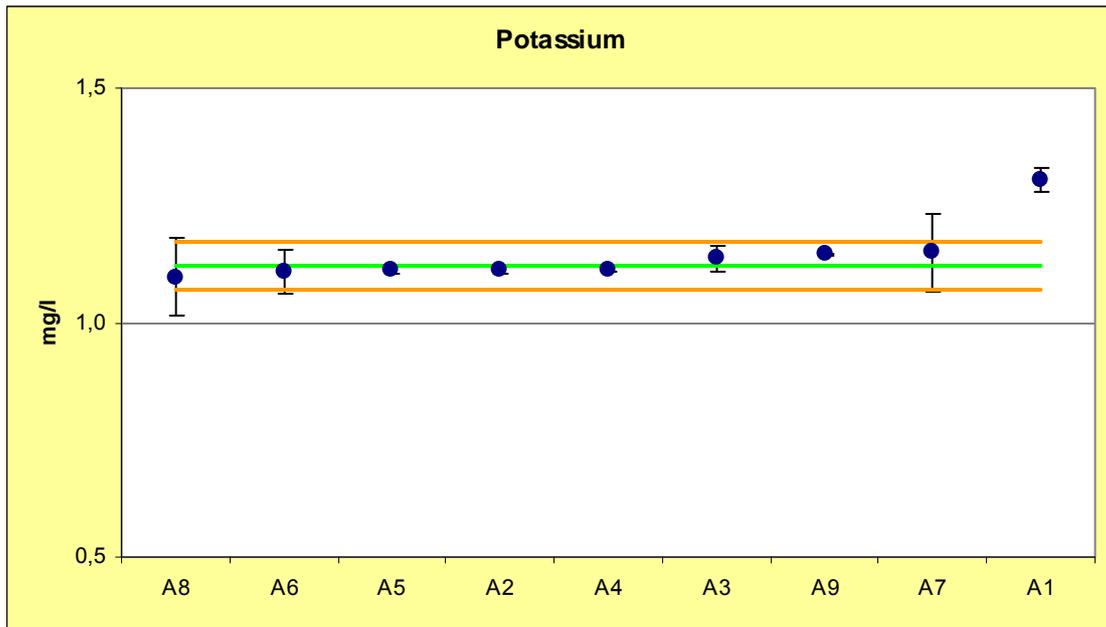


Figure 58 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre potassium (flaconnage BRGM)

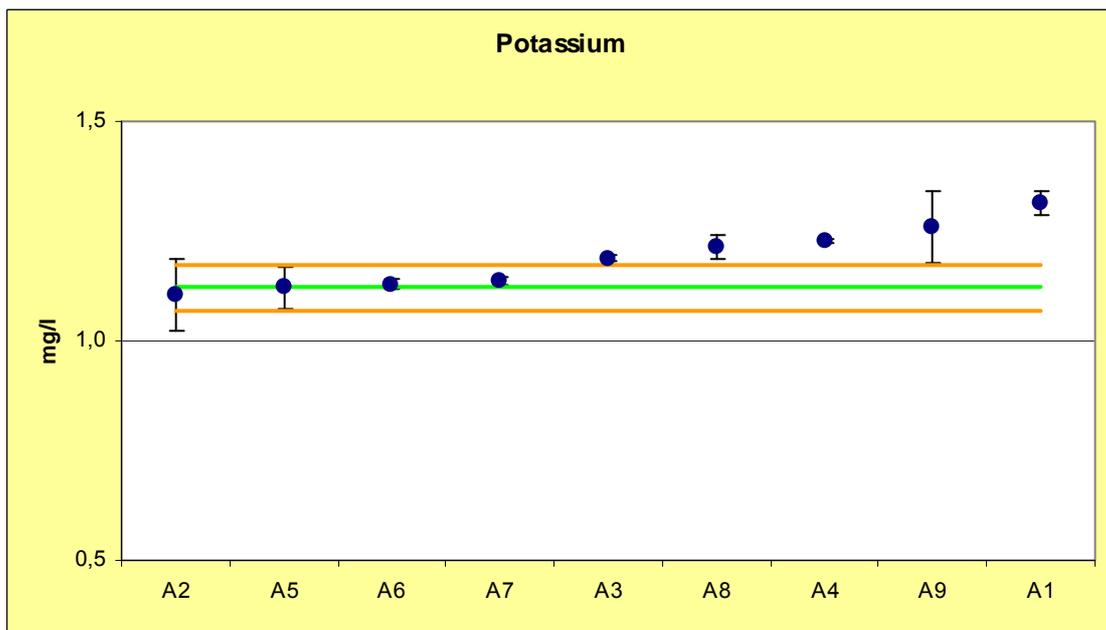


Figure 59 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre potassium (flaconnage participant)

