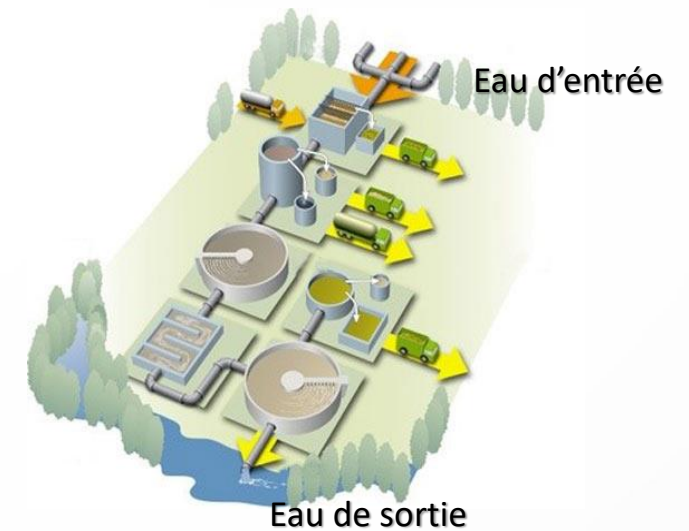


# Incertitude de mesure incluant les opérations d'échantillonnage

## Eaux usées

Bénédicte Lepot (Ineris- Aquaref)

Nathalie Guigues (LNE- Aquaref)



- Poursuite des travaux d'estimation de l'incertitude de mesure
  - | Nouvelle matrice : Eaux usées
- Étude Aquaref conduite entre 2019-2022
  - | Sur un format différent des études antérieures
    1. **Recherche de partenaires au niveau national**
    2. Elaboration d'un cahier des charges type commun
    3. Réalisation des essais (conditions réelles)
    4. Exploitation/ valorisation des résultats
- Objectif de l'étude :
  - | Evaluer les premières incertitudes de mesure, incluant la contribution de l'échantillonnage pour la surveillance des eaux résiduaires en conditions de routine

Appel d'organismes de prélèvement sensibilisés à l'incertitude échantillonnage (2019)



Définition Cahier des Charges commun (2019/2020)



Phase de réalisation des essais en conditions réelles (2020-2022)



Exploitation des résultats (2022)

- Organismes de prélèvement adhérents :

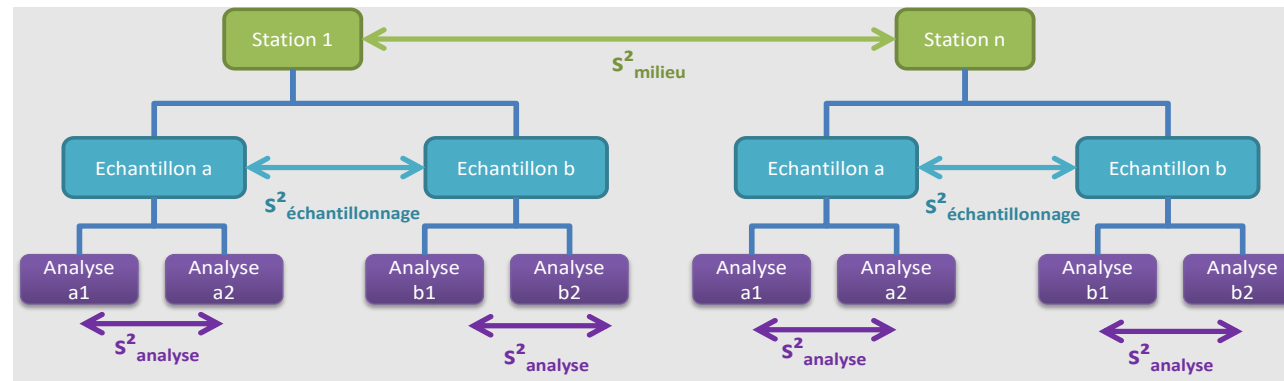


accrédités sur l'échantillonnage 24 heures avec asservissement au débit et au temps

- Méthodologie : Eurachem 2019

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

- Doubler les opérations d'échantillonnage et d'analyse
- Estimer les variances ( $s^2$ ) de tout ou partie de la chaîne de mesure



