

EVALUATION DES PERFORMANCES DE DISPOSITIFS DE MESURE EN CONTINU POUR LA SURVEILLANCE DES NUTRIMENTS ET DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS LES EAUX DE SURFACE

**GUIGUES N., LEPOT B., CABILLIC J., RAVEAU S., FERRET C.,
MARESCAUX N.**

Janvier 2017

Rapport final

En partenariat avec :



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2016.

Auteur (s) :

Nathalie Guigues
LNE
Nathalie.guigues@lne.fr

Bénédicte Lepot
INERIS
Benedicte.lepot@ineris.fr

Julie Cabillic
LNE
Julie.cabillic@lne.fr

Celine Ferret
INERIS
Celine.ferret@ineris.fr

Sandrine Raveau
LNE
Sandrine.raveau@lne.fr

Nathalie Marescaux
INERIS
Nathalie.marescaux@ineris.fr

Approbateur :

Sophie Vaslin-Reimann
Sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Vérification du document :

Matthieu Masson
IRSTEA
matthieu.masson@irstea.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@onema.fr

Etablissement : Sophie Vaslin-Reimann, sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Référence du document : Guigues N., Lepot B., Cabillic J., Raveau S., Ferret C., Marescaut N. - EVALUATION DE PERFORMANCE DE DISPOSITIFS DE MESURE EN CONTINU POUR LA SURVEILLANCE DES NUTRIMENTS ET DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS LES EAUX DE SURFACE - Rapport final Aquaref 2016 - 100 pages.

Droits d'usage :	<i>Accès public</i>
Couverture géographique :	<i>National</i>
Niveau géographique :	
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION.....	15
2. SELECTION DU SITE.....	17
3. DISPOSITIFS DE MESURE EN CONTINU SELECTIONNES	20
4. PROTOCOLES D’EVALUATION DES PERFORMANCES EN CONDITIONS CONTROLEES ET EN CONDITIONS REELLES	22
4.1 Performances évaluées	22
4.2 Gammes de concentration ciblées	23
4.3 Préparation des solutions étalons	23
4.4 Protocoles mis en oeuvre	24
4.4.1 En conditions contrôlées	24
4.4.2 En conditions Réelles	25
4.4.3 Conception de la station provisoire.....	26
4.4.4 Assurance qualité.....	30
4.4.5 Enregistrement et stockage des données	30
5. RESULTATS DE PERFORMANCES.....	31
5.1 Métadonnées et variations temporelles des teneurs en nutriments et matière organique.....	32
5.2 Carbone organique	35
5.2.1 Limite de quantification et sensibilité	35
5.2.2 Exactitude et modèle de linéarité	38
5.2.2.1 Répétabilité et fidélité intermédiaire.....	38
5.2.2.2 Biais	40
5.2.2.3 Ecart au modèle de linéarité	42
5.2.3 Incertitude combinée	42
5.2.4 Synthèse des performances	43
5.2.5 Suivi en continu.....	44
5.3 Ammonium	46
5.3.1 Limites de quantification et sensibilité	46
5.3.2 Exactitude et modèle de linéarité	48
5.3.2.1 Répétabilité et fidélité intermédiaire.....	49
5.3.2.2 Biais	51
5.3.2.3 Ecart au modèle de linéarité	53
5.3.3 Incertitude combinée	53
5.3.4 Synthèse des performances	53
5.3.5 Suivi en continu.....	54
5.4 Nitrates et azote total.....	56

5.4.1	Limites de quantification et sensibilité	57
5.4.2	Exactitude et modèle de linéarité	59
5.4.2.1	Répétabilité et fidélité intermédiaire	59
5.4.2.2	Biais	61
5.4.2.3	Ecart au modèle de linéarité	63
5.4.3	Incertitude combinée	63
5.4.4	Synthese des performances	64
5.4.5	Suivi en continu.....	65
5.5	Phosphates et phosphore total	68
5.5.1	Limite de quantification et sensibilité	68
5.5.2	Exactitude et modele de linearite	70
5.5.2.1	Repetabilité et fidelité intermediaire.....	70
CONDITIONS CONTROLEES		70
LES REPETABILITES VARIENT ENTRE 0 % ET 17 % (SOIT 0 A 0,04 MG/L P) SUR LA GAMME DE CONCENTRATION 0,02 - 3 MG/L P (FIGURE 41).		70
CONDITIONS REELLES.....		71
5.5.2.2	Biais	72
5.5.2.3	Ecart au modele lineaire	74
5.5.3	Incertitude combinée	74
5.5.4	Synthese des performances	75
5.5.5	Suivi en continu.....	76
6.	CONCLUSION.....	78
7.	REFERENCES	83
8.	ANNEXE 1 : DEFINITION DES PERFORMANCES EVALUEES.....	85
9.	ANNEXE 2 : METHODES DE REFERENCE LABORATOIRE ET METHODE DE REFERENCE SECONDAIRE RETENUE POUR CHAQUE PARAMETRE	87
10.	ANNEXE 3 : PROGRAMME ET PLANNING DES MAINTENANCES, VERIFICATIONS ET MESURES DE CONTROLE PENDANT L'ESSAI SUR SITE..	88
11.	ANNEXE 4 : SYNTHESE DES TYPES DE DONNEES, DES SUPPORTS ET DES FREQUENCES DES DONNEES A ENREGISTRER ET STOCKER.....	89
12.	ANNEXE 5 : FORMULES DE CALCUL DES PERFORMANCES	90
12.1	Performances en conditions contrôlées	90
12.2	Performances en conditions réelles	91
13.	ANNEXE 6 - DONNEES DE REFERENCES	93
13.1	Contrôles qualité	93
13.2	Comparaison entre les méthodes sur site et les méthodes de référence laboratoire	94

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Localisation et photos de la station de pompage de l'Ineris au bord de l'Oise.....	18
Figure 2 : Schéma de principe du protocole général mis en œuvre pour évaluer la répétabilité, le biais et la linéarité en conditions contrôlées des dispositifs de mesure en continu	24
Figure 3 : Schéma de principe du protocole général mis en œuvre pour évaluer la répétabilité et le biais en conditions réelles des dispositifs de mesure en continu.....	25
Figure 4 : Photos du déplacement de l'Algeco® et de son emplacement définitif au bord de l'Oise	27
Figure 5 : Photo de l'arrière de la station avec la trappe permettant le passage des tuyaux d'alimentation et d'évacuation d'eau de rivière, ainsi que de l'air comprimé.	28
Figure 6 : Photo du montage des circuits d'alimentation en eau de rivière (noir) et d'évacuation (gris).....	28
Figure 7 : Essais de pompage et mise en place de la crépine dans la rivière	29
Figure 8 : Variation temporelle de la conductivité à 25°C, la température et la turbidité pendant l'essai en conditions réelles du 23 octobre 2015 au 16 février 2016. Les trois crues principales sont visualisées par des flèches violettes.....	33
Figure 9 : Variation temporelle de la teneur en carbone organique mesurée dans les prélèvements effectués pendant l'essai en conditions réelles du 23 octobre 2015 au 16 février 2016. Les barres d'erreur correspondent aux incertitudes élargies sur les concentrations (fournies par le laboratoire ASPECT). Les trois crues principales sont visualisées par des flèches violettes.....	34
Figure 10 : Variation temporelle de la concentration en composés azotés (nitrites, ammonium, nitrates, azote Kjeldhal) mesurée dans les prélèvements effectués pendant l'essai en conditions réelles du 23 octobre 2015 au 16 février 2016. Les barres d'erreur correspondent aux incertitudes élargies sur les concentrations (fournies par le laboratoire ASPECT). Les trois crues principales sont visualisées par des flèches violettes.....	34
Figure 11 : Variation temporelle de la teneur en composés phosphorés (orthophosphates et phosphore total) mesurée dans les prélèvements effectués pendant l'essai en conditions réelles du 23 octobre 2015 au 16 février 2016. Les barres d'erreur correspondent aux incertitudes élargies sur les concentrations (fournies par le laboratoire ASPECT). Les trois crues principales sont visualisées par des flèches violettes.....	35
Figure 12 : Sensibilité des dispositifs de mesure en continu du carbone organique, estimée au laboratoire et pendant les 3 mois d'essai sur site	37
Figure 13 : Répétabilité relative (CV) en conditions contrôlées, à chaque niveau de concentration, des dispositifs de mesure en continu de la matière organique.....	39
Figure 14 : Répétabilité en conditions réelle des dispositifs de mesure en continu du carbone organique, estimée à la fin des 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée).....	39
Figure 15 : Fidélité intermédiaire en conditions réelles des dispositifs de mesure en continu du carbone organique, estimée pendant les 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée, R2-R1 : dopage de l'eau de l'Oise)	40
Figure 16 : Biais relatif en conditions contrôlées, à chaque niveau de concentration, des dispositifs de mesure en continu de la matière organique	41
Figure 17 : Biais des dispositifs de mesure en continu du carbone organique, estimée à la fin des 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée)	41
Figure 18 : Biais, en conditions de fidélité intermédiaire, des dispositifs de mesure en continu du carbone organique, estimé pendant les 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 :	

solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée, R2-R1 : dopage de l'eau de l'Oise)	42
Figure 19 : Performance combinée relative (Uc), à chaque niveau de concentration, des dispositifs de mesure en continu de la matière organique	43
Figure 20 : Suivi en continu de la matière organique et mesures de référence (laboratoire) en COT pendant l'essai en conditions réelles du 17 octobre 2015 au 16 février 2016	45
Figure 21 : Sensibilité des dispositifs de mesure en continu de l'ammonium, estimée au laboratoire et pendant les 3 mois d'essai sur site	48
Figure 22 : Répétabilité relative (CV), à chaque niveau de concentration, des dispositifs de mesure en continu de l'ammonium	49
Figure 23 : Répétabilité des dispositifs de mesure en continu de l'ammonium, estimée à la fin des 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement).....	50
Figure 24 : Fidélité intermédiaire des dispositifs de mesure en continu de l'ammonium, estimée pendant les 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée, R2-R1 : dopage de l'eau de l'Oise).....	50
Figure 25 : Biais relatif, à chaque niveau de concentration, des dispositifs de mesure en continu de l'ammonium.....	51
Figure 26 : Biais des dispositifs de mesure en continu de l'ammonium, estimée à la fin des 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement).....	52
Figure 27 : Biais en conditions de fidélité intermédiaire des dispositifs de mesure en continu de l'ammonium, estimée pendant les 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée, R2-R1 : dopage de l'eau de l'Oise)	52
Figure 28 : Performance combinée relative (Uc), à chaque niveau de concentration, des dispositifs de mesure en continu de l'ammonium.....	53
Figure 29 : Suivi en continu et mesures de référence (laboratoire) en ammonium pendant l'essai en conditions réelles du 17 octobre 2015 au 16 février 2016	56
Figure 30 : Sensibilité des dispositifs de mesure en continu des nitrates et de l'azote total, estimée au laboratoire et pendant les 3 mois d'essai sur site.....	58
Figure 31 : Répétabilité relative (CV), à chaque niveau de concentration, des dispositifs de mesure en continu des nitrates et de l'azote total en conditions contrôlées	60
Figure 32 : Répétabilité en conditions réelles des dispositifs de mesure en continu des nitrates et de l'azote total, estimée à la fin des 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée)	60
Figure 33 : Fidélité intermédiaire des dispositifs de mesure en continu des nitrates et de l'azote total, estimée pendant les 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée, R2-R1 : dopage de l'eau de l'Oise).....	61
Figure 34 : Biais relatif, à chaque niveau de concentration, des dispositifs de mesure en continu des nitrates et de l'azote total.....	62
Figure 35 : Biais des dispositifs de mesure en continu des nitrates et de l'azote total, estimée à la fin des 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée).....	63
Figure 36 : Biais en conditions de fidélité intermédiaire des dispositifs de mesure en continu des nitrates et de l'azote total, estimée pendant les 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée, R2-R1 : dopage de l'eau de l'Oise).....	63
Figure 37 : Performance combinée relative (Uc), à chaque niveau de concentration, des dispositifs de mesure en continu des nitrates et de l'azote total.....	64

Figure 38 : Suivi en continu d'une sélection de dispositifs et mesures de référence (laboratoire) en nitrates et azote total pendant l'essai en conditions réelles du 17 octobre 2015 au 16 février 2016.....	66
Figure 39 : Suivi en continu d'une sélection de dispositifs et mesures de référence (laboratoire) en nitrates et azote total pendant l'essai en conditions réelles du 17 octobre 2015 au 16 février 2016.....	66
Figure 40 : Sensibilité des dispositifs de mesure en continu des phosphates et du phosphore total, estimée au laboratoire et pendant les 3 mois d'essai sur site	69
Figure 41 : Répétabilité relative (CV), à chaque niveau de concentration, des dispositifs de mesure en continu des phosphates et du phosphore total	71
Figure 42 : Fidélité intermédiaire des dispositifs de mesure en continu des phosphates et du phosphore total, estimée pendant les 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée, R2-R1 : dopage de l'eau de l'Oise)	72
Figure 43 : Biais relatif, à chaque niveau de concentration, des dispositifs de mesure en continu des phosphates et du phosphore total	73
Figure 44 : Biais des dispositifs de mesure en continu des phosphates et du phosphore total, estimée à la fin des 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement)	73
Figure 45 : Biais en condition de fidélité intermédiaire des dispositifs de mesure en continu des phosphates et du phosphore total, estimée pendant les 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée, R2-R1 : dopage de l'eau de l'Oise)	74
Figure 46 : Performance combinée relative (Uc), à chaque niveau de concentration, des dispositifs de mesure en continu des phosphates et du phosphore total	75
Figure 47 : Suivi en continu et mesures de référence (laboratoire) en phosphates et phosphore total pendant l'essai en conditions réelles du 17 octobre 2015 au 16 février 2016	77
Figure 48 : Comparaison entre les données de référence laboratoire et les méthodes secondaires (Pastel UV) sur l'eau de l'Oise pour la détermination du carbone organique	95
Figure 49 : Ecart entre les mesures réalisées avec le Pastel UV et les données laboratoire pour le carbone organique	95
Figure 50 : Comparaison entre les données de référence laboratoire et les méthodes secondaires (kit Merck) sur l'eau de l'Oise pour la détermination de l'ammonium	96
Figure 51 : Ecart entre les mesures réalisées avec le kit Merck et les données de référence laboratoire pour l'ammonium	97
Figure 52 : Comparaison entre les données de référence laboratoire et les méthodes secondaires (Pastel UV et kit Merck) sur l'eau de l'Oise pour la détermination des nitrates	98
Figure 53 : Ecart entre les mesures réalisées avec le Pastel UV et les données de référence laboratoire pour les nitrates	98
Figure 54 : Ecart entre les mesures réalisées avec le kit Merck et les données de référence laboratoire pour les nitrates	99
Figure 55 : Comparaison entre les données de référence laboratoires et les méthodes secondaires (kit Merck) sur l'eau de l'Oise pour la détermination des phosphates	100
Figure 56 : Ecart entre les mesures réalisées avec le kit Merck et les données de référence laboratoire pour les phosphates.....	100

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Moyennes, écart-types, coefficients de variation (CV), valeurs minimales (Min) et valeurs maximales (Max) pour les paramètres physico-chimiques mesurés par suivi ponctuel à la station de Pont St Maxence sur l'Oise entre 2011 et 2014	19
Tableau 2 : Moyennes, écart-types, coefficients de variation (CV), valeurs minimales (Min) et valeurs maximales (Max) pour les paramètres physico-chimiques mesurés par suivi ponctuel à la station de Creil sur l'Oise entre 2011 et 2014	19
Tableau 3 : Dispositifs de mesure en continu mis à disposition par les fabricants / fournisseurs (ISE : électrode sélective)	21
Tableau 4 : Performances métrologiques évaluées en conditions contrôlées et en conditions réelles.....	22
Tableau 5 : Gammes de concentration pour chaque paramètre sélectionné	23
Tableau 6 : Conditions dites de référence pour les essais en conditions contrôlées.....	25
Tableau 7 : Type et nombre de contrôles qualité réalisés par méthode de référence	30
Tableau 8 : Moyennes, écart-types, coefficients de variation (CV), valeurs minimales et valeurs maximales pour les paramètres physico-chimiques mesurés dans les prélèvements effectués pendant l'essai en conditions réelles du 23 octobre 2015 au 16 février 2016	33
Tableau 9 : Comparaison des limites de quantification pour le COT obtenues en conditions contrôlées (laboratoire) et en conditions réelles (sur site).....	36
Tableau 10 : Sensibilité en conditions contrôlées pour les dispositifs de mesure en continu de matière organique	36
Tableau 11 : Valeurs des limites des classes d'état pour le carbone organique total pour les cours d'eau et limite de quantification publiée dans l'avis relatif aux limites de quantification des couples «paramètre-matrice» de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques.....	38
Tableau 12 : Synthèse des performances en conditions contrôlées pour les dispositifs de mesure en continu de matière organique : répétabilité, biais, écart au modèle linéaire et performance combinée U_c ($k=2$)	43
Tableau 13 : Synthèse des performances en conditions réelles pour les dispositifs de mesure en continu de matière organique : fidélité intermédiaire, biais en conditions de fidélité intermédiaire, répétabilité et biais en conditions de répétabilité	44
Tableau 14 : Synthèse des écarts entre la valeur mesurée par les dispositifs de mesure du COT et la concentration mesurée dans les échantillons prélevés au moyen de méthodes de référence : nombre de données retenues, moyenne, écart type, valeur minimale (MIN), valeur maximale (MAX)	46
Tableau 15 : Comparaison des limites de quantification pour l'ammonium obtenues en conditions contrôlées (laboratoire) et en conditions réelles (sur site).....	47
Tableau 16 : Sensibilité en conditions contrôlées pour les dispositifs de mesure en continu de l'ammonium.....	47
Tableau 17 : Valeurs des limites des classes d'état pour l'ammonium pour les cours d'eau et limite de quantification publiée dans l'avis relatif aux limites de quantification des couples «paramètre-matrice» de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques.....	48
Tableau 18 : Synthèse des performances en conditions contrôlées pour les dispositifs de mesure en continu d'ammonium : répétabilité, biais, écart au modèle linéaire et performance combinée U_c ($k=2$)	54
Tableau 19 : Synthèse des performances en conditions réelles pour les dispositifs de mesure en continu d'ammonium : fidélité intermédiaire, biais en conditions de fidélité intermédiaire, répétabilité et biais en conditions de répétabilité	54
Tableau 20 : Synthèse des écarts entre la valeur mesurée par les dispositifs de mesure et la concentration mesurée dans les échantillons prélevés au moyen de méthodes de référence pour l'ammonium : nombre de données retenues, moyenne, écart type, valeur minimale (MIN), valeur maximale (MAX)	56

