

# Synthèse des études AQUAREF relatives à l'incertitude

## Plans d'expériences spécifiques

Jean-Philippe Ghestem (BRGM-AQUAREF)

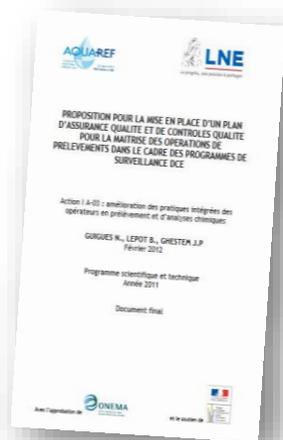
Nathalie Guigues (LNE-AQUAREF)

Bénédicte Lepot (INERIS-AQUAREF)

## Travaux Aquaref engagés depuis 2008 pour combler les manques sur les incertitudes liées à l'échantillonnage « à la station »

### Rapports de synthèse

- Incertitude sur l'échantillonnage d'eau : synthèse bibliographique (2008)
  - Principes, méthodologie, plans d'essai, exemples, ...
- Synthèse des différents types de contrôle qualité en France, ainsi que dans certains pays européens envisageables pour les opérations d'échantillonnage d'eaux (2009)
- Propositions pour la mise en place d'un plan d'assurance qualité et de contrôles qualité pour la maîtrise des opérations d'échantillonnages dans le cadre de l'étude prospective 2012 (2011)



*Accessible sous <http://www.aquaref.fr/>*

- **Etudes spécifiques à l'échelle de la station**
- Etudes spécifiques à l'échelle d'un bassin

- Caractéristiques :
  - | Une seule matrice
  - | Un seul niveau de concentration
  - | Une condition hydrologique
- Objectifs :
  - | Identification des facteurs influant et/ou des sources d'erreurs liées à l'échantillonnage

Méthode	Composante estimée échantillonnage	Exemple d'études Aquaref
1 opérateur et 1 protocole	Fidélité	ESO (2009), ESU (2017)
1 opérateur et plusieurs protocoles	Effet protocole	ESU (2009)
Plusieurs opérateurs et 1 protocole	Effet opérateur	ESU (2007)

- Méthode
  - | Un opérateur unique : BRGM
  - | Un protocole d'échantillonnage : prélèvement en piézomètre (pompage)
- Site
  - | Piézomètre (Troyes)
  - | En parallèle de l'essai intercomparaison ESO
- Substances « classiques »
  - | Métaux, pesticides, volatils
- Plan d'essai et exploitation
  - | 2 prélèvements par jour sur une semaine (matin, après midi)
  - | Analyses en conditions de répétabilité (si possible) et en double sur chaque prélèvement
  - | Traitement des résultats par analyse robuste de variance ( ROBAN)
  - | Identification des variances
    - « analyse » : répétabilité analytique (pas incertitude)
    - « échantillonnage » : répétition échantillonnage
    - « jour » : effet jour (hypothèse de stabilité du site)



	<b>Moyenne</b>
Tétrachloréthylène	2.2 µg/l
Nitrates	70.3 mg/l
Atrazine	406 ng/l
Terbutylazine	23.1 ng/l
Chrome	0.15 µg/l
Cobalt	0.07 µg/l
Zinc	0.26 µg/l
Barium	36.1 µg/l

