Incertitude et échantillonnage
Concepts et méthodologies

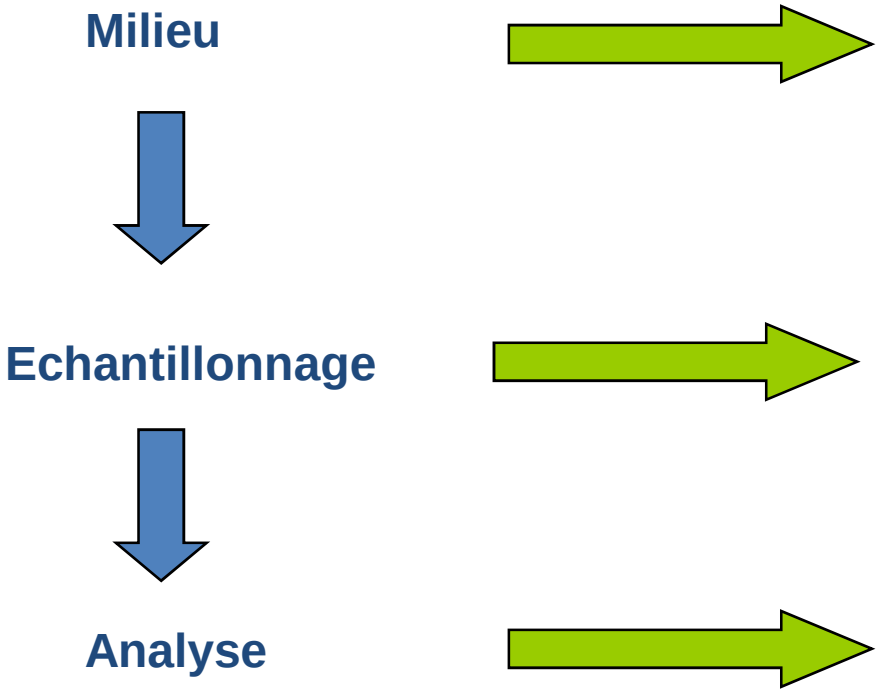
JP GHESTEM (BRGM) – J LACHENAL (LNE)

Définitions

- Echantillonnage (FD ISO 6107-2 (2006) : Qualité de l'eau – Vocabulaire – Partie 2, AFNOR.)
  - Action qui consiste à prélever une partie, considérée comme représentative, d'une masse d'eau en vue de l'examen de diverses caractéristiques définies.

- Prélèvement (dictionnaire !)
  - Action de prélever (prendre une certaine portion sur un total, sur une masse)

Introduction



Variabilité du milieu

Variabilité temporelle, spatiale

Incertitude « échantillonnage »

Incertitude analytique

Situation actuelle

- Les incertitudes analytiques « commencent » à être connues
- Très peu de données existent sur les incertitudes échantillonnage « eau » et variabilité milieu
- Donnée pertinente point de vue surveillance -
  - incertitude sur la concentration dans le milieu et non incertitude sur la concentration dans le flacon fourni au laboratoire.

Les besoins

- Fiabilité / qualité de données à partir desquelles des décisions importantes peuvent être prises
  - Utilisation des incertitudes ?

- Connaissance part relative I_{labo} vs $I_{échant}$

- Connaissance de la variabilité du milieu
  - représentativité de l'échantillonnage, des points de prélèvement

- Amélioration de la qualité des opérations d'échantillonnage
  - quantification de l'influence de tel ou tel facteur

$U_{\text{échant}}$ 50% + U_{analyse} 20% = U_{mesure} 54%

$U_{\text{analyse}}/2$ → on obtient U_{mesure} 51%

$U_{\text{échant}}/2$ → on obtient U_{mesure} 32%

Et inversement.

Méthodologies disponibles

1 - Approche modélisation ou « bottom up approach »

