



# Synthèse de 6 années d'essais interlaboratoires « Prélèvements et mesures in situ » - cours d'eau, baignades et eaux résiduaires

Ronan Charpentier – Philippe Guarini



- AGLAE organise des essais interlaboratoires « Prélèvements et mesures in situ » depuis 2017
- Sur:
  - cours d'eau
  - baignades aménagées
  - eaux résiduaires urbaines
  - réseaux d'eau potable
  - piscines
- Différents paramètres chimiques et microbiologiques concernés: pH, conductivité, oxygène dissous, taux de saturation en oxygène, turbidité, température, limpidité au disque de Secchi, potentiel redox, chlore libre, chlore total, acide isocyanurique, matière en suspension, nitrate, ammonium, demande chimique en oxygène, carbone organique total, carbone organique dissous, phosphore total, calcium dissous, micropolluants minéraux et organiques potentiellement présents, entérocoques intestinaux, *E. coli*, débitmétrie.

- Le nombre d'essai est maintenant important, permettant sur plusieurs paramètres de se forger une idée objective de:
  - la fidélité (répétabilité et reproductibilité), voire la justesse de plusieurs mesures in situ et des prélèvements
  - l'aptitude des laboratoires d'une manière générale

- Sommaire de la présente communication:

- 1/ Fidélité observée des mesures in situ suivantes:

- conductivité
    - pH
    - oxygène dissous
    - taux de saturation en oxygène
    - turbidité
    - chlore libre
    - chlore total
    - potentiel redox
    - température
    - limpidité au disque de Secchi

- Sommaire de la présente communication:

2/ Fidélité observée du prélèvement pour les paramètres suivants:

- MEST sur eaux propres
- MEST sur eaux résiduaires
- $\text{NO}_3^-$  sur eaux propres
- $\text{NO}_3^-$  sur eaux résiduaires
- $\text{Ca}^{2+}$  sur eaux propres
- $\text{Ca}^{2+}$  sur eaux résiduaires
- $\text{P}_{\text{total}}$  sur eaux propres
- $\text{P}_{\text{total}}$  sur eaux résiduaires
- COD sur eaux propres
- COT sur eaux résiduaires
- $\text{NH}_4^+$  sur eaux résiduaires
- $\text{DBO}_5$  sur eaux résiduaires
- DCO sur eaux résiduaires

- **Sommaire de la présente communication:**

- 3/ Aptitude des laboratoires d'une manière générale

- Quelle est la quantité de laboratoires présentant des résultats satisfaisants ?*

- 4/ Observations réalisées

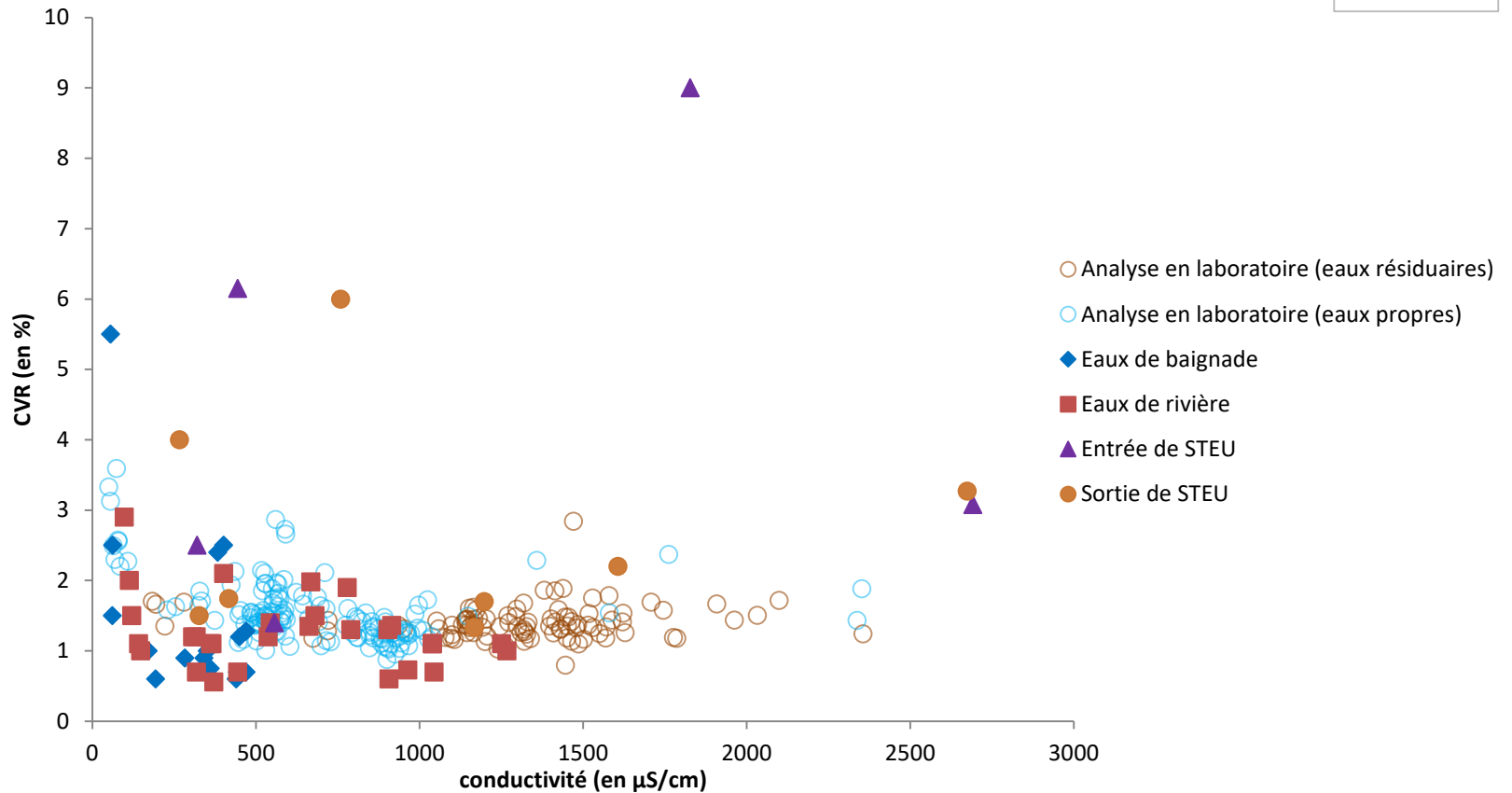
- Particularités ? Effet de facteurs techniques ? ...*

- 5/ Conclusion

## 1/ Fidélité observée des mesures in situ

### Conductivité

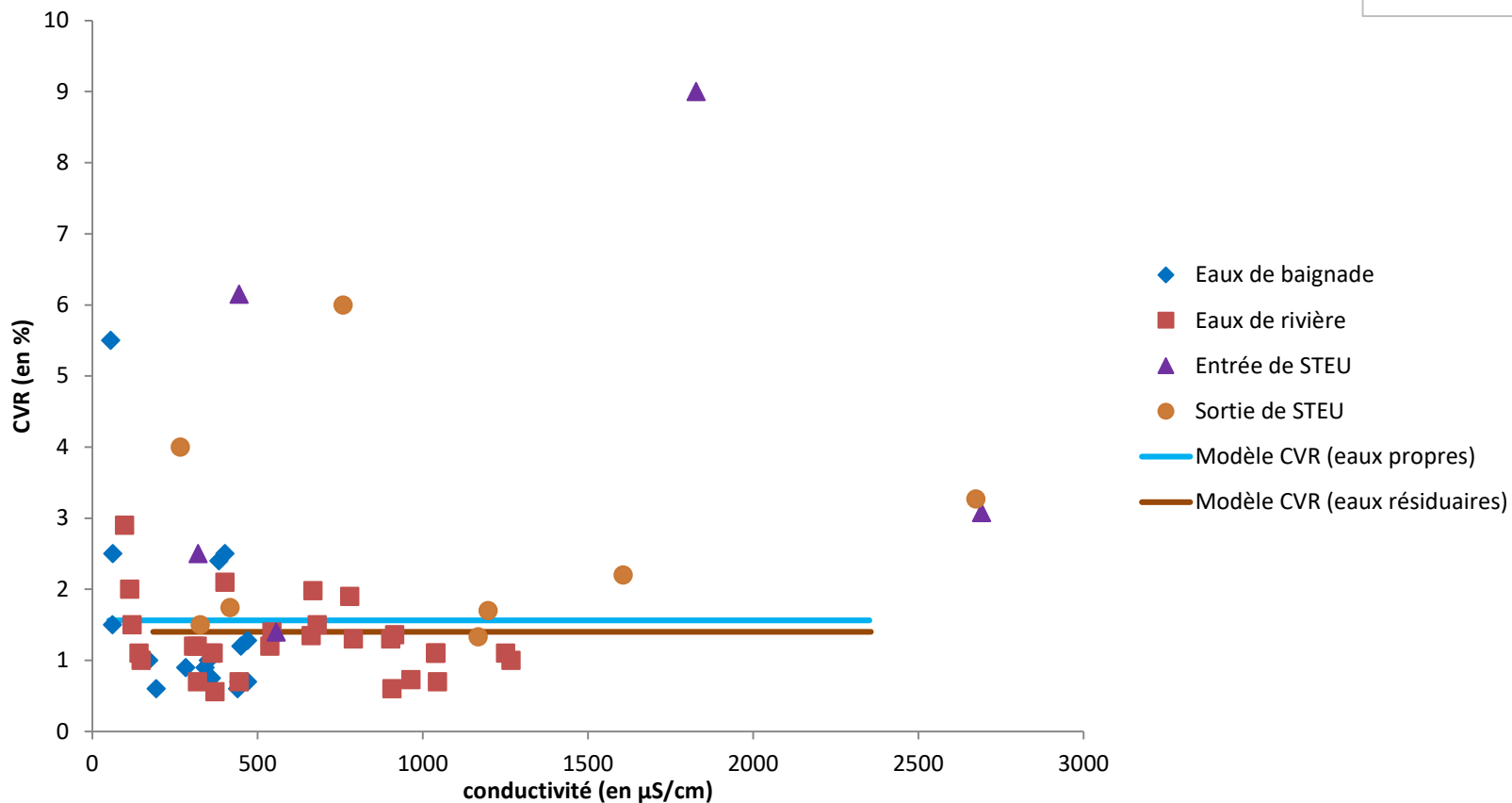
R/r = 7,7



## 1/ Fidélité observée des mesures in situ

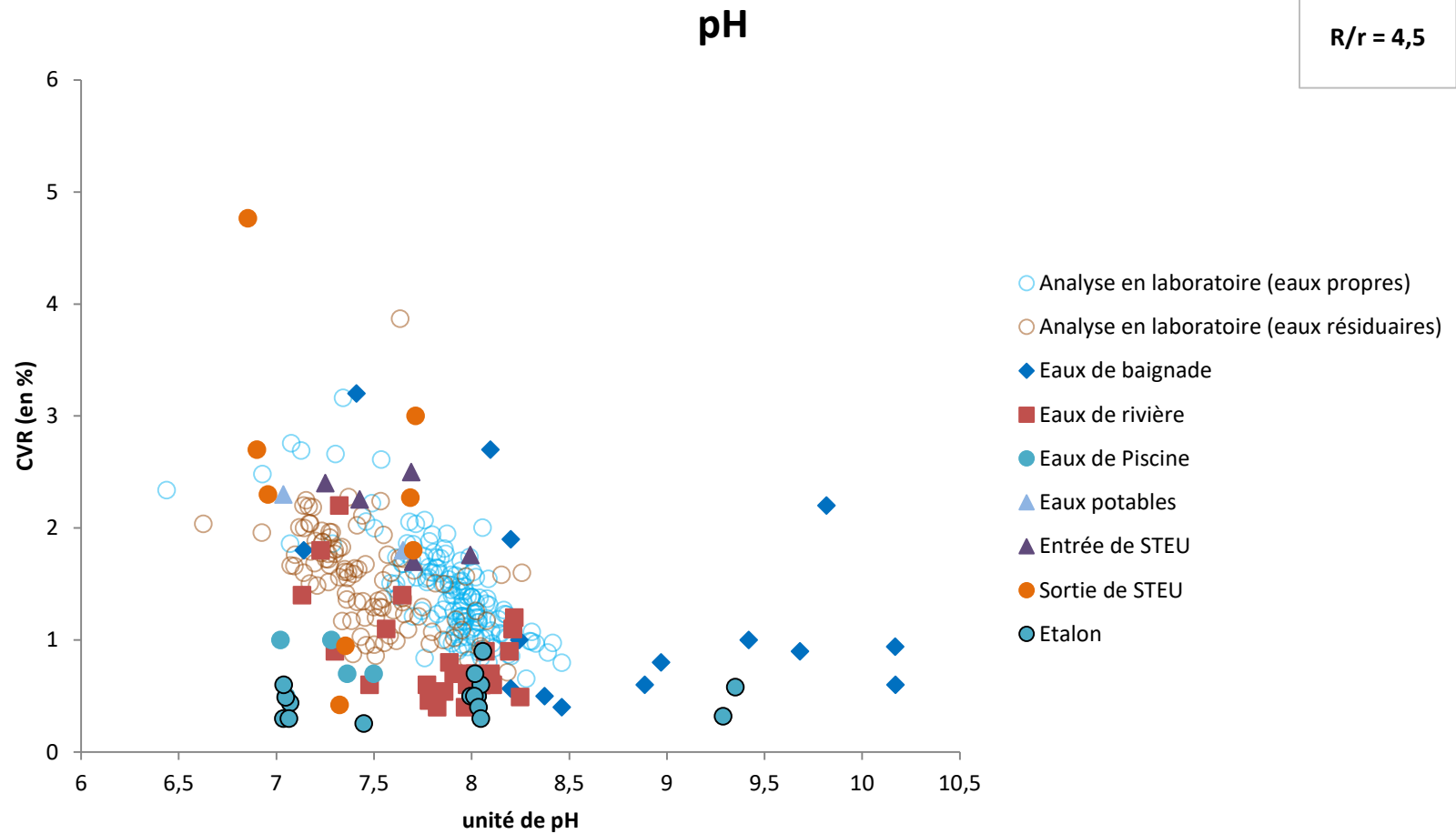
### Conductivité

$R/r = 7,7$

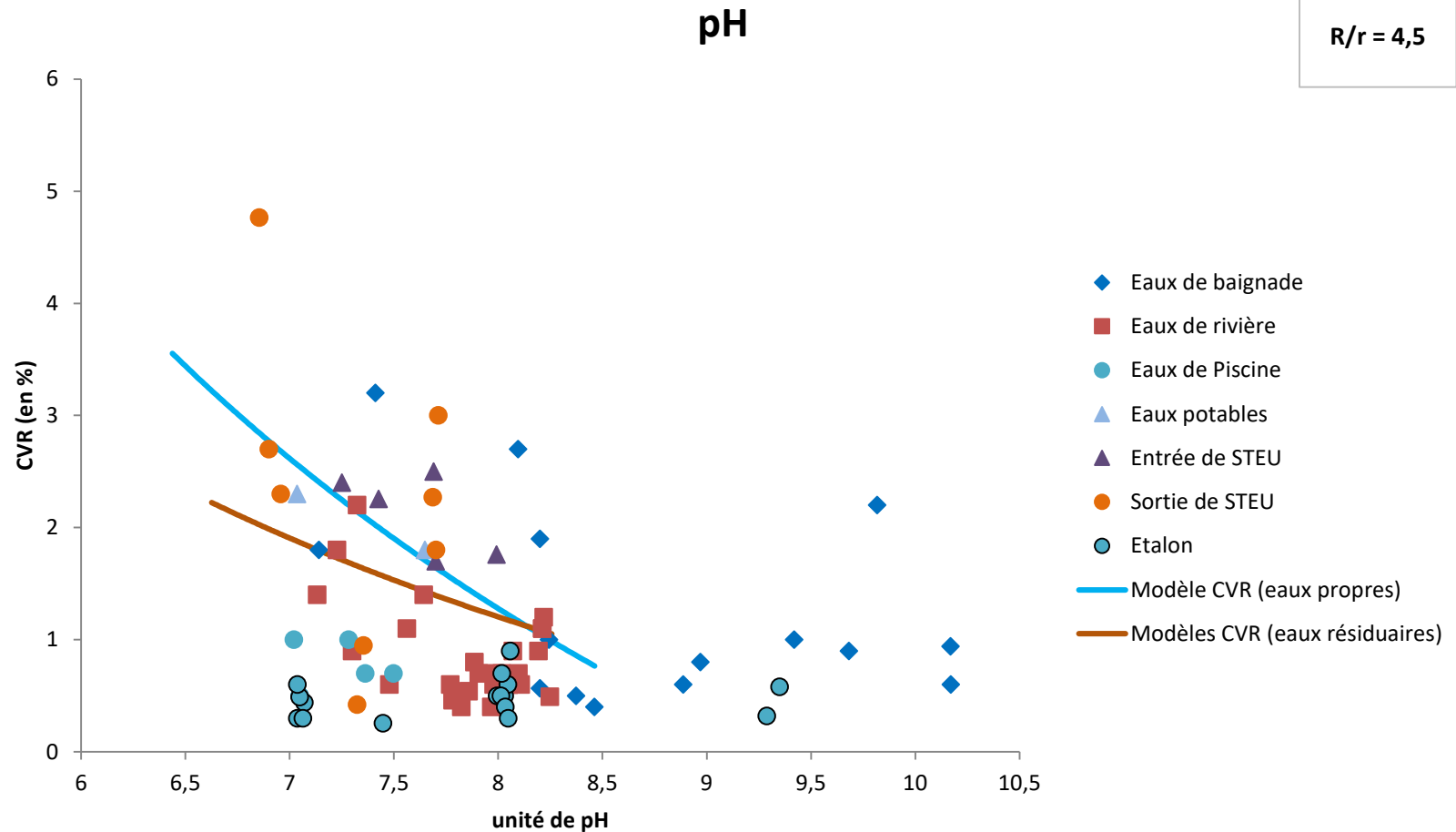




## 1/ Fidélité observée des mesures in situ



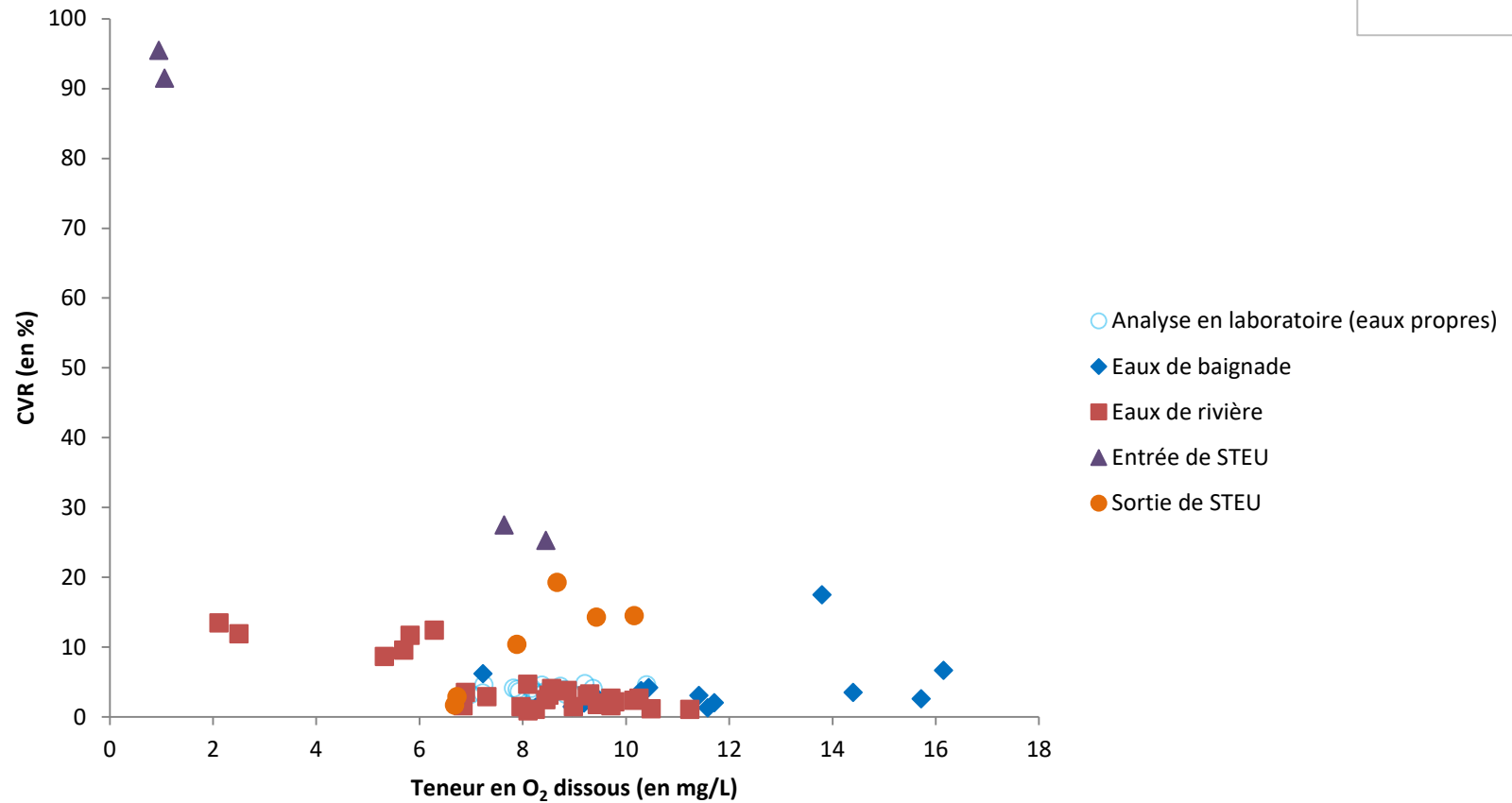
## 1/ Fidélité observée des mesures in situ