<b>Ecart-type total en %</b>
5.7
0.5
7.0
8.1
6.5
6.4
34.6
1.4

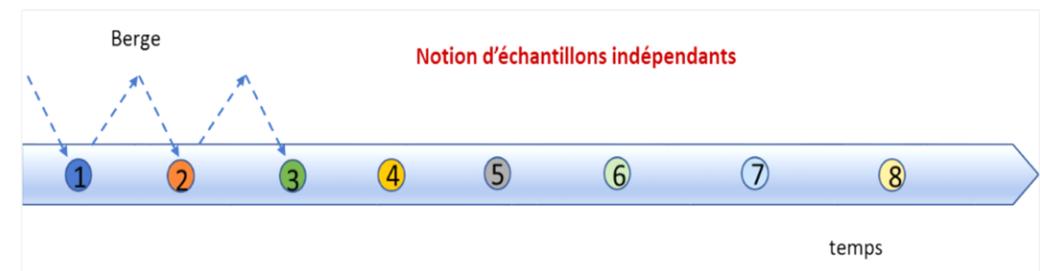
	Moyenne	Ecart-type « Analyse » en %	Ecart-type « Echant. » en %	Ecart-type « Jour » en %	Ecart-type total en %
Tétrachloréthylène	2.2 µg/l	5.0	0	2.8	5.7
Nitrates	70.3 mg/l	0.4	0.05	0.3	0.5
Atrazine	406 ng/l	7.0	0	0	7.0
Terbutylazine	23.1 ng/l	8.1	0	0	8.1
Chrome	0.15 µg/l	6.4	0	1.1	6.5
Cobalt	0.07 µg/l	5.7	3.0	0	6.4
Zinc	0.26 µg/l	5.6	32.3	11.1	34.6
Barium	36.1 µg/l	1.1	0.9	0	1.4

	Moyenne	Ecart-type « Analyse » en %	Ecart-type « Echant. » en %	Ecart-type « Jour » en %	Ecart-type total en %	Incertitude analytique en % (k=1)
Tétrachloréthylène	2.2 µg/l	5.0	0	2.8	5.7	7.5
Nitrates	70.3 mg/l	0.4	0.05	0.3	0.5	5
Atrazine	406 ng/l	7.0	0	0	7.0	12.5
Terbutylazine	23.1 ng/l	8.1	0	0	8.1	15
Chrome	0.15 µg/l	6.4	0	1.1	6.5	15
Cobalt	0.07 µg/l	5.7	3.0	0	6.4	10
Zinc	0.26 µg/l	5.6	32.3	11.1	34.6	20
Barium	36.1 µg/l	1.1	0.9	0	1.4	7.5



**Sur cet exemple** : écart-types échantillonnage faibles (sauf Zn : conc très faible)

- Méthode :
  - | Un opérateur unique : prestataire de prélèvement
  - | Un seul protocole d'échantillonnage : à pied dans le cours d'eau
- Site :
  - | Un unique site : le Bourillon à Marcilly en Vilette (45)
- Paramètres :
  - | Terrain : pH, Conductivité, Oxygène, Température
  - | Laboratoire : MES, NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>, Calcium, Chlorophylle a
- Plan d'essai et exploitation
  - | 8 échantillonnages indépendants réalisés sur un court temps (< 2h)
  - | Analyses en conditions de répétabilité et en double sur chaque prélèvement → 16 analyses
  - | Identification des variances :
    - « analyse » : répétabilité analytique (pas incertitude)
    - « échantillonnage » : répétition échantillonnage
    - « temps » : effet temps (hypothèse de stabilité du site)

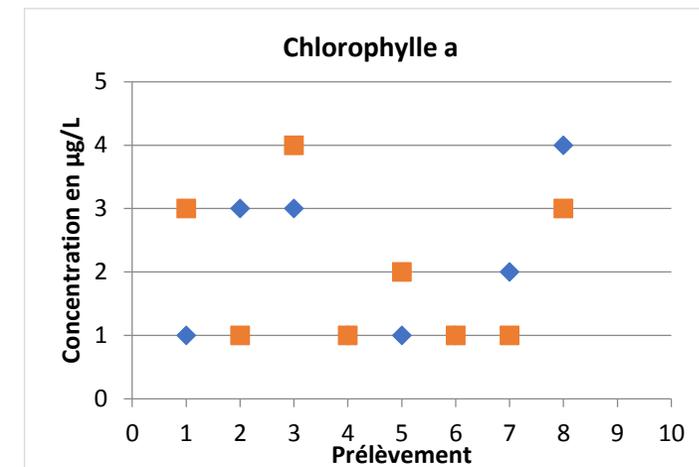


Paramètres	Moyenne	Ecart-type analyse %	Ecart-type échantillonnage %	Ecart-type total %
Calcium (mg/L)	12,6	2,1	0	2,1
Chlorophylle a (µg/L)	2	43	40	59
COD (mg/L)	2,7	1,9	0	1,9
MES (mg/L)	5,1	7,2	3,5	8,0
NH <sub>4</sub> (mg/L)	0,03	15	3,2	15
NO <sub>2</sub> (mg/L)	0,04	6,2	0	6,2
NO <sub>3</sub> (mg/L)	13,5	0,3	0,2	0,4
PO <sub>4</sub> (mg/L)	0,1	6,5	3,2	7,2