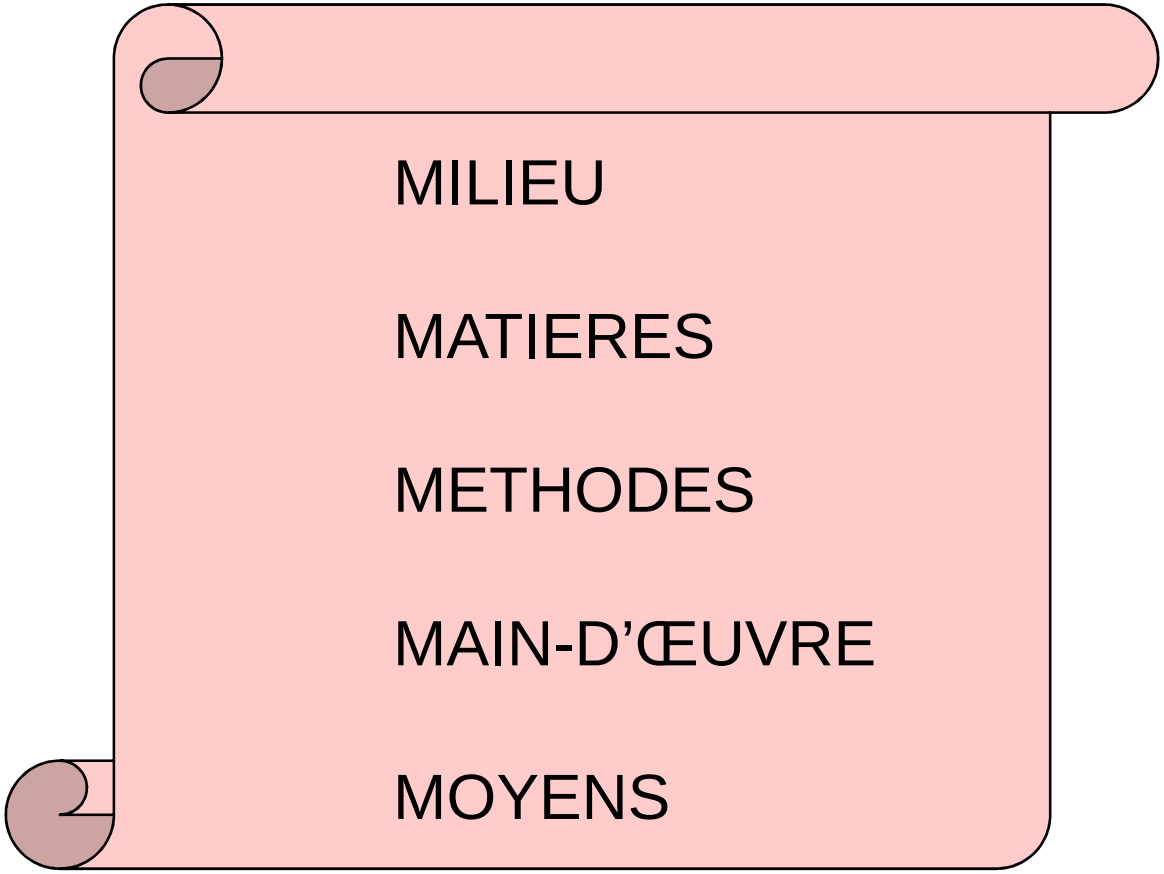
5 étapes obligatoires à appliquer (GUM + Eurachem Citec) :

- Définir le mesurande (grandeur que l'on veut mesurer)
- Inventorier les sources d'incertitude : 5 M
- Quantifier les u types par source
- Calculer u composée
- Calculer U élargie (k= 2 ?)

Bilan : Complexe, fastidieux, coûteux

Méthodologies disponibles

1 - Approche modélisation : recensement des sources d'incertitude



Méthodologies disponibles

2 - Approche expérimentale ou « top-down approach »

- sources d'incertitude envisagées dans leur ensemble et non détaillées

- quantification par séries de répétition de l'ensemble du processus mesure : fidélité et justesse

Méthodologies disponibles

2 - Approche expérimentale ou « top-down approach »

4 types de méthodes pour évaluation incertitude :

- même préleveur même méthode (doubles)
- Multi méthode même préleveur (protocole)
- même méthode plusieurs préleveurs (collaboratif)
- Multi méthodes – plusieurs préleveurs (essai aptitude)

Méthodologies disponibles

Les deux approches sont opposées par principe, mais il est intéressant de les combiner

On regroupe en classes les sources de l'approche modélisation : milieu, prélèvement, analyse