Tableau 21 : Comparaison des limites de quantification pour les nitrates et l'azote total obtenues en conditions contrôlées (laboratoire) et en conditions réelles (sur site).....	57
Tableau 22 : Sensibilité en conditions contrôlées pour les dispositifs de mesure en continu des nitrates et azote total	58
Tableau 23 : Valeurs des limites des classes d'état pour le nitrate pour les cours d'eau et limite de quantification publiée dans l'avis relatif aux limites de quantification des couples «paramètre-matrice» de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques	59
Tableau 24 : Synthèse des performances en conditions contrôlées pour les dispositifs de mesure en continu des nitrates et azote total : répétabilité, biais, écart au modèle linéaire et performance combinée U_c ($k=2$)	65
Tableau 25 : Synthèse des performances en conditions réelles pour les dispositifs de mesure en continu des nitrates et azote total : fidélité intermédiaire, biais en conditions de fidélité intermédiaire, répétabilité et biais en conditions de répétabilité	65
Tableau 26 : Synthèse des écarts entre la valeur mesurée par les dispositifs de mesure et la concentration mesurée dans les échantillons prélevés au moyen de méthodes de référence pour des nitrates et de l'azote total : nombre de données retenues, moyenne, écart type, valeur minimale (MIN), valeur maximale (MAX)	67
Tableau 27 : Comparaison des limites de quantification pour le PO_4 obtenues en conditions contrôlées (laboratoire) et en conditions réelles (sur site).....	68
Tableau 28 : Synthèse des performances en conditions contrôlées pour les dispositifs de mesure en continu des phosphates et phosphore total : limite de quantification (LQ) et sensibilité (pente du modèle linéaire)	69
Tableau 29 : Valeurs des limites des classes d'état pour les paramètres physico-chimiques généraux pour les cours d'eau et limite de quantification publiée dans l'avis relatif aux limites de quantification des couples «paramètre-matrice» de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques ...	70
Tableau 30 : Répétabilité des dispositifs de mesure en continu des phosphates et du phosphore total, estimée à la fin des 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement)	71
Tableau 31 : Synthèse des performances en conditions contrôlées pour les dispositifs de mesure en continu des phosphates et phosphore total : répétabilité, biais, écart au modèle linéaire et performance combinée U_c ($k=2$).....	76
Tableau 32 : Synthèse des performances en conditions réelles pour les dispositifs de mesure en continu des phosphates et phosphore total : fidélité intermédiaire, biais en conditions de fidélité intermédiaire, répétabilité et biais en conditions de répétabilité	76
Tableau 33 : Synthèse des écarts entre la valeur mesurée par les dispositifs de mesure et la concentration mesurée dans les échantillons prélevés au moyen de méthodes de référence pour les phosphates et le phosphore total : nombre de données retenues, moyenne, écart type, valeur minimale (MIN), valeur maximale (MAX).....	77
Tableau 34 : Ecart relatif entre les doubles échantillons pour les mesures de référence laboratoire	93
Tableau 35 : Ecart relatif entre les doubles échantillons pour les mesures de référence sur site	94

EVALUATION DE PERFORMANCE DE DISPOSITIFS DE MESURE EN CONTINU POUR LA SURVEILLANCE DES NUTRIMENTS ET DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS LES EAUX DE SURFACE

GUIGUES N., LEPOT B., CABILLIC J., RAVEAU S., FERRET C., MARESCAUX N.

RESUME

Le guide européen CIS n°19 (2009) sur la surveillance des paramètres chimiques dans les eaux de surface mentionne au chapitre 7 qu'il est souhaitable d'introduire d'autres techniques que l'analyse d'échantillons ponctuels par des méthodes d'analyses classiques afin d'améliorer la qualité de l'évaluation de l'état écologique réalisé, comme les dispositifs de mesure en continu. De nombreux freins ont cependant été identifiés à travers les travaux menés dans le cadre du projet européen SWIFT-WFD (Strosser, 2006) et dans l'étude réalisée par E&Y (2013) pour l'utilisation de ces méthodes dans les programmes de surveillance de la DCE, comme notamment l'absence de validations, de certifications, de normes et d'outils de contrôle qualité, ou encore le niveau de fiabilité, a priori moins bon, que pour les méthodes dites « classiques ».

L'objectif de cette synthèse est de présenter la méthodologie et les protocoles suivis ainsi que les résultats pour évaluer les performances en conditions contrôlées (en laboratoire) et conditions réelles (sur site) de plusieurs dispositifs de mesure en continu de suivi des nutriments et de la matière organique en cours d'eau.

Une vingtaine de fabricants / fournisseurs proposant des dispositifs de mesure en continu pour les paramètres sélectionnés a été contactée fin 2014. 9 fabricants / fournisseurs ont répondu favorablement et ont mis à disposition 26 dispositifs de mesure dans le cadre de ces essais. Ces dispositifs, dont les principes de mesure et de fonctionnement diffèrent, permettent d'avoir une bonne représentativité de l'offre de ce marché.

Le site retenu pour la réalisation des essais en conditions réelles a été l'Oise à Verneuil en Halatte (département de l'Oise) au niveau de la station de pompage de l'INERIS. Une station provisoire a été conçue et installée fin octobre 2015. Elle a permis d'accueillir l'ensemble des instruments de mesure en tenant compte de la diversité des prises d'eau de ces dispositifs (sous pression, par pompage, in situ).

Les performances métrologiques qui ont été évaluées en conditions contrôlées au laboratoire afin d'établir les performances initiales des différents dispositifs de mesure en continu sont : le biais, la répétabilité, la linéarité, la sensibilité et la limite de quantification.

Les performances qui ont été évaluées en conditions réelles sur site lors de l'essai d'une durée de 3 mois sur l'Oise sont : le biais en condition de répétabilité, la répétabilité, l'erreur de mesure (écart entre la valeur mesurée par le dispositif et la valeur de référence), la fidélité intermédiaire, le biais en conditions de fidélité intermédiaire, la sensibilité et la limite de quantification.

Les dispositifs de mesure en continu de la matière organique, des nitrates, de l'azote total, du phosphore total et des phosphates, possèdent des limites de quantification compatibles avec les niveaux de concentration mesurés dans l'Oise entre octobre 2015 et février 2016 et qui permettent de mesurer des concentrations au niveau des seuils de qualité très bon / bon. Pour l'ammonium, seuls deux dispositifs (gamme basse), ont des limites de quantification compatibles avec les niveaux de concentration mesurés dans l'Oise entre octobre 2015 et février 2016 et qui permettent de mesurer des concentrations au niveau des seuils de qualité très bon / bon. Les limites de quantification des autres dispositifs de mesure de l'ammonium permettent seulement de définir le seuil de qualité médiocre / mauvais.

Les résultats obtenus ont permis de faire des recommandations :

- Pour les dispositifs de mesure en continu de la matière organique basés sur l'absorbance dans l'UV-visible, il est important d'ajuster l'étalonnage en fonction du niveau de turbidité dans le cours d'eau afin d'améliorer les écarts observés entre les mesures réalisées avec les dispositifs et les mesures de référence (méthodes laboratoire). Pour certains dispositifs une correction de l'influence de la turbidité est incluse, mais il peut cependant être pertinent d'optimiser cette correction avec la matrice réelle lors d'un étalonnage au début des essais.
- De même, une correction des dérives observées, notamment pour les dispositifs basés sur une mesure par électrode sélective (nitrates et ammonium) et dépourvus de système de nettoyage, pourrait être envisagée.
- Pour les dispositifs de mesure en continu des nitrates basés sur l'absorbance dans l'UV-visible, un ajustage au début de l'essai pourrait être réalisé afin de corriger le biais observé pour certains dispositifs de mesure qui est pratiquement constant sur toute la période d'essai sur site.

Mots clés (thématique et géographique) :

Evaluation de performances, incertitude de mesure, dispositif de mesure en continu, nutriments, matière organique

ASSESSING THE PERFORMANCES OF CONTINUOUS MEASURING DEVICES FOR NUTRIENTS AND ORGANIC MATTER IN SURFACE WATERS.

GUIGUES N., LEPOT B., CABILLIC J., RAVEAU S., FERRET C., MARESCAUX N.

ABSTRACTS

The European Guide CIS No. 19 (2009) on surface water chemical monitoring states in Chapter 7 that it is desirable to introduce complementary techniques other than the analysis of spot samples by means of laboratory analysis in order to improve the quality of the evaluation of the ecological state achieved.

However, many constraints have been identified within the SWIFT-WFD European project (Strosser, 2006) and the E&Y (2013) study of the use of these methods in the WFD, such as the lack of validations, certifications, standards and quality control tools, or the level of reliability, a priori less good, than for so-called "classical" methods.

The objective of this report is to present the methodology, the protocols as well as the results of the evaluation of the performances in controlled conditions (in laboratory) and real conditions (on site) of several devices for continuously measuring nutrient and organic matter in river water.

About 20 manufacturers / suppliers offering continuous measurement devices for the selected parameters were contacted at the end of 2014. Among them, 9 manufacturers / suppliers responded favorably and made available 26 measuring devices for these tests. The devices differing in the principles of measurement and operation, made it possible to have a good representativeness of the supply of this market.

The Oise River at Verneuil en Halatte (department of Oise) at the INERIS pumping station was selected to perform the field trial. A temporary station was designed and installed, allowing all measuring instruments to be accommodated, taking into account the diversity of water intakes of these devices (under pressure, by pumping, in situ).

The metrological performances evaluated under controlled conditions in the laboratory to establish the initial performance of the various continuous measurement devices were: bias, repeatability, linearity, sensitivity and limit of quantification.

The performances evaluated in real conditions on site during the 3-month test on the Oise were: bias in repeatability condition, repeatability, measurement error (difference between measured value by the device and the reference value), intermediate fidelity, bias in intermediate fidelity conditions, sensitivity and limit of quantification.

Devices for the continuous measurement of organic matter, nitrates, total nitrogen, total phosphorus and phosphates have quantification limits consistent with the concentration levels measured in the Oise River between October 2015 and February 2016 and with the very good / good threshold as well as the other thresholds for determining the ecological status. For ammonium, only two devices (low range devices) have quantification limits compatible with the concentration levels measured in the Oise River between October 2015 and February 2016 and consistent with the threshold very good / good for determining the ecological status. The other devices make it possible to see the mediocre / bad threshold for ammonium.

The results obtained made it possible to make recommendations:

- For continuous measurement of organic matter based on UV-visible absorbance, it is important to adjust the calibration to the level of turbidity in the stream in order to improve the discrepancies between the measurements made with the devices and the reference measurements (laboratory methods). For some devices, correction of the influence of turbidity is included, but it may be relevant to optimize this correction with the actual matrix during a calibration at the start of the tests or during any change in turbidity.

- Similarly, a correction of observed drifts, especially for devices based on selective electrode (nitrate and ammonium) could be considered.

- For continuously measuring devices of nitrates based on UV-visible absorbance, an adjustment at the start of the test could be made to correct the bias observed for some measuring devices which is practically constant over the trial period.

Key words (thematic and geographical area):

Assessing performances, measurement uncertainty, devices for continuous water quality monitoring, nutrients, organic matter

1. INTRODUCTION

La directive cadre sur l'eau adoptée en 2000 fixe à la fois des objectifs d'atteinte du bon état des eaux et un processus de mise en œuvre, rythmé par la production et l'usage de connaissances. A partir de l'état des lieux des bassins, des résultats des programmes de surveillance et des analyses économiques, des programmes de mesures et d'actions nécessaires à l'atteinte des objectifs doivent être définis puis évalués.

Le guide européen CIS n°19 (2009) sur la surveillance des paramètres chimiques dans les eaux de surface mentionne au chapitre 7 qu'il est souhaitable d'introduire d'autres techniques que l'analyse d'échantillons ponctuels par des méthodes d'analyses classiques afin d'améliorer la qualité de l'évaluation de l'état écologique réalisé. L'utilisation potentielle de méthodes alternatives est possible lors de la conception des programmes de surveillance (optimisation du nombre et de la localisation des stations, optimisation de la fréquence de suivi des paramètres physico-chimiques et des micropolluants etc.), aussi bien pour les réseaux de contrôle de surveillance (RCS), que de contrôle opérationnel (RCO) ou de contrôle d'enquête (RCE). Une liste de ces méthodes alternatives et complémentaires (Allan et al., 2006a), issue du projet européen SWIFT-WFD (SSPI-CT-2003-502492), ainsi que des exemples d'application de ces méthodes alternatives sont présentés dans ce guide.

De nombreux freins ont cependant été identifiés à travers les travaux menés dans le cadre du projet européen SWIFT-WFD (Strosser, 2006) et dans l'étude réalisée par E&Y (2013) pour l'utilisation de ces méthodes alternatives dans les programmes de surveillance de la DCE. Il s'agit :

- de l'absence de validations, de certifications, de normes et d'outils de contrôle qualité ;
- du niveau de fiabilité, a priori moins bon, que pour les méthodes dites « classiques » ;
- du niveau d'information sur les conditions et protocoles d'utilisation jugés souvent insuffisants ;
- des seuils de détection parfois non adaptés (trop élevés) ;
- de la difficulté d'interprétation des résultats (car nécessitant souvent une expertise nouvelle) ;
- de l'encrassement des capteurs par les bactéries et les algues (biofouling) lors de l'utilisation prolongée en milieu naturel qui peut induire une dérive en l'absence d'auto-nettoyage en plus de la dérive de l'étalonnage.

Malgré ces nombreux freins, l'utilité potentielle des méthodes alternatives pour les programmes de surveillance de la DCE est largement reconnue, car combinées aux méthodes traditionnelles, elles permettent d'obtenir une information complémentaire sur l'état de l'environnement (Allan et al., 2006b), via notamment des données haute fréquence en temps réel.

Enfin, la directive QA/QC 2009/90/CE spécifie à l'article 3 que « les états membres veillent à ce que toutes les méthodes de laboratoire, de terrain et en ligne, utilisées aux fins des programmes de surveillances chimiques menés dans le cadre de la directive 2000/60/CE soient validées et attestées conformément à la norme EN ISO /IEC-17025 ou à toute autre norme équivalente reconnue à l'échelle internationale ».

Par conséquent, le besoin de disposer de méthodes ou outils alternatifs validés pour la mesure des paramètres physico-chimiques in situ ou sur site est incontournable. Ainsi, disposer de protocoles d'évaluation des performances et de validation de ces méthodes est une étape indispensable pour répondre à cette exigence de la directive QA/QC et promouvoir l'utilisation de ces méthodes alternatives.

Divers travaux ont été engagés depuis plus de 10 ans sur l'évaluation des performances et la validation des méthodes alternatives pour la surveillance de la qualité des eaux :

- Dans le cadre du projet européen SWIFT-WFD, les performances d'une sélection de méthodes alternatives ont été évaluées dans un premier temps au laboratoire puis sur site dans différents contextes environnementaux selon des protocoles spécifiques à ce projet (Roig et al., 2007a et 2007b).
- Des protocoles d'évaluation de performances de différents dispositifs de mesure ont été développés dans le cadre du programme ETV de l'Agence Environnementale Américaine (par exemple Battelle 2002, 2004a, 2004b).
- Au niveau normatif, la norme NF EN ISO 15839 (2006) spécifie des procédures d'essais à mettre en oeuvre pour évaluer les caractéristiques de fonctionnement dans l'eau du matériel d'analyse / capteurs directs. Par ailleurs, des projets de normes sont actuellement en cours d'élaboration au CEN (commission TC230 WG4) concernant les performances des équipements pour la surveillance de l'eau, avec une déclinaison pour trois types d'appareils : les préleveurs automatisés (NF EN 16479), les dispositifs de mesure en continu et portables (prEN 17075). Ces travaux sont activement suivis par Aquaref au sein de la commission AFNOR T90L.

Dans le cadre du programme Aquaref 2013-2015, une action, a été consacrée à l'évaluation des performances des méthodes alternatives de suivi en continu de la qualité de l'eau. Elle a consisté à (i) élaborer un protocole d'évaluation de performances de dispositifs de mesure en continu et (ii) sélectionner un site pour l'évaluation en conditions réelles et contacter les fabricants / fournisseurs et (iii) réaliser les essais de performances en conditions contrôlées au laboratoire et en conditions réelles sur site.

Les paramètres sélectionnés sont les composés supportant la biologie listés dans la DCE pour l'état écologique et pour lesquels un nombre significatif de dispositifs de mesure en continu est commercialement disponible et dont les performances ont été peu évaluées. En effet, il est primordial d'avoir un retour d'expérience sur les

performances des dispositifs de mesure en continu pour ces paramètres, car cela permettra de définir des exigences de performances réalistes.

Il s'agit des composés azotés comme les nitrates (NO_3), les nitrites (NO_2), l'ammonium (NH_4) et l'azote total (N_{tot}), des composés phosphorés comme les orthophosphates (PO_4) et le phosphore total (P_{tot}), ainsi que la matière organique comme le carbone organique total (COT).

L'objectif de cette synthèse est de présenter la méthodologie et les protocoles suivis ainsi que les résultats pour évaluer les performances en conditions contrôlées (en laboratoire) et conditions réelles (sur site) de plusieurs dispositifs de mesure en continu de suivi des nutriments et de la matière organique en cours d'eau.