Ecart type échantillonnage : faible < 4% sauf pour chlorophylle a (40%) mais niveau de concentration faible (1-4 mg/L) et impact résolution sur les résultats

Mesures in situ	Moyenne	Ecart-type total %
pH	6,6	0,8
Conductivité	138	0,1
O <sub>2</sub>	9,1	0,5
Taux de saturation	84	0,8
Température	11,5	1,4

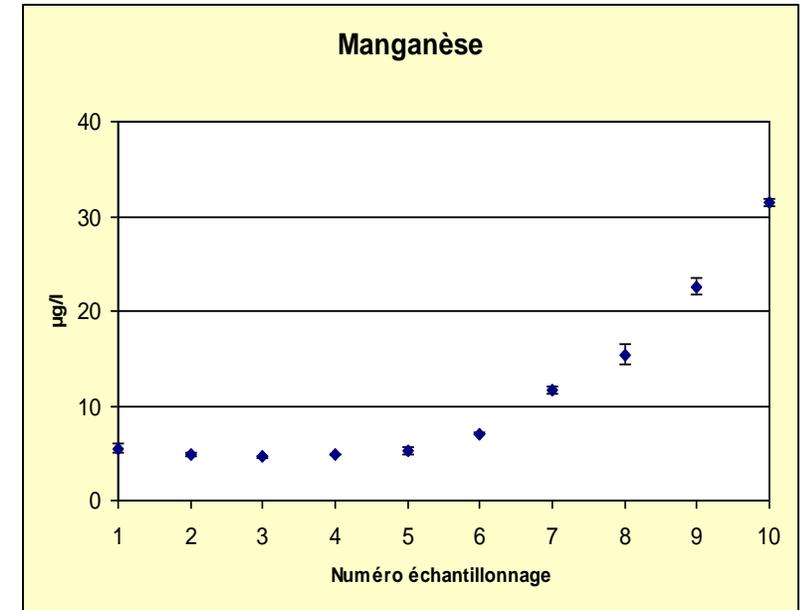
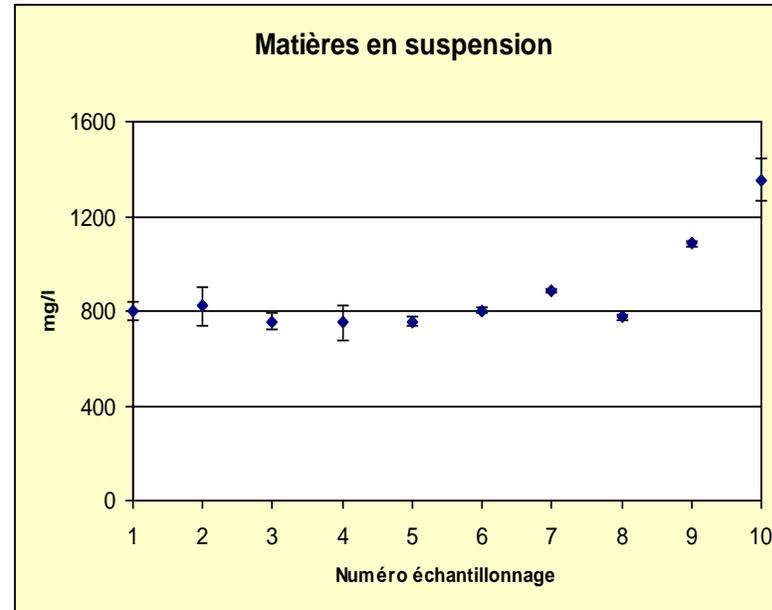
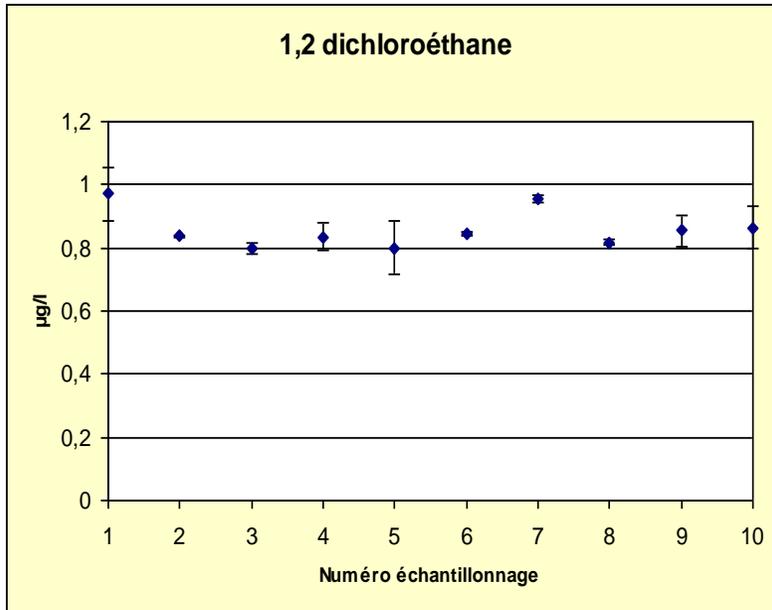
Ecart type total faible < 1%  
Température : + fort (réchauffement du milieu pendant l'essai)