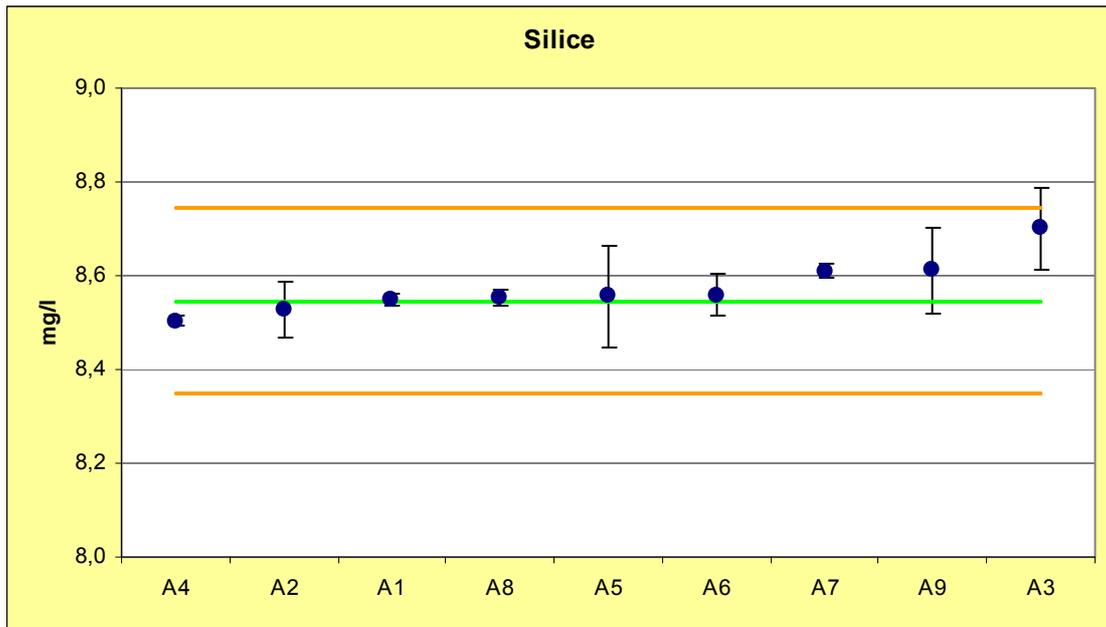


Figure 60 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre silice (flaconnage BRGM)

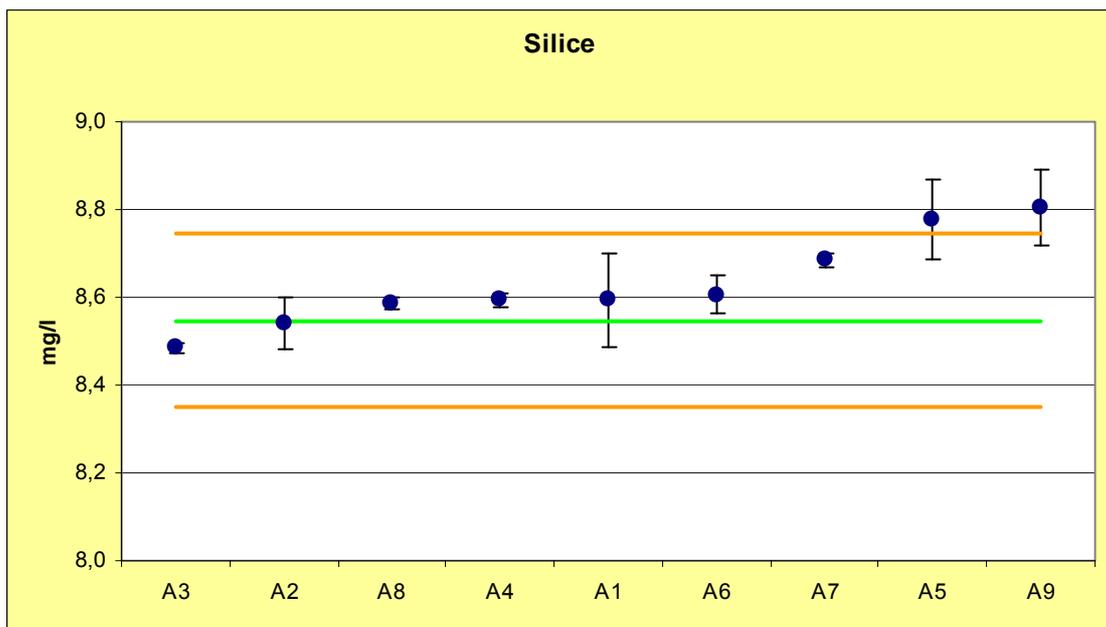


Figure 61 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre silice (flaconnage participant)