## 1/ Fidélité observée des mesures in situ

### Oxygène dissous

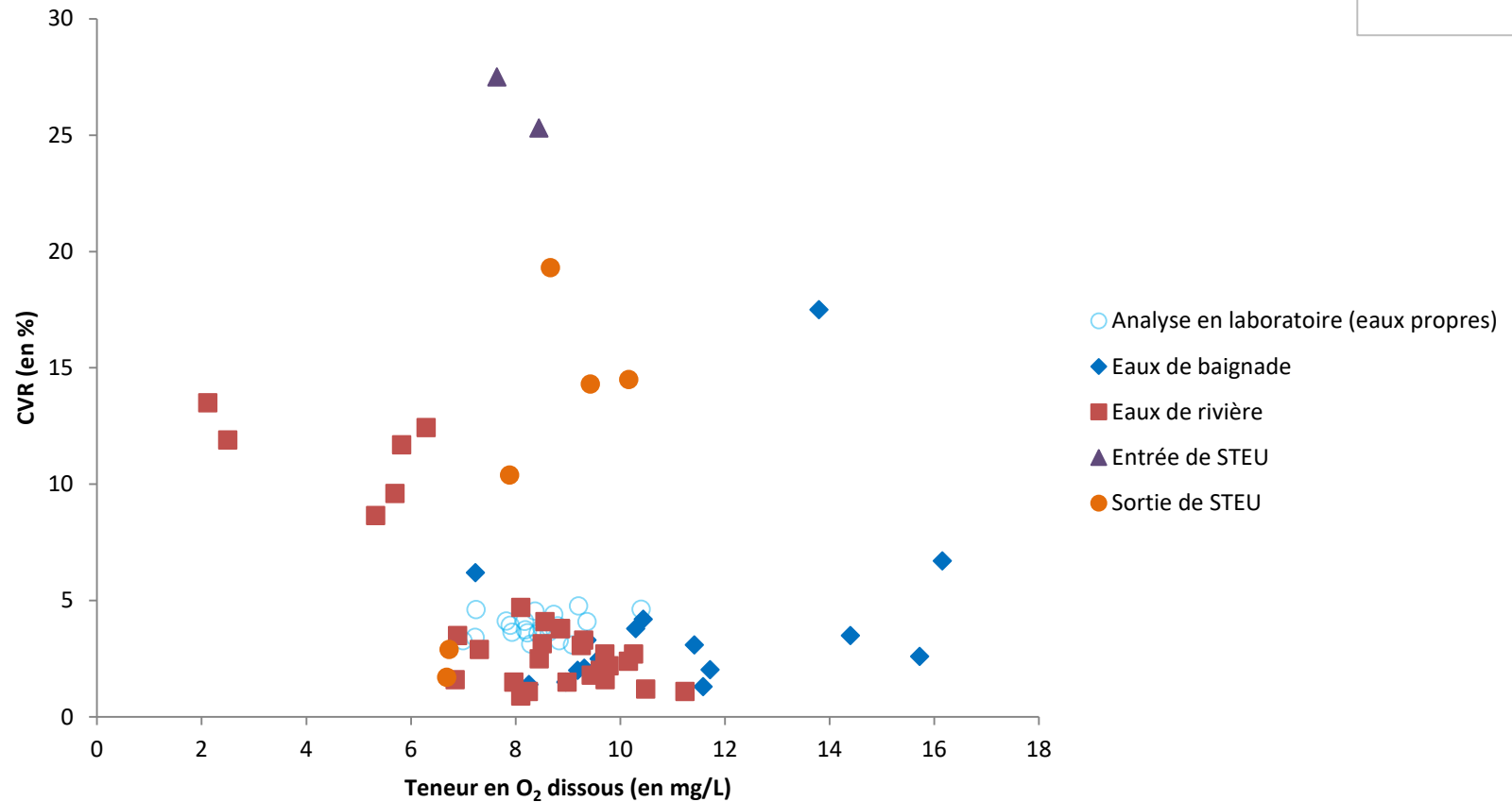
R/r = 5



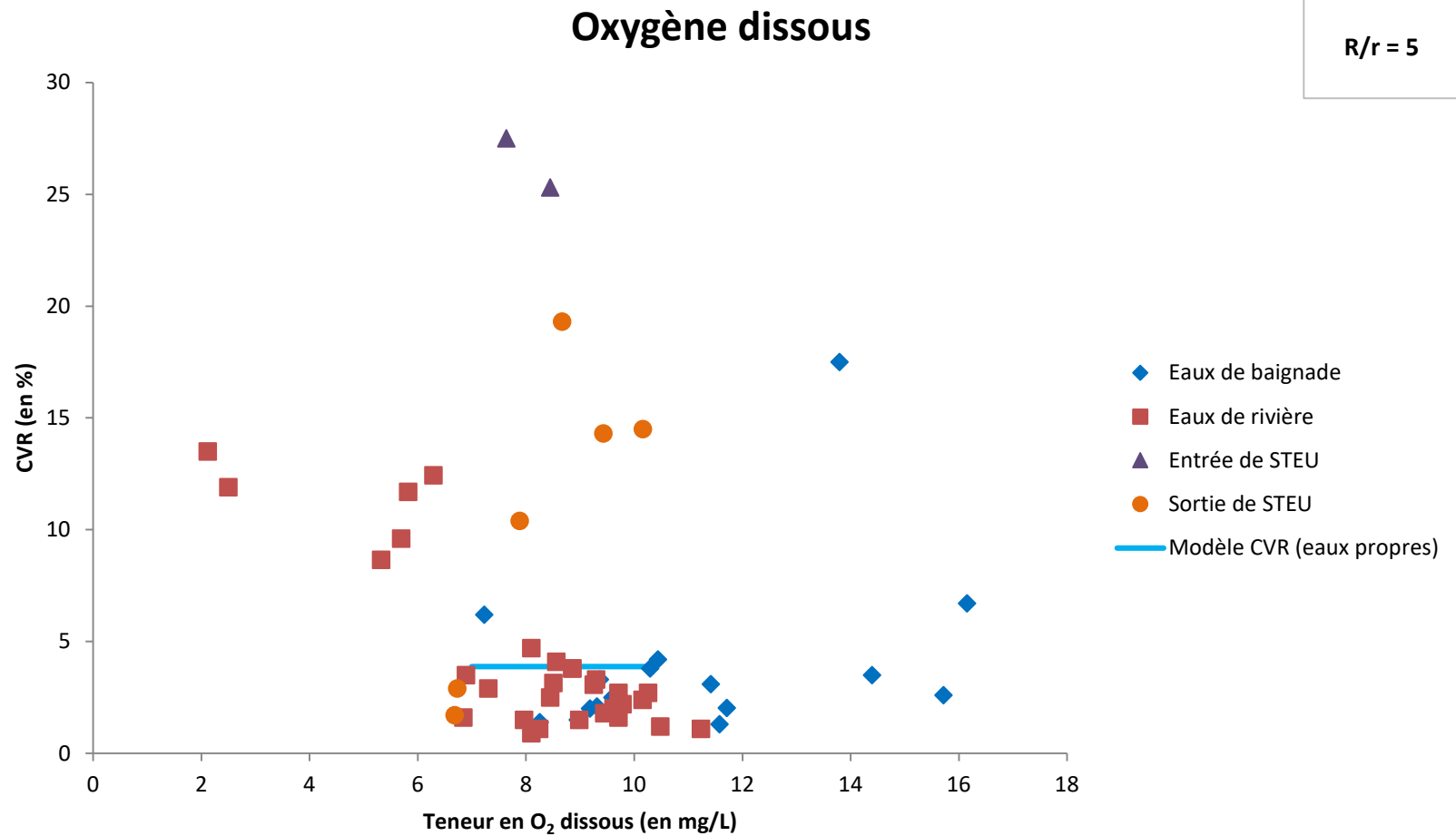
## 1/ Fidélité observée des mesures in situ

### Oxygène dissous

R/r = 5



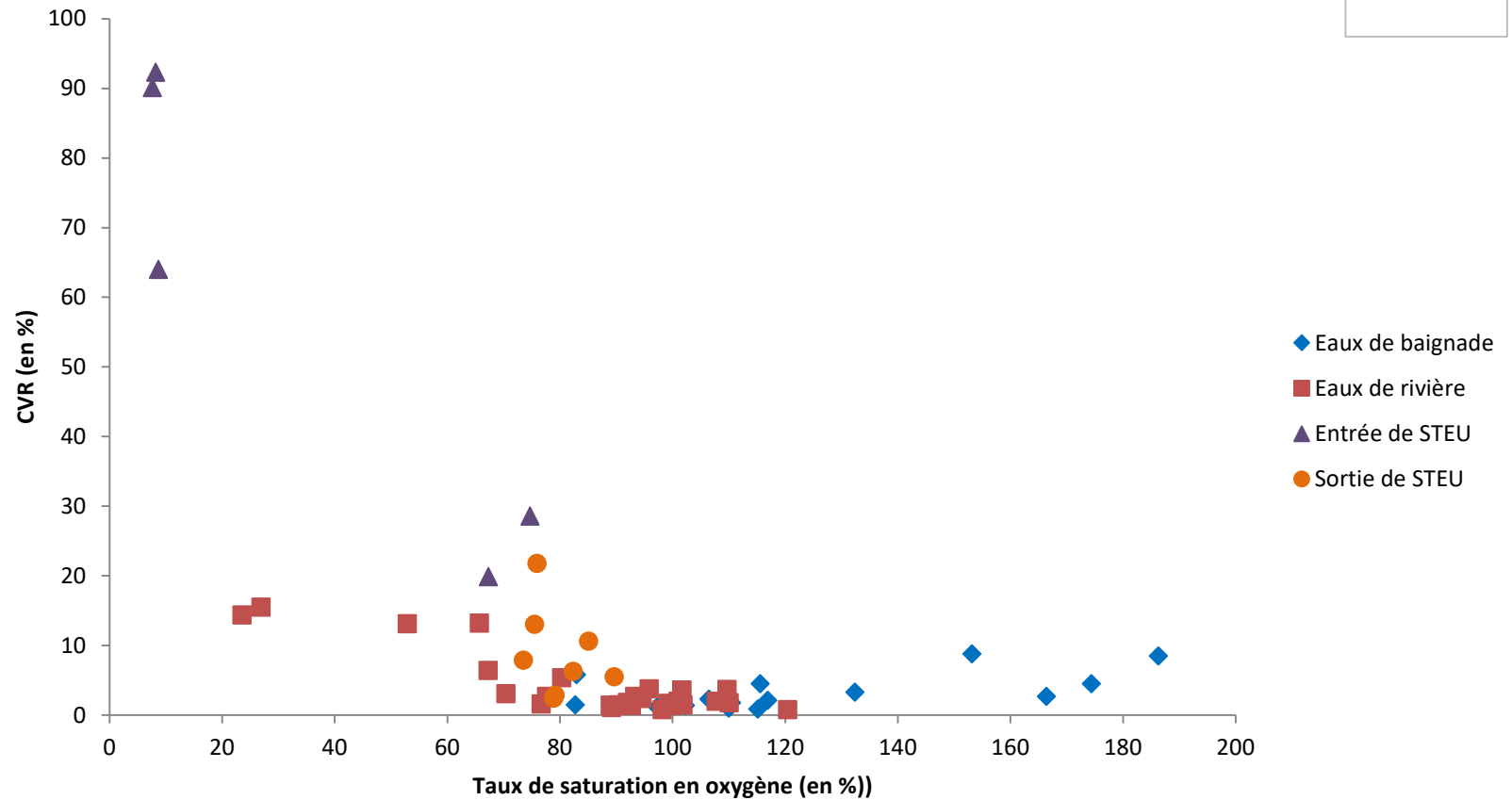
## 1/ Fidélité observée des mesures in situ



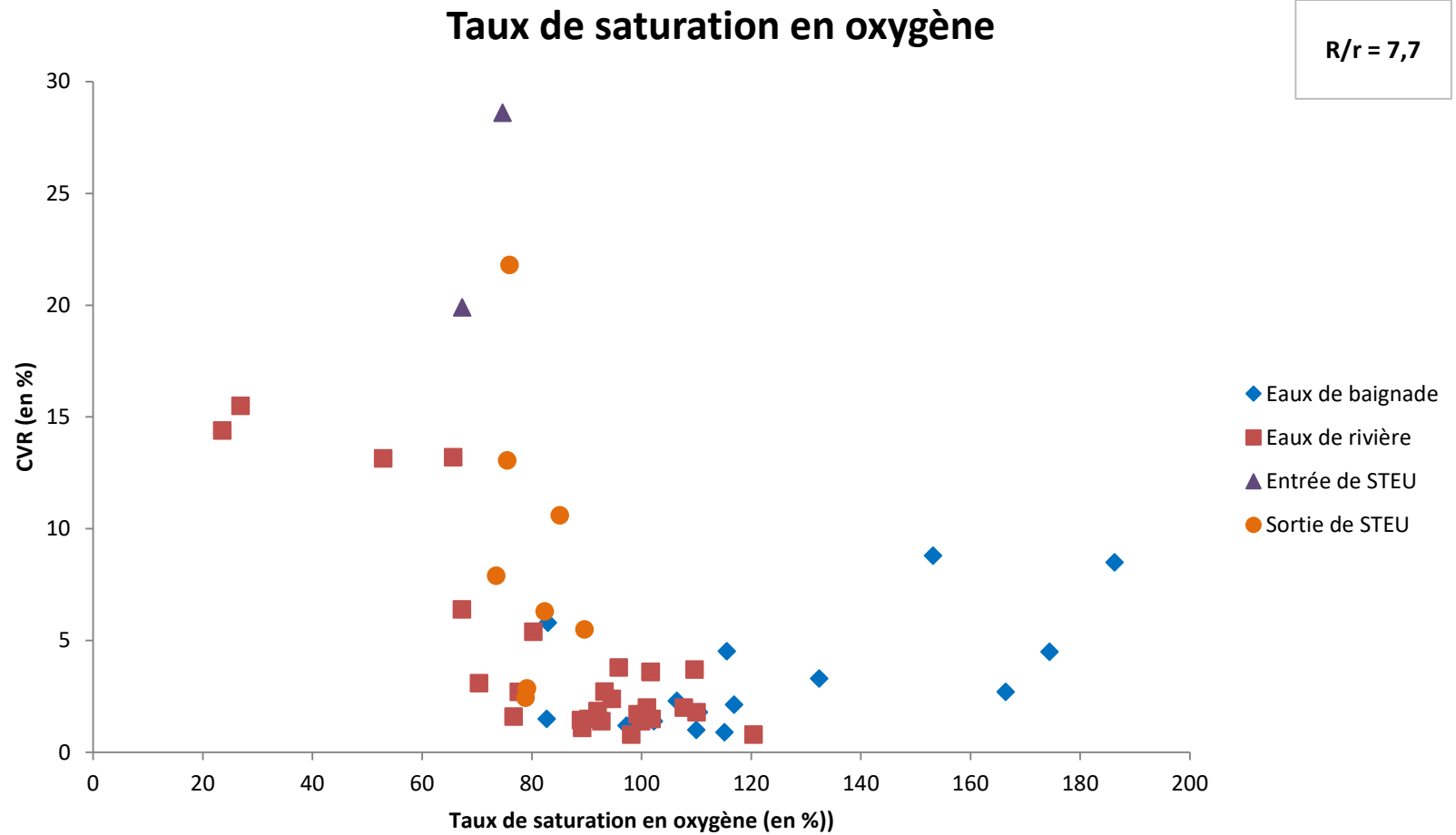
## 1/ Fidélité observée des mesures in situ

### Taux de saturation en oxygène

$R/r = 7,7$



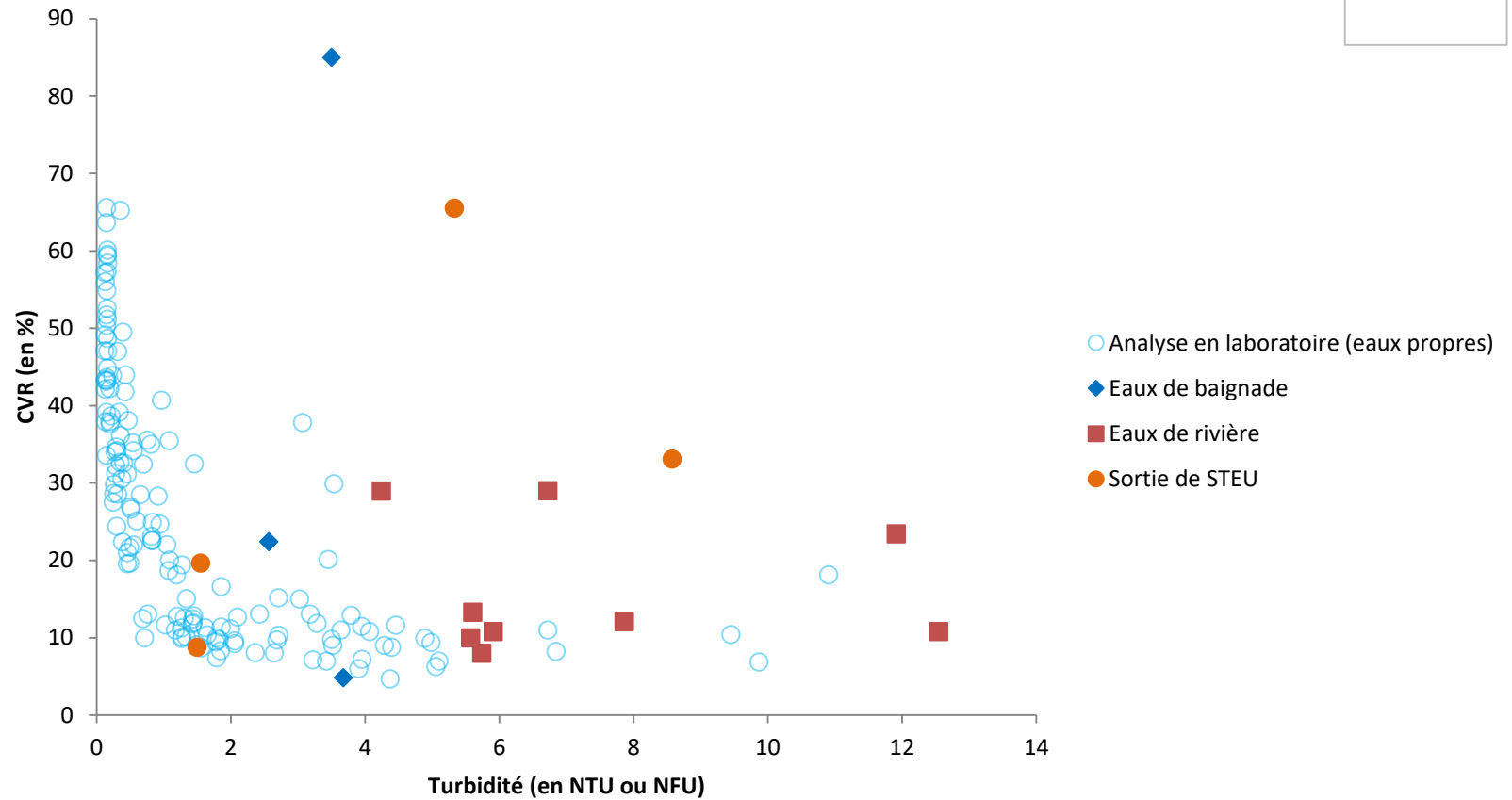
## 1/ Fidélité observée des mesures in situ