2. SELECTION DU SITE

Des exigences techniques pour la sélection du site ont été définies et portent entre autre sur :

- Accès au site :
 - site privé afin de limiter le vandalisme ;
 - possibilité d'installer un bungalow équipé ;
 - accès proche du LNE et/ou INERIS pour optimiser les temps de trajets lors des campagnes de mesures.
- Déploiement des dispositifs :
 - possibilité d'installer plusieurs dispositifs de mesure en continu dans de bonnes conditions de déploiement.
- Caractéristiques du milieu d'exposition :
 - données historiques sur tous les pararamètres retenus ainsi que les métadonnées (débit, température, conductivité, oxygène) afin d'estimer les amplitudes de variations ;
 - concentrations attendues dans le milieu en composés phosphorés, composés azotés et matière organique.

Après visite de différents sites, celui ayant été sélectionné se trouve sur la station de pompage de l'Ineris à Verneuil en Halatte dans le département de l'Oise. Ce site est clôturé et l'Oise se trouve à environ 4 m de la clôture au fond du terrain et environ 70 m de l'entrée de la station côté rue (Figure 1).



Situation de la station à Verneuil en Halatte (60)



Vues depuis l'entrée de la station de pompage côté rue



Vue de l'Oise au fond de la station de pompage



Passage de péniches sur l'Oise aux abords de la station de pompage

Figure 1 : Localisation et photos de la station de pompage de l'Ineris au bord de l'Oise

Les données des stations de surveillance de l'Agence de l'Eau Seine Normandie situées en amont (Pont St Maxence) et en aval (Creil) ont été utilisées afin de connaître les gammes de concentrations attendues sur l'Oise en ammonium, nitrites, nitrates, orthophosphates et carbone organique dissous (COD). Ces données correspondent à des prélèvements ponctuels réalisés mensuellement sur la période 2011 - 2014, et analysés en laboratoire.

Les paramètres statistiques descriptifs de ces données sont résumés dans le Tableau 1 et le Tableau 2.

Tableau 1 : Moyennes, écart-types, coefficients de variation (CV), valeurs minimales (Min) et valeurs maximales (Max) pour les paramètres physico-chimiques mesurés par suivi ponctuel à la station de Pont St Maxence sur l'Oise entre 2011 et 2014

	pH	Conductivité à 25°C en µS/cm	Oxygène dissous mg/l	Ammonium mg/l NH4	Nitrates mg/l NO3	Nitrites mg/l NO2	Phosphate mg/l PO4	COD mg/l
Moyenne	7,88	616,0	10,74	0,103	19,3	0,089	0,197	3,1
Ecart-type	0,22	61,2	1,70	0,069	2,2	0,028	0,070	0,8
CV	3%	10%	16%	66%	12%	31%	35%	25%
Minimum	7,34	440	8,04	0,01	15,2	0,05	0,01	1,9
Maximum	8,37	745	15,2	0,47	24,3	0,18	0,33	5,2

Tableau 2 : Moyennes, écart-types, coefficients de variation (CV), valeurs minimales (Min) et valeurs maximales (Max) pour les paramètres physico-chimiques mesurés par suivi ponctuel à la station de Creil sur l'Oise entre 2011 et 2014

	pH	Conductivité à 25°C en µS/cm	Oxygène dissous mg/l	Ammonium mg/l NH4	Nitrates mg/l NO3	Nitrites mg/l NO2	Phosphate mg/l PO4	COD mg/l
Moyenne	7,90	610,8	10,82	0,093	20,0	0,097	0,201	3,2
Ecart-type	0,21	62,2	1,74	0,046	2,1	0,030	0,075	0,9
CV	3%	10%	16%	49%	10%	31%	37%	28%
Minimum	7,53	455	7,67	0,01	16,5	0,06	0,05	2,1
Maximum	8,21	711	15,15	0,19	24,1	0,16	0,34	5,2

Pour la période de test visée (automne 2015 - début de l'hiver 2016), les variations et les amplitudes mesurées pour les paramètres tels que la température, l'oxygène dissous, mais aussi l'ammonium, les nitrates et le carbone organique dissous devraient être importantes (entre 10 et 50 %) et répondre à l'objectif de notre étude au vue des données recueillies.

3. DISPOSITIFS DE MESURE EN CONTINU SELECTIONNES

Une vingtaine de fabricants / fournisseurs en France offrant des dispositifs de mesure en continu pour la surveillance des paramètres sélectionnés (nutriments et matière organique) ont été contactés en novembre 2014. Neuf fabricants / fournisseurs ont répondu positivement pour mettre à disposition des dispositifs de mesure en continu pour la réalisation des essais de performances en conditions contrôlées et en conditions réelles.

Les différents dispositifs de mesure en continu mis à disposition par les fournisseurs, ainsi que les principes de mesure correspondant, sont répertoriés dans le Tableau 3 et classés par paramètre. Si pour certains paramètres comme les nitrates il existe 3 principes de mesure, pour d'autre comme les phosphates le principe est le même quel que soit le fournisseur. Par ailleurs, les dispositifs ont été classés en deux catégories selon que l'échantillon est amené au dispositif au moyen d'une boucle de prélèvement (analyseur en ligne) ou que le dispositif est immergé dans le milieu à mesurer (sonde in situ).

Les gammes de travail de ces dispositifs sont en adéquation avec les gammes de concentration retenues pour les essais de performance en conditions contrôlées pour chaque paramètre sélectionné, ainsi qu'avec les niveaux mesurés sur l'Oise, sauf pour le paramètre ammonium (NH_4). En effet, pour ce dernier, les limites de quantification de certains instruments disponibles seront supérieures aux valeurs attendues en milieu réel.

**Tableau 3 : Dispositifs de mesure en continu mis à disposition par les fabricants / fournisseurs
(ISE : électrode sélective)**

Fabricant	Nom du dispositif de mesure	Paramètre mesuré	Gammes proposées	Principe de mesure	Type de dispositif de mesure
Composés azotés					
OTT	MS5	Ammonium	0 - 130 mg/L NH ₄	ISE	sonde in situ
YSI	EXO 2	Ammonium	0 - 260 mg/L NH ₄	ISE	sonde in situ
s::can	ammo::lyser	Ammonium	0,1 -1000 mg/l NH ₄ -N	ISE	sonde in situ
SWAN	AMI ISE	Ammonium	0,1 -1000 mg/l NH ₄ -N	ISE	analyseur en ligne
Proanatec	Pro Am	Ammonium	0 - 1 à 0 - 500 mg/L NH ₄	ISE	analyseur en ligne
Datalink	AM200	Ammonium	0 - 10 mg/L NH ₄	Absorbance UV	analyseur en ligne
Metrohm	3S NH ₃	Ammonium	0 - 100 mg/L NH ₄	Absorbance UV	analyseur en ligne
Endress Hauser	CA80AM	Ammonium	0,05 - 20 à 1 - 100 mg/L NH ₄	Colorimétrie	analyseur en ligne
Seres	Topaz NH ₄	Ammonium	0 - 1 mg/L NH ₄	Colorimétrie	analyseur en ligne
Metrohm	ICON NH ₄	Ammonium	0 - 1 à 0 - 10 mg/L NH ₄	Colorimétrie	analyseur en ligne
OTT	DS5	Nitrates	0 - 440 mg/L NO ₃	ISE	sonde in situ
YSI	EXO 2	Nitrates	0 - 880 mg/L NO ₃	ISE	sonde in situ
s::can	ammo::lyser	Nitrates	0,1 -1000 mg/l NO ₃ -N	ISE	sonde in situ
SWAN	AMI ISE	Nitrates	0,1 -1000 mg/l NO ₃ -N	ISE	analyseur en ligne
Metrohm	Alert NO ₃	Nitrates	0 - 250 à 0 - 1500 mg/L NO ₃	ISE	analyseur en ligne
OTT	SUNA V2	Nitrates	0,03 - 250 mg/L NO ₃	Absorbance UV	sonde in situ
s::can	spectro::lyser	Nitrates	0 - 15 mg/l NO ₃ -N	Absorbance UV	sonde in situ
Endress Hauser	CAS 51D AAA	Nitrates	0,01 - 20 mg/l NO ₃ -N	Absorbance UV	sonde in situ
Datalink	NT200	Nitrates	0 - 500 mg/L NO ₃	Absorbance UV	analyseur en ligne
Metrohm	3S NO ₃	Nitrates	0 - 30 à 0 250 mg/L NO ₃	Absorbance UV	analyseur en ligne
Shimadzu	TOC 4200	Azote total	0 - 1 à 0 - 10 000 mg/L N	Oxydation thermique	analyseur en ligne
Secomam	Pastel UV	Nitrates	0 - 100 mg/L NO ₃	Absorbance UV	appareil portable
Composés phosphorés					
OTT	Cycle P	Phosphates	0 - 1 mg/L PO ₄	Colorimétrie	analyseur en ligne in situ
Datalink	PCA 200	Phosphates	0 - 3 mg/L PO ₄	Colorimétrie	analyseur en ligne
SWAN	AMI PO ₄	Phosphates	0 - 10 mg/L PO ₄	Colorimétrie	analyseur en ligne
Seres	Topaz P	Phosphore total	0 - 5 mg/L P	Colorimétrie	analyseur en ligne
Metrohm	ICO PO ₄	Phosphates	0 - 10 mg/L PO ₄	Colorimétrie	analyseur en ligne
Matière organique					
Shimadzu	TOC 4200	COT	de 0 - 5 à 0 - 20 000 mg/L C	Oxydation thermique	analyseur en ligne
Metrohm	ADI 7010	COT	0-5 à 0-10 000 mg/l C	Oxydation chimique	analyseur en ligne
Proanatec	ProTOC	COT	0 - 10 à 0 - 10 000 mg/L C	Oxydation chimique	analyseur en ligne
s::can	spectro::lyser	COT	0 - 30 mg/L C	Absorbance UV	sonde in situ
s::can	i::scan	COT	0 - 25 mg/L C	Absorbance UV	sonde in situ
Endress Hauser	CAS 51D AAC	COT	0,06 - 30 mg/l C	Absorbance UV	sonde in situ
Datalink	CT200	COT	0-200 m-1 (absorbance)	Absorbance UV	analyseur en ligne
YSI	EXO2	FDOM	0 - 200 µg/L QSU	Fluorescence	sonde in situ
Secomam	Pastel UV	COT	0 - 20 mg/L COT	Absorbance UV	Appareil portable

4. PROTOCOLES D'ÉVALUATION DES PERFORMANCES EN CONDITIONS CONTRÔLÉES ET EN CONDITIONS REELLES

4.1 PERFORMANCES ÉVALUÉES

Les performances métrologiques (les définitions avec leur référence normative se trouvent en Annexe 1) ont été évaluées en conditions contrôlées au laboratoire et sur site en conditions réelles, afin d'établir les performances initiales des différents dispositifs de mesure en continu.

Les performances métrologiques évaluées sont listées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Performances métrologiques évaluées en conditions contrôlées et en conditions réelles

Critères de performance	Définition des performances et méthodes d'évaluation	Evaluation en conditions contrôlées	Evaluation en conditions réelles
Biais	Différence entre la moyenne des mesures répétées sur une même solution et la mesure obtenue au moyen d'une méthode de référence. Le biais sera évalué à partir des mesures répétées sur les solutions étalons.	X	X (à la fin des 3 mois d'essai)
Répétabilité	Ecart type des mesures répétées sur une même solution pendant une période de temps courte (quelques heures). La répétabilité sera évaluée à partir des mesures répétées sur les solutions étalons.	X	X (à la fin des 3 mois d'essai)
Linéarité	Ecart maximum à la droite de régression. La pente, l'interception et le coefficient de détermination (R^2) de la droite de régression seront reportées.	X	
Performance combinée	Combinaison des performances individuelles en conditions contrôlées (répétabilité, biais et linéarité) et exprimée sous la forme d'une incertitude de mesure élargie avec un facteur l'élargissement de 2.	X	
Fidélité intermédiaire	Ecart type des mesures répétées sur une même solution étalon (point de vérification) pendant la durée de l'essai. La fidélité intermédiaire sera estimée à partir des mesures dans le temps sur 2 solutions étalons.		X
Erreur	Ecart entre la mesure obtenue avec le dispositif de mesure en continu et la mesure obtenue au moyen d'une méthode de référence. Le percentile 90 de l'ensemble des couples de données obtenus sur la durée de l'essai sera reporté.		X
Limite de quantification	10 fois l'écart type sur l'étalon de niveau de concentration le plus bas.	X	X (à la fin des 3 mois d'essai)
Sensibilité	Pente de la régression linéaire sur la gamme de mesure.	X	X
Temps de réponse*	Nombre minimum de temps ou de cycles entre 2 mesures de concentration différente. Le temps de réponse permet de planifier les essais de répétabilité, linéarité et biais.	X	
Disponibilité ou taux de fonctionnement	Calcul du pourcentage de données acquises sur la période d'essai.		X

* les résultats obtenus sur les temps de réponse ne sont pas présentés dans ce rapport afin de garder l'anonymat sur les dispositifs de mesure.

4.2 GAMMES DE CONCENTRATION CIBLEES

Les gammes de concentration ciblées sont présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Gammes de concentration pour chaque paramètre sélectionné

Paramètre	Gamme de concentration
Nitrate - NO ₃	0 - 100 mg(NO ₃)/L
Ammonium - NH ₄ (gamme haute)	0 - 10 mg(NH ₄)/L
Ammonium - NH ₄ (gamme basse)	0 - 1 mg(NH ₄)/L
Azote total - Ntot	0 - 10 mg(N)/L
Orthophosphates - PO ₄	0 - 3 mg(PO ₄)/L
Phosphore total - Ptot	0 - 5 mg(P)/L
Carbone organique - COT	0 - 20 mg(C)/L

4.3 PREPARATION DES SOLUTIONS ETALONS

La répartition des solutions étalons sur la gamme de concentration a été adaptée du projet de norme prEN17075 en prenant en compte les différents seuils et limites réglementaires des applications visées (Arrêté du 2 février 1998, Arrêté du 11 janvier 2007, Arrêté du 25 janvier 2010).

Chaque solution mère utilisée pour les solutions étalons a été préparée tous les mois par gravimétrie au laboratoire du LNE. Les incertitudes élargies ($k = 2$) sur les solutions mères sont comprises entre 0,003 % et 0,016 % selon le paramètre.

Les solutions étalons ont été préparées par dilution volumétrique de la solution mère dans l'eau ultra pure (ex. MilliQ) sauf :

- pour les dispositifs basés sur un principe par électrode sélective pour lesquels une eau minérale a été utilisée (eau Cristal Roc® ne contenant ni nitrates ni ammonium) selon les recommandations des fabricants ;
- pour les dispositifs basés sur une mesure UV-visible qui nécessite un étalonnage en matrice réelle (par ajouts dosés sur l'Oise et/ou dilution avec de l'eau Cristal Roc®), selon les recommandations des fabricants.

Les incertitudes élargies ($k = 2$) sur les solutions étalons sont comprises entre 0,5 % et 2,5 % selon le paramètre.

4.4 PROTOCOLES MIS EN OEUVRE

4.4.1 EN CONDITIONS CONTROLEES

Des essais préliminaires ont été réalisés en amont pour évaluer le temps de réponse ou le nombre de cycles (en fonction de l'instrument) nécessaire pour atteindre la stabilité du signal.

Le protocole général mis en œuvre pour chaque dispositif de mesure en continu est le suivant :

- Préparer 5 à 7 solutions étalons couvrant la plage de mesure du dispositif de mesure en continu.
- Exposer le dispositif de mesure en continu successivement à ces 5 solutions étalons dans l'ordre ascendant. S'assurer que les mesures sont stables avant de noter / enregistrer les mesures.
- Répéter l'opération dans l'ordre descendant de concentration.
- Répéter 2 fois la séquence complète (cycle ascendant et descendant).

Ce protocole permet d'obtenir 6 mesures pour chaque solution étalon (Figure 2).

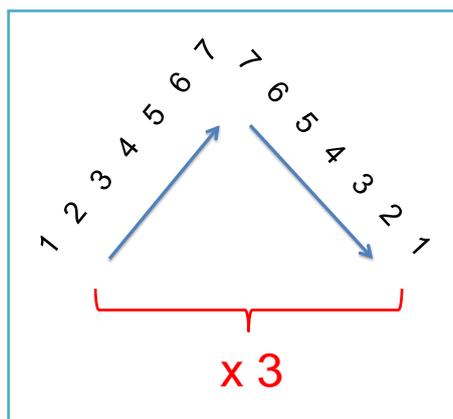


Figure 2 : Schéma de principe du protocole général mis en œuvre pour évaluer la répétabilité, le biais et la linéarité en conditions contrôlées des dispositifs de mesure en continu

Les solutions étalons ont été vérifiées au moins une fois par la méthode de référence (Annexe 2) pendant la durée des essais.

L'ensemble des essais a été réalisé dans les conditions dites de référence résumées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Conditions dites de référence pour les essais en conditions contrôlées

Paramètres d'influence	Valeur de référence
Température ambiante*	20 à 25° C
Humidité ambiante à 20° C	< 60 %
Lumière incidente	Niveau de la lumière ambiante locale
Température de l'échantillon*	20 à 25° C

*La stabilité de la température ambiante et de la température de l'échantillon dans la plage de référence 20° C et 25° C ne doit pas dépasser $\pm 2,5^{\circ}\text{C}$ pendant la durée des essais.

4.4.2 EN CONDITIONS REELLES

Le protocole suivant a été mis en œuvre pour chaque dispositif de mesure en continu :

- Préparer 2 solutions étalons couvrant la plage de mesure du dispositif de mesure en continu, qui seront utilisées comme point de vérification.
- Prélever de l'eau de rivière en quantité suffisante et la séparer en deux aliquotes. L'une des aliquotes sera dopée à une concentration connue voisine de celle de l'étalon le plus concentré afin d'avoir une mesure en haut de gamme. L'autre aliquote ne sera pas dopée et servira de niveau bas.
- Vérifier l'étalonnage après la maintenance de la manière suivante :
 - o Exposer le dispositif de mesure en continu successivement aux 2 solutions étalons sélectionnées dans l'ordre ascendant, ainsi que les deux échantillons de rivières (dopé et non dopé).
 - o S'assurer que les mesures sont stables avant de noter / enregistrer les mesures.
 - o Lors de la dernière semaine uniquement :
 - Répéter l'opération dans l'ordre descendant de concentration.
 - Répéter 2 fois la séquence complète (cycle ascendant et descendant).