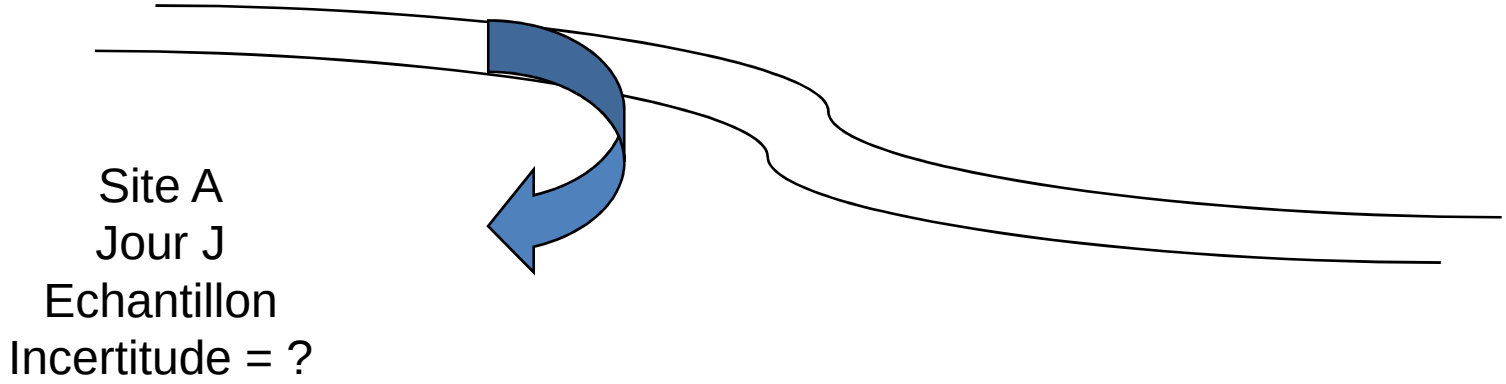
Et

on évalue expérimentalement chaque classe (plan d'expérience spécifique)

Cible d'échantillonnage (1)

- Une partie d'un milieu que le prélèvement qui sera réalisé doit représenter.
  - Masse d'eau ?
  - Période ?
  - Lieu ?
- Notion très importante à définir pour estimer une incertitude
- Chaque cible d'échantillonnage générera un résultat et une incertitude associée.

Cible d'échantillonnage (2)



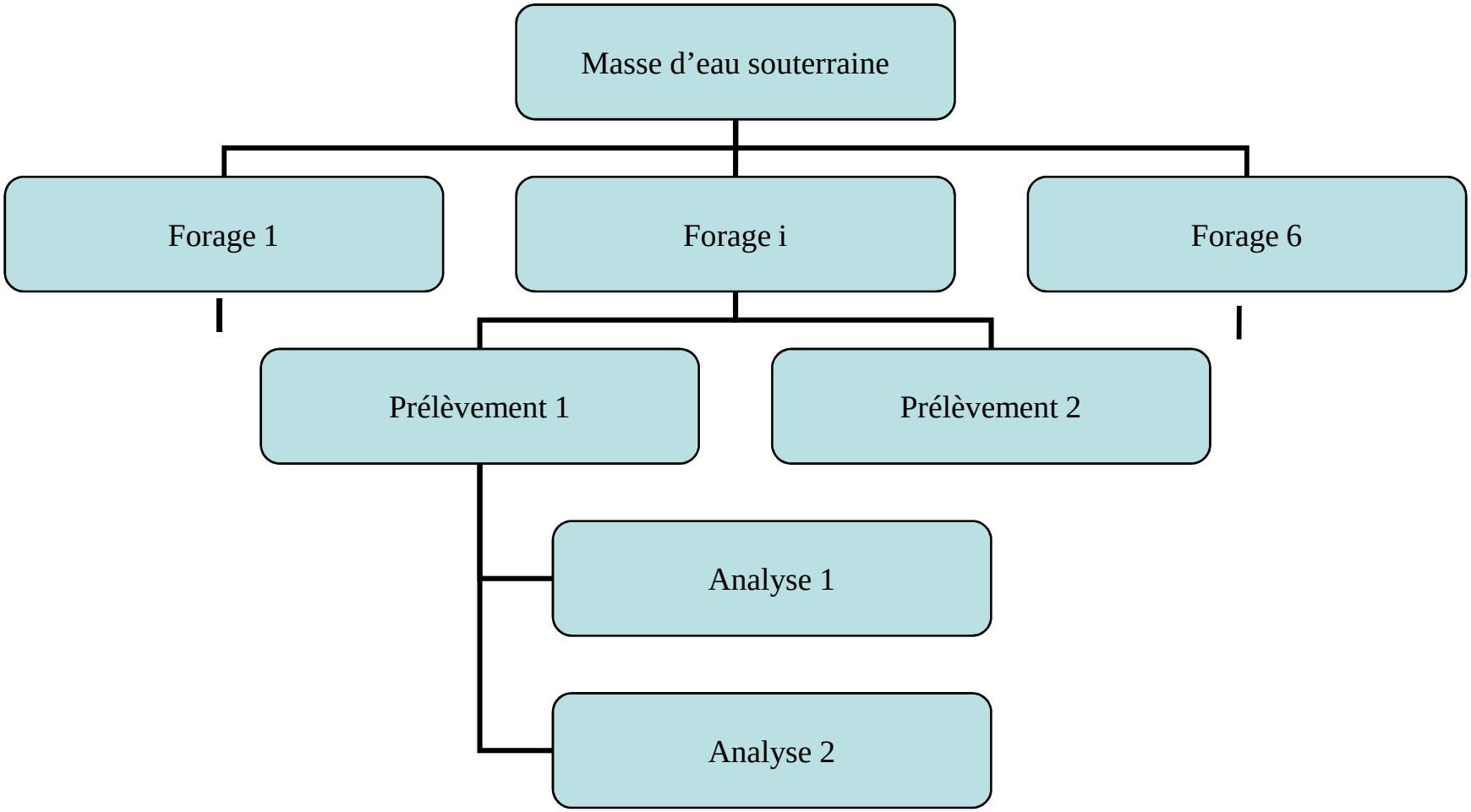
- Préleveur
  - Répétitions
    - Même site
    - Même profondeur
    - Même jour
    - +
    - Même mode opératoire