## ■ Protocole : double échantillon

### | 2 échantillonnages indépendants

- 2 échantillonneurs identiques en parallèle
- asservissement, programmation identiques

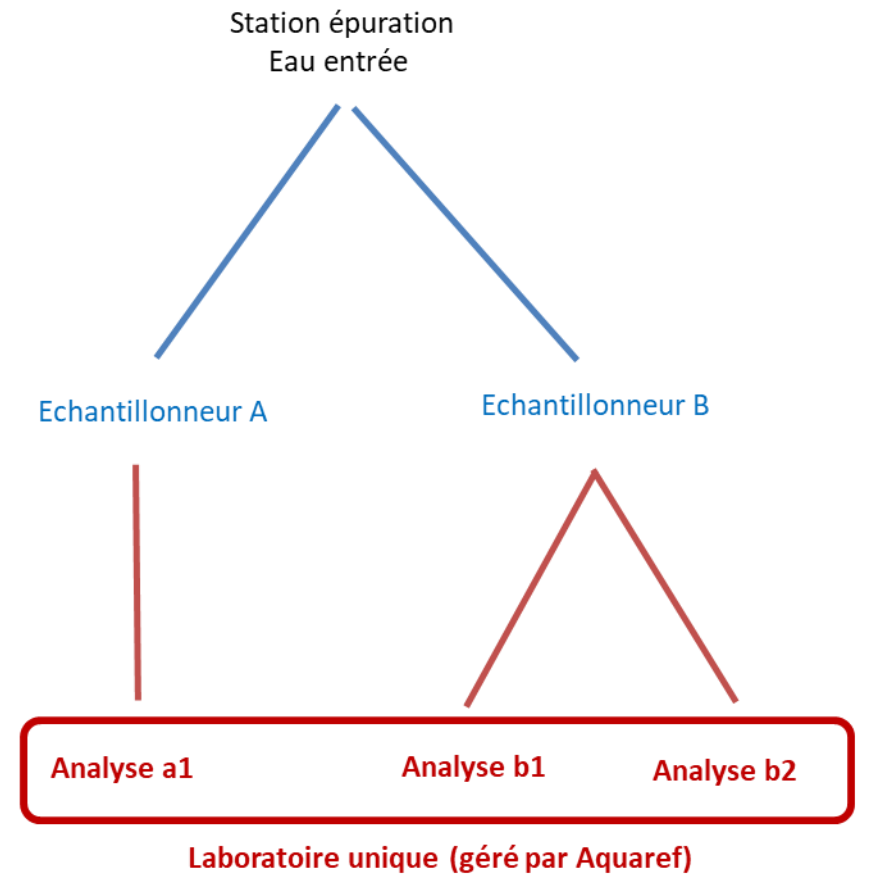
### | Plan déséquilibré, simplifié

### | Analyse des échantillons en conditions de répétabilité

- **Echantillons a1, b1 et b2 conservés dans les mêmes conditions**
- **b1, b2, échantillons indépendants, issus de 2 sous-échantillons de l'échantillon b : analyse en condition de répétabilité**

## ■ Référentiel échantillonnage

### | FD T 90-523-2



- Matrices
  - | Eau entrée de station d'épuration
  - | Eau sortie de station d'épuration
  
- Paramètres
  - | Directive n°91/271 du 21/05/91 relative au traitement des eaux urbaines résiduaires
    - Eau entrée : MES, DCO/ST-DCO, DBO5, Phosphore total, Azote Kjeldahl
    - Eau sortie : MES, DCO/ST-DCO, DBO5, Phosphore total, Azote Kjeldahl, Azote ammoniacal, Nitrates, Nitrites
  - | Paramètres complémentaires :
    - Chlorures, Conductivité
  
- Laboratoire d'analyses
  - | Laboratoire unique, sélectionné par Aquaref
  - | Accrédité selon le référentiel ISO/IEC 17025 pour les paramètres dans la matrice eau résiduaire