Ce protocole permet d'obtenir 6 mesures pour chaque solution étalon (points de vérification) et de les comparer avec les valeurs obtenues en conditions contrôlées au laboratoire.

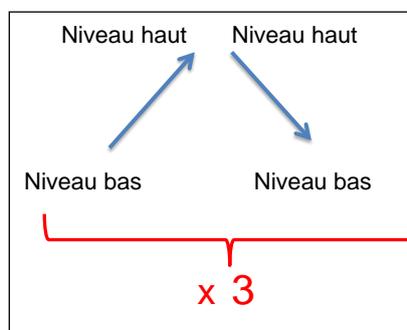


Figure 3 : Schéma de principe du protocole général mis en œuvre pour évaluer la répétabilité et le biais en conditions réelles des dispositifs de mesure en continu

Lors de chaque campagne, des photos des capteurs ont permis de suivre qualitativement dans le temps l'évolution de l'état d'encrassement des dispositifs de mesure en continu.

Des mesures de référence ont par ailleurs été réalisées, afin de comparer les mesures réalisées au moyen des dispositifs de mesure en continu avec des valeurs de référence.

Ces valeurs de référence sont obtenues soit à partir de prélèvements ponctuels et d'analyses en laboratoire avec une méthode de référence (37 valeurs de référence), soit à partir de mesure sur site avec une méthode de référence secondaire (56 valeurs de référence secondaire). Le laboratoire ASPECT Service Environnement a été sélectionné pour réaliser les analyses des échantillons de référence au moyen de méthodes analytiques accréditées (Annexe 2). Le prélèvement a été effectué dans le bac contenant les sondes in situ, par les équipes LNE ou INERIS, en suivant un protocole conforme aux exigences en vigueur.

A noter que le projet de norme prEN 17075 prévoit un minimum de 24 points de contrôle par méthode de référence.

4.4.3 CONCEPTION DE LA STATION PROVISOIRE

La station provisoire a été conçue et équipée de septembre à octobre 2015.

Un bureau Algeco® a été loué et équipé pour devenir une station provisoire d'essais de performance sur site.

Son emplacement sur le site a été choisi pour être au plus près de la rivière. La livraison de l'Algeco® ayant été faite au niveau de l'entrée coté rue du site, il a été nécessaire de le déplacer jusqu'à son emplacement définitif (Figure 4).

Le raccordement électrique a été ensuite réalisé, en installant un boîtier électrique afin d'avoir plusieurs lignes permettant de supporter une puissance de 10 kW au total.

Une trappe pour les tuyaux d'arrivée et d'évacuation de l'eau de rivière, ainsi que pour les tuyaux d'air comprimé a été réalisée au niveau de l'emplacement prévu pour une climatisation. Cette trappe est constituée de 2 panneaux de bois et d'une plaque de polystyrène expansé pour l'isolation (Figure 5).

Une structure en métal a été réalisée à l'intérieur de l'Algeco® afin de pouvoir poser des panneaux de contre plaqué et ainsi fixer les circuits d'alimentation en eau de rivière et d'évacuation.



Figure 4 : Photos du déplacement de l'Algeco® et de son emplacement définitif au bord de l'Oise



Figure 5 : Photo de l'arrière de la station avec la trappe permettant le passage des tuyaux d'alimentation et d'évacuation d'eau de rivière, ainsi que de l'air comprimé.

Un plan d'installation comprenant l'emplacement de chaque instrument, le circuit hydraulique d'alimentation et le circuit hydraulique d'évacuation a été conçu. Les circuits hydrauliques (alimentation et évacuation) ont ensuite été réalisés (Figure 6).



Figure 6 : Photo du montage des circuits d'alimentation en eau de rivière (noir) et d'évacuation (gris)



Figure 7 : Essais de pompage et mise en place de la crépine dans la rivière

Une pompe de surface multicellulaire auto-amorçante de 4 m³/h a été choisie pour alimenter la station provisoire en eau de rivière (Figure 7). La hauteur maximum d'aspiration est de 4 m et la longueur du tuyau d'aspiration jusqu'à la rivière est d'environ 25 m. Les tuyaux d'aspiration à l'extérieur de l'Algeco® ont été isolés contre le froid (isolant calorifuge) et protégés des rongeurs potentiels par une gaine en plastique.

La crépine (comprenant un clapet anti-retour) a été mise à sa place dans la rivière et maintenue à environ 2 m du bord par un lest.

Enfin, un test de mise en eau des circuits a été effectué avant l'installation des différents instruments de mesure afin de vérifier l'absence de fuite et la stabilité du niveau d'eau dans le bac.

L'installation des différents dispositifs de mesure par les fabricants s'est échelonnée entre le 12 octobre et le 16 novembre 2015. Chaque dispositif de mesure en continu a été installé pour une durée minimale de 3 mois, sauf pour un dispositif qui n'a pu être installé avant fin décembre 2015 en raison d'une pièce manquante.

Les essais ont suivi le planning résumé en Annexe 3.

4.4.4 ASSURANCE QUALITE

Les contrôles qualité pour la méthode de référence laboratoire sont uniquement des doubles échantillons, prélevés de manière indépendante. Par ailleurs les solutions étalons préparées ont été vérifiées au moins une fois par la méthode de référence au laboratoire au cours de la durée de l'essai.

Les contrôles qualité suivants ont été mis en place pour les méthodes de référence secondaires (Tableau 7) :

- eau de blanc ;
- double échantillon prélevé de manière indépendante en répétant le protocole d'échantillonnage ;
- solutions étalons ;
- échantillon d'eau de rivière dopé.

Les solutions étalons utilisées comme contrôle qualité sont celles utilisés pour vérifier l'étalonnage des dispositifs de mesure en continu.

Tableau 7 : Type et nombre de contrôles qualité réalisés par méthode de référence

Type de contrôles qualité	Méthode de référence (laboratoire)	Méthode de référence secondaire (sur site)
Double échantillon	5	10
Blanc (eau MilliQ)	-	4
Solution étalons	-	5-9 selon le paramètre
Oise dopée	1	4-6 selon le paramètre

Le critère d'acceptation des contrôles qualité de type double échantillon est fixé pour l'ensemble des paramètres à 10% pour les méthodes de référence secondaires sur site et 5% pour les méthodes de référence en laboratoire.

4.4.5 ENREGISTREMENT ET STOCKAGE DES DONNEES

Un nombre important de données a été enregistré automatiquement ou manuellement par les équipes de terrain. Un tableau détaillé des différents enregistrements se trouve en Annexe 4.

Lors de chaque campagne de mesure, les données enregistrées automatiquement par les dispositifs de mesures en continu ont été sauvegardées. Les résultats des vérifications des étalonnages ont été consignés dans un cahier de laboratoire. Les dates et heures, ainsi que les prélèvements ponctuels pour les analyses par méthodes de référence (laboratoire et secondaire sur site) ont été enregistrées dans un cahier de laboratoire dédié.

Des fiches modèles informatiques ont été aussi développées pour retranscrire les données saisies dans le cahier de laboratoire.

5. RESULTATS DE PERFORMANCES

Les formules de calcul des performances sont détaillées en Annexe 5.

Performances en conditions contrôlées

Les seuils maximaux acceptables de performance proposés dans le projet de norme prEN 17075 (annexe A informative) sont de 5 % pour la répétabilité, de 10 % pour le biais et l'écart au modèle linéaire (hors niveau de concentration le plus bas, c'est-à-dire la solution étalon E1) et 12 % pour la performance combinée U_c (combinaison des performances individuelles exprimée en incertitude élargie avec $k=2$). Ces seuils sont visualisés à titre indicatif sur les graphiques des performances en conditions contrôlées.

Par ailleurs, la contribution à la performance combinée a été réalisée en considérant la moyenne quadratique des performances pour des niveaux de concentration E2 à E5/E6 comme alternative à la valeur relative maximale pour permettre d'intégrer l'évolution en fonction de la concentration des performances, notamment lorsque celle-ci suit une loi exponentielle décroissante (NF EN ISO 11352).

Enfin, la limite de quantification a été estimée en considérant 10 fois l'écart type au niveau le plus bas (solution étalon E1) comme proposé dans le projet de norme prEN 17075 et la sensibilité comme étant la pente de la régression linéaire calculée lors de l'évaluation de l'écart au modèle linéaire.

Performances en conditions réelles

La sensibilité des dispositifs de mesure en continu a été estimée pendant l'essai sur site en considérant la pente entre les valeurs mesurées sur 2 solutions étalons.

La fidélité intermédiaire et le biais en condition de fidélité intermédiaire ont été calculés à partir des différences entre les valeurs mesurées par le dispositif de mesure en continu et la valeur mesurée au laboratoire ou avec les méthodes secondaires pour les solutions étalons (E2 et E5) et l'eau de l'Oise non dopée (R1) et dopée (R2).

La répétabilité et le biais estimés à la fin des 3 mois d'essai ont été calculés de la même manière que pour les essais en laboratoire.

Suivi en continu

Il n'a pas été possible de calculer le taux de disponibilité des différents dispositifs. En effet, la perte de données ayant eu plusieurs origines différentes selon les appareils, il n'est pas possible de détailler pour chacun les causes de pertes de données.

Il est cependant possible d'avoir une estimation grossière de ce taux de disponibilité par une visualisation graphiques des données enregistrées en continu. D'une manière générale, les principales causes rencontrées de perte de données sont les suivantes :

- problème de récupération des données (par exemple mauvais enclenchement de la clé USB dans son support) ;
- logiciel figé (probablement en lien avec l'alimentation électrique de l'Algéco) ;

- bouchage des capillaires par les colloïdes et matières en suspension ;
- pannes diverses (pompe, membrane d'électrode sélective percée, dysfonctionnement de l'autonettoyage ...) ;
- approvisionnement de réactifs en provenance des Etats Unis (douanes) ;
- reconnexion non immédiate des sondes au système d'acquisition.

L'avantage d'avoir une connexion à distance pour certains dispositifs a permis de contrôler le soir même que les dispositifs de mesure étaient bien reconnectés et fonctionnaient correctement après la maintenance et les essais sur site.

5.1 METADONNEES ET VARIATIONS TEMPORELLES DES TENEURS EN NUTRIMENTS ET MATIERE ORGANIQUE

Les hauteurs d'eau de l'Oise à la station de Creil ont été suivies pendant la durée de l'essai en conditions réelles. Cependant, du fait de la présence d'une écluse en amont, les hauteurs d'eau ne représentent pas les niveaux naturels, notamment lors des épisodes de crue, et n'ont par conséquent pas été exploitées.

Les paramètres comme la température, la conductivité électrique à 25°C et la turbidité ont été mesurés en continu pendant toute la durée de l'essai en conditions réelles au moyen de sondes in situ (EXO2, MS5, i::scan). Si les données de plus d'une sonde étaient disponibles, la moyenne a été calculée.

Les variations observées (Figure 8) montrent qu'il y a eu un premier épisode de crue autour du 20-27 novembre 2015 qui a engendré une baisse de la conductivité à 25°C (de 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 550 $\mu\text{S}/\text{cm}$) conjointement avec une diminution de la température (de 13°C à 7,5°C) et une légère augmentation de la turbidité (de 5-10 NFU à 30-50 NFU). Un deuxième épisode de crue a eu lieu vers le 7-15 janvier 2016, engendrant une baisse de conductivité à 25°C similaire à la première crue (de 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 450 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Par contre la turbidité a particulièrement augmenté lors de ce second épisode de crue (de 5-10 NFU à 70-150 NFU). Enfin un dernier épisode de crue est survenu début février 2016, caractérisé par une diminution de conductivité à 25°C et une augmentation de la turbidité similaire à la deuxième crue.

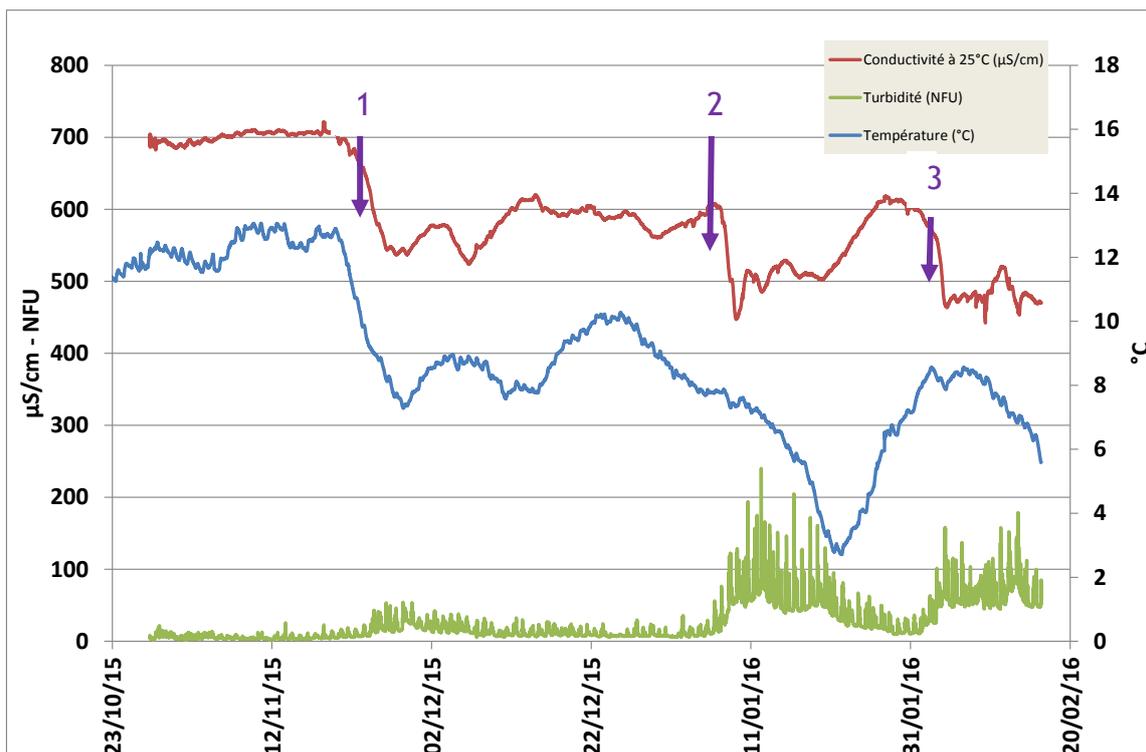


Figure 8 : Variation temporelle de la conductivité à 25°C, la température et la turbidité pendant l'essai en conditions réelles du 23 octobre 2015 au 16 février 2016. Les trois crues principales sont visualisées par des flèches violettes.

Les variations temporelles des teneurs en carbone organique, composés azotés et phosphorés mesurées dans les échantillons prélevés et analysés par le laboratoire ASPECT sont visualisées graphiquement dans la Figure 9 à la Figure 11.

Les paramètres statistiques descriptifs de l'ensemble de ces données sont par ailleurs résumés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Moyennes, écart-types, coefficients de variation (CV), valeurs minimales et valeurs maximales pour les paramètres physico-chimiques mesurés dans les prélèvements effectués pendant l'essai en conditions réelles du 23 octobre 2015 au 16 février 2016

	Carbone Organique Total mg/l C	Nitrates mg/l NO3	Nitrites mg/l NO2	Ammonium mg/l NH4	Azote Kjeldhal mg/L N	Phosphate mg/l PO4	Phosphore total mg/l P
Moyenne	3,7	17,9	0,078	0,236	0,9	0,219	0,115
Ecart-type	1,5	2,3	0,015	0,088	0,3	0,092	0,066
CV	40%	13%	20%	37%	34%	42%	58%
Minimum	2,5	15	0,042	0,074	0,5	0,088	0,07
Maximum	11	28	0,11	0,44	1,8	0,53	0,46

En ce qui concerne la teneur en carbone organique total, les valeurs maximales sont obtenues lors des épisodes de crue.

Les valeurs les plus fortes en carbone organique total, phosphore total et azote Kjeldhal sont obtenues lors de la crue de début février 2016.

Enfin la valeur la plus forte en nitrates est obtenue lors de la première crue de fin novembre, c'est-à-dire lors du premier lessivage des sols de l'automne.

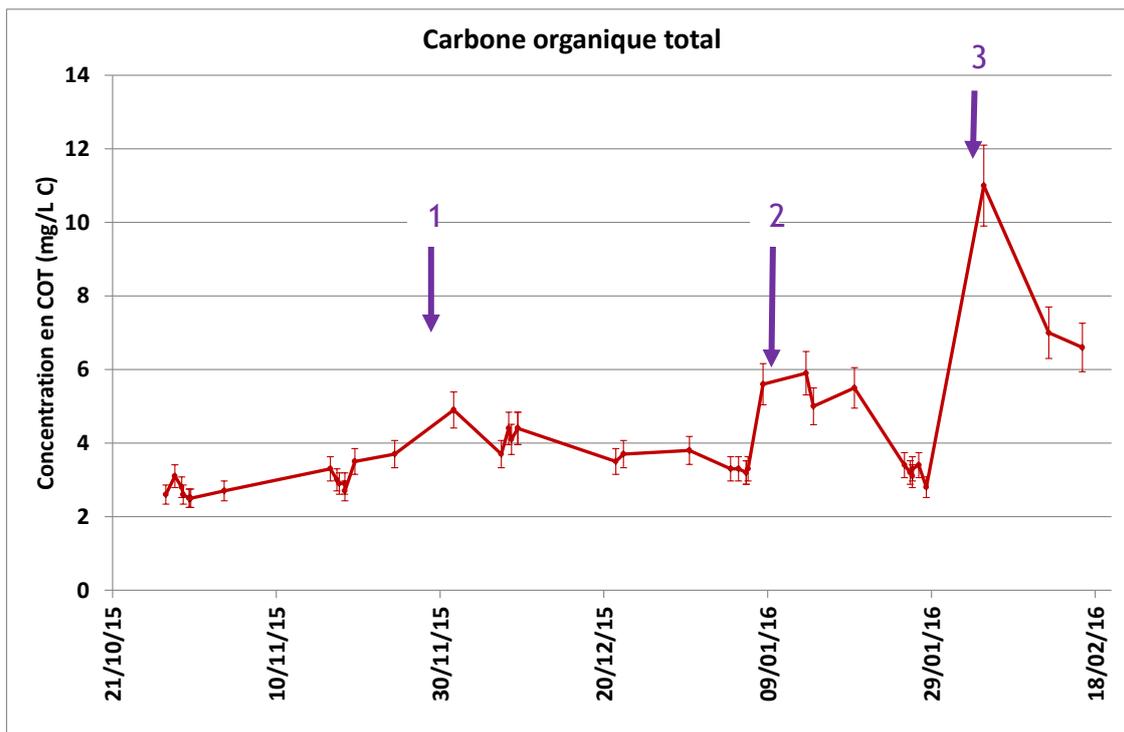


Figure 9 : Variation temporelle de la teneur en carbone organique mesurée dans les prélèvements effectués pendant l'essai en conditions réelles du 23 octobre 2015 au 16 février 2016. Les barres d'erreur correspondent aux incertitudes élargies sur les concentrations (fournies par le laboratoire ASPECT). Les trois crues principales sont visualisées par des flèches violettes.