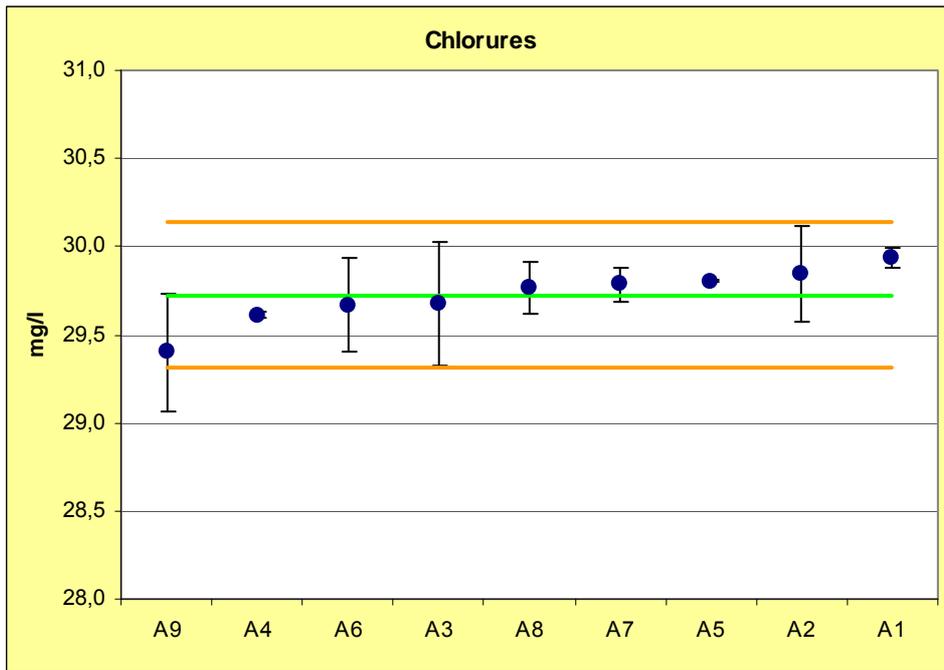


Figure 62 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre chlorures

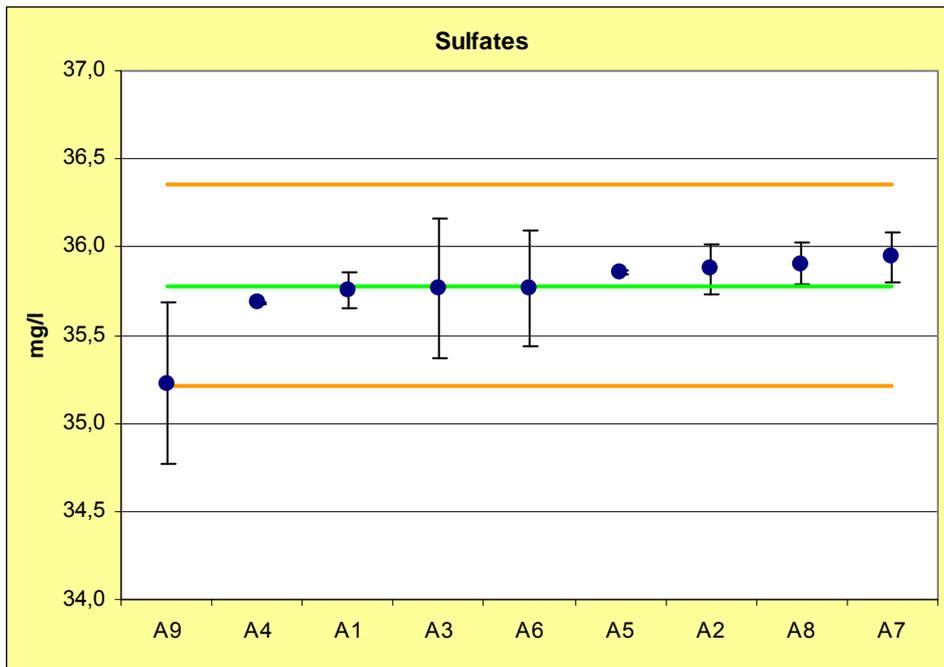


Figure 63 : Résultats obtenus par les participants pour le paramètre sulfates

Annexe 9

Résultats des participants pour les mesures de paramètres physico-chimiques

Détail du calcul d'incertitude

Le modèle mathématique pour exprimer le résultat des mesures sur les prélèvements est défini par :

$$y = m + \text{effet prélèvement} + \text{justesse}$$

avec m : moyenne pondérée des mesures pour un paramètre lors du prélèvement

L'effet prélèvement est représenté par la reproductibilité des mesures entre les 2 prélèvements. La justesse des mesures est estimée à partir des solutions étalons utilisées pour ajuster l'appareil et à partir de la vérification métrologique réalisée sur site.

Alors, on définit l'incertitude type u (y) tel que :

$$u(y) = \frac{S_r^2}{n} + S_{\text{prélèvement}}^2 + \frac{(\text{écart/solution étalon})^2}{3} + u_{\text{solution étalon}}^2$$

- S_r^2 : variance de répétabilité
- n : nombre total de mesures
- $S_{\text{prélèvement}}^2$: variance de reproductibilité entre les 2 prélèvements calculée selon ISO 5725-2
- écart/solution étalon : écart maximum mesuré lors de la vérification métrologique sur site entre la valeur théorique de la solution étalon et la valeur mesurée par le participant
- $u_{\text{solution étalon}}$: incertitude type de la solution étalon utilisée pour ajuster l'appareil de mesure

Le tableau ci dessous donne le nombre de mesures réalisé par les participants pour chaque prélèvement