- Surveillance
  - Répétitions
    - Amont –Aval
    - Jour J, J+1, M+1,…
    - +
    - Opérateurs et méthodes différentes

Exemple 1 (guide Eurachem)

- **Masse d'eau :**
  - Nappe d'eau souterraine du Danemark de 2km*2km*10m
  - 6 forages sélectionnés
  - Utilisation eau potable – problème d'intrusion d'oxygène
- **Cible d'échantillonnage**
  - Masse d'eau à proximité de chaque forage sélectionné – temps court
- **Mesurande**
  - Concentration en fer dissous par ICPAES
- **Objectif**
  - Pouvoir détecter avec une probabilité de 95% une détérioration de 20% de la masse d'eau (diminution de la concentration en fer dissous signe d'oxydation)
  - Nécessité de connaître l'incertitude sur l'échantillonnage

Exemple 1


Masse d'eau souterraine
Forage 1
Forage i
Forage 6
Prélèvement 1
Prélèvement 2
Analyse 1
Analyse 2

Exemple 1

	Analyse	Prélèvement	Mesure	Variabilité inter-forage
Variabilité en %	1.1	5	5	35

- Analyse
  - Répétabilité : 1.1%
  - Incertitude laboratoire : 4.3% (k=1)
- Mesure
  - $I_{mesure}^2 = I_{labo}^2 + I_{echant}^2$ = 15% (k=2)

- Possibilité de détecter une diminution de concentration de 20% (protocoles analyse et échantillonnage adaptés à l'objectif)

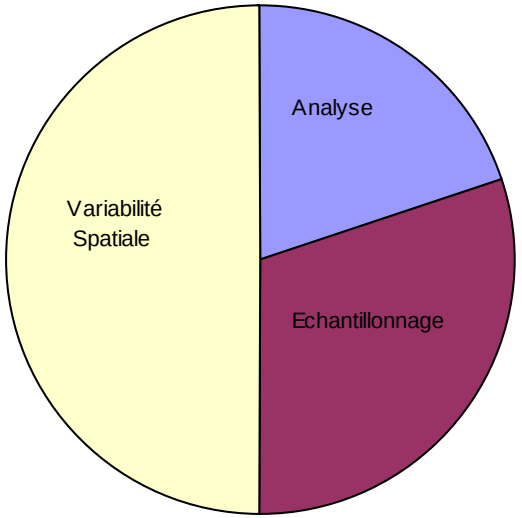
Exemple 2

- Mer baltique
- 2 sites – 2 profondeurs – 3 bateaux
- 4 répétitions du prélèvement – 4 analyses par prélèvement
- Glushke & al, Accred. Qual. Assur.(2008)
- Résultats en % de s_{total}

	NH4	NO2	NO3	PO4	SiO4
s^2_{milieu} (%)	99.7	95.1	99.2	89.4	99
$s^2_{prélèvement}$(%)	0.1	2.1	0.6	4.2	0.5
$s^2_{analyse}$(%)	0.3	2.8	0.2	6.4	0.4

Proposition de réalisation

- Exemple
  - Cours d'eau - Un site - Une journée
  - Un opérateur – Une méthode
    - Variabilité échantillonnage
    - Hétérogénéité spatiale (courte distance cadre des consignes aux préleveurs)



- Autres exemples ?
  - Masses d'eau, sites, substances, protocoles échantillonnage (filtration métaux sur site), variabilité temporelle

Conclusion (1)

- Proposition de privilégier approches pragmatiques
  - Approches à tester pour étudier faisabilité, utilité
- Estimation incertitudes difficilement généralisables (contextes chimiques, hydrologiques très variables)
- Identification de grands groupes de substances ?

Conclusion (2)

- Le type de plan d'expérience mis en œuvre peut permettre d'étudier spécifiquement une source d'incertitude
  - filtration métaux, flaconnage, blancs, …
  - Lien fort avec introduction nécessaire de contrôles qualité pour les opérations d'échantillonnage
- Proposition de répartition des rôles
  - Incertitude analytique : laboratoire
  - Incertitude échantillonnage: préleveurs
  - Variabilité milieu : donneurs d'ordre
- Logique mais à planifier dans les programmes d'échantillonnage, les cahiers des charges, …
- Réalisation de doubles « échantillonnage »