## 1/ Fidélité observée des mesures in situ

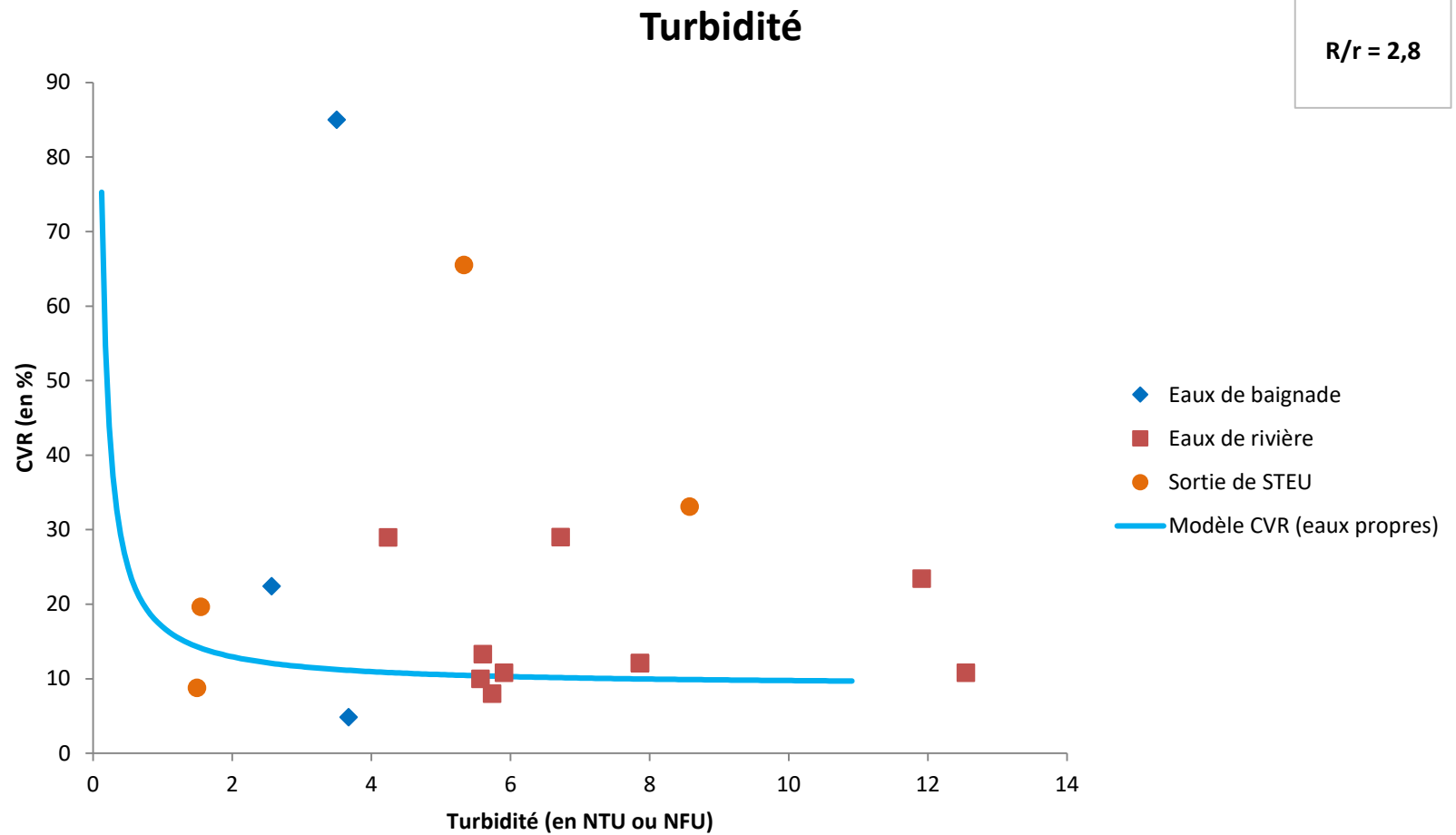
### Turbidité

$R/r = 2,8$





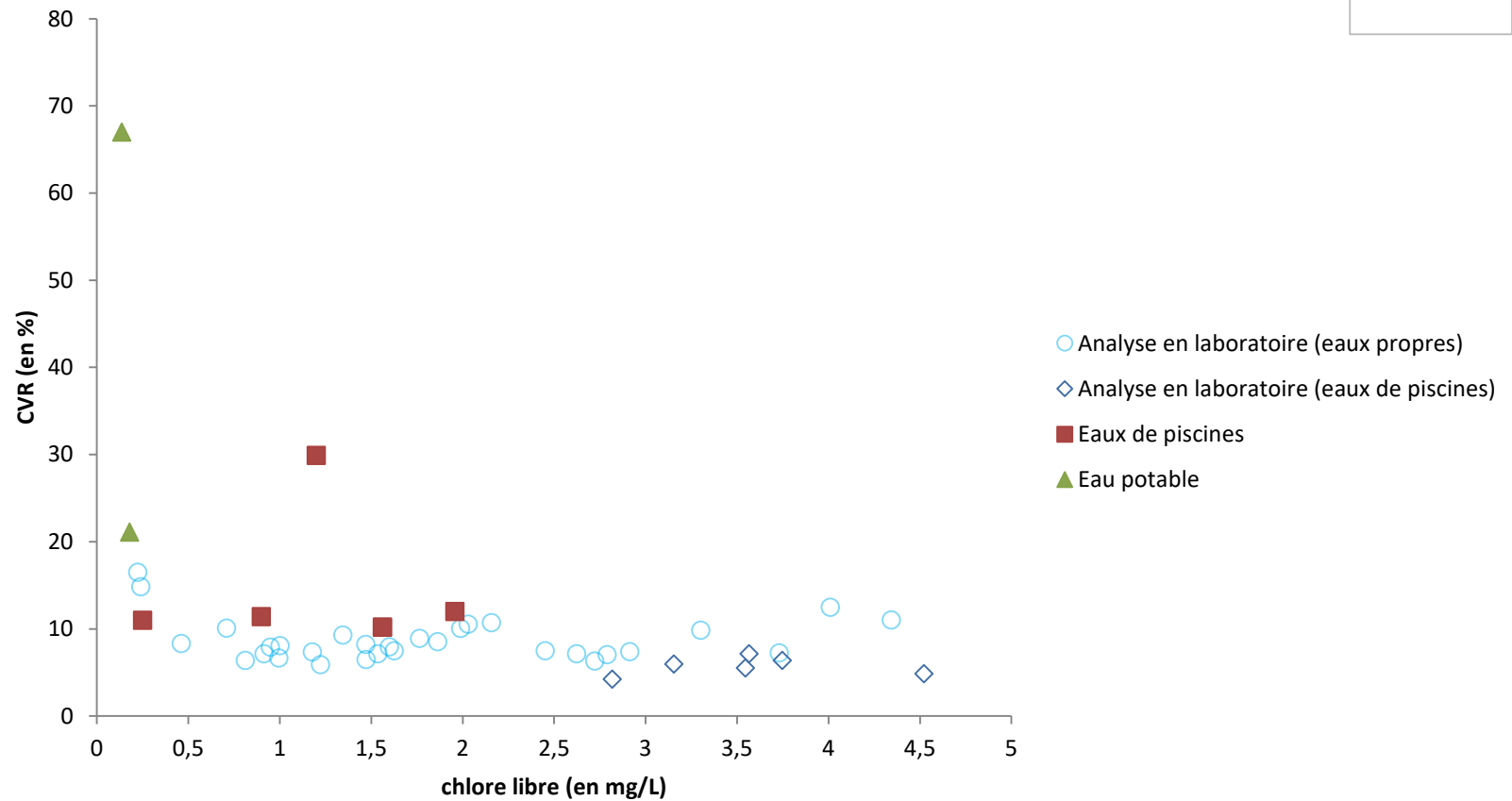
## 1/ Fidélité observée des mesures in situ