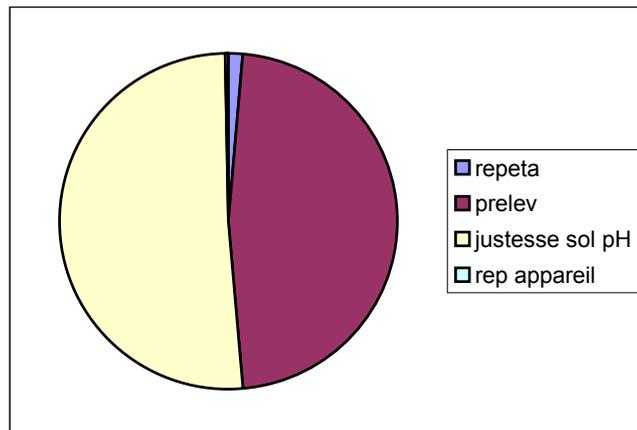
	Nombre de mesures	
	Prélèvement 1	Prélèvement 2
Participant B1	3	3
Participant B2	3	3
Participant B3	3	0
Participant B4	3	2
Participant B5	1	1
Participant B6	3	3
Participant B7	3	1
Participant B8	3	3
Participant B9	3	2

Nombre de mesures réalisées par les participants lors des prélèvements

Résultats du participant B1

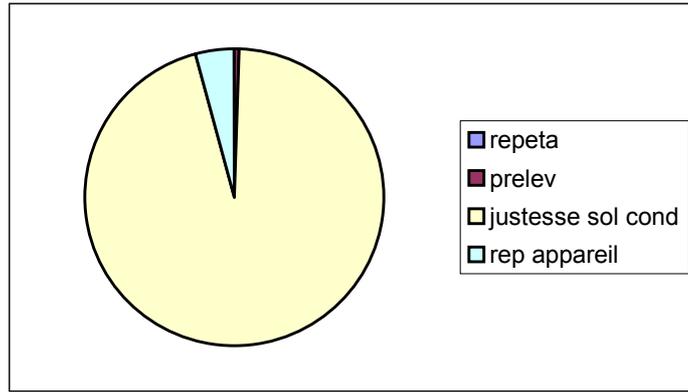
- Résultats pour les mesures de pH

Effet considéré	Variance	Poids relatif
Répétabilité	0,00005	1,5%
Prélèvement	0,00151	47,1%
justesse (sol pH+écart/étalon)	0,00164	51,2%
Répétabilité appareil	0,00001	0,2%
total	0,00321	



- Résultats pour les mesures de conductivité

Effet considéré	Variance	Poids relatif
Répétabilité	0,88889	0,1%
Prélèvement	6,22222	0,4%
justesse (sol pH+écart/étalon)	1501,91423	95,4%
Répétabilité appareil	64,88889	4,1%
total	1573,91423	

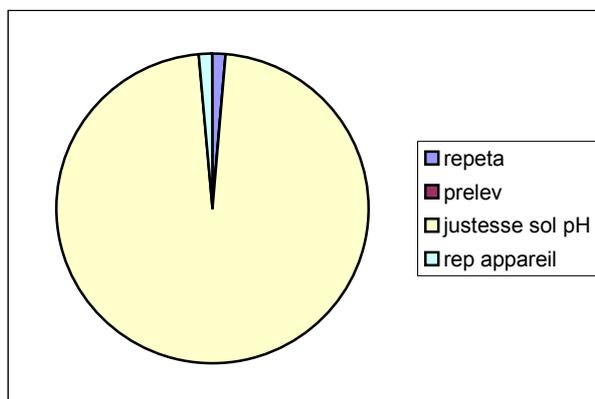


La variabilité des mesures liée au prélèvement est bien visible pour les mesures de pH, mais devient négligeable devant la justesse pour les mesures de conductivité.

Résultats du participant B2

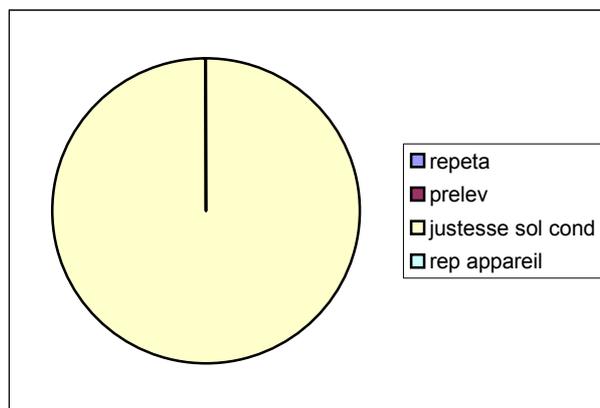
- Résultats pour les mesures de pH

Effet considéré	Variance	Poids relatif
Répétabilité	2,22E-05	1,5%
Prélèvement	0	0,0%
justesse (sol pH+écart/étalon)	0,001423	97,0%
Répétabilité appareil	2,22E-05	1,5%
total	0,001467	



- **Résultats pour les mesures de conductivité**

Effet considéré	Variance	Poids relatif
Répétabilité	0,0277	0,0%
Prélèvement	0	0,0%
justesse (sol pH+écart/étalon)	7549,914	100,0%
Répétabilité appareil	2,7222	0,0%
total	7552,664	