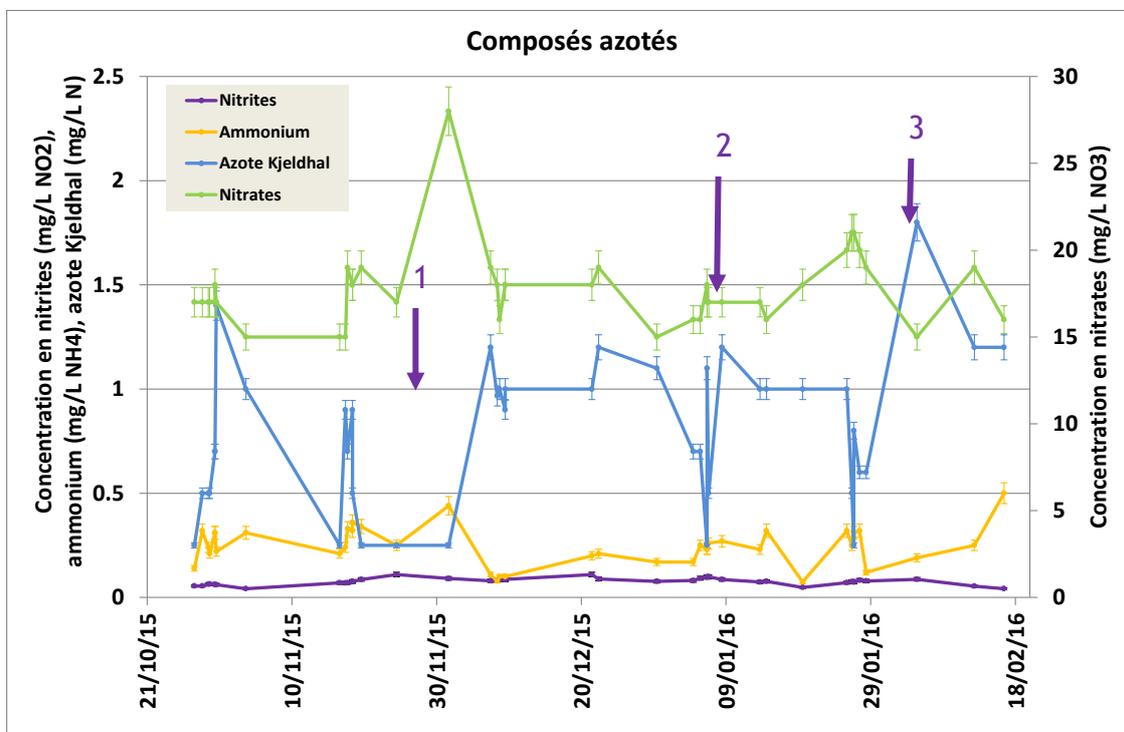


Figure 10 : Variation temporelle de la concentration en composés azotés (nitrites, ammonium, nitrates, azote Kjeldhal) mesurée dans les prélèvements effectués pendant l'essai en conditions réelles du 23 octobre 2015 au 16 février 2016. Les barres d'erreur correspondent aux incertitudes élargies sur les concentrations (fournies par le laboratoire ASPECT). Les trois crues principales sont visualisées par des flèches violettes.

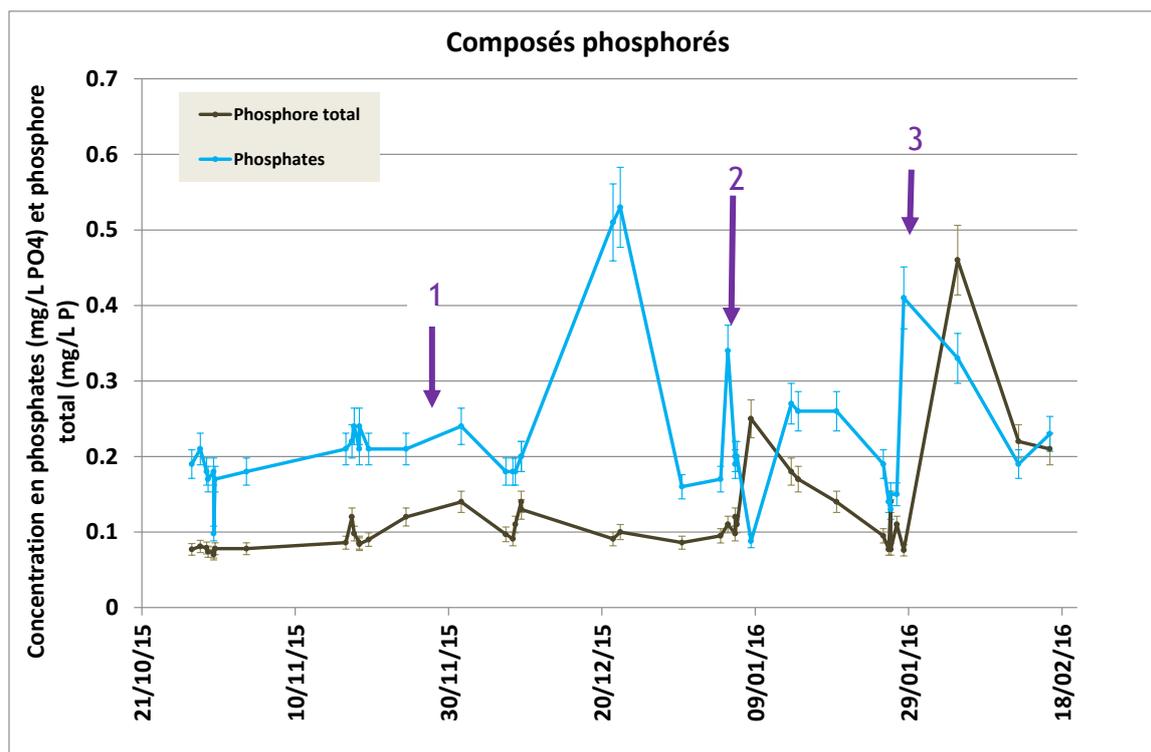


Figure 11 : Variation temporelle de la teneur en composés phosphorés (orthophosphates et phosphore total) mesurée dans les prélèvements effectués pendant l'essai en conditions réelles du 23 octobre 2015 au 16 février 2016. Les barres d'erreur correspondent aux incertitudes élargies sur les concentrations (fournies par le laboratoire ASPECT). Les trois crues principales sont visualisées par des flèches violettes.

Les variations temporelles observées entre mi-octobre 2015 et mi-février 2016 sont similaires aux variations des données historiques pour l'automne - début de l'hiver (Tableau 1 et Tableau 2). Par ailleurs, cette variabilité est acceptable pour l'ensemble des paramètres au regard de la validation des performances des dispositifs de mesure en continu en conditions réelles.

5.2 CARBONE ORGANIQUE

Huit dispositifs de mesure en continu du carbone organique total ont été mis à disposition par les fournisseurs. Deux dispositifs n'ont pas pu être évalués en condition réelles du fait de problèmes techniques rencontrés (COT-7 et COT-8).

5.2.1 LIMITE DE QUANTIFICATION ET SENSIBILITE

Limites de quantification

Conditions contrôlées

Elles sont généralement inférieures à 1 mg/L C, sauf pour 2 dispositifs qui ont une limite de quantification de 2-3 mg/L C (Tableau 9). Ces limites de quantification sont compatibles avec la gamme de concentration mesurée dans l'Oise lors de l'essai sur site, sauf pour les 2 dispositifs ayant des limites de quantification plus élevées pour les faibles teneurs mesurées dans l'Oise (COT-3 et COT-7).

Conditions réelles

Estimées à partir de la dispersion sur la solution de concentration la plus basse (E2 ou R1), elles sont du même ordre de grandeur pour les dispositifs COT-3, COT-4, COT-5 et COT-6 que celles estimées en conditions contrôlées au laboratoire (Tableau 9). En ce qui concerne les autres dispositifs, la limite de quantification a doublé voire triplé par rapport aux limites estimées en conditions contrôlées au laboratoire.

Tableau 9 : Comparaison des limites de quantification pour le COT obtenues en conditions contrôlées (laboratoire) et en conditions réelles (sur site)

Instrument	LQ (mg/L C)	LQ (mg/L C)
	Au laboratoire	Sur site
COT-1	0,5	1,8
COT-2	0,2	1,3
COT-3	1,8	1,5
COT-4	0,8	0,6
COT-5	0,4	0,8
COT-6	0,8	0,8
COT-7	2,9	-
COT-8	0,4	-

Sensibilité (pente du modèle linéaire)

Conditions contrôlées

La sensibilité en conditions contrôlées est comprise entre 0,9 et 1,1, sauf pour 2 dispositifs pour lesquelles elle est de 0,5 (Tableau 10).

Tableau 10 : Sensibilité en conditions contrôlées pour les dispositifs de mesure en continu de matière organique

Instrument	Sensibilité (pente du modèle linéaire)
COT-1	1,02
COT-2	1,01
COT-3	0,52
COT-4	0,99
COT-5	0,92
COT-6	0,51
COT-7	1,08
COT-8	1,02

Conditions réelles

La sensibilité en conditions réelles des dispositifs de mesure en continu pour le carbone organique est relativement stable et similaire à la sensibilité estimée au

laboratoire pour la majorité des dispositifs, à l'exception des dispositifs COT-1 et COT-5 (Figure 12).

Dans le cas du dispositif COT-1, des variations importantes d'une campagne de mesure à l'autre sont observées, avec cependant une moyenne voisine de la valeur estimée en conditions contrôlées au laboratoire.

Dans le cas du dispositif COT-5, les sensibilités mesurées lors des deux premières campagnes d'octobre et novembre sont proches de celles estimées au laboratoire, par contre celles estimées lors des 3 dernières campagnes sont largement plus élevées, de l'ordre de 1,4 - 1,5.

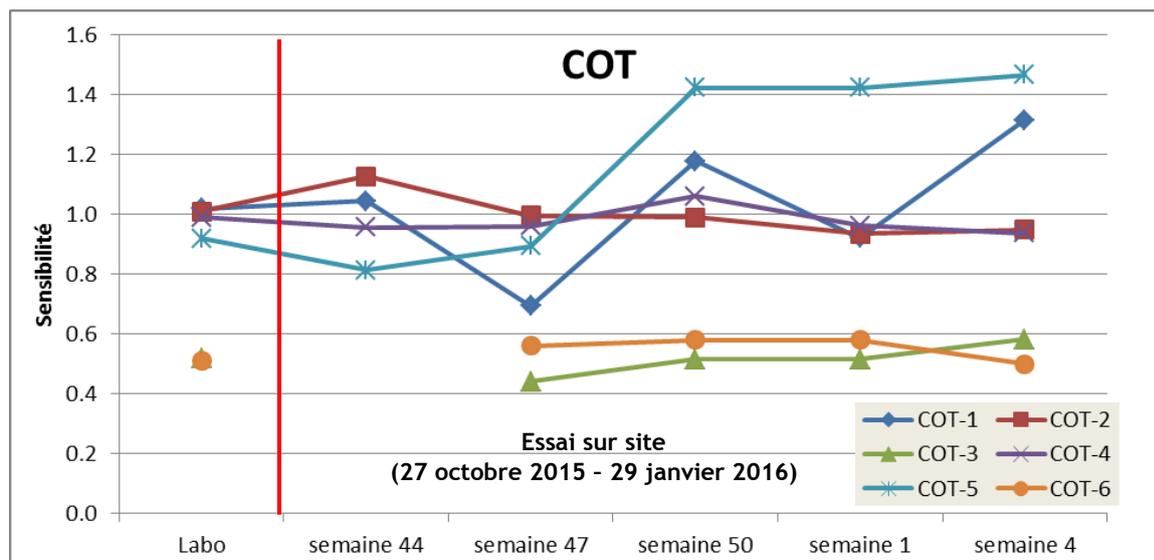


Figure 12 : Sensibilité des dispositifs de mesure en continu du carbone organique, estimée au laboratoire et pendant les 3 mois d'essai sur site

Adéquation avec les seuils de l'état écologique de la DCE

Les limites de quantification des dispositifs de mesure du carbone organique total montrent que la grande majorité des dispositifs de mesure en continu évalués permet de mesurer la limite de la classe très bon / bon de l'état écologique, qui est à 5 mg/L en carbone organique dissous. En effet, 3 fois la LQ est inférieure à 3 mg/L pour la majorité des instruments de mesure (Tableau 9).

Enfin, les limites de quantification estimées pour les dispositifs de mesure en continu sont en général du même ordre de grandeur ou supérieures à celles définies dans l'avis relatif aux limites de quantification des couples «paramètre-matrice» de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques.

Tableau 11 : Valeurs des limites des classes d'état pour le carbone organique total pour les cours d'eau et limite de quantification publiée dans l'avis relatif aux limites de quantification des couples «paramètre-matrice» de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques

	COD (mg/L C)
LQ des dispositifs de mesure en continu	0,2 - 0,8 1,8 - 2,9
LQ avis Agrément	0,3
Limite de classe très bon / bon état	5
Limite de classe bon / moyen état	7
Limite de classe moyen / médiocre état	10
Limite de classe médiocre / mauvais état	15

5.2.2 EXACTITUDE ET MODELE DE LINEARITE

Les différentes performances en conditions contrôlées ont été évaluées sur la gamme de mesure 0,5 - 25 mg/L C.

Par contre, l'estimation de la contribution de chaque performance à l'incertitude de mesure (ou performance combinée finale) a été réalisée sur la gamme de mesure 2,5 - 25 mg/L C.

En effet, les deux solutions étalons des niveaux les plus bas n'ont pas été intégrées dans ce calcul, du fait de leurs concentrations proches de la limite de quantification des dispositifs de mesure.

5.2.2.1 REPETABILITE ET FIDELITE INTERMEDIAIRE

Conditions contrôlées

Les répétabilités en conditions contrôlées varient entre 0,1 % et 10,9 % (soit 0,01 à 0,3 mg/L C) sur la gamme de concentration 0,5 - 25 mg/L C (Figure 13).

Sur la gamme 2,5 - 25 mg/L C, 7 dispositifs sur 8 ont une répétabilité inférieure au seuil de 5 %.

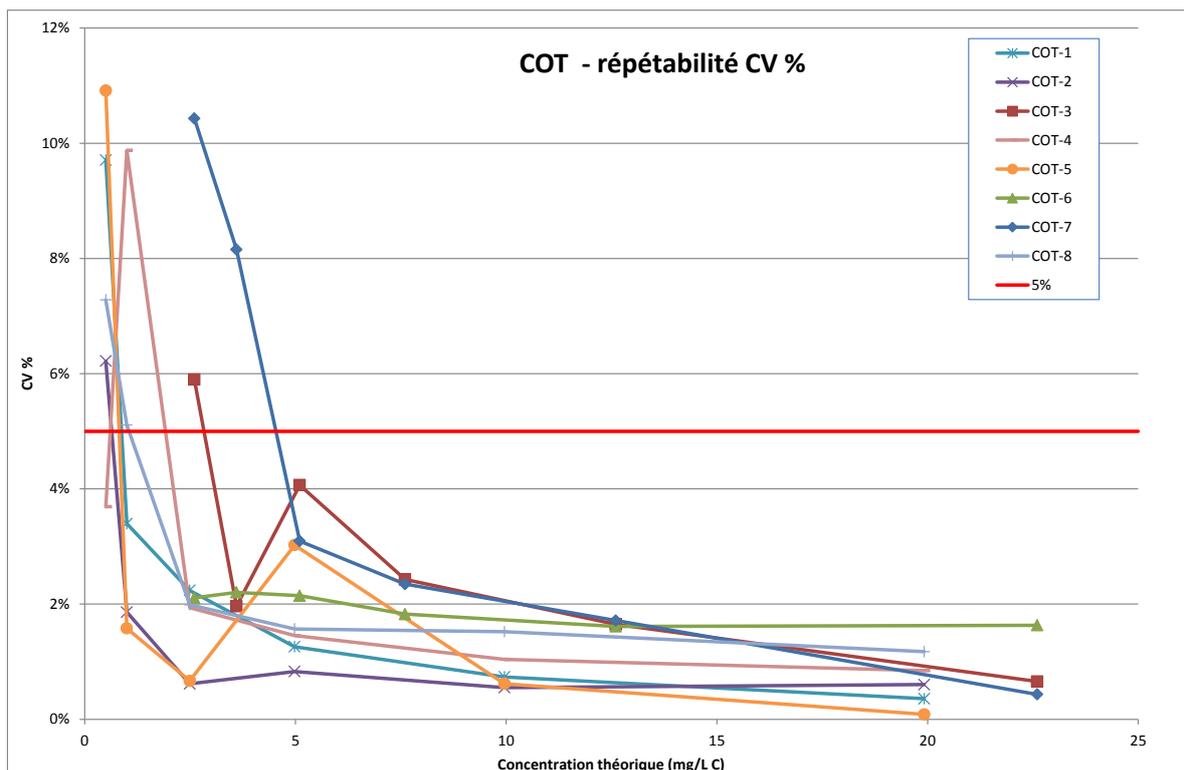


Figure 13 : Répétabilité relative (CV) en conditions contrôlées, à chaque niveau de concentration, des dispositifs de mesure en continu de la matière organique

Conditions réelles

La répétabilité évaluée à la fin de l'essai est inférieure à 10 % sauf pour COT-2 au niveau de concentration le plus faible de 1 mg/L (Figure 14), proche de la limite de quantification.