- Méthode
  - | Un opérateur unique : BRGM
  - | Plusieurs protocoles d'échantillonnage : cours d'eau, pont, berge
  - | Plusieurs points sur la station
- Site
  - | Station RCS : La Durance aux Mees (avec l'appui AERMC)
- Substances
  - | 3 COV, MES, Anions (dont NO<sub>2</sub>), Métaux
- Plan d'essai et exploitation
  - | Prélèvements en double
  - | Analyses en conditions de répétabilité (si possible) et en double sur chaque prélèvement
  - | Traitement des résultats par analyse robuste de variance ( ROBAN)



	<b>Lieu</b>	<b>Mode d'échantillonnage</b>	<b>Heure</b>
1	Sous le pont	Canne	9h15
2	Aval pont (10m)	Cours	9h30
3	Aval pont (10m)	Canne	9h45
4	Aval pont (20m)	Cours	10h10
5	Aval pont (20m)	Canne	10h20
6	Sous le pont	Canne	10h50
7	Amont pont (50m)	Canne	11h20
8	Sur le pont	Seau	12h00
9	Sur le pont	Seau	12h20
10	Sous le pont	Canne	12h45



Élément	Concentration échantillon 1	Concentration échantillon 10	Ecart-type « Analyse » (en %)	Ecart-type « Prél. » (en %)	Ecart-type global (en %)	Incertitude analytique en % (k=1)
Nitrites	0.025 mg/l	0.026 mg/l	1.5	5.1	5.3	10
Nitrates	1.38 mg/l	1.46 mg/l	0.7	2.2	2.3	5
Sulfates	106.0 mg/l	108.5 mg/l	0.3	0.7	0.8	7.5
MES	800 mg/l	1350 mg/l	2.7	11.4	11.7	7.5
1-2 dichloroéthane	0.97 µg/l	0.86 µg/l	5.4	5.9	8.0	12.5
Uranium	0.57 µg/l	0.59 µg/l	1.9	3.3	3.8	7.5
Manganèse	5.5 µg/l	31.4 µg/l	4.0	74.8	74.9	5
Zinc	0.24 µg/l	0.25 µg/l	6.3	25.5	26.3	20



**Sur cet exemple** : écart-type échantillonnage faible

- sauf Zn : conc très faible
- MES et Mn : forte variabilité temporelle lors des essais (artefact par rapport à l'objectif)