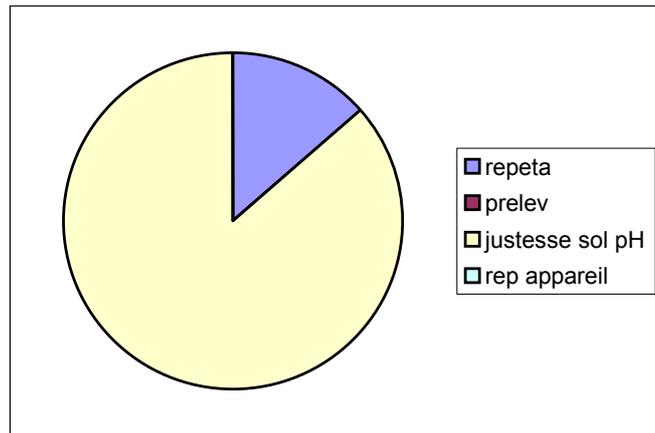


La variabilité des mesures liée au prélèvement est négligeable devant la justesse de la mesure (solution étalon utilisée+ écart par rapport à la solution étalon Cofrac)

Résultats du participant B3

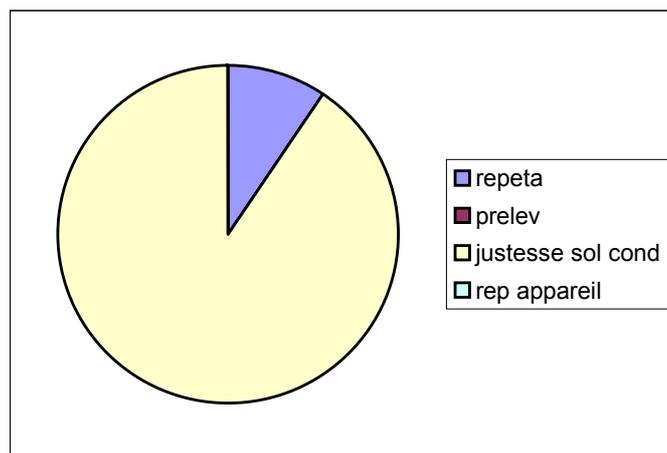
- **Résultats pour les mesures de pH**

Effet considéré	Variance	Poids relatif
Répétabilité	0,00074	13,7%
Prélèvement	0	0,0%
justesse (sol pH+écart/étalon)	0,00466	86,3%
Répétabilité appareil	0	0,0%
total	0,00540	



• Résultats pour les mesures de conductivité

Effet considéré	Variance	Poids relatif
Répétabilité	6,00000	9,3%
Prélèvement	0	0,0%
justesse (sol pH+écart/étalon)	58,24756	90,6%
Répétabilité appareil	0,05556	0,1%
total	64,30311	

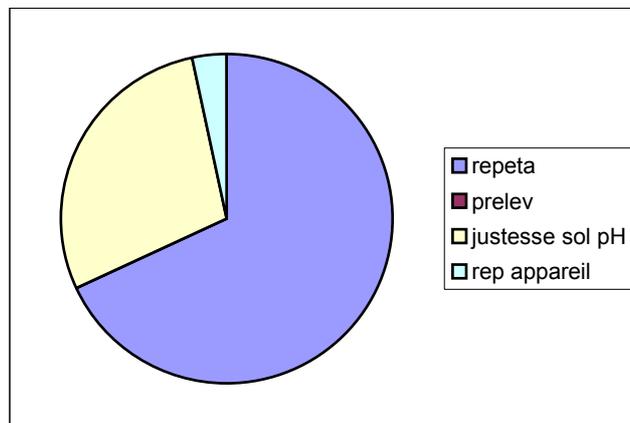


La justesse et la répétabilité sont les effets prépondérants pour les 2 paramètres.

Résultats du participant B4

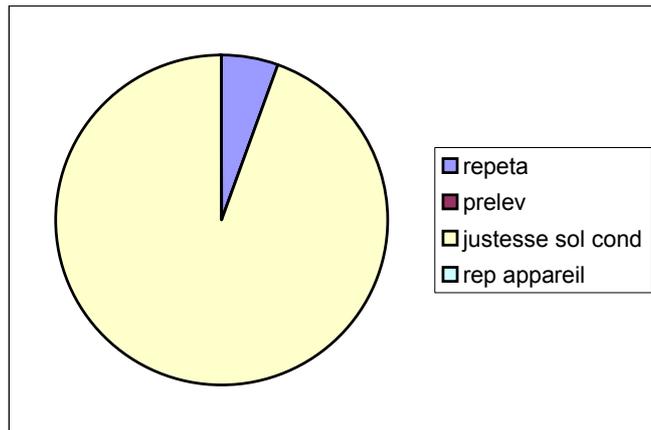
- Résultats pour les mesures de pH

Effet considéré	Variance	Poids relatif
Répétabilité	0,0004	67,9%
Prélèvement	0	0,0%
justesse (sol pH+écart/étalon)	0,000175	28,8%
Répétabilité appareil	2E-05	3,3%
total	0,000608	



- Résultats pour les mesures de conductivité

Effet considéré	Variance	Poids relatif
Répétabilité	4,2333	5,6%
Prélèvement	0	0,0%
Justesse (sol pH+écart/étalon)	71,2475	94,4%
Répétabilité appareil	0	0,0%
total	75,4808	