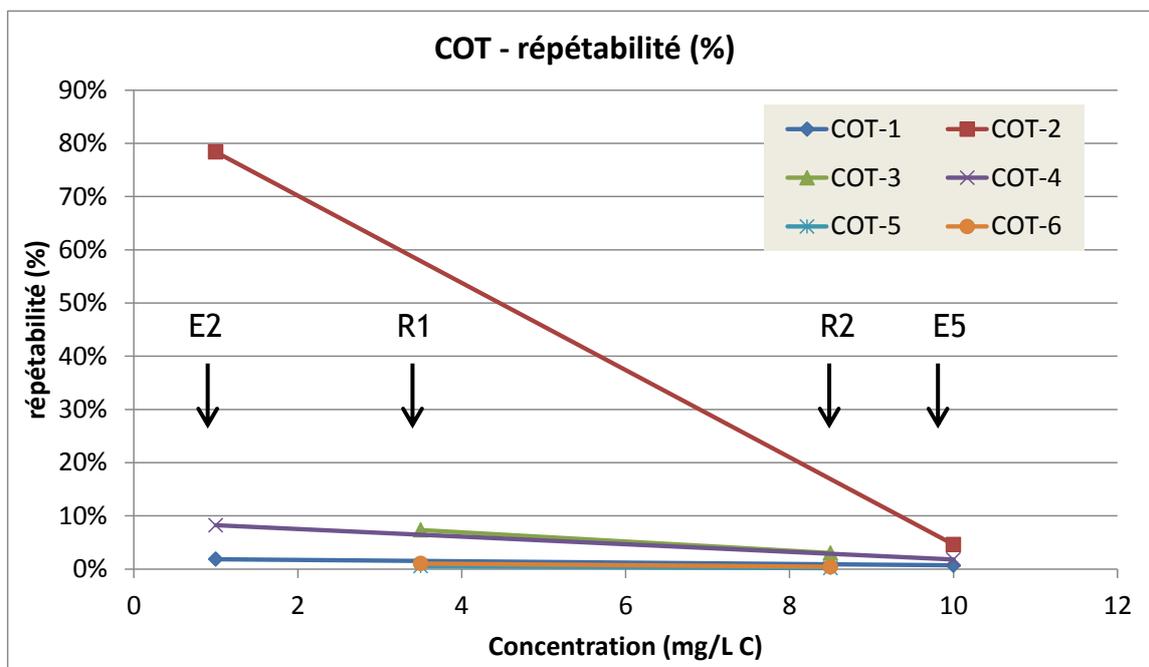


Figure 14 : Répétabilité en conditions réelle des dispositifs de mesure en continu du carbone organique, estimée à la fin des 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée)

La fidélité intermédiaire varie entre 5 % et 120 % (Figure 15). Les valeurs les plus faibles sont obtenues pour la différence R2-R1 car les décalages de lignes de base entre campagnes sont alors annulés et pour E5 (niveau le plus élevé). Pour R2-R1, les fidélités intermédiaires estimées sont alors comprises entre 6 % et 40 %.

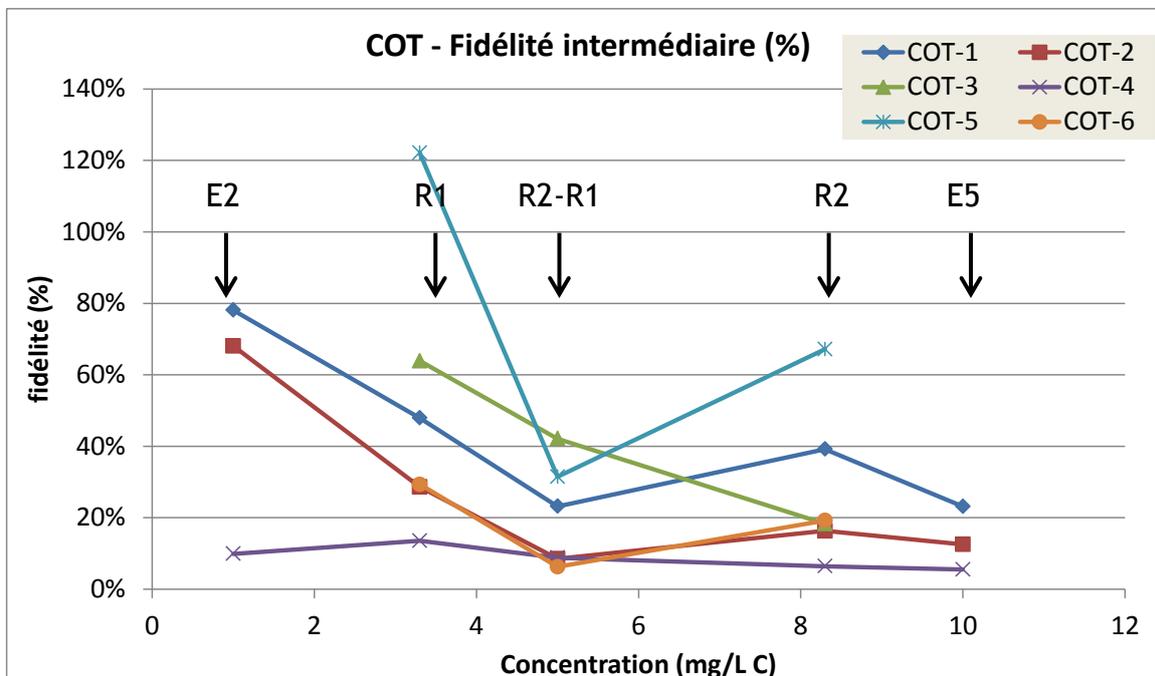


Figure 15 : Fidélité intermédiaire en conditions réelles des dispositifs de mesure en continu du carbone organique, estimée pendant les 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée, R2-R1 : dopage de l'eau de l'Oise)

5.2.2.2 BIAIS

Conditions contrôlées

Les biais varient entre -42 % et 19 % (soit -9,5 à 1,3 mg/L C) sur la gamme de concentration 0,5 - 25 mg/L C (Figure 16).

Sur la gamme 2,5 - 25 mg/L C, 6 dispositifs sur 8 ont un biais inférieur à 10 %.

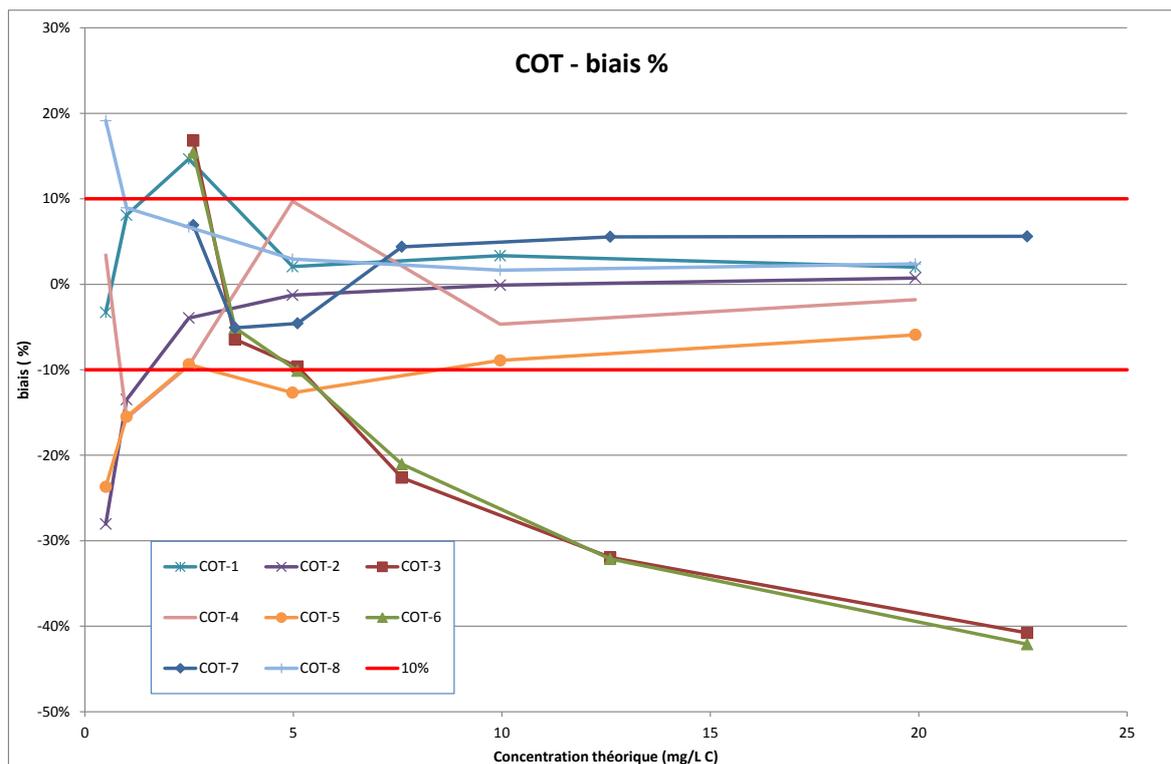


Figure 16 : Biais relatif en conditions contrôlées, à chaque niveau de concentration, des dispositifs de mesure en continu de la matière organique

Conditions réelles

Le biais évalué à la fin de l'essai en conditions de répétabilité est très important pour COT-5 qui présente un saut de sensibilité important à partir de décembre 2015, engendrant un écart de justesse conséquent (Figure 17). Pour les autres dispositifs, le biais est acceptable pour les concentrations élevées uniquement.

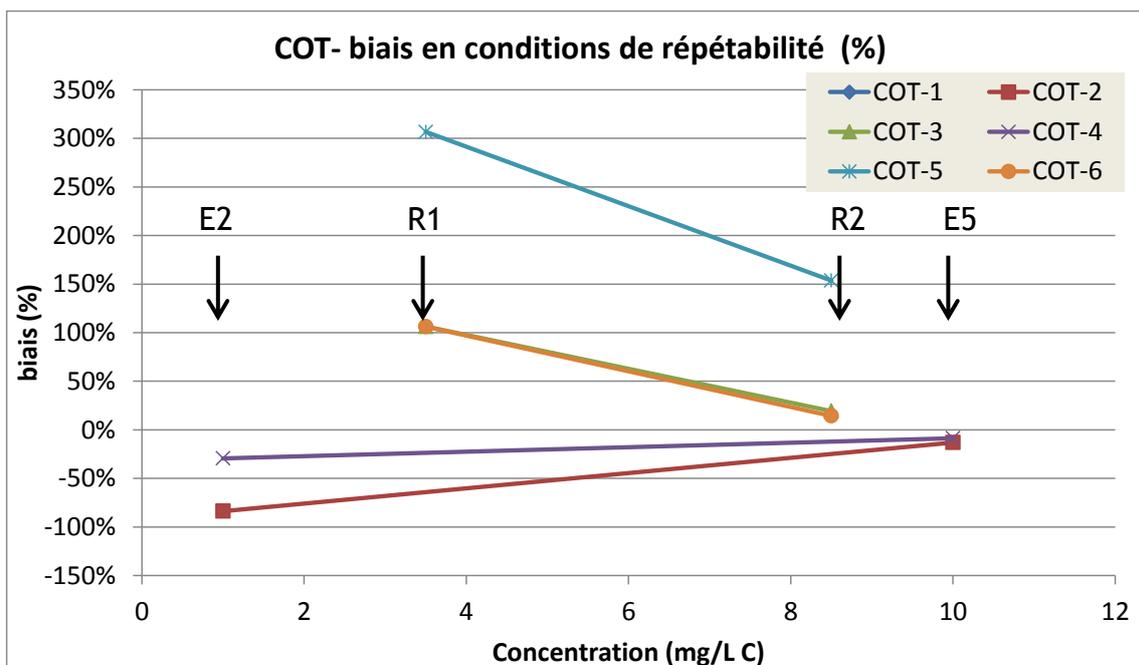


Figure 17 : Biais des dispositifs de mesure en continu du carbone organique, estimée à la fin des 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée)

Le biais en condition de fidélité intermédiaire peut être assez important pour certains dispositifs, en raison de la fluctuation de la ligne de base d'une campagne à l'autre (Figure 18). Le biais est en général meilleur pour les fortes concentrations (E5 et R2) ainsi que pour R2-R1. Les dispositifs qui présentent les biais les plus faibles sont COT-2 et COT-4.

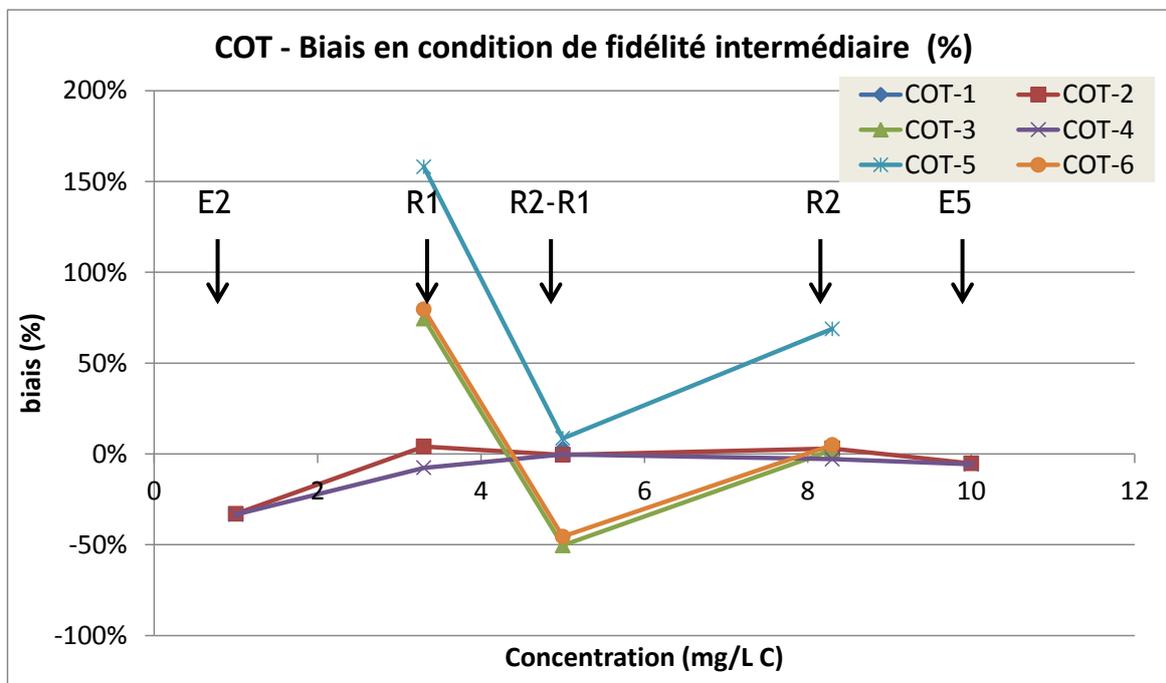


Figure 18 : Biais, en conditions de fidélité intermédiaire, des dispositifs de mesure en continu du carbone organique, estimé pendant les 3 mois d'essai sur sitev (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée, R2-R1 : dopage de l'eau de l'Oise)

5.2.2.3 ÉCART AU MODELE DE LINEARITE

Les écarts au modèle linéaire évalués en conditions contrôlées varient entre -19 % et 45 % (soit -0,3 à 0,6 mg/L C) sur la gamme de concentration 0,5 - 25 mg/L C. Sur la gamme 2,5 - 25 mg/L C, les 8 dispositifs ont un écart au modèle de linéarité inférieur à 10 %.

5.2.3 INCERTITUDE COMBINEE

L'incertitude combinée (ou performance combinée) en conditions contrôlées varie selon les dispositifs entre 1 % et 55 % (Figure 19). Sur la gamme 2,5 - 25 mg/L C, 6 dispositifs ont une performance combinée inférieure à 12 %.

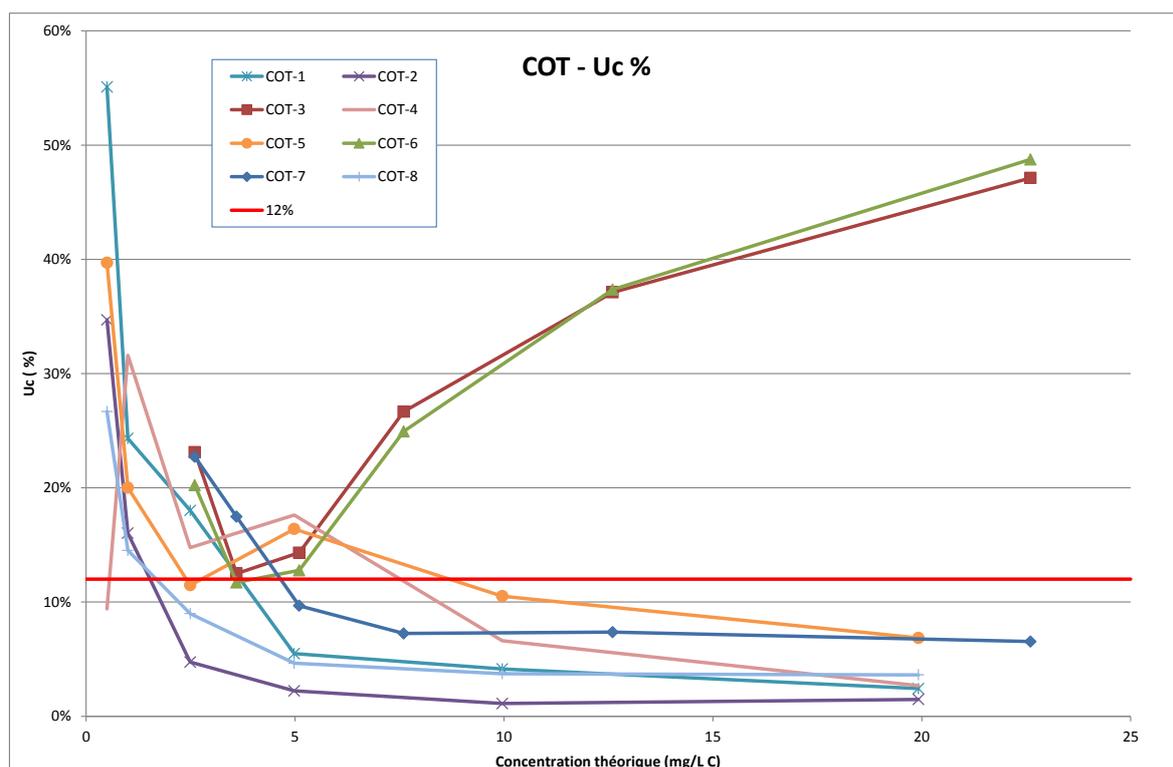


Figure 19 : Performance combinée relative (Uc), à chaque niveau de concentration, des dispositifs de mesure en continu de la matière organique

5.2.4 SYNTHÈSE DES PERFORMANCES

Une synthèse des performances évaluées en conditions contrôlées et en conditions réelles est présentée dans le Tableau 12 et le Tableau 13 respectivement.