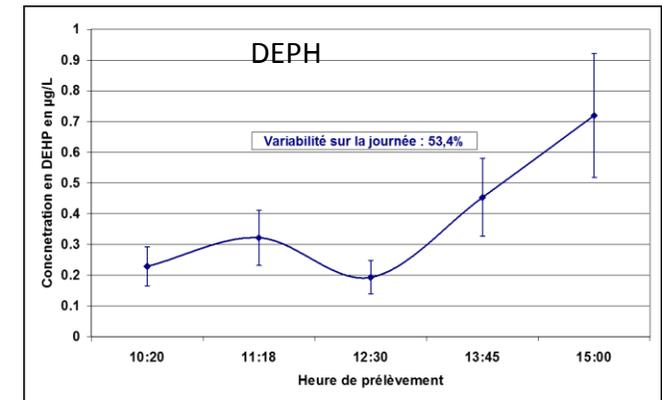
- Méthode
  - | Plusieurs opérateurs : 14 préleveurs
  - | Un unique protocole :
    - Canne de prélèvement, côté amont du pont
    - Rinçage, remplissage flacon
    - Transport et analyse par un unique prestataire
- Site
  - | La Mauldre (Epône 78)
- Substances :
  - | COHV (2), DEHP, Baryum, MES, NO<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub>
- Plan d'essai et exploitation
  - | Prélèvements en double
  - | Analyse en conditions de répétabilité et 1 analyse sur chaque prélèvement
  - | Traitement des résultats par logiciel **Analyse statistique version 3.2 -> variabilité globale**
  - | Variabilité analytique déterminée le jour de l'essai par l'approche contrôle interne selon la **Norme XP T90-220 (avec k=2)** pour chaque paramètre
  - | Estimation de la variabilité liée au prélèvement (effet opérateur) obtenue à partir de la somme quadratique :  
 $(\text{variabilité globale})^2 = (\text{variabilité prélèvement})^2 + (\text{variabilité analytique})^2$



Durée de l'essai : 4h

Conditions hydrologiques : orage la veille → variations importantes en concentration et débit du cours d'eau sur la journée

Paramètres	Moyenne	Variabilité globale (%) (k=2)	Estimation de la variabilité liée au prélèvement %	Variabilité analytique à k=2
Trichloroethylene µg/L	0.076	36	/	42
Tetrachloroethylene µg/L	0.049	47	41	22
DEHP en µg/L	0.38	95	91	28
Baryum en µg/L	48	12	8.2	8.6
MES en mg/L	47	45	44	6.6
Nitrites en mgN/L	0.27	17	16.3	5.1
Orthophosphates mg/L	4.6	17	15.8	6.8



**Sur cet exemple** : variabilité globale importante et variabilité prélèvement assez importante [8% - 91%] majoritairement due à une variabilité forte du milieu pour l'ensemble des paramètres

- Etudes spécifiques à l'échelle de la station
- **Etudes spécifiques à l'échelle d'un bassin**

- **Caractéristiques :**
  - | Plusieurs stations de mesure
  - | Plusieurs niveaux de concentration
  - | Plusieurs conditions hydrologiques
- **Objectifs :**
  - | Intégrer la variabilité spatiale et temporelle de la qualité de l'eau
  - | Evaluer l'adéquation des protocoles mis en œuvre par les opérateurs (échantillonnage et analyse) pour la surveillance de la qualité des cours d'eau
  - | Evaluer l'incertitude de mesure de l'ensemble de la chaîne



## Bassin Artois Picardie (2013-2015)

- Prélèvement du pont à 80%
- Majorité de cours d'eau canalisés
- Pressions industrielles et agricoles
- 1 prestataire

## Bassin Loire Bretagne (2016-2018)

- Prélèvement à pied à 80%
- Pressions agricoles
- Plusieurs prestataires





## Bassin Artois Picardie (2013-2015)

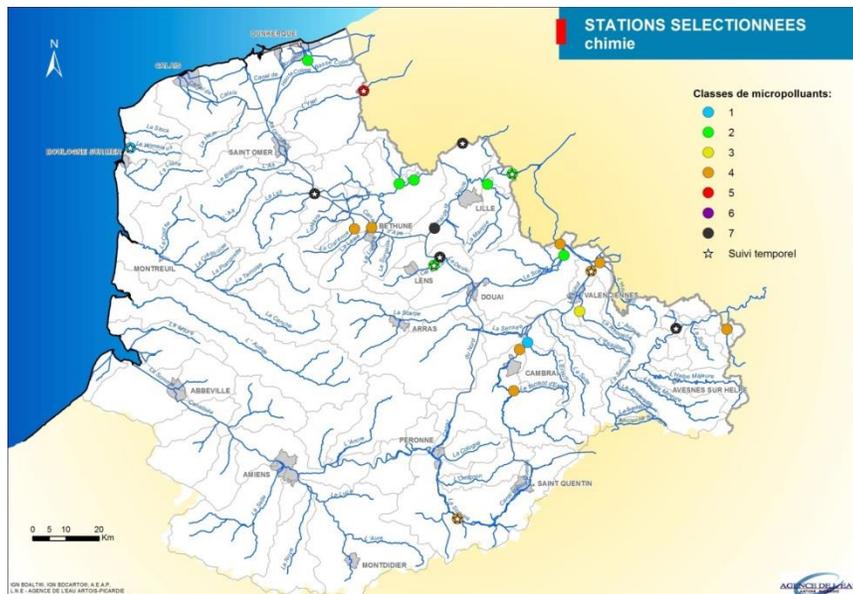
- 2 campagnes « spatiales » - 25 stations
- 5 campagnes « temporelles » - 12 stations
- Substances : in situ, macropolluants, ions constitutifs, métaux (5), pesticides (5), HAP (3)