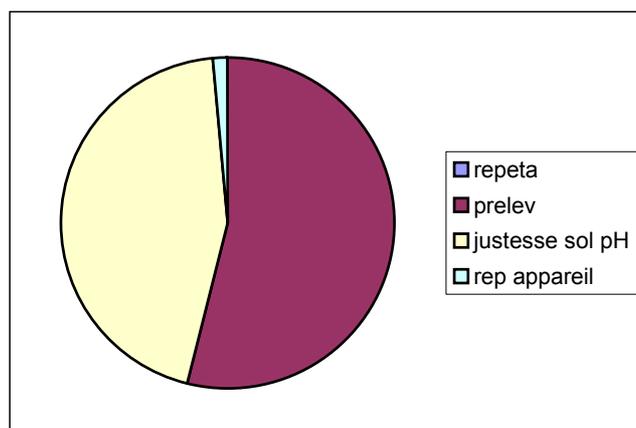


La variabilité des mesures liée au prélèvement est négligeable devant la répétabilité (lors des mesures de solution étalon ou de l'échantillon) et la justesse.

Résultats du participant B5

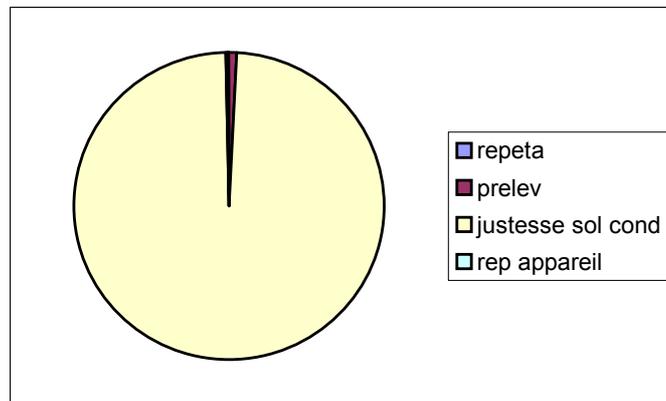
- Résultats pour les mesures de pH

Effet considéré	Variance	Poids relatif
Répétabilité	0	0,0%
Prélèvement	0,00020	53,9%
justesse (sol pH+ecart/étalon)	0,00017	44,6%
Répétabilité appareil	0,00001	1,5%
total	0,00037	



- **Résultats pour les mesures de conductivité**

Effet considéré	Variance	Poids relatif
Répétabilité	0	0,0%
Prélèvement	2,00000	0,8%
justesse (sol pH+écart/étalon)	258,24756	99,0%
Répétabilité appareil	0,72222	0,3%
total	260,96978	

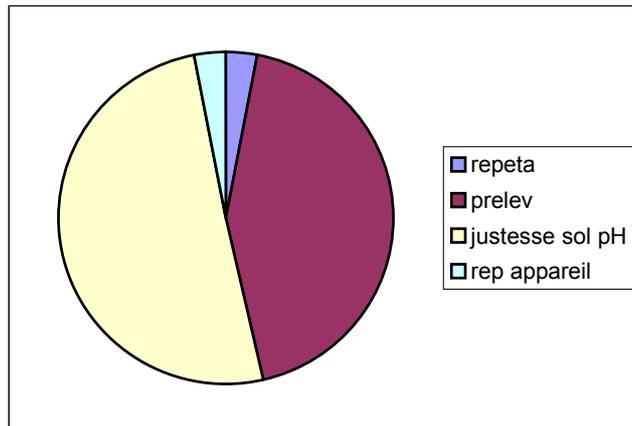


La variabilité des mesures liée au prélèvement s'observe pour les mesures de pH, mais le poids dû à la justesse reste conséquent.

Résultats du participant B6

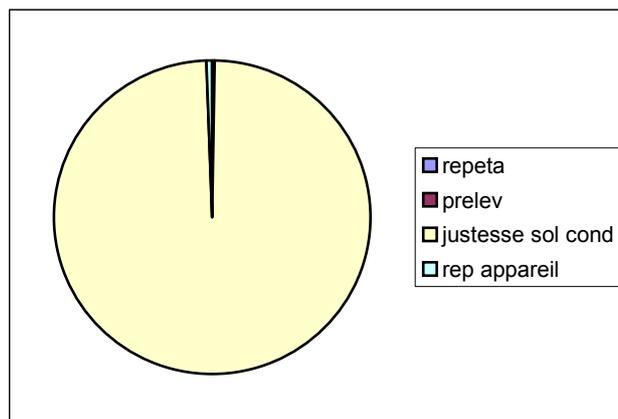
- **Résultats pour les mesures de pH**

Effet considéré	Variance	Poids relatif
Répétabilité	5,55E-06	3,1%
Prélèvement	7,778E-05	43,4%
justesse (sol pH+écart/étalon)	9,03E-05	50,4%
Répétabilité appareil	5,55E-06	3,1%
total	0,00018	



- **Résultats pour les mesures de conductivité**

Effet considéré	Variance	Poids relatif
Répétabilité	0,7222	0,2%
Prélèvement	0	0,0%
justesse (sol pH+écart/étalon)	330,2475	99,2%
Répétabilité appareil	2,0555	0,6%
total	333,0253	