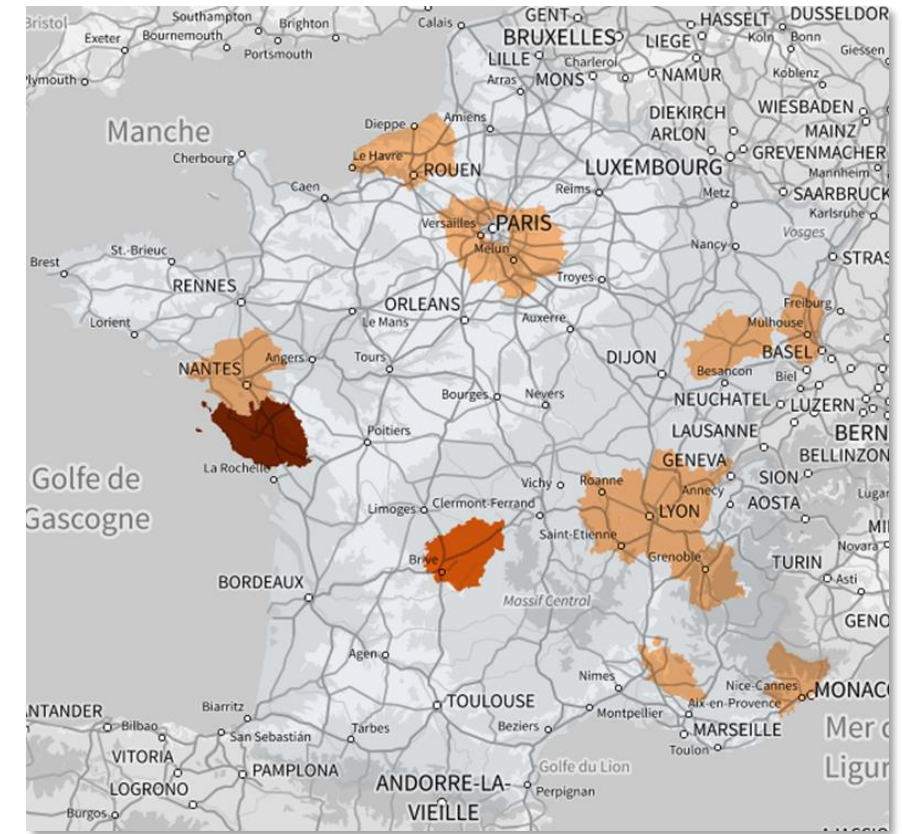
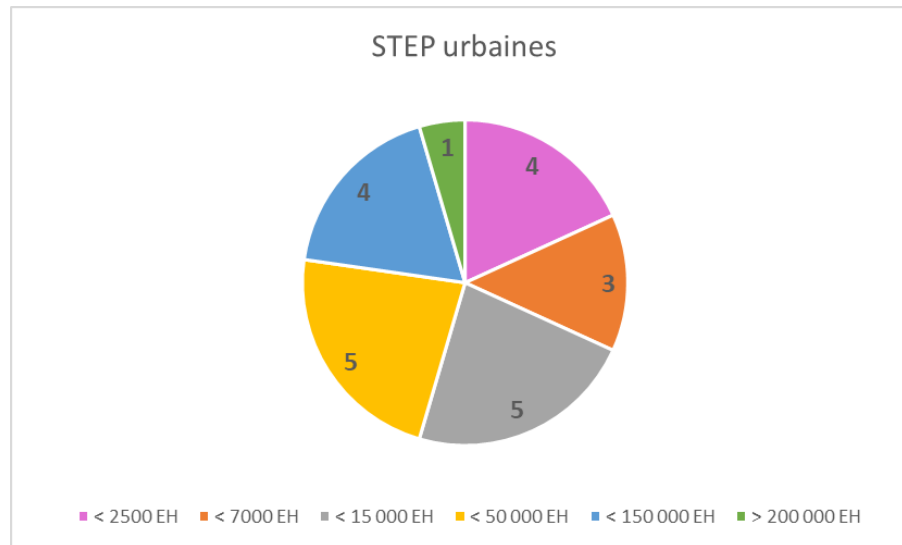
## ■ Sites

### | 30 stations d'épuration

- 8 STEP industrielles - secteurs d'activités
- 22 STEP urbaines de capacités de traitement et de typologies différentes