## 1/ Fidélité observée des mesures in situ

### Chlore libre

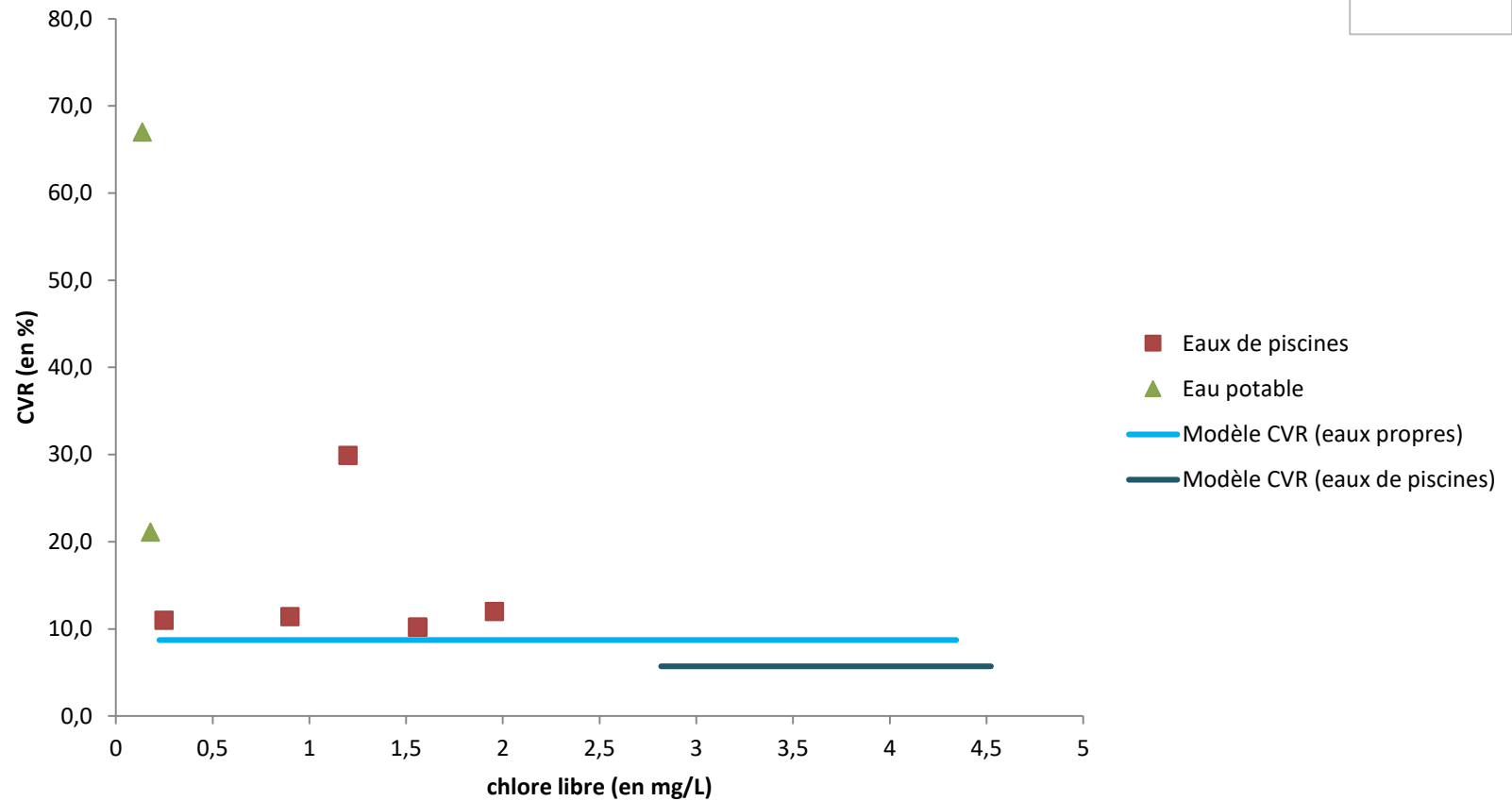
R/r = 2,3



## 1/ Fidélité observée des mesures in situ

### Chlore libre

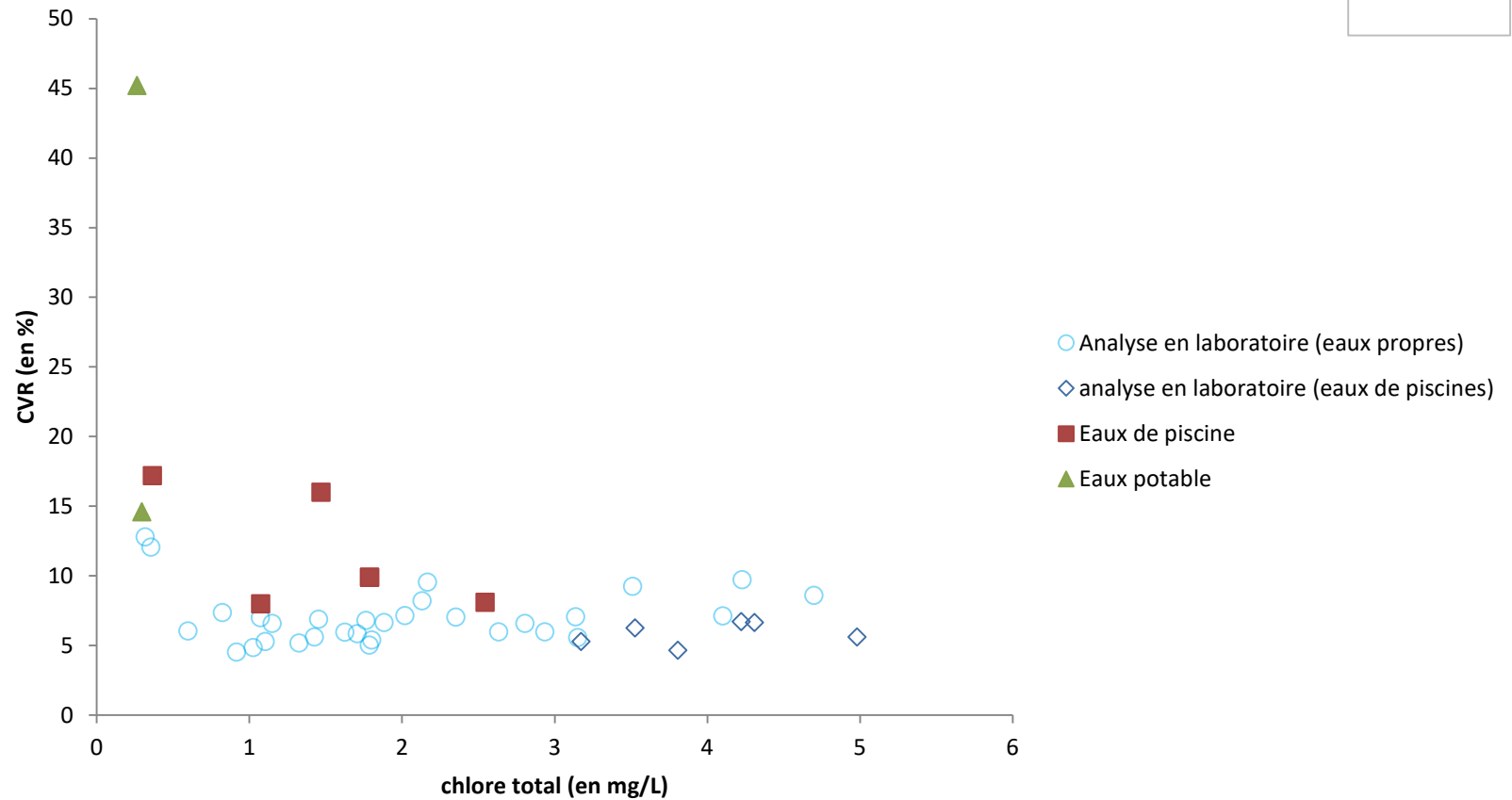
R/r = 2,3



## 1/ Fidélité observée des mesures in situ

### Chlore total

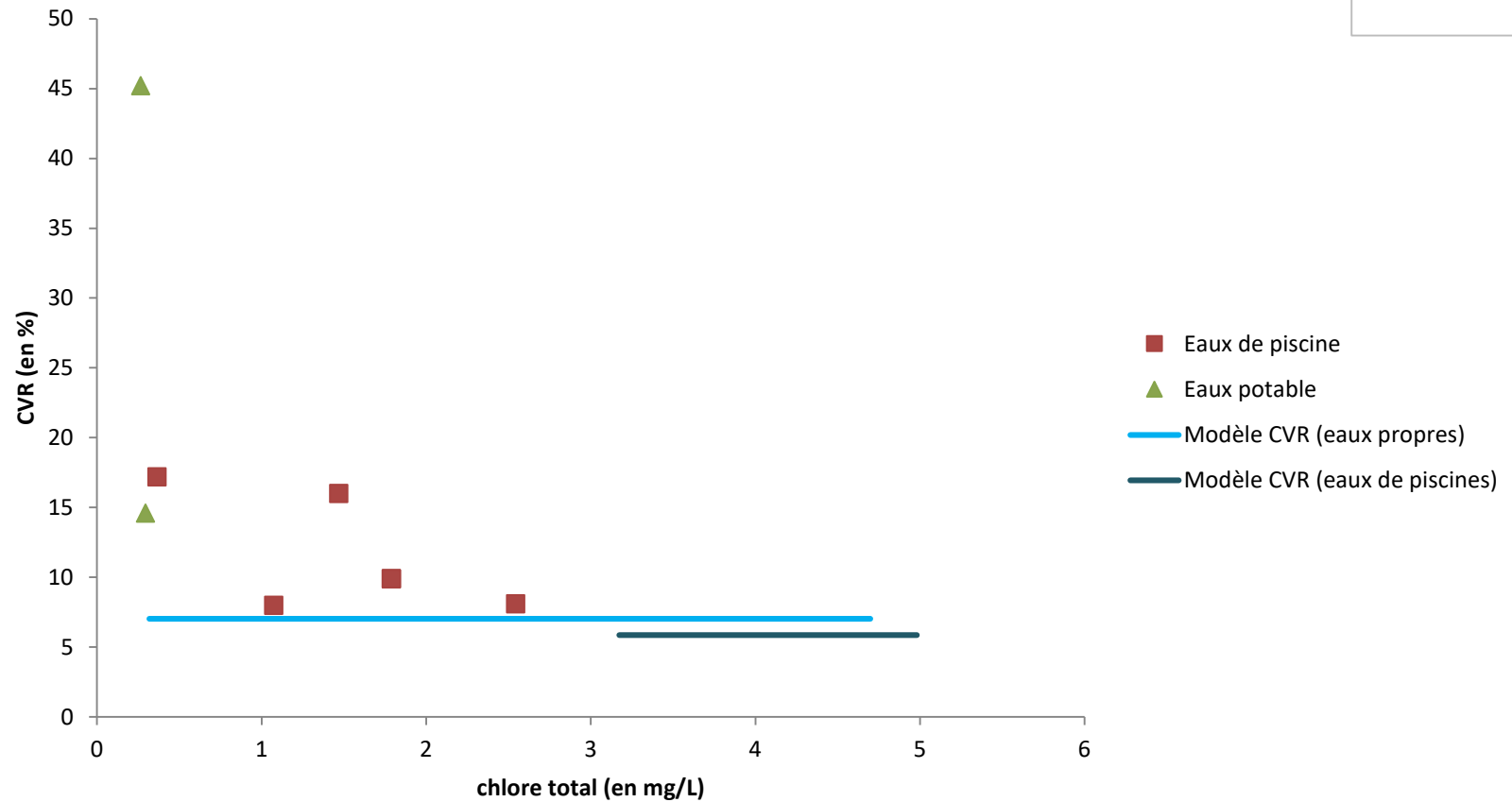
R/r = 3,7



## 1/ Fidélité observée des mesures in situ

### Chlore total

$R/r = 3,7$

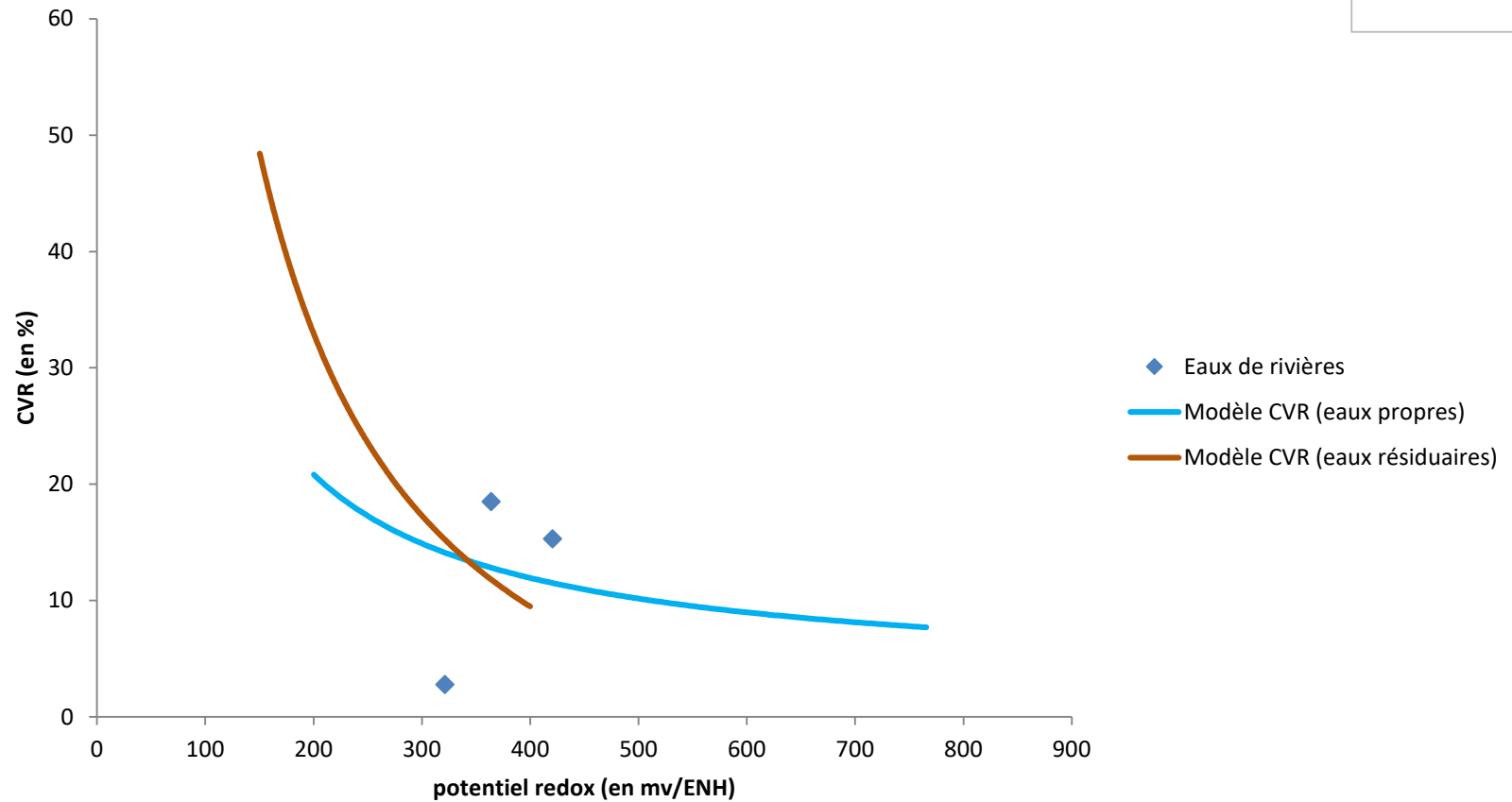




## 1/ Fidélité observée des mesures in situ

### Potentiel redox

R/r = 13



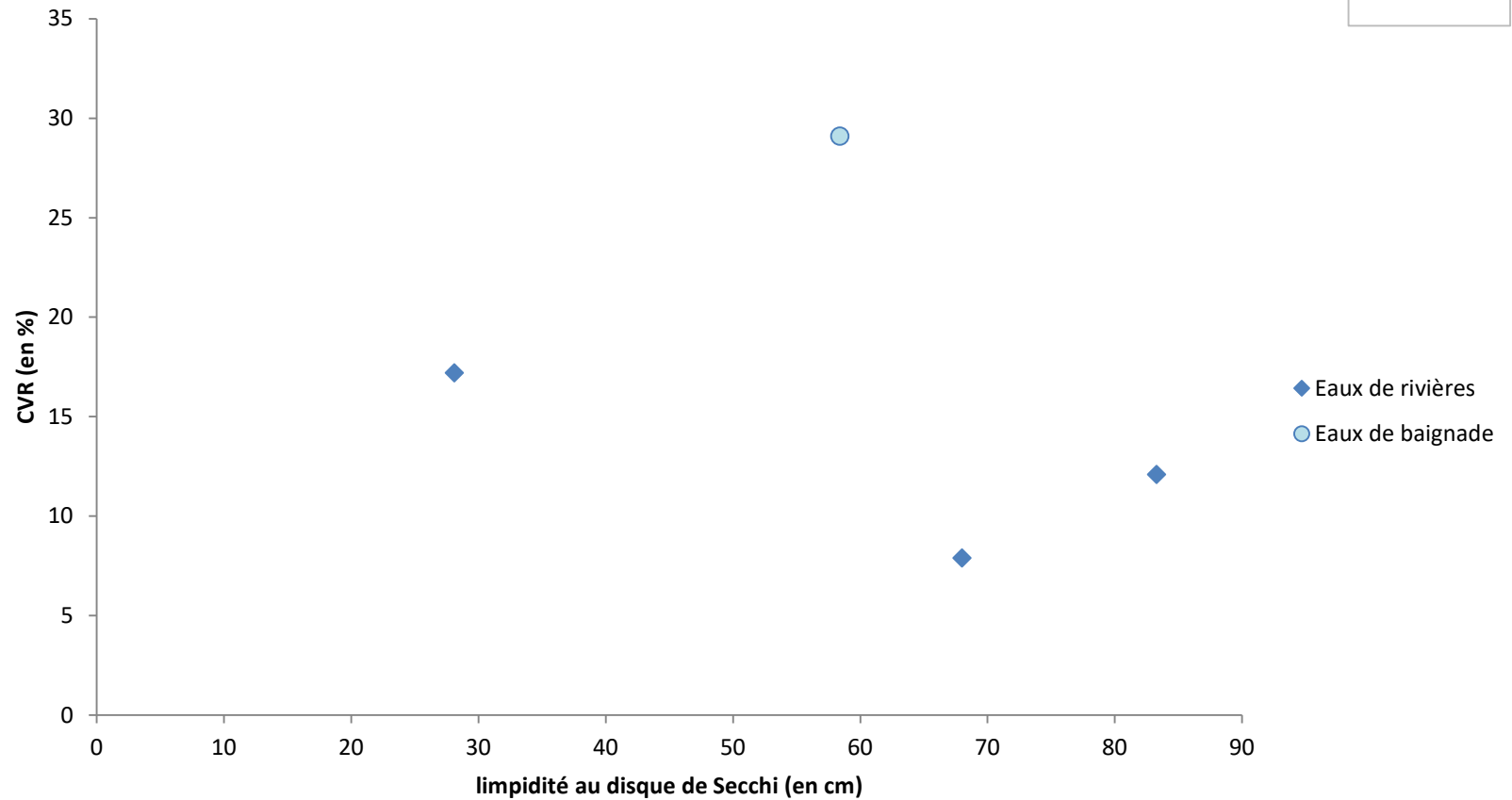




## 1/ Fidélité observée des mesures in situ

### Limpidité au disque de Secchi

R/r = 3,9



1/ Fidélité observée des mesures in situ

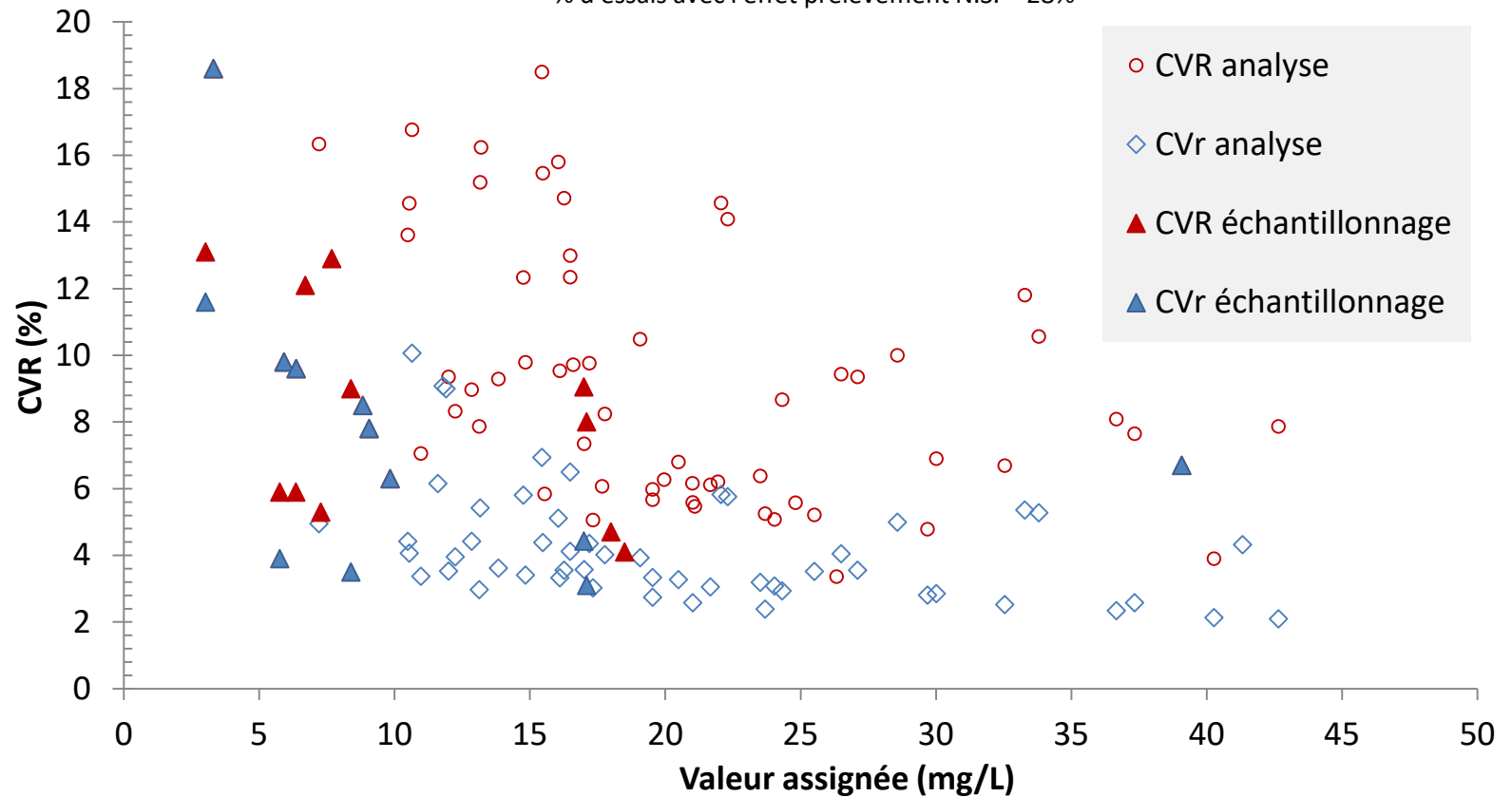
**Synthèse:** première proposition de qualification que l'on peut associer à l'incertitude induite par l'aspect « in situ » de la mesure ou du prélèvement, au regard de celle induite par l'analyse au laboratoire

Paramètre	Négligeable	Faible	Notable
Dissous	conducti-EP pH-EP pH-ER O <sub>2</sub> dissous-EP chlore libre-EP redox-EP	conducti-ER chlore total-EP	O <sub>2</sub> dissous-ER
Lié au particulaire	turbi-EP turbi-ER		

## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - MEST - Eaux naturelles

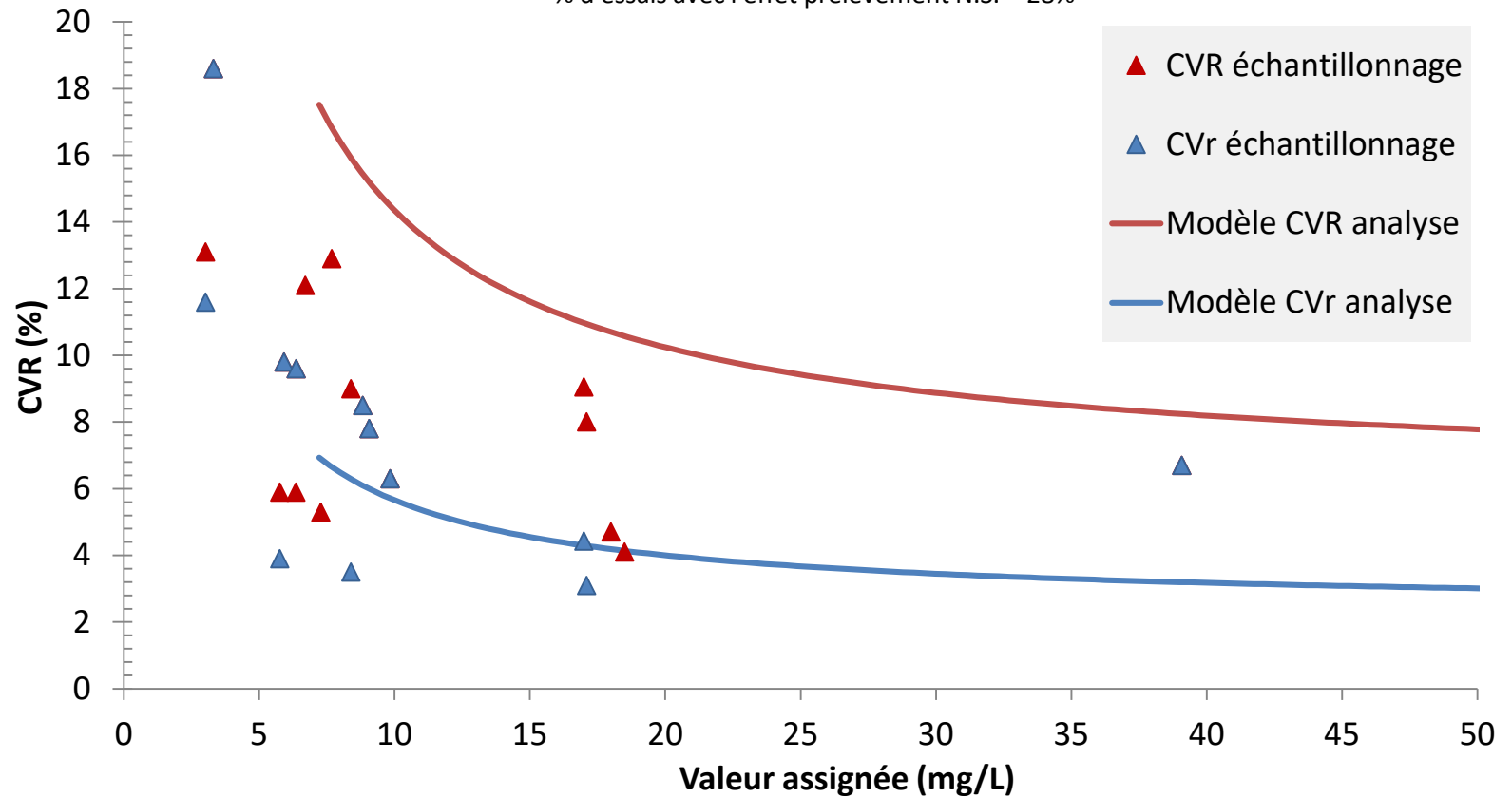
% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 28%



## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - MEST - Eaux naturelles

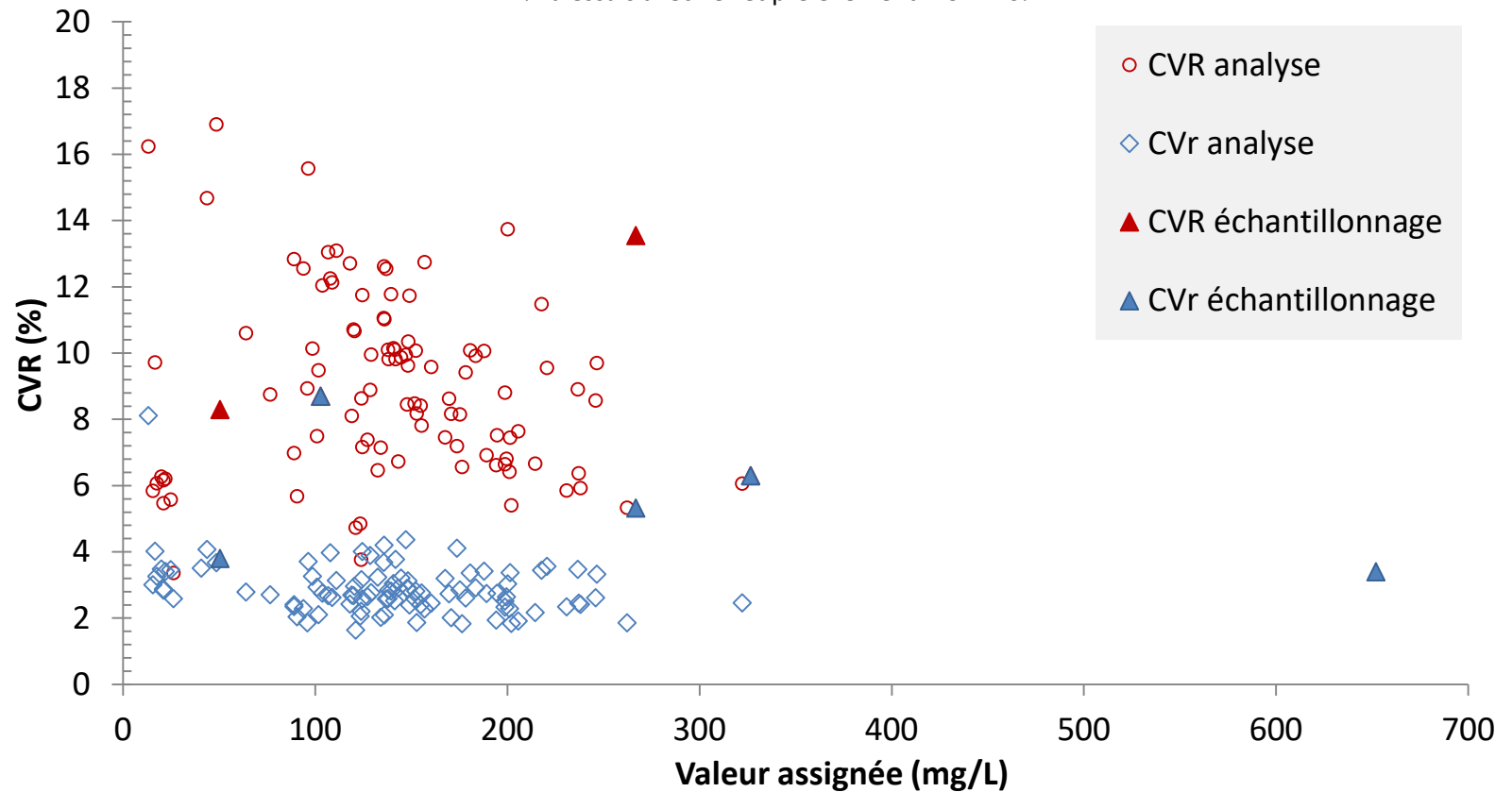
% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 28%



## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - MEST - Eaux résiduaires

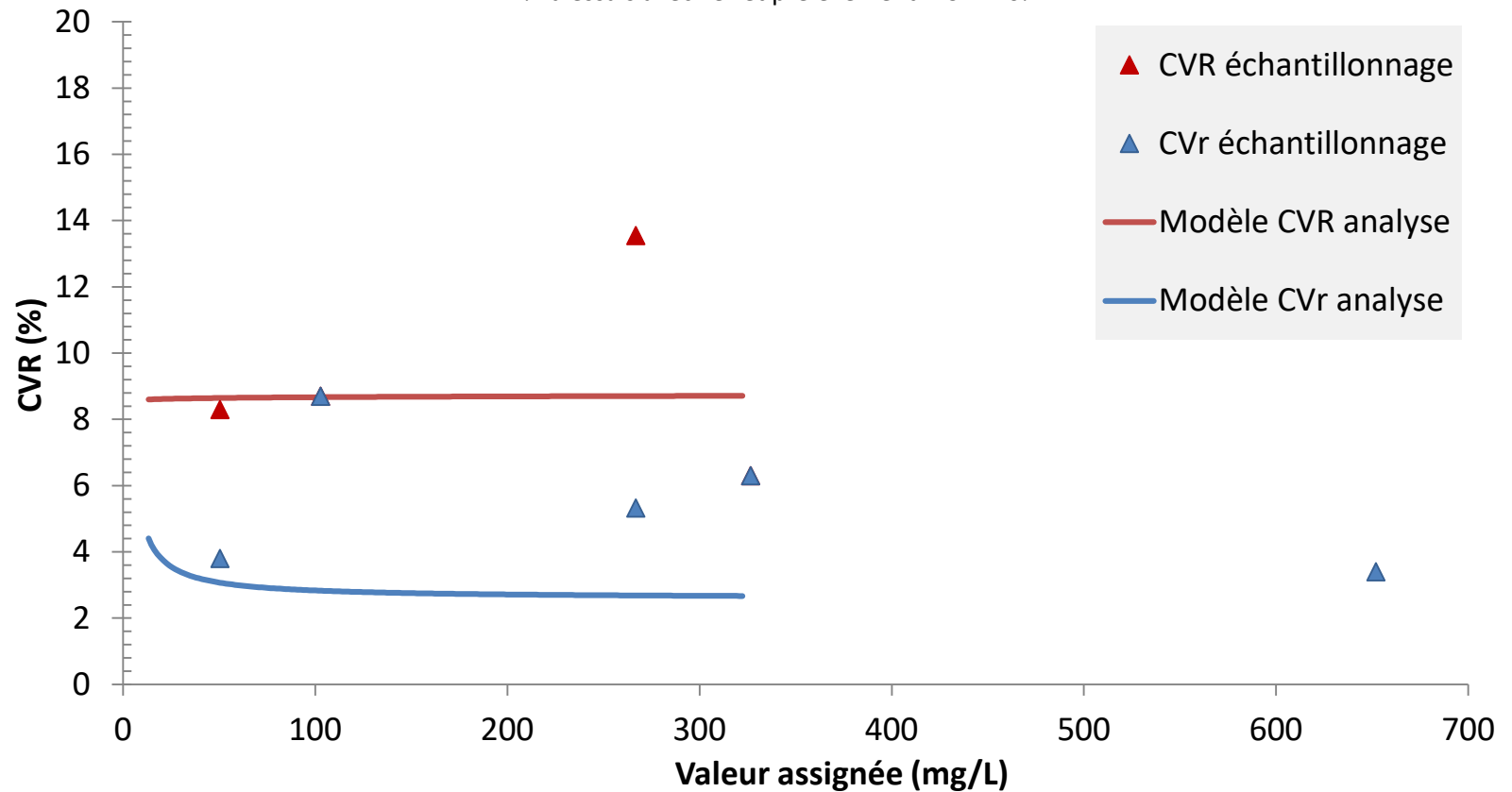
% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 20%



## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - MEST - Eaux résiduaires

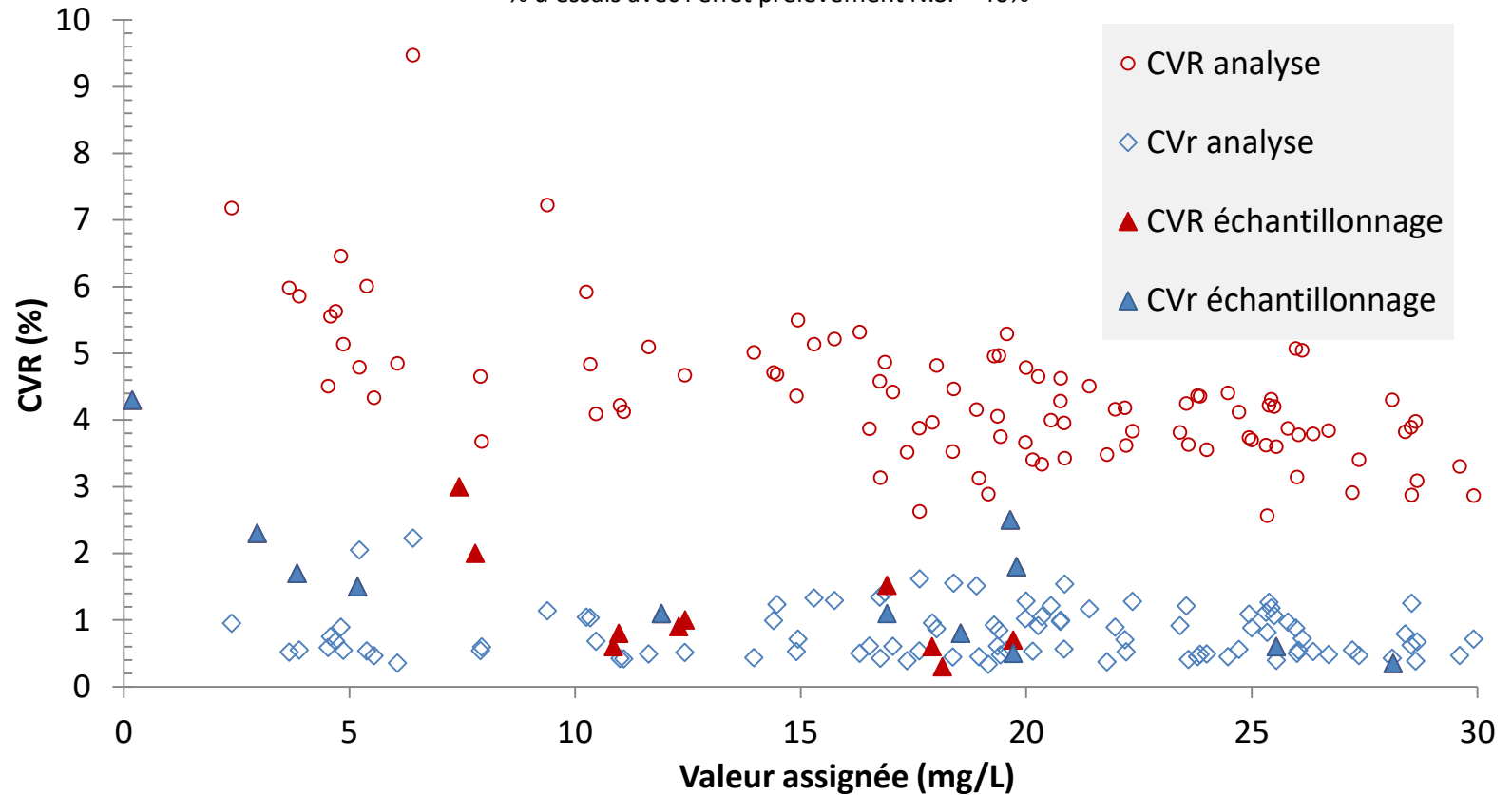
% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 20%



## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - $\text{NO}_3^-$ - Eaux propres

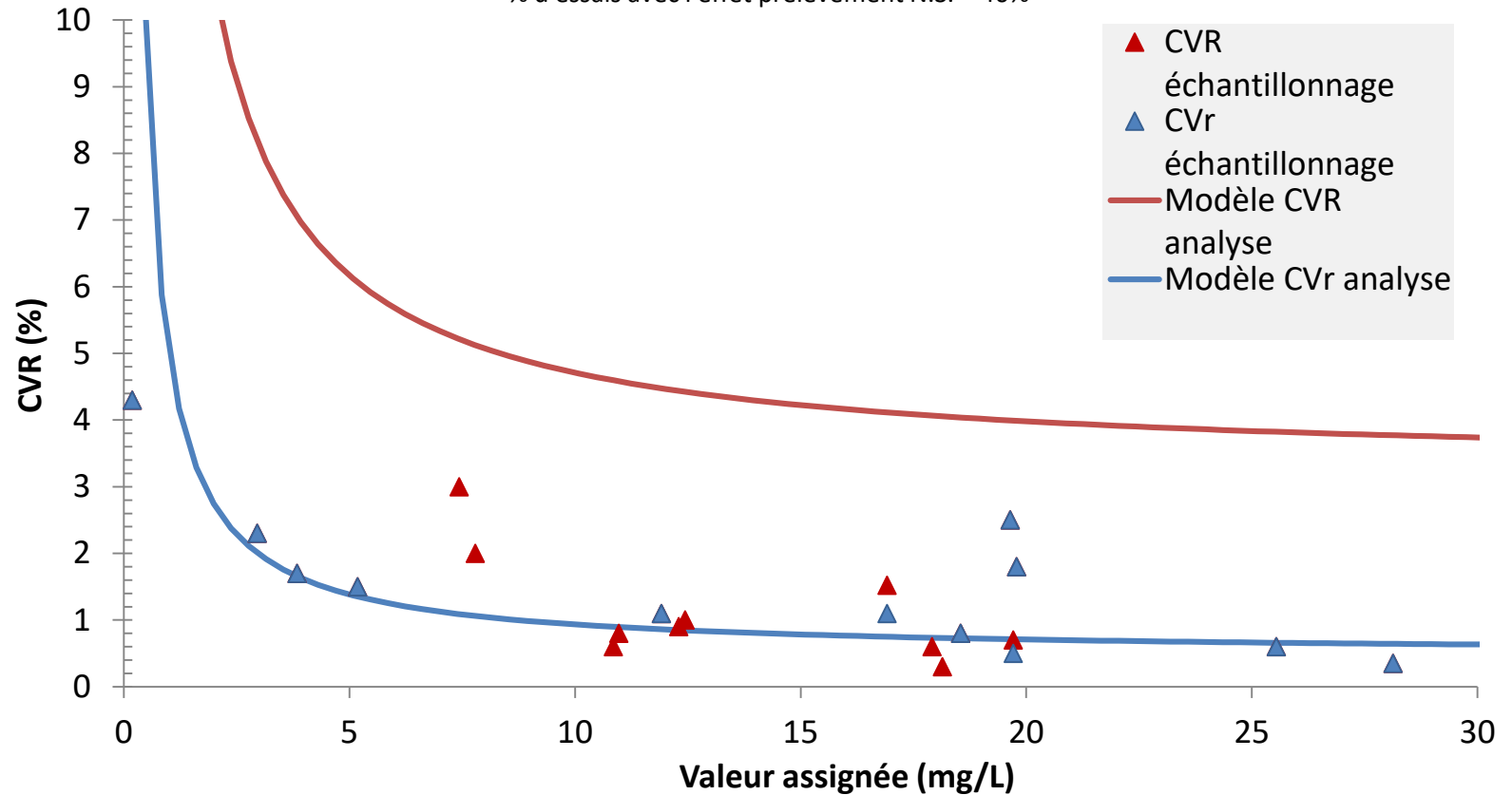
% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 40%



## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - $\text{NO}_3^-$ - Eaux propres

% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 40%

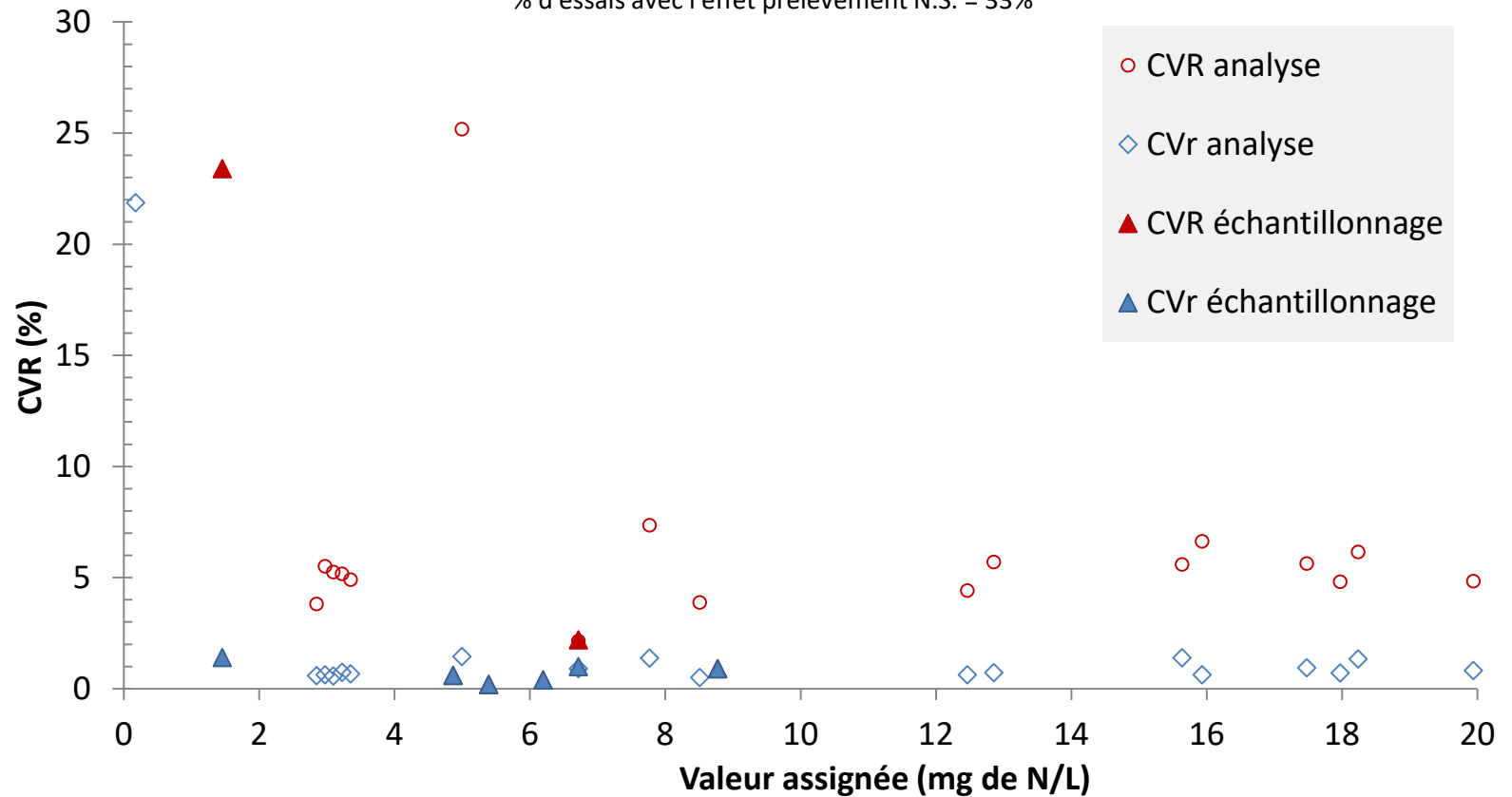




## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - $\text{NO}_3^-$ - Eaux résiduaires

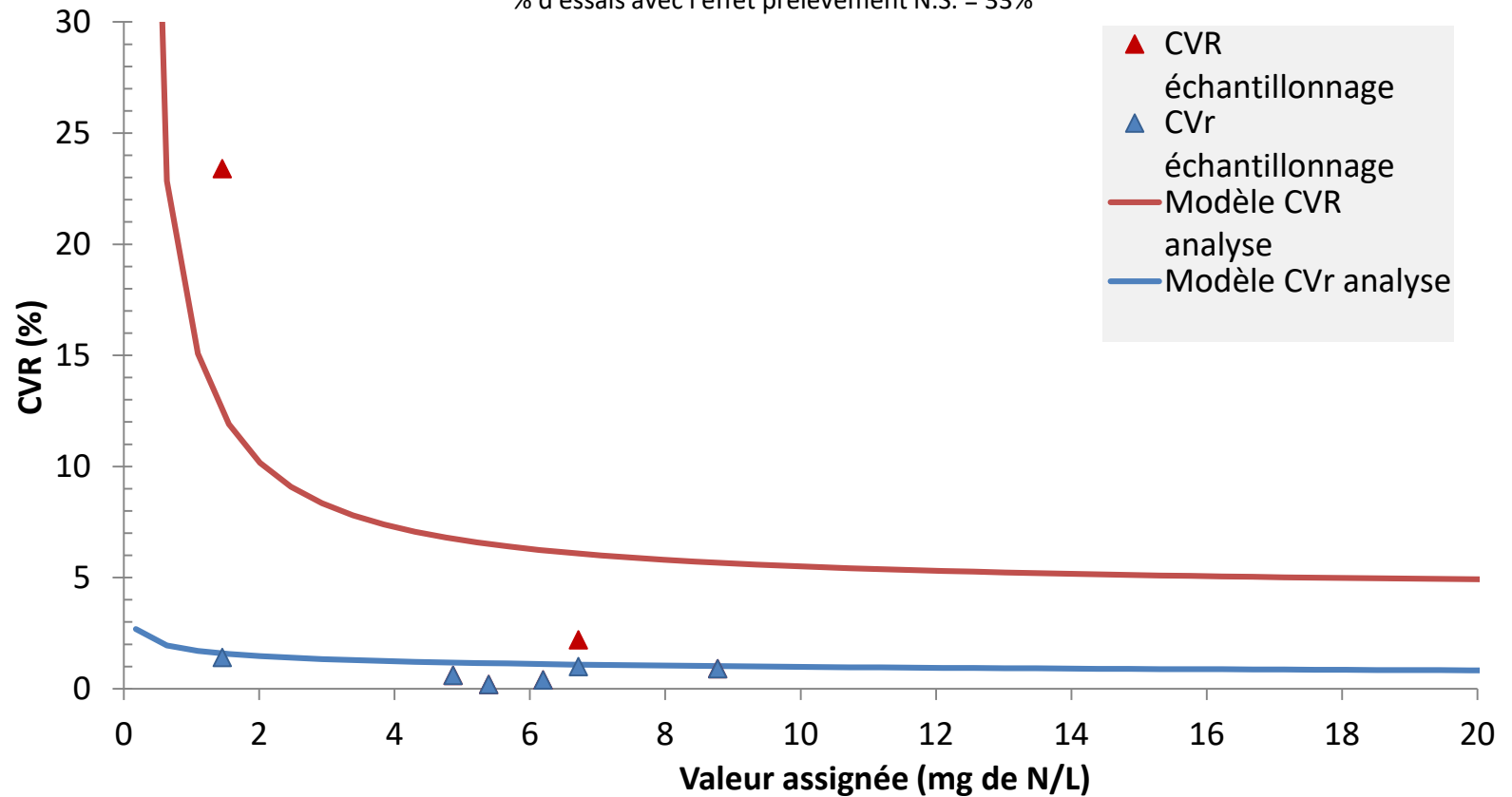
% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 33%



## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - $\text{NO}_3^-$ - Eaux résiduaires

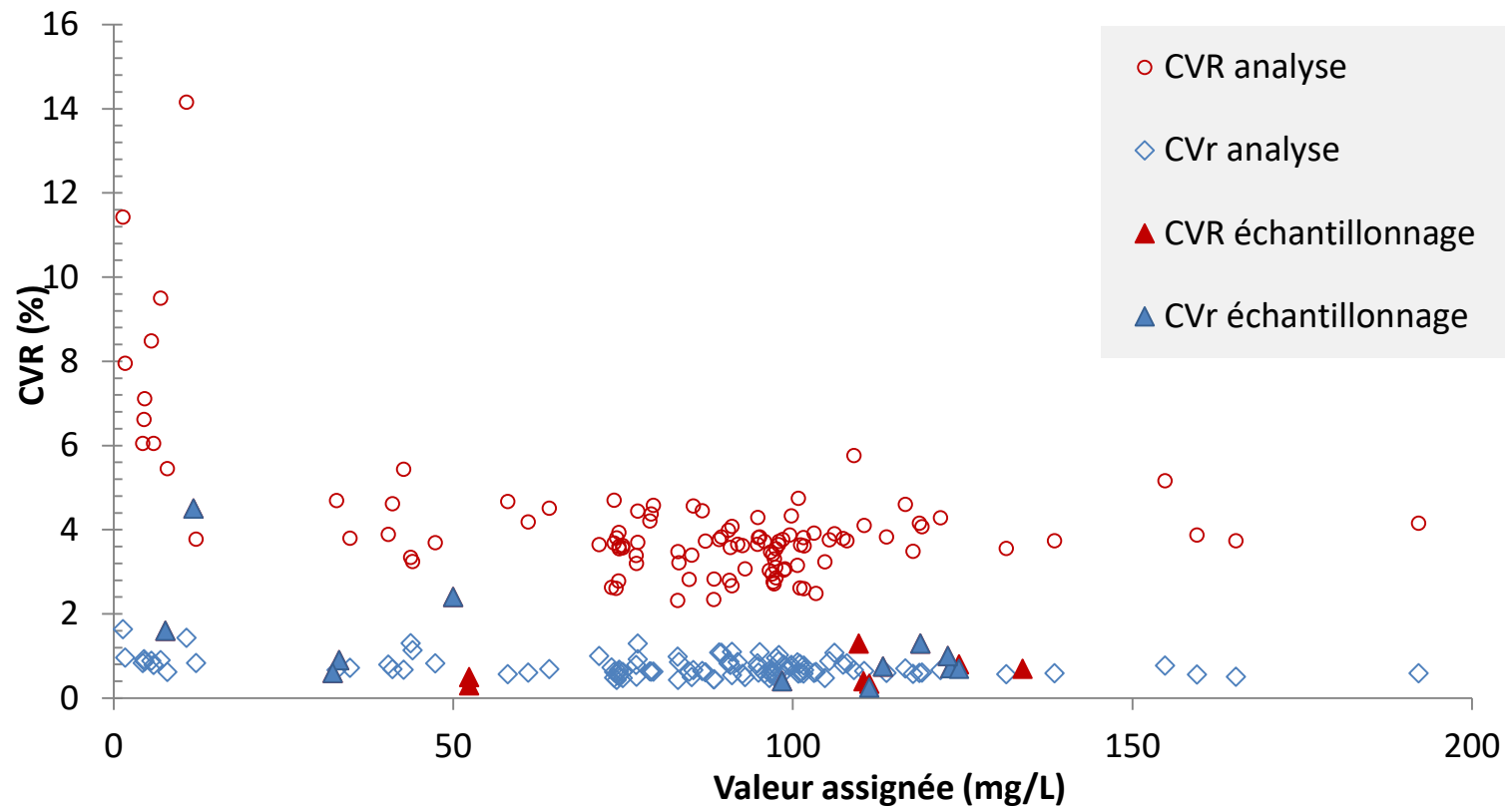
% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 33%



## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - Ca<sup>2+</sup> - Eaux propres

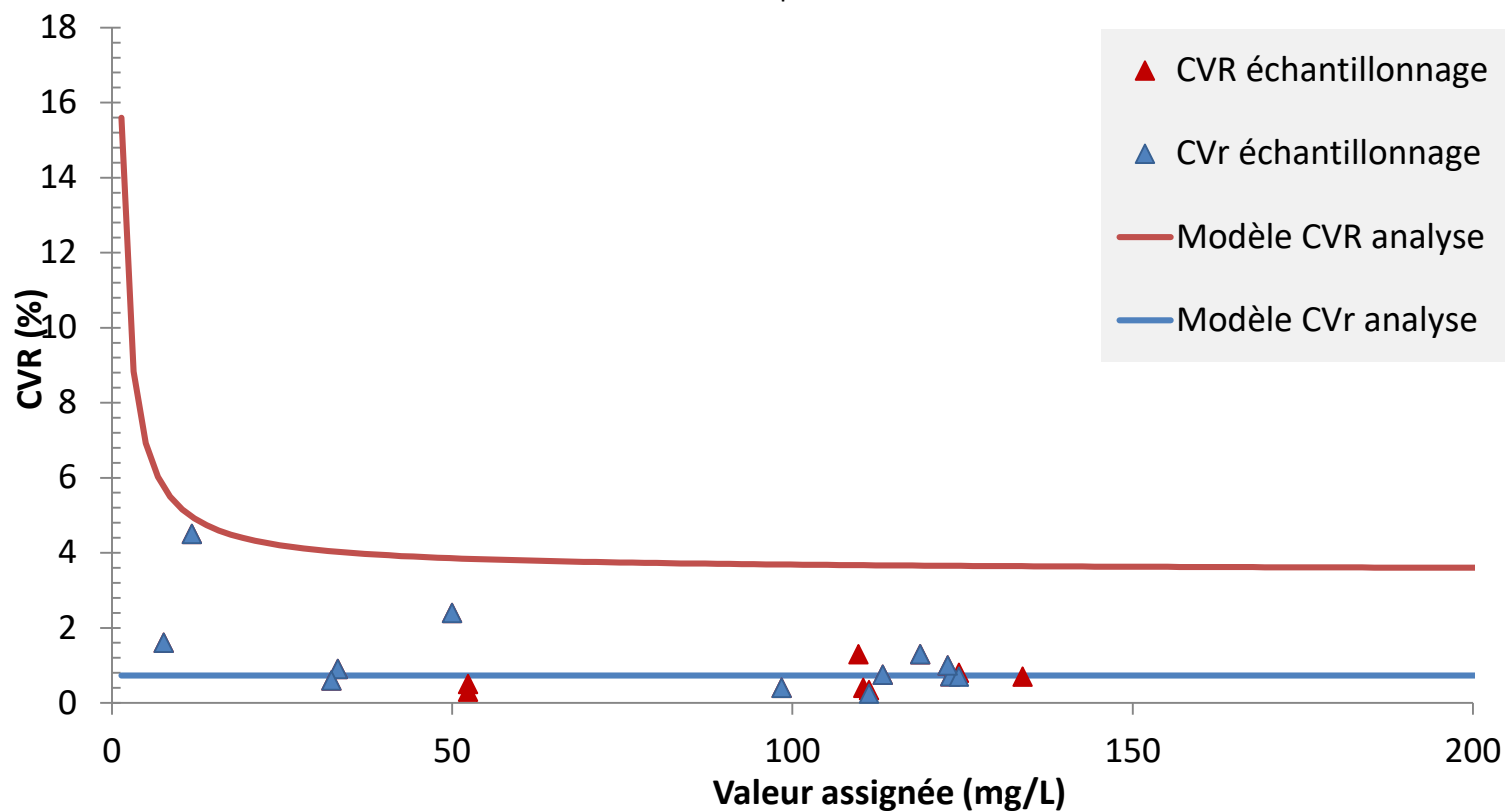
% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 44%



## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - Ca<sup>2+</sup> - Eaux propres

% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 44%

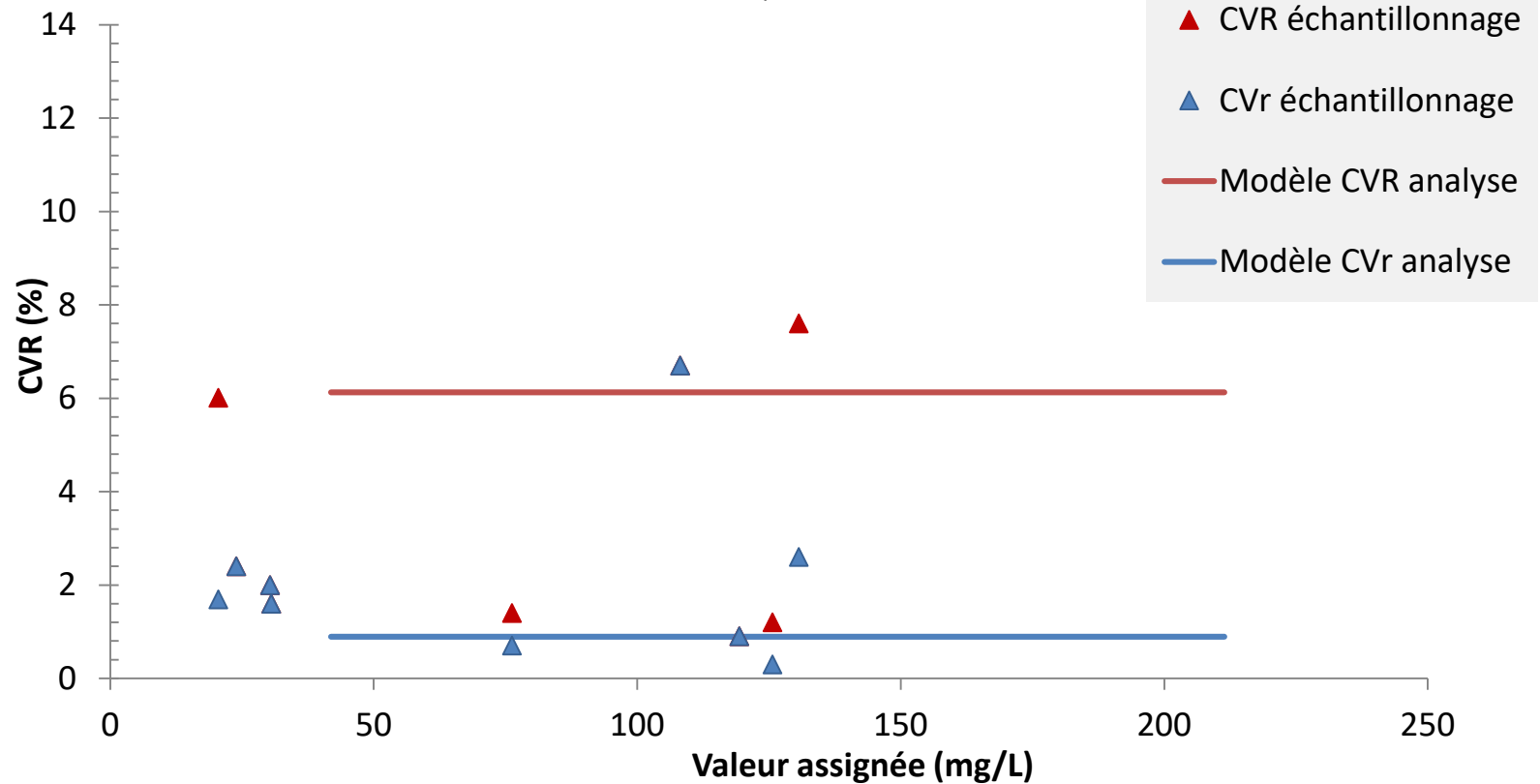




## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - Ca<sup>2+</sup> - Eaux résiduaires