Pour les performances en conditions réelles, l'étalon le plus concentré (E5) ou l'eau de l'Oise dopée (R2) a été retenu selon la matrice d'étalonnage des dispositifs de mesure en continu du COT.

Tableau 12 : Synthèse des performances en conditions contrôlées pour les dispositifs de mesure en continu de matière organique : répétabilité, biais, écart au modèle linéaire et performance combinée Uc (k=2)

Instrument	CV%	biais %	écart linéarité %	Uc	Uc %
COT-1	1,3%	7,7%	2,6%	0,41	9,7%
COT-2	0,7%	2,1%	0,2%	0,18	2,8%
COT-3	2,5%	29%	2,2%	5,9	34%
COT-4	1,4%	7,2%	7,1%	0,64	12%
COT-5	1,4%	8,5%	2,3%	0,86	11%
COT-6	1,8%	29%	2,5%	6,1	34%
COT-7	2,1%	5,1%	2,5%	0,95	7,8%
COT-8	1,6%	3,9%	1,1%	0,44	5,7%

Tableau 13 : Synthèse des performances en conditions réelles pour les dispositifs de mesure en continu de matière organique : fidélité intermédiaire, biais en conditions de fidélité intermédiaire, répétabilité et biais en conditions de répétabilité

Instrument	Fidélité intermédiaire CV%	Biais en conditions de fidélité intermédiaire %	Répétabilité CV %	Biais en conditions de répétabilité
COT-1	39%	-	0,7%	-
COT-2	13%	-5,2%	4,6%	-13%
COT-3	18%	2,1%	3%	19%
COT-4	5%	-5,7%	1,8%	-8,7%
COT-5	67%	69%	0,2%	154%
COT-6	19%	4,9%	0,4%	14%

Les répétabilités évaluées en conditions contrôlées et à la fin des 3 mois de test sur site sont du même ordre de grandeur. Par contre les biais évalués en conditions contrôlées et à la fin des 3 mois de test sur site sont légèrement plus importants, sauf pour COT-3 et COT-6 pour lesquels le biais est plus faible après 3 mois d'essais sur site et COT 5 qui présente un décalage important de ligne de base.

Les fidélités intermédiaires sont parfois assez importantes pour deux dispositifs, COT-1 et COT-5, mais reste inférieures à 20 % pour les autres dispositifs. De même, le biais évalué en conditions de fidélité intermédiaire est inférieur à 6 % en absolu, excepté pour le dispositif COT-5.

Pour 2 dispositifs (COT-3 et COT-6), le biais et la sensibilité observés en conditions contrôlées mettent en évidence la non-adéquation du choix de l'étalon (hydrogénophthalate de potassium) pour évaluer la justesse d'un dispositif dont l'étalonnage interne a été réalisé à partir de matière organique naturelle.

Des essais complémentaires ont été réalisés sur ces deux dispositifs afin de voir si les résultats obtenus étaient différents avec d'autres étalons. Les répétabilités sont du même ordre de grandeur, voir plus faibles. Par contre les sensibilités sont très différentes, avec une surestimation importante pour les substances humiques et fulviques de la rivière Suwannee dans le Colorado aux Etats Unis (1,5) et légère pour la matière organique naturelle isolée par osmose inverse de la rivière Suwannee (1,09). Les biais résultants sont, pour la matière organique naturelle de la rivière Suwannee, alors compris entre 62 % et 24 % de l'étalon au niveau le plus bas à l'étalon le plus concentré.

5.2.5 SUIVI EN CONTINU

Excepté pour un dispositif qui a montré des dérives importantes entre deux maintenances en raison du dysfonctionnement de l'autonettoyage (COT-3), les courbes de suivi en continu de l'ensemble des dispositifs ont la même allure, notamment pendant les trois épisodes de crues (Figure 20). Cependant des amplitudes plus ou moins importantes selon les dispositifs sont observées.

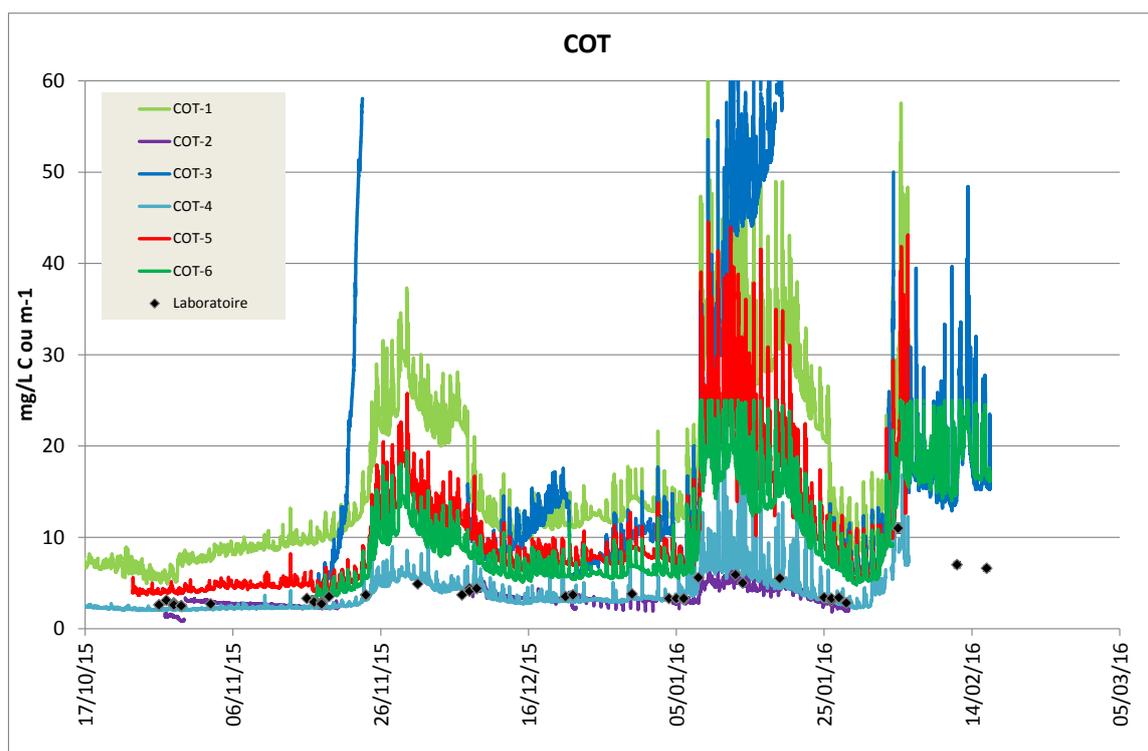


Figure 20 : Suivi en continu de la matière organique et mesures de référence (laboratoire) en COT pendant l'essai en conditions réelles du 17 octobre 2015 au 16 février 2016

Ainsi les dispositifs de mesure basés sur un principe d'oxydation (COT-2 et COT-4) permettent de mesurer des concentrations en COT proches de celles obtenues dans les échantillons prélevés au moyen de méthode de référence. Par contre pour les dispositifs de mesure basés sur une mesure d'absorbance, les écarts observés entre les mesures obtenues par le dispositif et celles obtenues dans les échantillons prélevés au moyen de méthode de référence sont en moyenne de 5-6 mg/L C pour les dispositifs COT-5 et COT-6 et de 10-12 mg/L pour les dispositifs COT-1 et COT-3 (Tableau 14). Un recalage peut être envisagé pour ces dispositifs afin d'ajuster les mesures avec les données de référence (étalonnage local).

Ainsi, une correction de l'influence de la turbidité a été réalisée pour les dispositifs COT-1, COT-3, COT-5 et COT-6, en considérant les périodes de turbidité faible et les périodes de turbidité forte (pendant les crues). Les résultats montrent qu'il y a une bonne adéquation entre les mesures en continu et les valeurs de référence après correction pour ces dispositifs (Tableau 14).

Tableau 14 : Synthèse des écarts entre la valeur mesurée par les dispositifs de mesure du COT et la concentration mesurée dans les échantillons prélevés au moyen de méthodes de référence : nombre de données retenues, moyenne, écart type, valeur minimale (MIN), valeur maximale (MAX)

Dispositif de mesure	Nombre de données	Correction	Moyenne (mg/L C)	Ecart type (mg/L C)	MIN (mg/L C)	MAX (mg/L C)
COT-1	35	Sans correction	12,0	8,30	3,0	35
		Avec correction	0,3	0,6	-1,1	1,8
COT-2	29	Sans correction	-0,6	0,6	-1,7	0,7
COT-3	26	Sans correction	9,4	11	0,2	46
		Avec correction	2,5	2,9	-1,2	9,3
COT-4	35	Sans correction	0,0	0,7	-1,4	1,5
COT-5	35	Sans correction	6,2	5,9	1,2	23
		Avec correction	-0,3	1,0	-1,4	3,3
COT-6	30	Sans correction	5,6	4,2	0,2	14
		Avec correction	0,03	1,2	-1,8	2,8

5.3 AMMONIUM

Dix dispositifs de mesure en continu pour l'ammonium ont été mis à disposition par les fournisseurs. Deux dispositifs n'ont pas pu être évalués en conditions réelles pour des problèmes techniques rencontrés (NH4-8 et NH4-10).

5.3.1 LIMITES DE QUANTIFICATION ET SENSIBILITE

Les limites de quantification

En conditions contrôlées

Elles sont généralement de l'ordre de 0,3 - 0,8 mg/L N, sauf pour 2 dispositifs (NH4-1 et NH4-5) qui ont une limite de quantification plus basse de 0,01 - 0,05 mg/L N et 1 dispositif qui a une limite de quantification plus forte de 1,9 mg/L N (Tableau 15). Seuls les deux dispositifs ayant les limites de quantification les plus basses sont compatibles avec la gamme de concentration mesurée dans l'Oise lors de l'essai sur site.

En conditions réelles

Estimées à la fin de l'essai, elles sont du même ordre de grandeur que les limites de quantification estimées en conditions contrôlées au laboratoire pour trois dispositifs : NH4-1, NH4-3 et NH4-5 (Tableau 15). Par contre, pour les autres dispositifs, les limites de quantification estimées à la fin de l'essai sont au minimum trois fois plus grandes que celles estimées en conditions contrôlées au laboratoire. Pour NH4-6 et NH4-7 les limites de quantification estimées à la fin de l'essai sont trop élevées pour être acceptables.

Tableau 15 : Comparaison des limites de quantification pour l'ammonium obtenues en conditions contrôlées (laboratoire) et en conditions réelles (sur site)

Instrument	LQ	LQ
	(mg/L N) Au laboratoire	(mg/L N) Sur site
NH4-1	0,05	0,1
NH4-2	0,4	1,0
NH4-3	0,3	0,4
NH4-4	0,4	1,1
NH4-5	0,01	0,03
NH4-6	0,8	5
NH4-7	0,3	1,4
NH4-8	0,4	1,2
NH4-9	0,6	1,1
NH4-10	1,9	0,9

Sensibilité (pente du modèle linéaire)

Conditions contrôlées

La sensibilité des différents dispositifs est comprise entre 0,9 et 1,2 (Tableau 16).

Tableau 16 : Sensibilité en conditions contrôlées pour les dispositifs de mesure en continu de l'ammonium

Instrument	Sensibilité (pente du modèle linéaire)
NH4-1	0,88
NH4-2	0,91
NH4-3	0,99
NH4-4	0,96
NH4-5	0,99
NH4-6	0,95
NH4-7	0,96
NH4-8	1,16
NH4-9	1,07
NH4-10	0,88

Conditions réelles

Les sensibilités en conditions réelles des dispositifs de mesure en continu de l'ammonium ont beaucoup fluctué pendant les trois mois d'essais sur site (Figure 21). Ainsi la sensibilité du dispositif NH4-4 est particulièrement élevée au début de l'essai puis diminue régulièrement. A l'inverse, le dispositif NH4-6 présente une sensibilité élevée lors de la troisième campagne sur site. Enfin, la sensibilité du dispositif NH4-7 décroît fortement au début de l'essai puis augmente régulièrement jusqu'à la fin de l'essai.

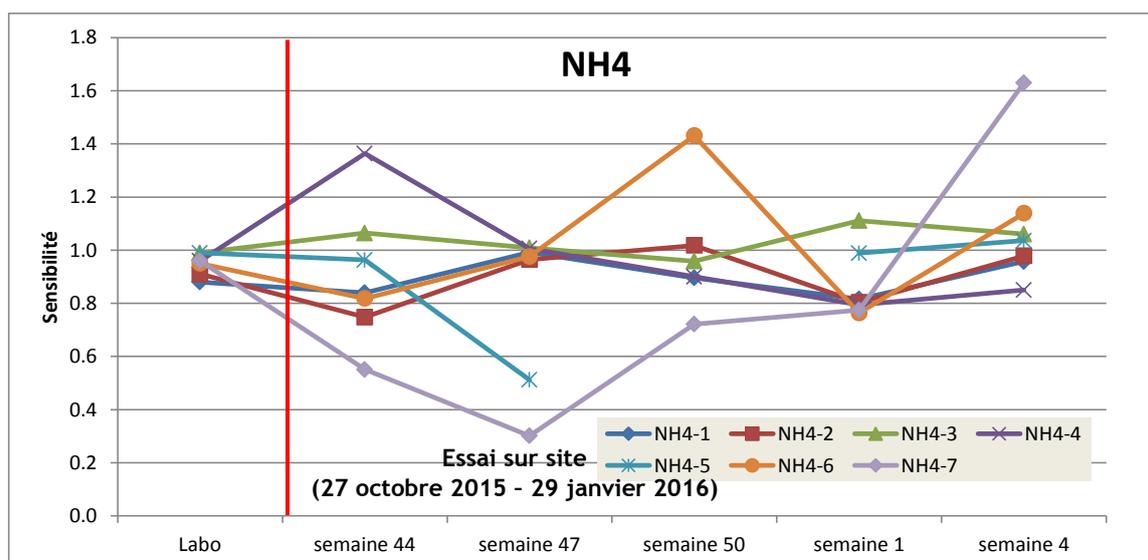


Figure 21 : Sensibilité des dispositifs de mesure en continu de l'ammonium, estimée au laboratoire et pendant les 3 mois d'essai sur site

Adéquation avec les seuils de l'état écologique de la DCE

Les limites de quantification pour l'ammonium montrent que les dispositifs de mesure en continu évalués ne permettent pas de mesurer la limite de la classe très bon / bon de l'état écologique, qui est à 0,08 mg/L-N sauf pour deux dispositifs, NH4-5 et NH4-1 (Tableau 17). Les autres dispositifs sont par contre bien adaptés pour les seuils d'état médiocre et mauvais.

Tableau 17 : Valeurs des limites des classes d'état pour l'ammonium pour les cours d'eau et limite de quantification publiée dans l'avis relatif aux limites de quantification des couples «paramètre-matrice» de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques

	NH4 (mg/L N)
LQ des dispositifs de mesure en continu	0,01 - 0,05 0,3 - 1,9
LQ avis Agrément	0,008
Limite de classe très bon / bon état	0,08
Limite de classe bon / moyen état	0,39
Limite de classe moyen / médiocre état	1,6
Limite de classe médiocre / mauvais état	3,9

5.3.2 EXACTITUDE ET MODELE DE LINEARITE

Les différentes performances ont été évaluées sur la gamme de mesure 0,1 - 1 mg/L N et 0,1 - 8 mg/L N pour les dispositifs gamme basse et gamme haute respectivement. Par contre, l'estimation de la contribution de chaque performance à l'incertitude de mesure (ou performance combinée finale) a été réalisée pour les dispositifs NH4-1 et NH4-5 sur la gamme de mesure 0,2 - 1 mg/L N.

En effet, la solution étalon de niveaux le plus bas n'a pas été intégrée dans ce calcul, du fait de sa concentration proche de la limite de quantification pour ces deux dispositifs de mesure.

5.3.2.1 REPETABILITE ET FIDELITE INTERMEDIAIRE

Conditions contrôlées

Les répétabilités varient entre 0,4 % et 130 % (soit 0,001 à 0,66 mg/L N) sur la gamme de concentration 0,1 - 8 mg/L N (Figure 22).

Sur les gammes 0,2 - 1 mg/L N ou 1 - 8 mg/L N, 4 dispositifs sur 10 ont une répétabilité inférieure à 5 %.