12% nb stations

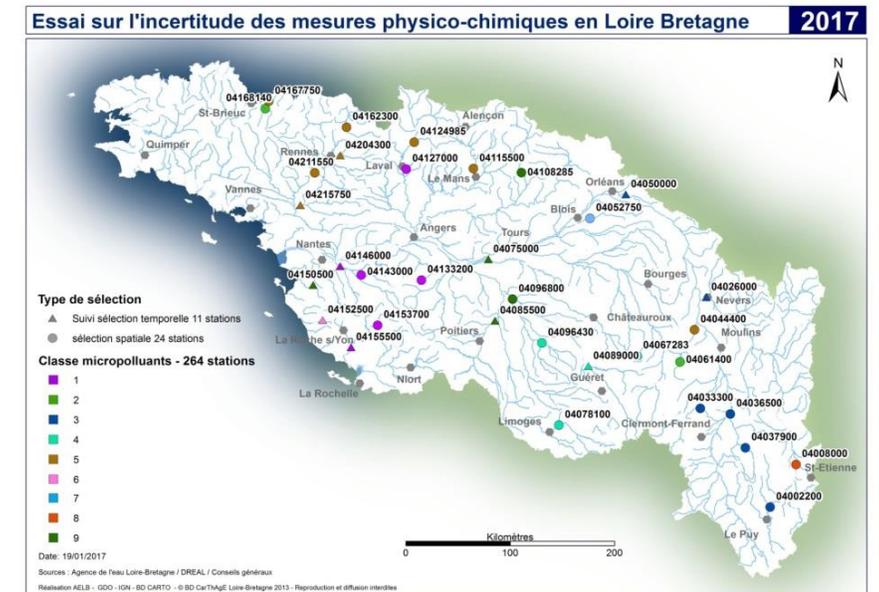
## Bassin Loire Bretagne (2016-2018)

- 1 campagne « spatiale » - 35 stations
- 7 campagnes « temporelles » - 11 stations
- Substances : in situ, macropolluants, ions constitutifs, métaux (8), pesticides (28)

8% nb stations



Traitement statistique :  
Analyse robuste de variance RANOVA 2



## Incertitude de mesure élargie U (incluant l'échantillonnage) à l'échelle du bassin Artois Picardie

- 2 campagnes spatiales – 25 stations
- 5 campagnes temporelles – 12 stations
- Ensemble des données

U < 5%	U entre 5 % et 10 %
SiO <sub>3</sub> , PO <sub>4</sub> , NO <sub>2</sub> , K, Mg, Ca, SO <sub>4</sub> , Cl	Ptot, COD, COT, NH <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub> , Na
	Cd
	Isoproturon

**U mesure : la + faible**  
 → ions constitutifs

U entre 5 % et 20 %	U entre 10 % et 30 %
DBO <sub>5</sub> , DCO, NKJ,	MES, turbidité
As, Cu, Ni	
diuron, naphtalène	chlortoluron, 2,4 D, 2,4 MCPA

U entre 30 % et 70 %	U > 60 %
Chl a, pheopig.	
Zn	
	BaP, Fluoranthène

**U mesure : la plus forte**  
 → HAP  
 → mais modification de la surveillance

Incertitude de mesure élargie U (incluant l'échantillonnage) à l'échelle du **bassin Loire Bretagne**