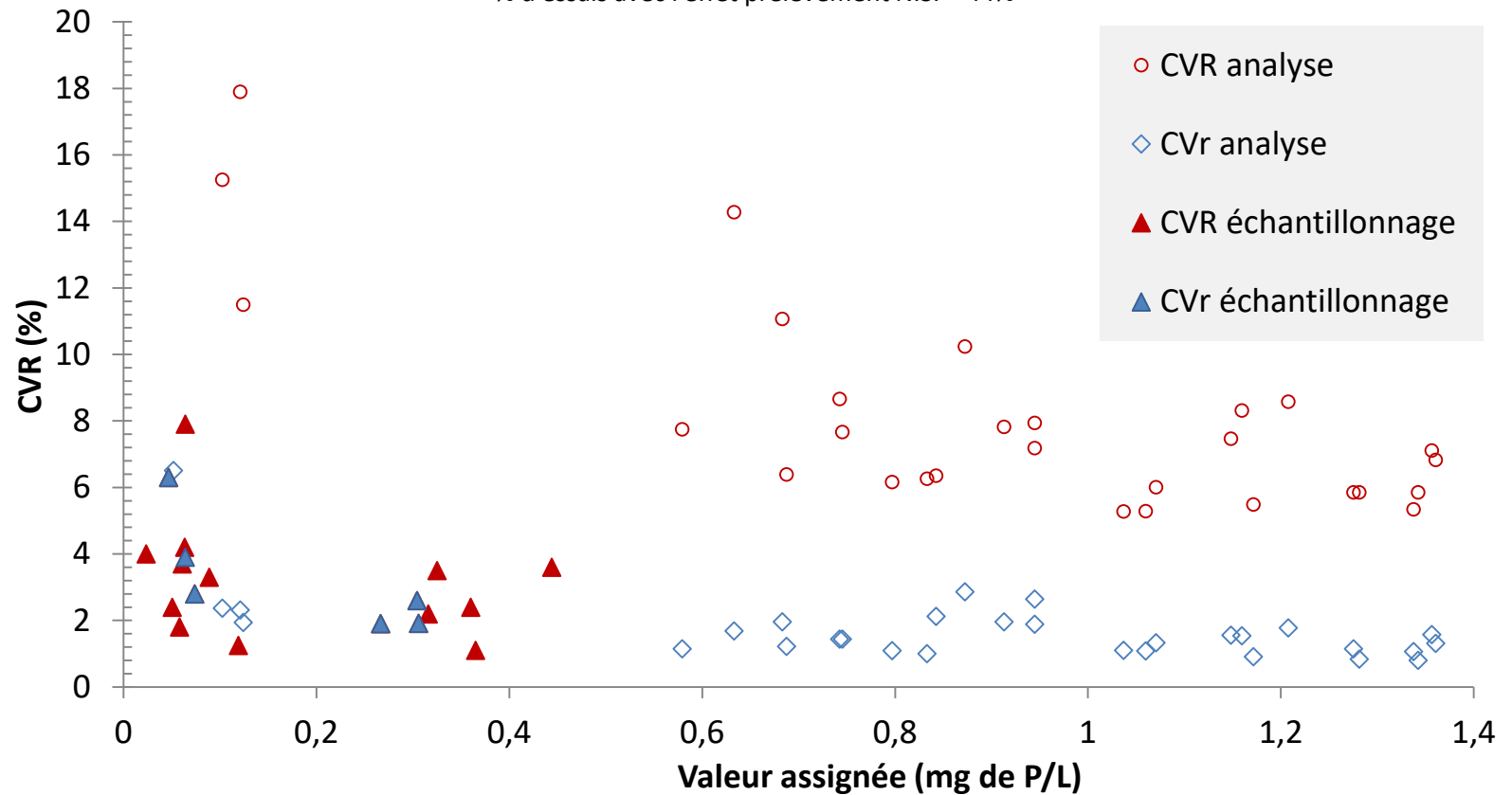
% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 45%



## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - P total - Eaux naturelles

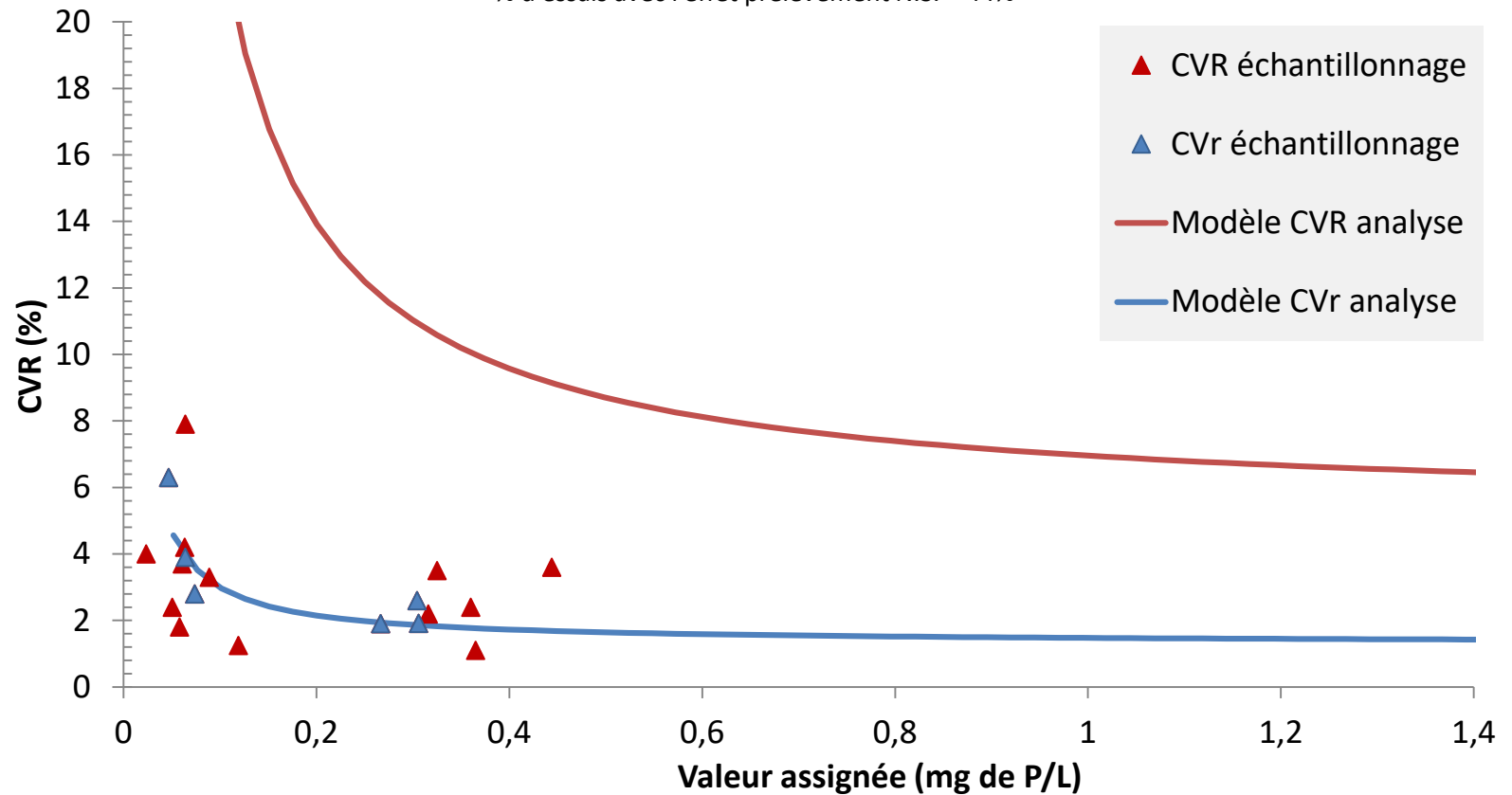
% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 44%



## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - P total - Eaux naturelles

% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 44%

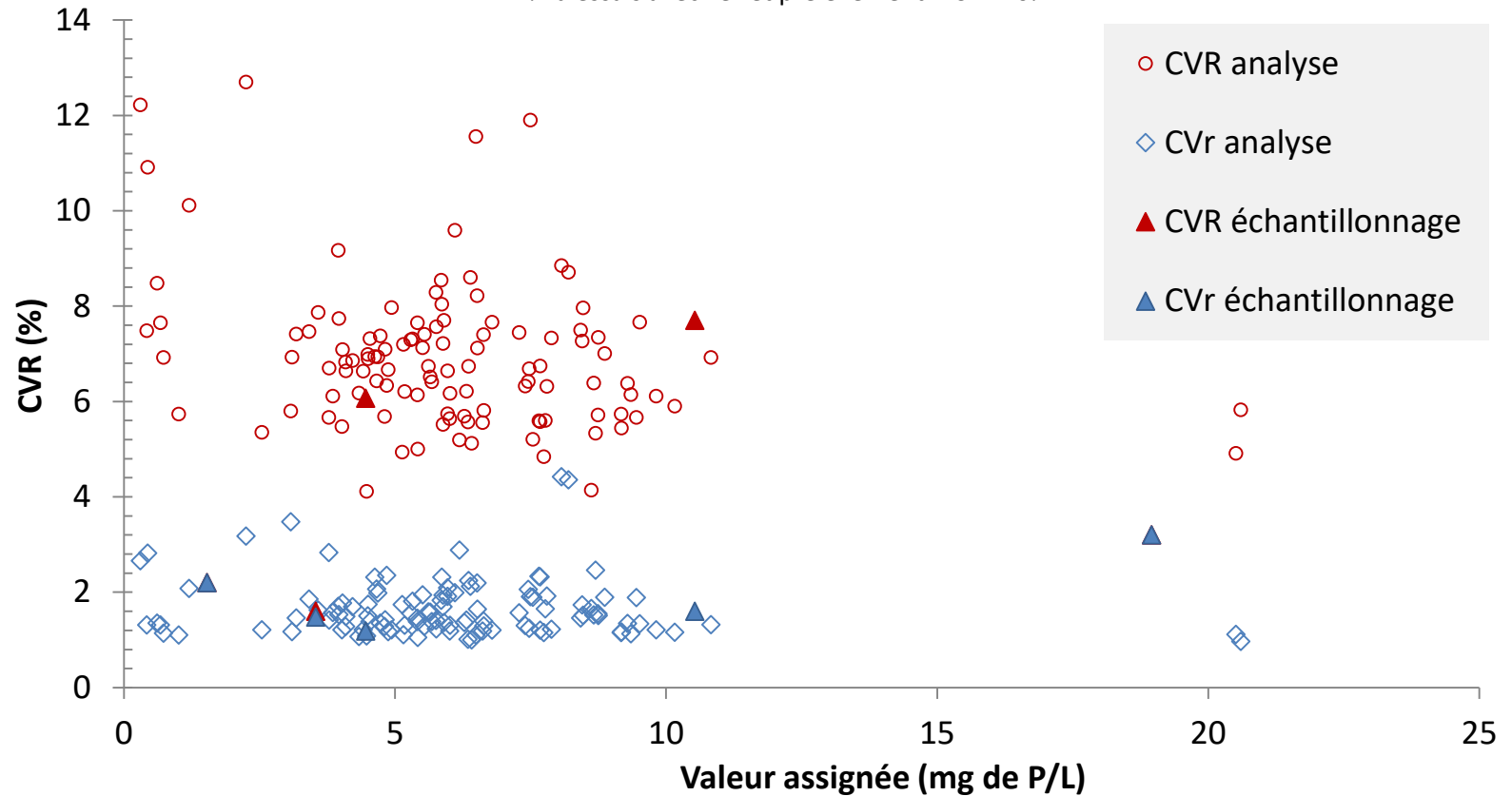




## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - P total - Eaux résiduaires

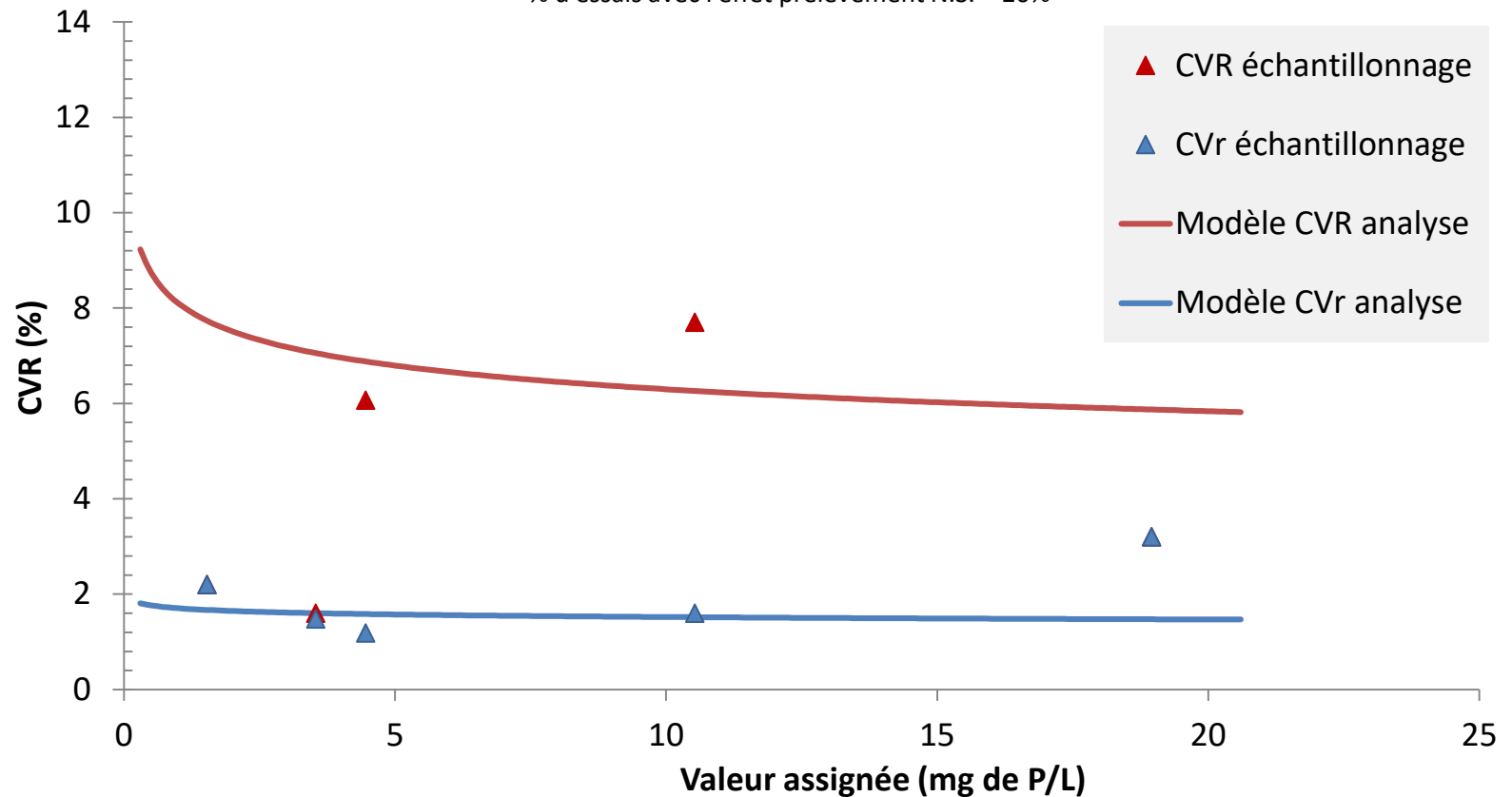
% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 20%



## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - P total - Eaux résiduaires

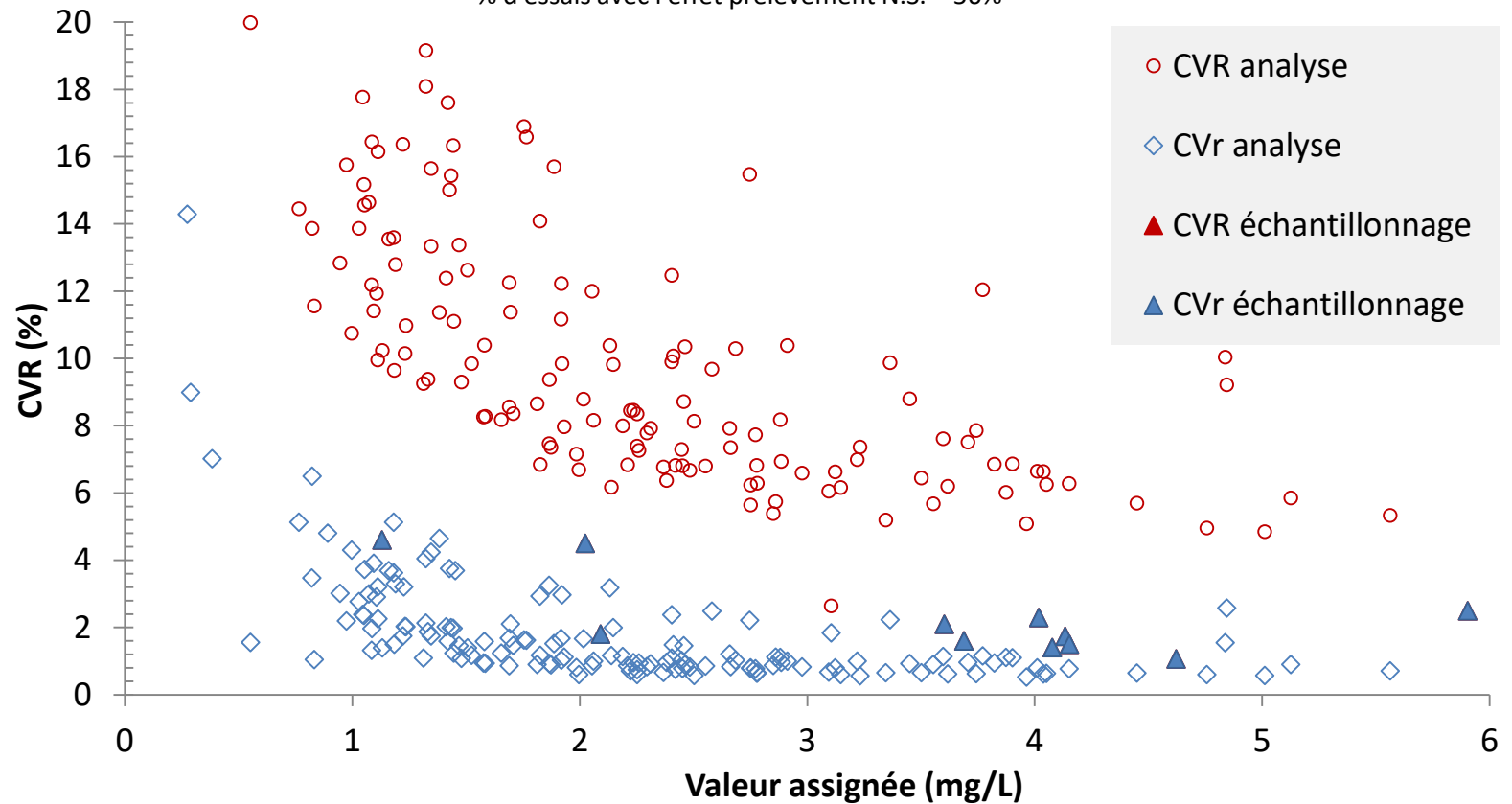
% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 20%



## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - COD - Eaux propres

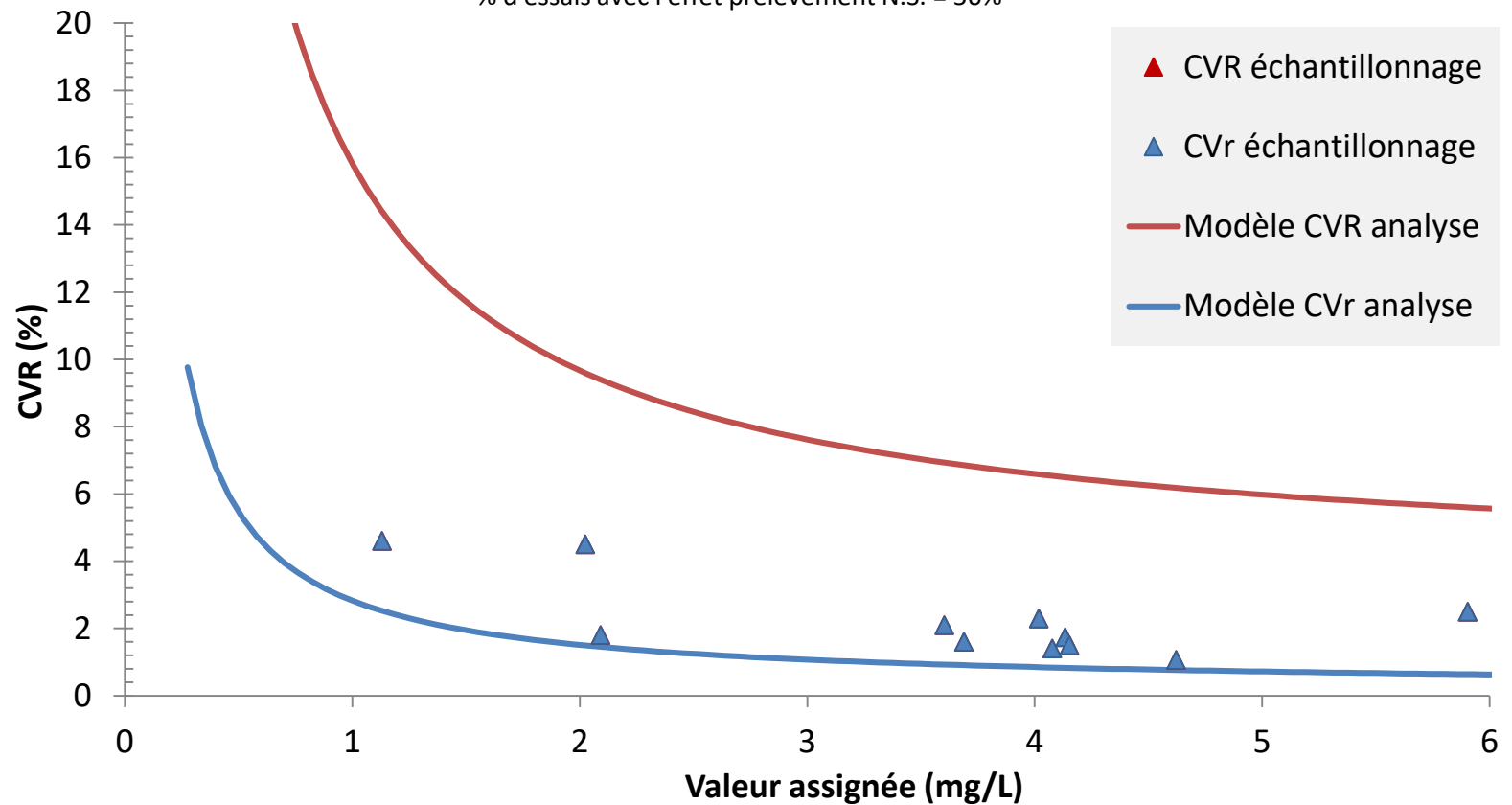
% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 56%



## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - COD - Eaux propres

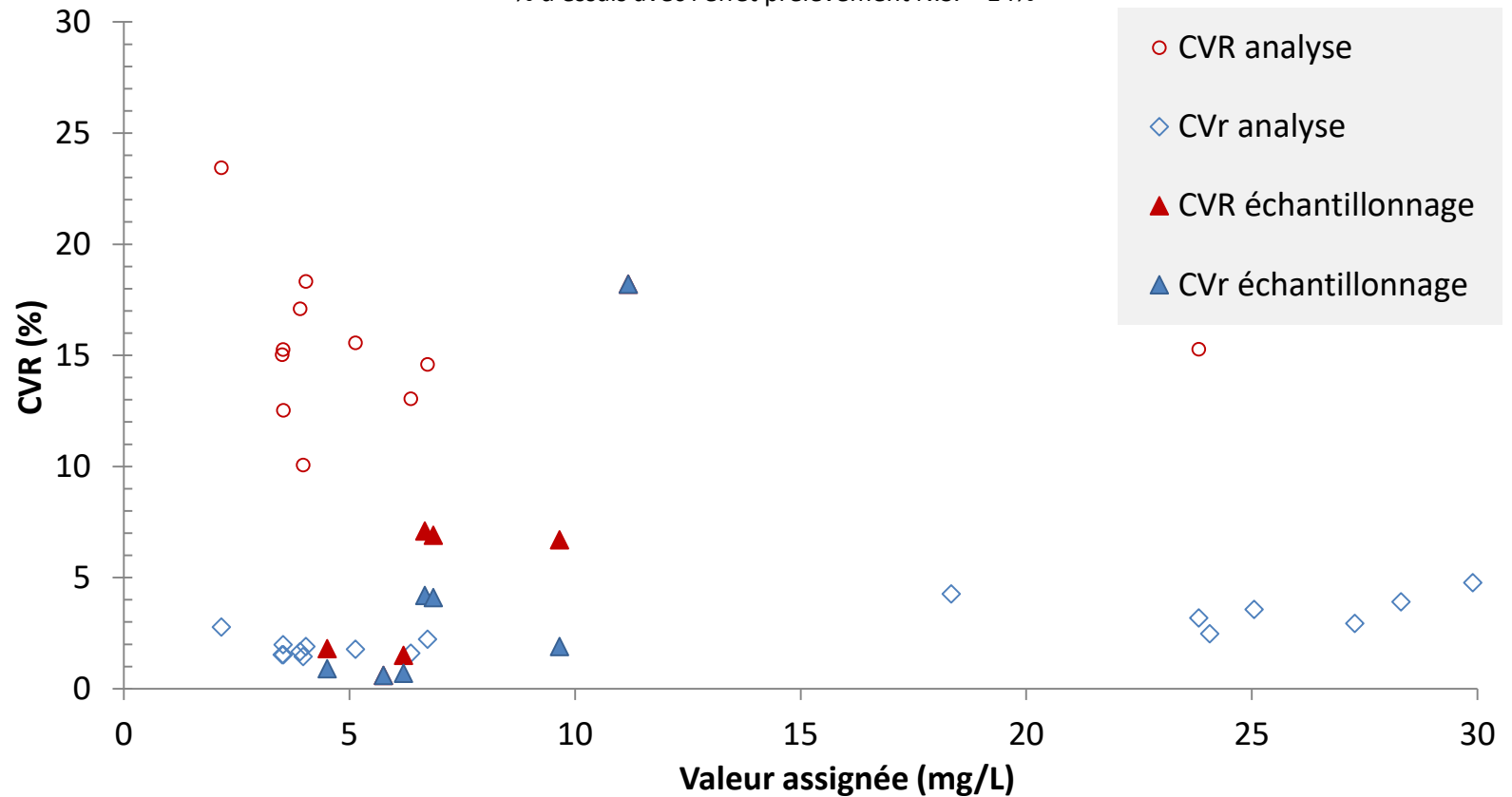
% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 56%



## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - COT - Eaux résiduaires

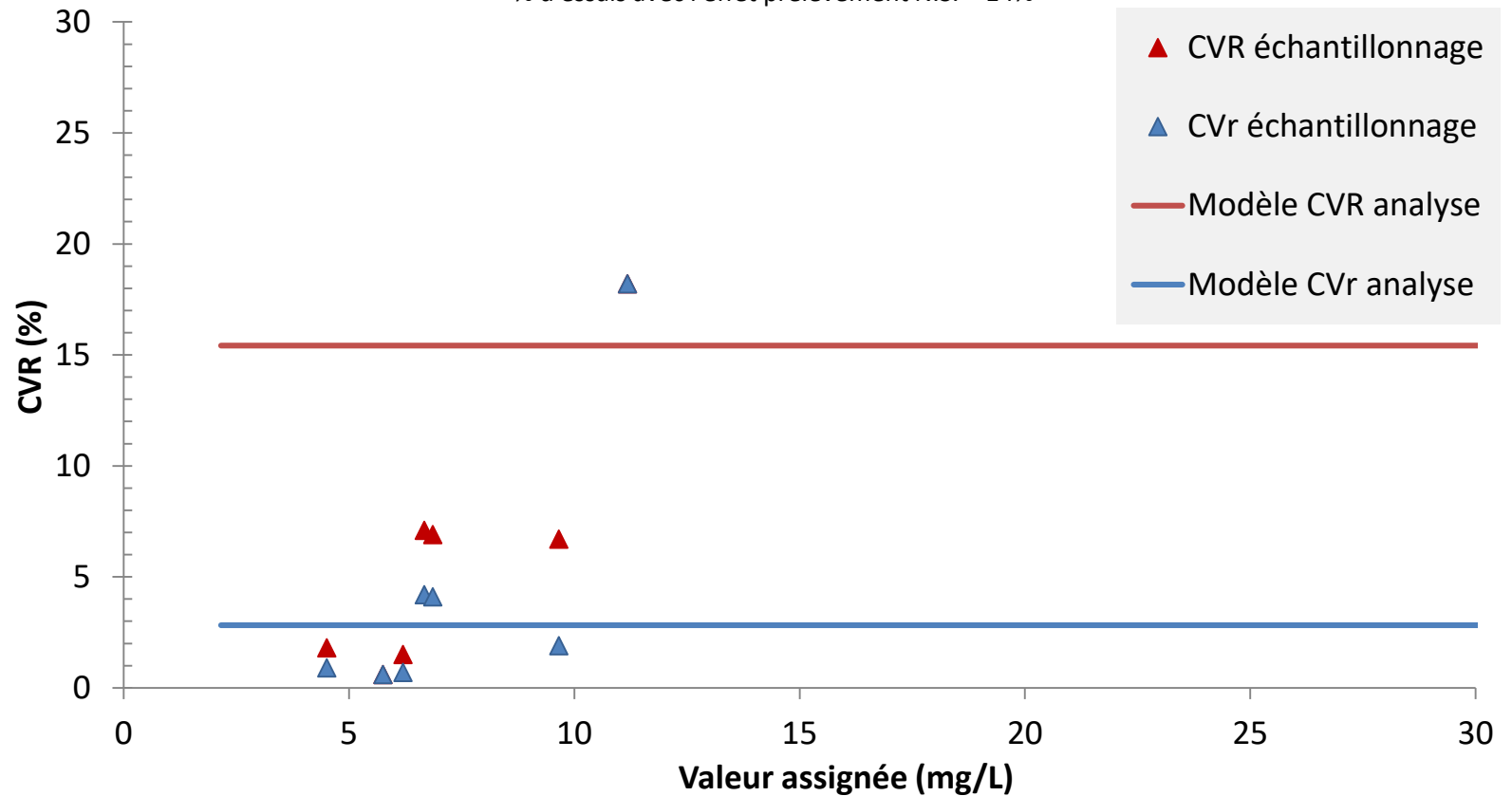
% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 14%



## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - COT - Eaux résiduaires

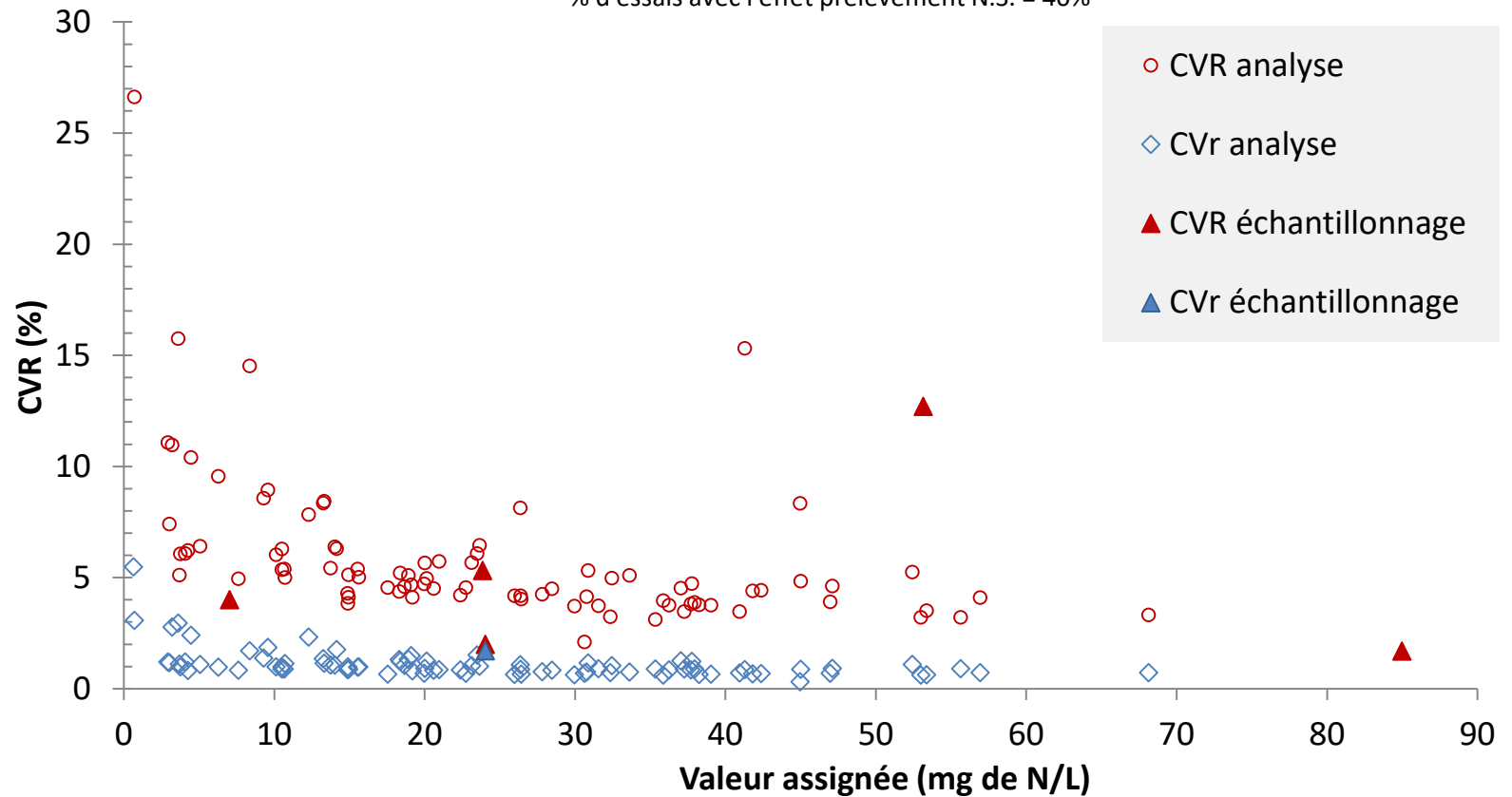
% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 14%



## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - $\text{NH}_4^+$ - Eaux résiduaires

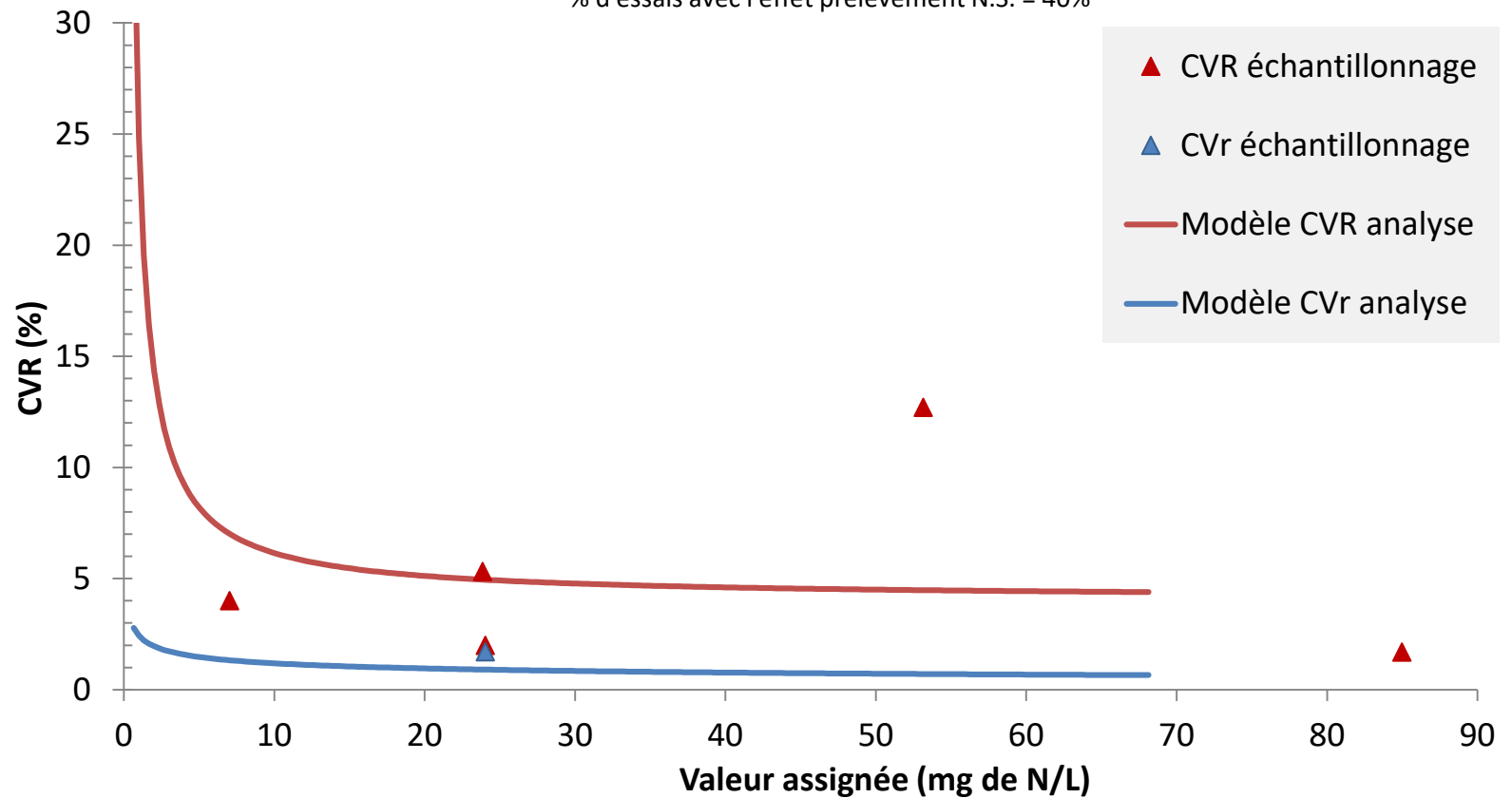
% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 40%



## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - $\text{NH}_4^+$ - Eaux résiduaires

% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 40%

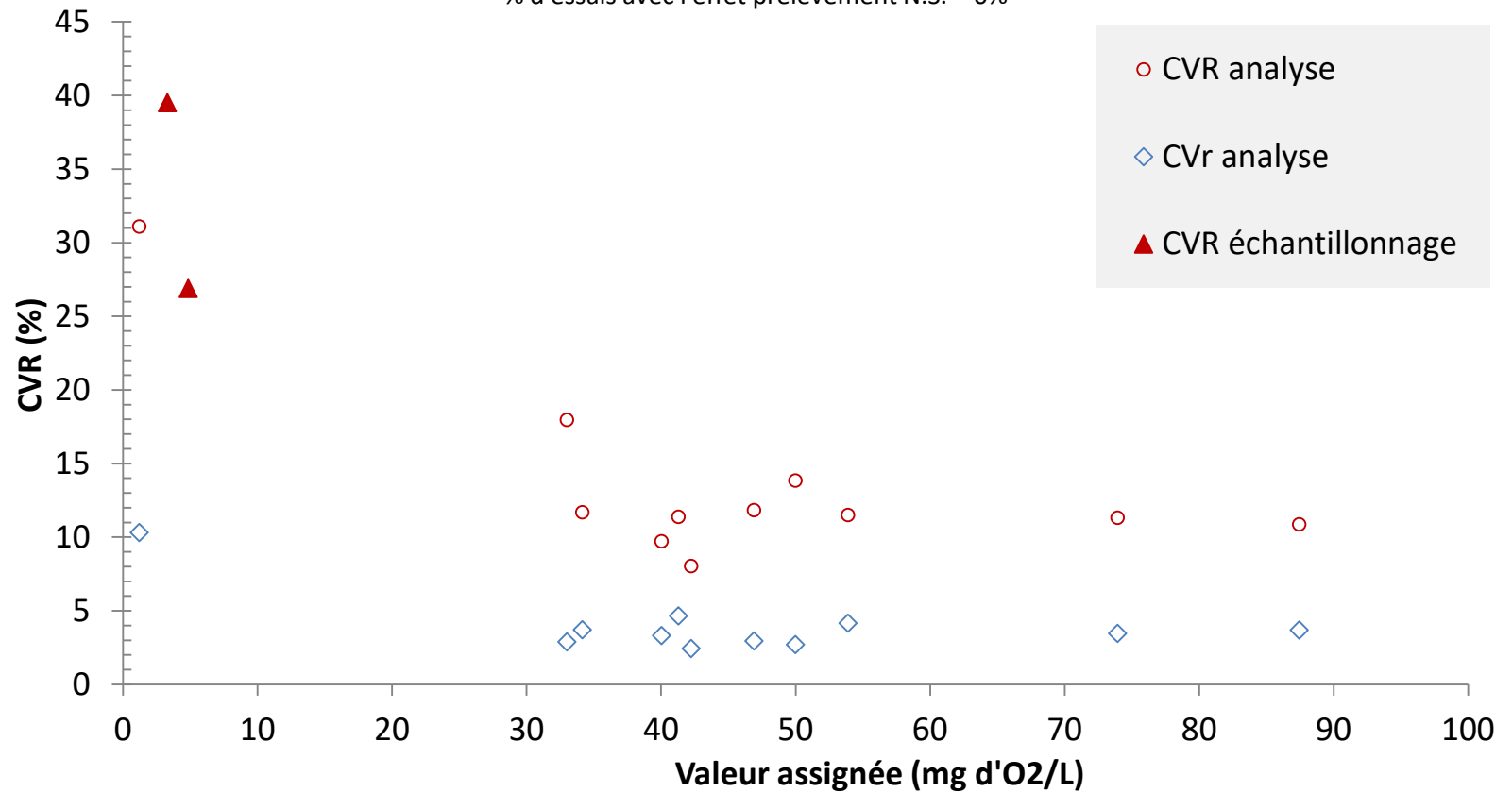




## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - DBO<sub>5</sub> - Eaux résiduaires