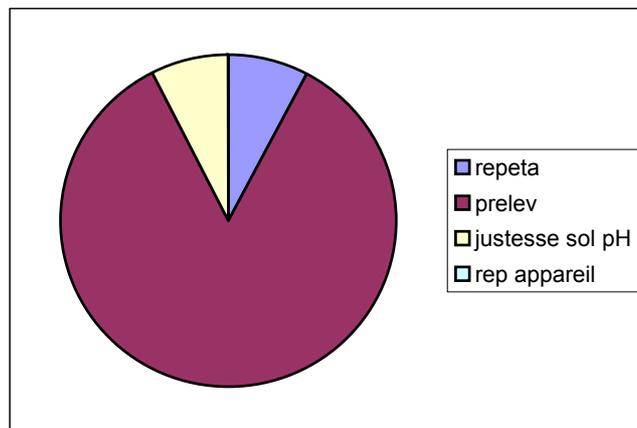


La variabilité des mesures liée au prélèvement s'observe pour les mesures de pH, mais le poids dû à la justesse reste conséquent.

Résultats du participant B7

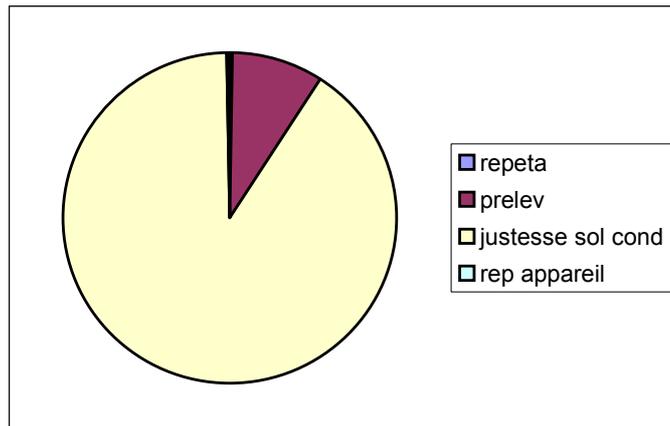
- **Résultats pour les mesures de pH**

Effet considéré	Variance	Poids relatif
Répétabilité	0,00015556	7,8%
Prélèvement	0,00169059	84,8%
justesse (sol pH+ecart/étalon)	0,000148	7,4%
Répétabilité appareil	0	0,0%
total	0,00199414	



- **Résultats pour les mesures de conductivité**

Effet considéré	Variance	Poids relatif
Répétabilité	0,22222	0,2%
Prélèvement	8,75772	8,8%
justesse (sol pH+écart/étalon)	90,24756	90,7%
Répétabilité appareil	0,22222	0,2%
total	99,44972	

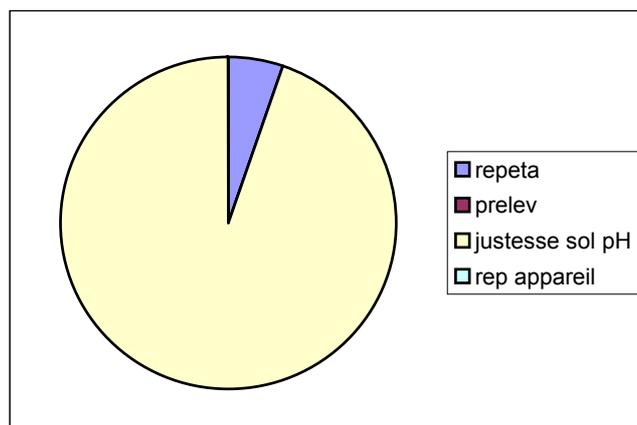


La variabilité des mesures liée au prélèvement est prépondérante pour les mesures de pH, il devient secondaire pour les mesures de conductivité où la justesse devient le premier effet.

Résultats du participant B8

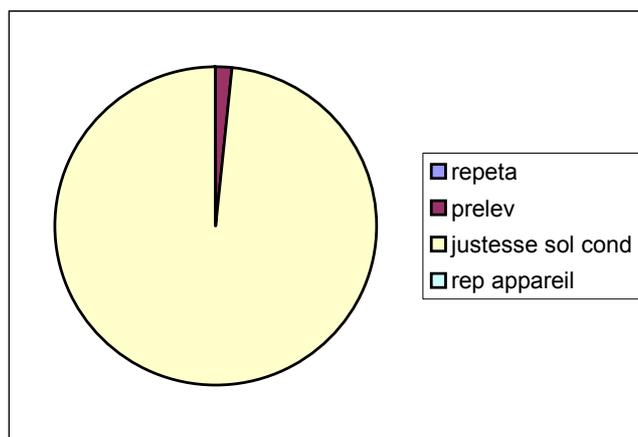
- Résultats pour les mesures de pH

Effet considéré	Variance	Poids relatif
Repétabilité	0,00019	5,4%
Prélèvement	0	0,0%
justesse (sol pH+écart/étalon)	0,00337	94,6%
Repétabilité appareil	0	0,0%
total	0,00356	



- **Résultats pour les mesures de conductivité**

Effet considéré	Variance	Poids relatif
Répétabilité	0,66667	0,1%
Prélèvement	11,16667	1,6%
justesse (sol pH+écart/étalon)	666,24756	98,2%
Répétabilité appareil	0,38889	0,1%
total	678,46978	