### | Bonne couverture nationale

### | Bonne représentativité des 22 STEP urbaines en termes de capacités de traitement et de typologies







# Résultats



## ■ Traitements des données

- | Traitement statistique basé sur une analyse de variance, analyse réalisée selon l'approche robuste
- | Utilisation du Logiciel RANOVA 3 développé par l'Analytical Method Committee de la Royal Society of Chemistry, logiciel permettant d'estimer les contributions de l'échantillonnage et de l'analyse à l'incertitude de mesure globale
- | Estimation de la contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure de façon globale, en compilant l'ensemble des données des 4 organismes de prélèvement
  - Données d'un organisme réparties en fonction des niveaux de concentration par paramètre dans le jeu de données « Eau Entrée » ou « Eau Sortie », et non pas en fonction du lieu d'échantillonnage réel, du fait de la spécificité des eaux étudiées



Paramètres	Nbre de données	Moyenne robuste (mg/L)	Incertitude mesure élargie U (incluant échantillonnage) (%)	Contribution échantillonnage (%)
Chlorures	18	215	7,0	0
COT	16	135	19	61
DBO	21	261	20	36
DCO/ST-DCO	22	648	17	23
MES	20	253	25	67
NKjeldahl	20	60,7	5,1	0
Phosphore total	20	7,30	7,5	54

➔ U mesure élargie faible (< 8%) : chlorures, azote Kjeldahl et phosphore total

➔ Contribution échantillonnage dans le budget incertitude importante pour MES (67%), COT (61%)

## Incertitude de mesure élargie U (incluant l'échantillonnage) - Matrice : eaux de sortie

Paramètres	Nbre de données	Moyenne robuste (mg/L)	Incertitude mesure élargie U (incluant échantillonnage) (%)	Contribution échantillonnage (%)
Chlorures	24	210	3,7	9,0
Conductivité	16	1049	1,5	/
COT	20	11,7	18	0,13
DCO/St-DCO	29	31	17	41
MES	30	7,8	53	65
Nitrates	30	7,8	(47) *	17
Nitrites	30	0,4	15	66
Ammonium	21	3,8	7,7	41
Azote Kjeldahl	31	4,6	8,3	47
Phosphore total	32	1,3	4,0	(100)**

\*Nitrates : nombre de chiffres significatifs insuffisants - \*\* Phosphore total : très bonne répétabilité analytique



U mesure élargie très faible ( $\leq 4\%$ ) : chlorures, conductivité et phosphore total  
U mesure élargie faible ( $< 9\%$ ) : azote Kjeldahl et ammonium



Contribution échantillonnage dans le budget incertitude importante pour MES (65 %) - Même ordre de grandeur que eaux d'entrée → contribution au budget incertitude provient majoritairement de l'étape échantillonnage

- Etude réalisée au niveau national
- Intérêt d'associer des organismes de prélèvement pour ce type d'étude (conditions de routine)
- Jeu de données assez conséquent (entre 16 et 32 données par paramètre et par type de matrice)
- Permis d'évaluer les premières incertitudes élargies (U) de toute la chaîne de mesure
  - | U mesure relativement faibles (< 10%) :
    - azote Kjeldahl, phosphore total, chlorures, conductivité, azote ammoniacal
  - | U mesure comprises entre 10% et 20% :
    - COT, DCO (pour toutes les matrices) et nitrites (pour les eaux de sortie)
  - | U mesure plus importantes (> 25%) :
    - MES (et les nitrates)
- Permis d'identifier les contributions au budget incertitude
  - | majoritairement analytique (> 50%) : chlorures, DBO, DCO, NKJ, COT, NO<sub>3</sub> et NH<sub>4</sub>
  - | majoritairement de l'étape échantillonnage (> 50%) : MES (65%), NO<sub>2</sub> (61%) et phosphore total (54%)

- Quelques eaux de rejets industriels ont été intégrées à cette étude mais difficile d'émettre de premières tendances, conclusions.....
- Programmation Aquaref 2023-2026, action inscrite pour poursuivre les travaux sur l'évaluation des incertitudes de mesure (incluant l'échantillonnage).
  - | Matrices visées : Eaux de rejets issues de sites industriels
  - | Sites industriels : Secteurs d'activité (2 à 3 secteurs)
- Appel aux organismes de prélèvement qui souhaiteraient nous rejoindre pour cette nouvelle étude



Merci de votre attention

Discussions / Echanges