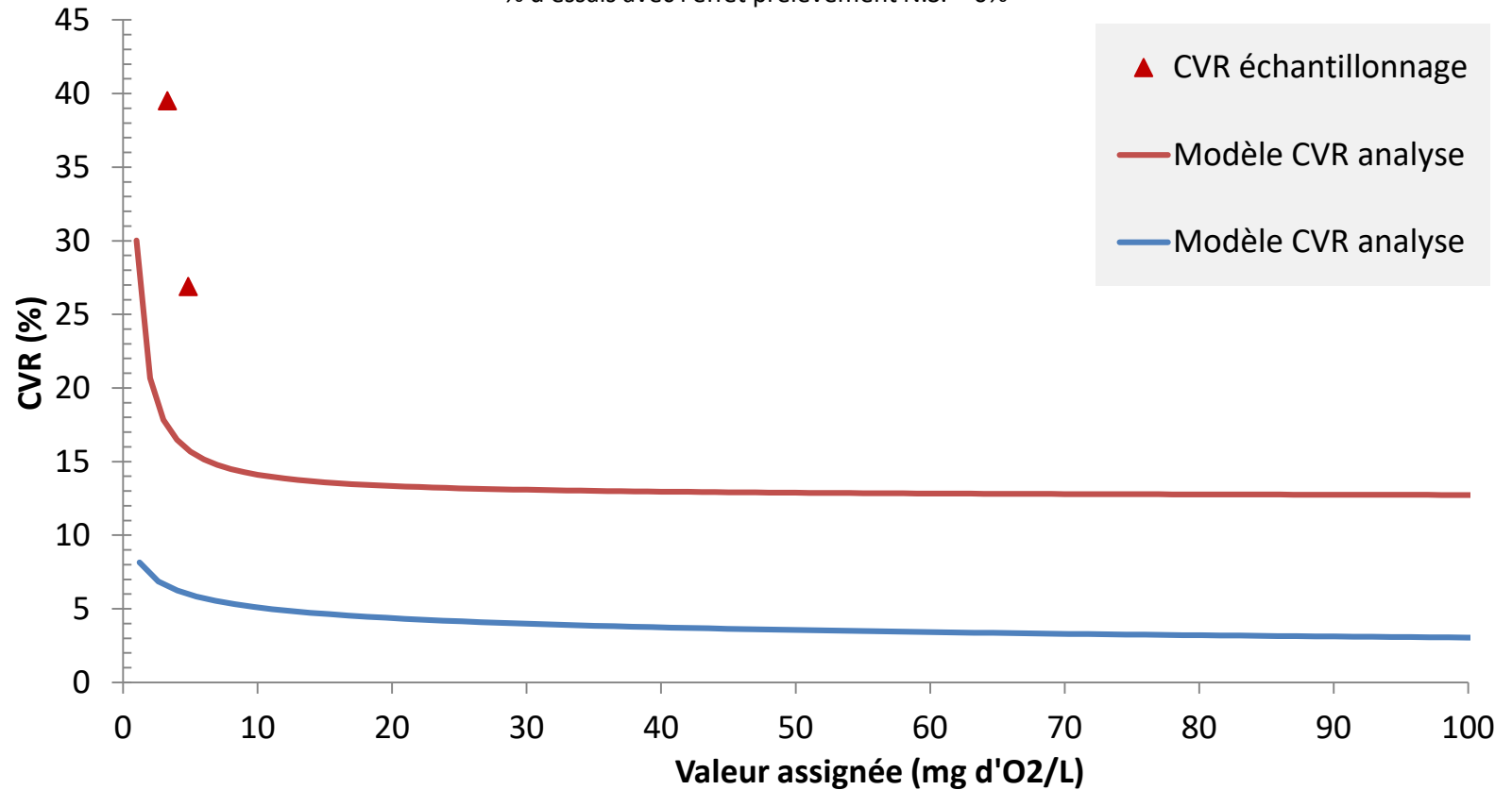
% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 0%



## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - DBO<sub>5</sub> - Eaux résiduaires

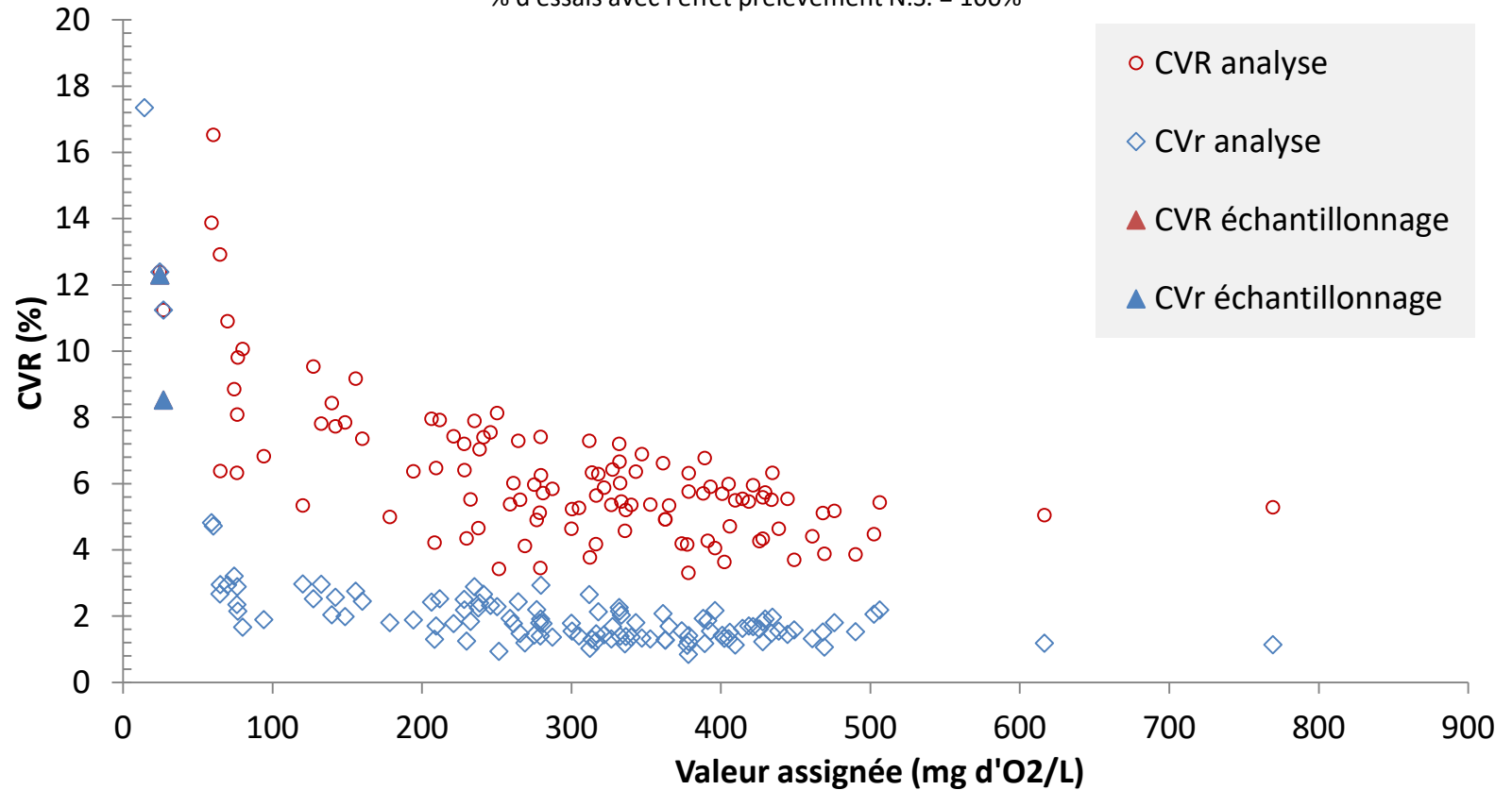
% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 0%



## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - DCO - Eaux résiduaires

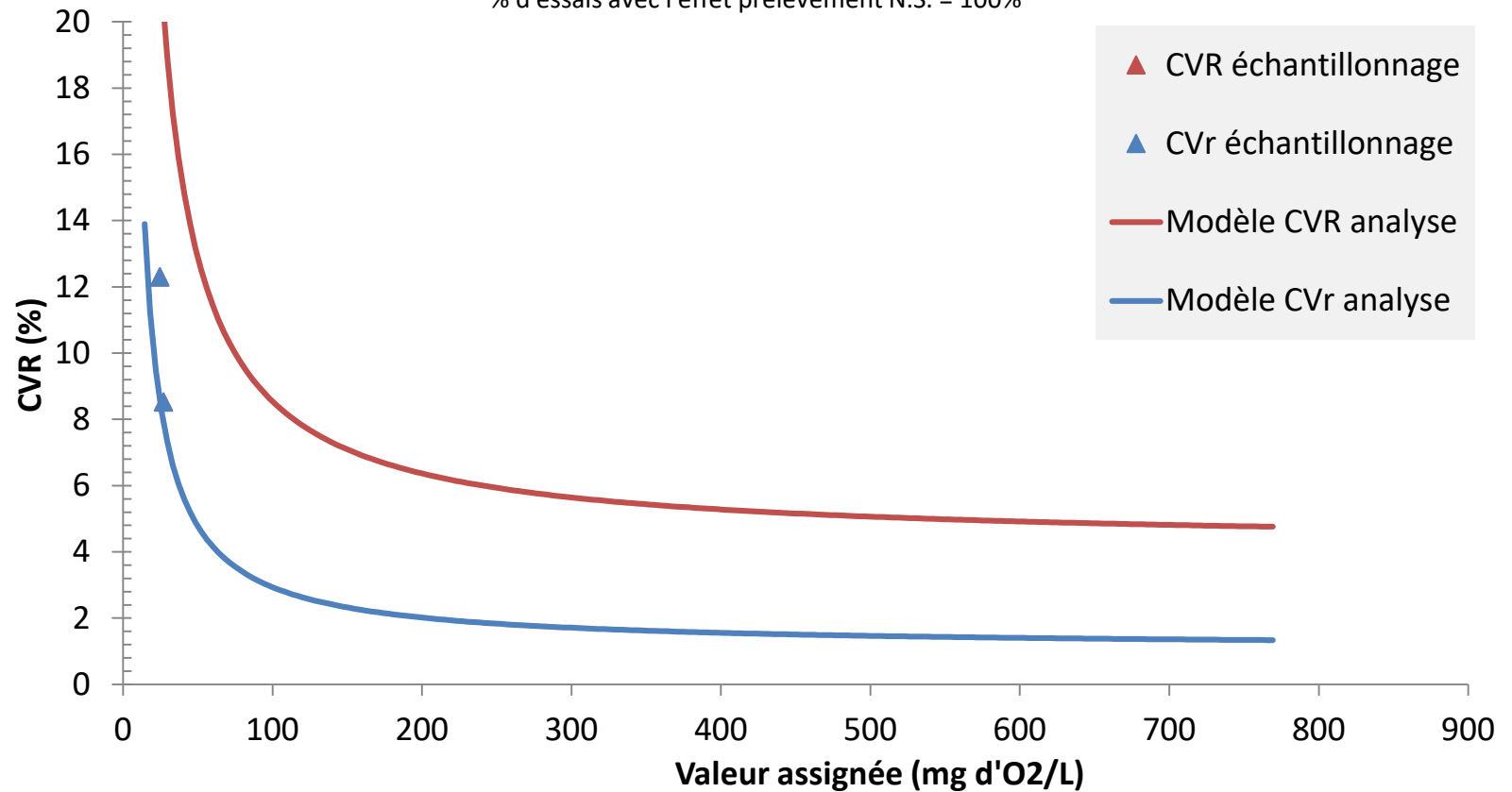
% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 100%



## 2/ Fidélité observée du prélèvement

### Valeurs de Fidélité - DCO - Eaux résiduaires

% d'essais avec l'effet prélèvement N.S. = 100%



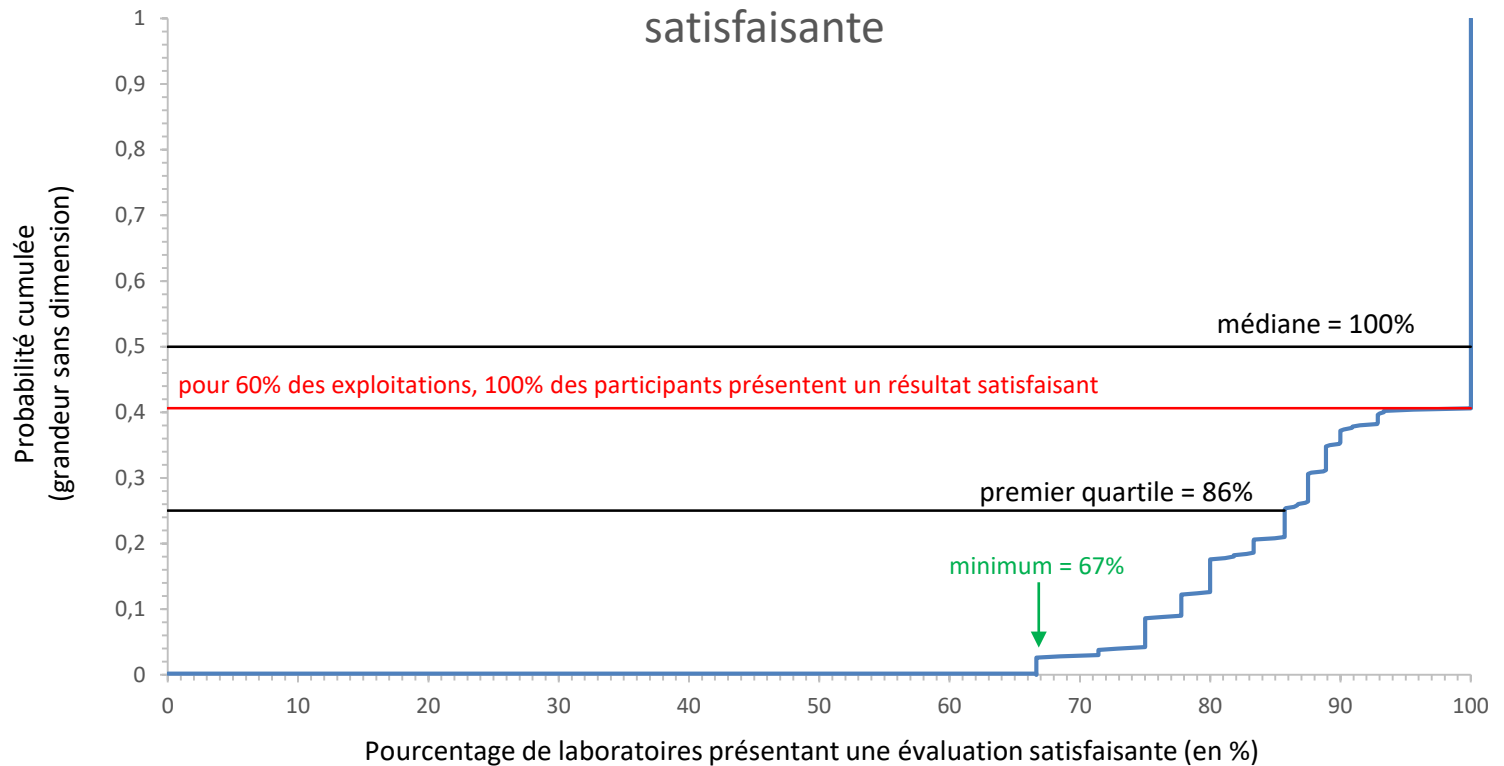
2/ Fidélité observée du prélèvement

**Synthèse:** première proposition de qualification que l'on peut associer à l'incertitude induite par l'aspect « in situ » de la mesure ou du prélèvement, au regard de celle induite par l'analyse au laboratoire

Paramètre	Négligeable	Faible	Notable
Dissous	conducti-EP pH-EP pH-ER O <sub>2</sub> dissous-EP chlore libre-EP redox-EP NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -EP NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -ER Ca <sup>2+</sup> -EP Ca <sup>2+</sup> -ER	conducti-ER chlore total-EP COD-EP	O <sub>2</sub> dissous-ER NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -ER
Lié au particulaire	turbi-EP turbi-ER Ptotal-EP	MEST-EP Ptotal-ER COT-ER DCO-ER	MEST-ER DBO <sub>5</sub> -ER

## 3/ Aptitude des laboratoires d'une manière générale

Répartition des exploitations (paramètre/matrice/essai) selon le pourcentage de laboratoires présentant une évaluation satisfaisante



### 3/ Aptitude des laboratoires d'une manière générale

- L'examen par essai laisse transparaître des disparités notables:
  - pour certains essais, le premier quartile avoisine les 100% de laboratoires présentant une évaluation satisfaisante
  - pour d'autres, le premier quartile est de seulement 75%
- Ceci est lié à:
  - des inégalités entre laboratoires
  - des circonstances particulières (notamment climatiques) qui augmentent la difficulté ou affectent les pratiques des laboratoires
- L'examen par paramètre laisse également apparaître des disparités notables:

## 3/ Aptitude des laboratoires d'une manière générale

Paramètre	Matrice	Prélèvements ou mesures in situ	Premier quartile
carbone organique total	ER	P	67%
potentiel redox	ES	MIS	75%
demande chimique en oxygène	ER	P	78%
nitrate	ER	P	78%
matière en suspension	ER	P	80%
taux de saturation en oxygène	ES	MIS	80%
oxygène dissous	ER	MIS	83%
calcium dissous	ER	P	87%
pH	ES et EP	MIS	87%
matière en suspension	ES	P	88%
oxygène dissous	ES	MIS	88%
température	ES	MIS	88%
conductivité	ES	MIS	89%
phosphore total	ES	P	89%
nitrate	ES	P	90%
acide isocyanurique	EP	MIS	100%
calcium dissous	ES	P	100%
chlore total	EP	MIS	100%
carbone organique dissous	ES	P	100%
limpidité au disque de Secchi	ES	MIS	100%
ammonium	ER	P	100%
phosphore total	ER	P	100%
taux de saturation en oxygène	ER	MIS	100%
turbidité	ES	MIS	100%

ER = eaux résiduaires

ES = eaux de surface

EP = eaux de piscine

P = prélèvements

MIS = mesures in situ

Les ER sont plutôt sur le haut du tableau, ainsi que les paramètres liés à la phase particulaire.

Mais ce n'est qu'une tendance.



#### 4/ Observations réalisées

- Au fil des essais, de nombreuses observations ont pu être faites
- Voici les principales:
  - homogénéisation rapide (sur seulement quelques années) des pratiques
  - effet de groupe important entre participants présents lors des essais (dans le choix de la façon d'échantillonner, dans l'application des bonnes pratiques, ...)
  - effet indéniable du climat: la pénibilité réduit indéniablement la vigilance aux bonnes pratiques
  - fortes disparités de réactions face à des situations inhabituelles: exemple d'un site présentant une efflorescence marquée de cyanobactérie

## 4/ Observations réalisées

- absence apparente globale d'effet 'méthode' ou 'équipement' pour les prélèvements et mesures insitu sur eaux de surface et eaux de piscine
- sur eaux résiduaires: effet de la température de l'enceinte du préleveur mis en évidence sur  $\text{NH}_4^+$  et DCO, ceci dans la marge de tolérance prévue par la norme

### température / $\text{N-NH}_4^+$

- dans la tolérance  $5^\circ\text{C} \pm 3$
- chute significative de  $2,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  quand la température augmente de  $1^\circ\text{C}$
- hypothèse: cinétique de nitrification bactérienne de  $\text{NH}_4^+$

### température / ST-DCO

- dans la tolérance  $5^\circ\text{C} \pm 3$
- augmentation significative de  $41 \text{ mg d'O}_2\cdot\text{L}^{-1}$  quand la température augmente de  $1^\circ\text{C}$
- hypothèse: cinétique de réduction bactérienne des sulfates en sulfures

#### 4/ Observations réalisées

- sur eaux résiduaires: effet du type de pompe de prélèvement mis en évidence sur DCO

type de pompe / ST-DCO

- 100 mg d'O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> de différence entre les utilisateurs de pompes péristaltiques et les utilisateurs de pompes à vide
  - pompes péristaltiques > pompes à vide
- hypothèses: perte de COV dans les pompes à vide + disparité d'aspiration des MES

## 5/ Conclusion

- L'incertitude associée aux prélèvements et aux mesures in situ n'est pas aussi importante qu'on pouvait le supposer.
- Elle apparaît réduite jusqu'à ne pas être bien souvent détectable sur les eaux naturelles superficielles, eaux de distribution et eaux de piscine.
- Sur eaux résiduaires, un effet 'prélèvement' est généralement perceptible pour les paramètres liés à la phase particulaire du matériau.
- Mais globalement, cet effet n'est pas quantitativement important (notamment au regard de l'erreur analytique au laboratoire).

## 5/ Conclusion

- Les essais réalisés jusqu'à présent ont permis de pointer des résultats statistiquement qualifiables de « non satisfaisants ».
- Mais leur nombre n'est pas différent de ce que l'on observe au laboratoire pour les analyses.

## 5/ Conclusion

- Est-il mérité de s'infliger des calculs d'incertitude associée au prélèvement et à l'aspect « terrain » de la mesure ?  $\Rightarrow$  Peut-être dans certains cas, mais pour beaucoup de paramètres l'effet apparaît négligeable !
- Les essais d'aptitude réguliers sont-ils nécessaires ?  $\Rightarrow$  Il permettent à l'évidence de détecter des résultats anormaux !

## 5/ Conclusion

- Mais sans doute va-t'il falloir arbitrer, car ces essais sur le terrain sont coûteux.

Merci de votre attention