- 7 campagnes temporelles – 11 stations

U < 5%	U entre 5 % et 10 %
Na, K, Mg, Ca, Cl, SO <sub>4</sub> , HCO <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub>	COD, PO <sub>4</sub> , SiO <sub>3</sub>
	As, Ni

**U mesure : la + faible**  
 → ions constitutifs

U entre 10 % et 20 %
Ptotal, MES
Fe, Zn
AMPA, Benzotriaz, MetolCL OXA, MetolCL ESA

U entre 20 % et 50 %	U > 50 %
NH <sub>4</sub> , NO <sub>2</sub> , NKJ, DBO <sub>5</sub> , Turbidité, Chl a, phéopig.,	
Al, Cu, Cr, Mn	
Glyphosate, Métolachlore, Atrazine, DEA, Bentazone, mecoprop, propiconazole, boscalid, Diflufénic, Isoproturon, 2,4 MCPA, 24D, CGA 369873, Dimethamid, Diuron, DmetamiESA, HHCB, Imidaclopr, MetazCIESA, MetazCLOXA,, Terbutryne	AlaCIESA, DmetamiOXA, NOA 413173

**U mesure importante**  
 → Substances organiques (pesticides)

- Des exemples de plans d'essais à adapter aux objectifs
  - | Opérateur
  - | Protocole
  - | Echelle du bassin
  
- Quelques premières données spécifiques de la part « échantillonnage » de la mesure
- Parfois difficile de séparer part « analyse » - part « échantillonnage »
- Mais au minimum, l'incertitude de toute chaîne de mesure peut être évaluée
  
- A consolider avec
  - | D'autres contextes
  - | D'autres substances



## Questions?

[Nathalie.guigues@lne.fr](mailto:Nathalie.guigues@lne.fr)

[jp.ghestem@brgm.fr](mailto:jp.ghestem@brgm.fr)

[Benedicte.lepot@ineris.fr](mailto:Benedicte.lepot@ineris.fr)



## ■ Etudes spécifiques à l'échelle d'une station

- | Ghestem J.P., Fiscaro P., Champion R. (2009) – Essai collaboratif sur l'échantillonnage en eau souterraine. BRGM AQUAREF/RP-57687-FR  
<https://www.aquaref.fr/domaine/chimie/rapport-de-essai-collaboratif-sur-echantillonnage-en-eau-souterraine>
- | Ghestem JP, Lachenal J. (2008), Incertitude sur l'échantillonnage et le prélèvement d'eaux : synthèse bibliographique, BRGM AQUAREF/RP-56885-FR  
<https://www.aquaref.fr/domaine/chimie/incertitude-sur-echantillonnage-et-le-prelevement-eaux-synthese-bibliographique>
- | Ghestem JP (2009), Incertitudes liées à l'échantillonnage : exemples d'estimation sur eau de surface et eau souterraine, BRGM AQUAREF/RP-57922-FR  
<https://www.aquaref.fr/domaine/chimie/incertitudes-liees-echantillonnage-exemples-estimation-en-eau-de-surface-et-en-eau-so>
- | Lepot B, Strub MP (2007), Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses – Essai national sur site du 26 juin 2007 – INERIS-DRC-07-86076-16167B  
<https://www.aquaref.fr/domaine/chimie/cours-eaux-impact-des-operations-de-prelevement-sur-la-variabilite-des-resultats-essa>

- **Etudes spécifiques à l'échelle d'un bassin**

- | Guigues.N, Lepot.B, Evaluation de l'incertitude de mesure, incluant la contribution de l'échantillonnage dans le cadre des programmes de surveillance DCE – Note AQUAREF 2016

<https://www.aquaref.fr/evaluation-incertitude-mesure-incluant-contribution-echantillonnage-cadre-programmes-surveillance--2>

- | Présentations des journées de restitution des études

- Sur le bassin Artois Picardie (7 juillet 2016)

<https://www.aquaref.fr/variabilite-echantillonnage-echelle-bassin-artois-picardie-restitution-etude>

- Sur le bassin Loire Bretagne (6 novembre 2018)

<https://www.aquaref.fr/journee-technique-incertitudes-echantillonnage>