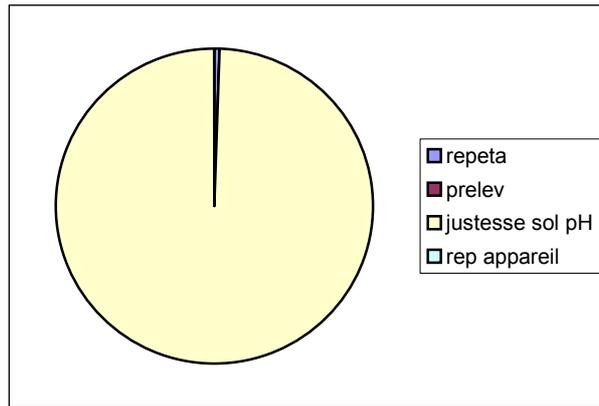


La variabilité des mesures liée au prélèvement est négligeable devant la justesse de la mesure (solution étalon utilisée+ écart par rapport à la solution étalon Cofrac)

Résultats du participant B9

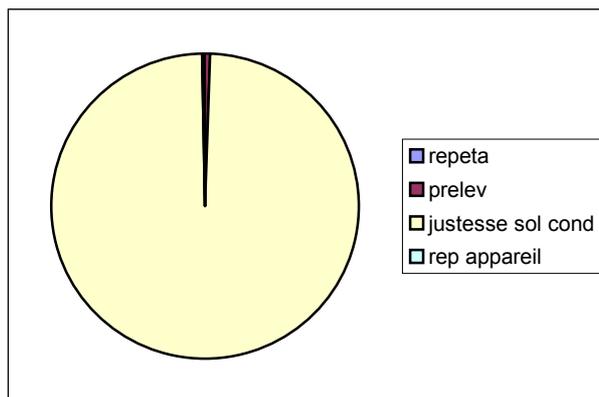
- **Résultats pour les mesures de pH**

Effet considéré	Variance	Poids relatif
Répétabilité	0,00058	0,5%
Prélèvement	0,00000	0,0%
justesse (sol pH+écart/étalon)	0,11379	99,4%
Répétabilité appareil	0,00013	0,1%
total	0,11450	



• Résultats pour les mesures de conductivité

Effet considéré	Variance	Poids relatif
Répetabilité	0	0,0%
Prélèvement	0,30000	0,6%
justesse (sol pH+ecart/étalon)	51,24756	99,0%
Répetabilité appareil	0,20000	0,4%
total	51,74756	



La variabilité des mesures liée au prélèvement est négligeable devant la justesse de la mesure (solution étalon utilisée+ écart par rapport à la solution étalon Cofrac)

Annexe 10

Grille d'observation des pratiques

AQUAREF BRGM	Projet de feuille d'observation des pratiques des participants à l'essai intercomparaison sur le prélèvement en eau souterraine 22-26 juin 2009			
Renseignements administratifs				
Nom organisme et préleveur :		Code attribué :		
Nom observateur :		Date et heure :		
Avant les opérations de prélèvement				
	oui	non		
Mesure du niveau piézométrique :				
Niveau mesuré :				
Niveau de référence choisi :				
	oui	non		
Mesure du niveau du fond :				
Niveau mesuré :				
	référence			
Disponibilité du mode opératoire sur site :				
Opération de purge de l'ouvrage				
Type de pompe :				
	oui	non		
Pompe avec variateur :				
Type de tuyau :				
Débit pendant la purge				
	début de purge	fin de purge		
Heure :				
Profondeur de la pompe pendant la purge :				
	volume de puits	paramètres physico chimique	autres	
Critère d'arrêt de purge :				
	oui	non		
Suivi du rabattement pendant le pompage :				
	pH	conductivité	température	autres (préciser)
En cas de suivi des paramètres physico chimiques, paramètres suivis :				
	lesquels ?	critères		
Critères de stabilisation des paramètres :				

AQUAREF BRGM		Projet de feuille d'observation des pratiques des participants à l'essai intercomparaison sur le prélèvement en eau souterraine 22-26 juin 2009			
Prélèvements					
Type de pompe :					
Type de tuyau :					
Profondeur de la pompe :					
Débit de la pompe pendant le prélèvement :					
	NOII	pesticides	métaux	COV	
Ordre des prélèvements (<i>mettre un numéro d'ordre</i>) :					
	NOII	pesticides	métaux	COV	
Rinçage des flacons (<i>oui/non</i>) :					
		ras bord	autre		
Taux de remplissage :					
		directement au tuyau	réceptif intermédiaire		
Mode de prélèvement :					
Mode de conditionnement des échantillons (pour les métaux)					
Matériel du participant pour les métaux uniquement :					
	PE	verre	HDPE	téflon	
Type de flacon utilisé :					
		oui	non		
Filtration :					
Type de filtre :					
		oui	non		
Acidification :					
Type d'acide :					
Restitution					
		oui	non		
Formulaire de restitution : (<i>à remettre à l'observateur et à joindre à ce document</i>)					
Autres commentaires					



Centre scientifique et technique
Service Métrologie, Monitoring, Analyse
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34