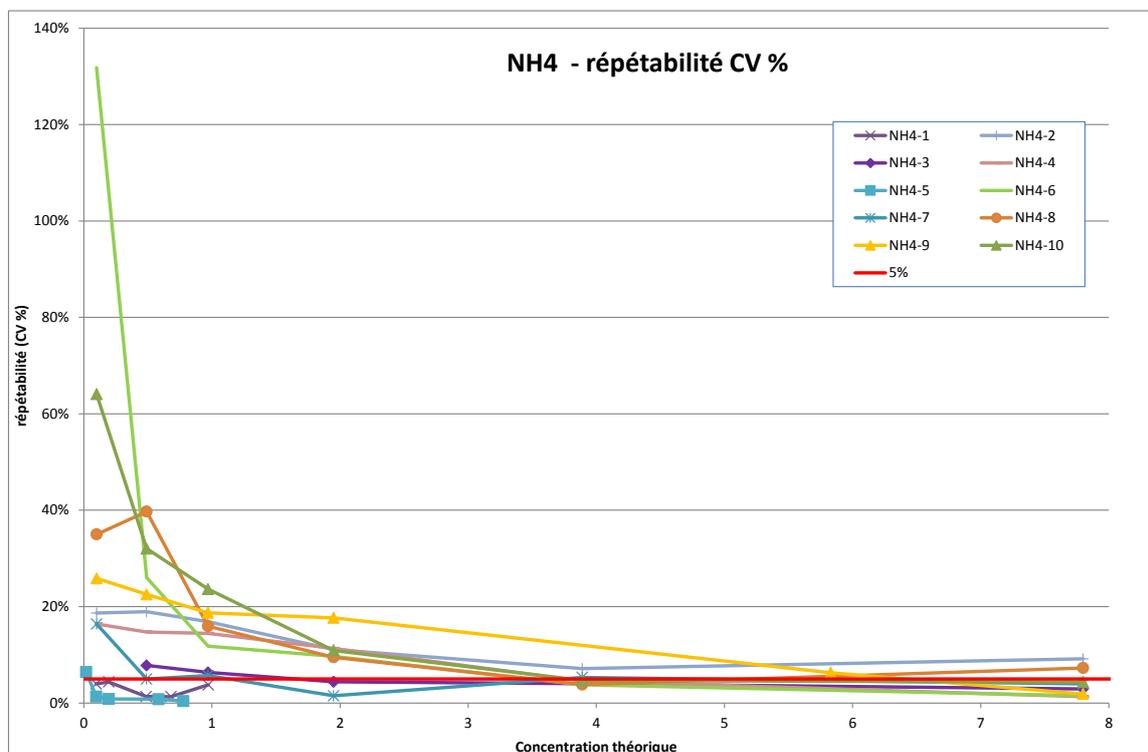


Figure 22 : Répétabilité relative (CV), à chaque niveau de concentration, des dispositifs de mesure en continu de l'ammonium

Conditions réelles

La répétabilité évaluée à la fin des 3 mois d'essais est comprise entre 2 % (NH4-5) et 57 % (NH4-6) autour de 0,5 mg/L N et inférieure à 10 % vers 4 mg/L N (Figure 23).

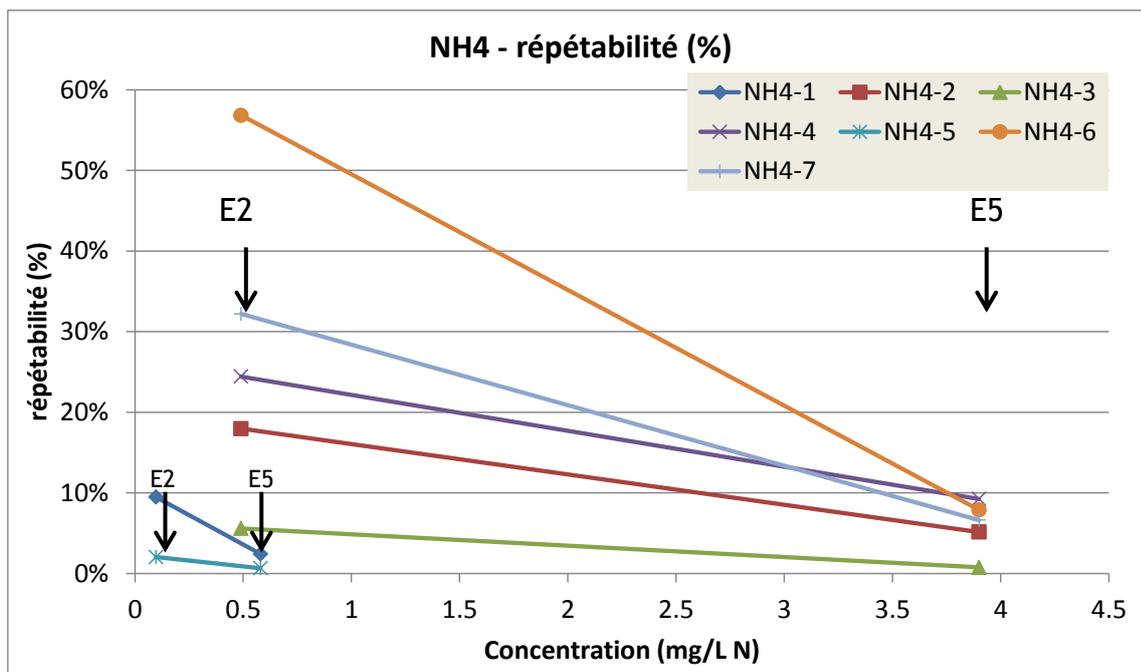


Figure 23 : Répétabilité des dispositifs de mesure en continu de l'ammonium, estimée à la fin des 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement)

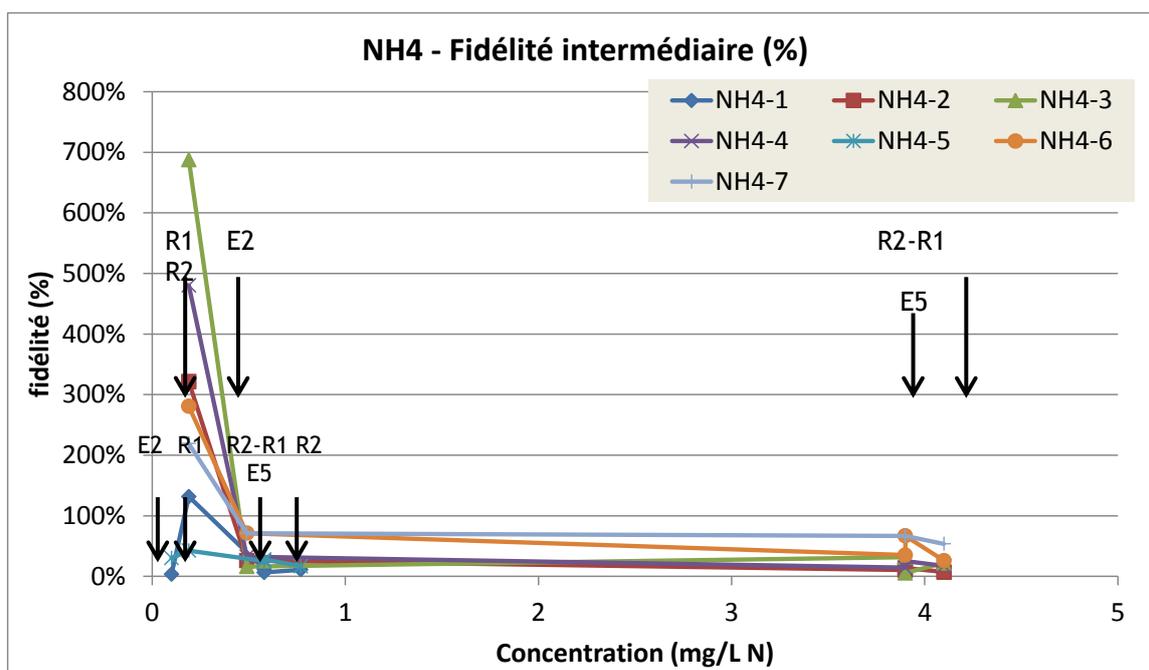


Figure 24 : Fidélité intermédiaire des dispositifs de mesure en continu de l'ammonium, estimée pendant les 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée, R2-R1 : dopage de l'eau de l'Oise)

La fidélité intermédiaire est extrêmement élevée pour l'eau de l'Oise (R1), montrant que la majorité des dispositifs ne permettent pas de mesurer les niveaux de concentration faibles dans l'Oise, compris entre 0,09 mg/L N et 0,25 mg/L N (Figure 24). Cette fidélité intermédiaire est cependant largement plus faible pour des concentrations supérieures (E5, R2-R1 et R2). Elle est alors comprise entre 4 % et 40 % pour les dispositifs NH4-1, NH4-2, NH4-3, NH4-4 et NH4-5. Pour les

dispositifs NH4-6 et NH4-7, la fidélité intermédiaire est supérieure de l'ordre de 40 % à 70 %.

5.3.2.2 BIAIS

Conditions contrôlées

Les biais varient entre -38 % et 200 % (soit -0,7 à 1,2 mg/L N) sur la gamme de concentration 0,1 - 8 mg/L N (Figure 25).

Sur les gammes 0,2 - 1 mg/L N ou 1 - 8 mg/L N, 5 dispositifs sur 10 ont un biais inférieur à 10 %.

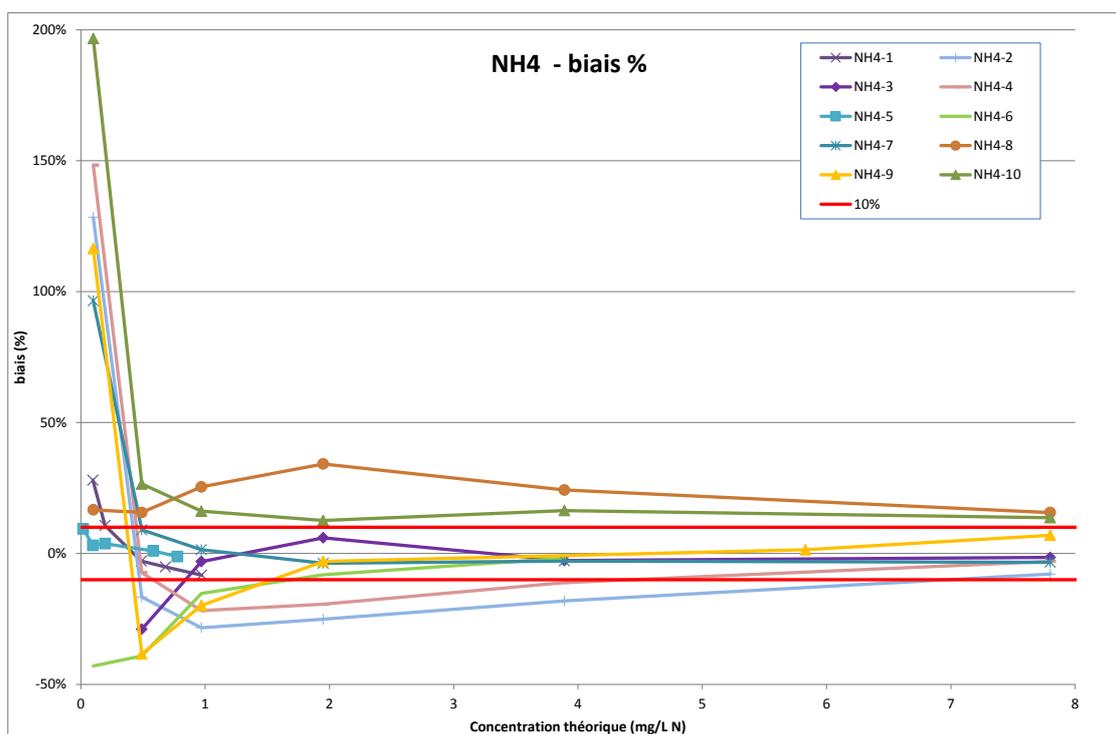


Figure 25 : Biais relatif, à chaque niveau de concentration, des dispositifs de mesure en continu de l'ammonium

Conditions réelles

Le biais évalué à la fin des 3 mois d'essais en condition de répétabilité est très élevé pour le dispositif NH4-7 (avec un minima de 80%) ; il est compris entre -15 % et 50 % pour les autres dispositifs (Figure 27).

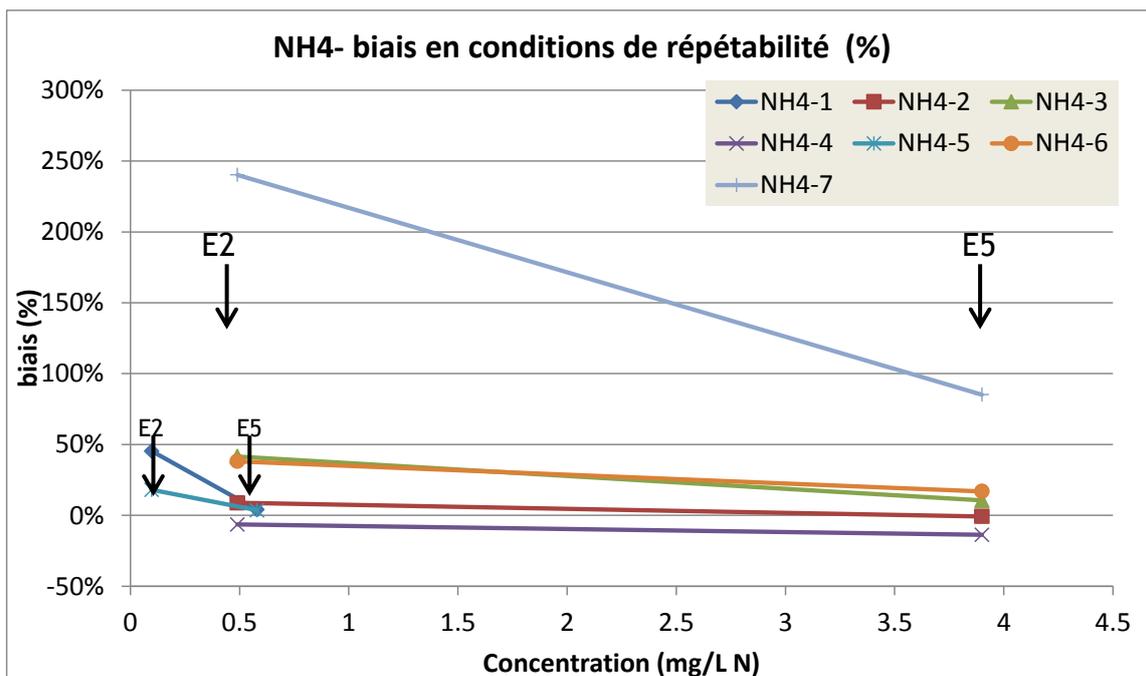


Figure 26 : Biais des dispositifs de mesure en continu de l'ammonium, estimée à la fin des 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement)

Les biais estimés en conditions de fidélité intermédiaire suivent les mêmes tendances que celles des fidélités intermédiaires : les biais pour l'Oise (R1) sont particulièrement élevés en raison de la concentration dans l'Oise proche des limites de quantification des dispositifs, sauf pour NH4-5 (Figure 27). Pour les autres étalons, le biais est alors compris entre -22 % et 22 %, ce qui reste acceptable vue les faibles teneurs mesurées.

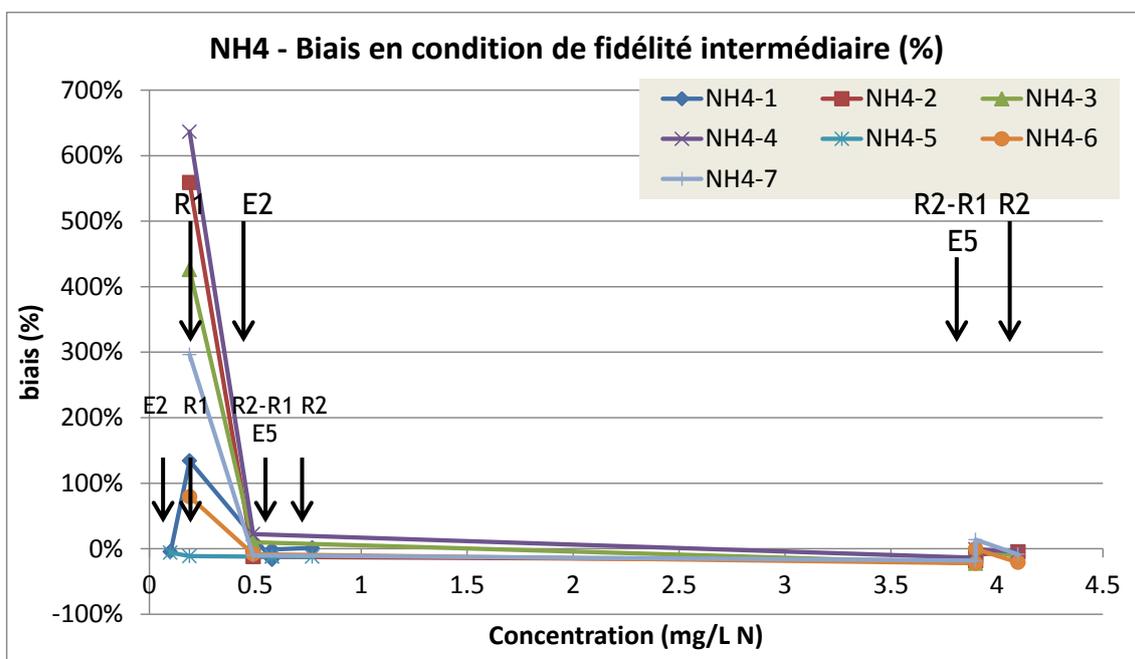


Figure 27 : Biais en conditions de fidélité intermédiaire des dispositifs de mesure en continu de l'ammonium, estimée pendant les 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée, R2-R1 : dopage de l'eau de l'Oise)

5.3.2.3 ECART AU MODELE DE LINEARITE

Les écarts au modèle linéaire évalués en conditions contrôlées varient entre -130 % et 260 % (soit -0,6 à 1,5 mg/L N) sur la gamme de concentration 0,1 - 8 mg/L N. 9 dispositifs sur 10 ont un écart de linéarité inférieur à 10 %.

5.3.3 INCERTITUDE COMBINEE

L'incertitude de mesure (ou performance combinée finale) en conditions contrôlées varie selon les dispositifs entre 2 % et 350 % (Figure 28).

Sur les gammes 1 - 8 mg/L N et 0,2 - 0,8 mg/L N, 4 dispositifs ont une performance combinée inférieure à 12 %.

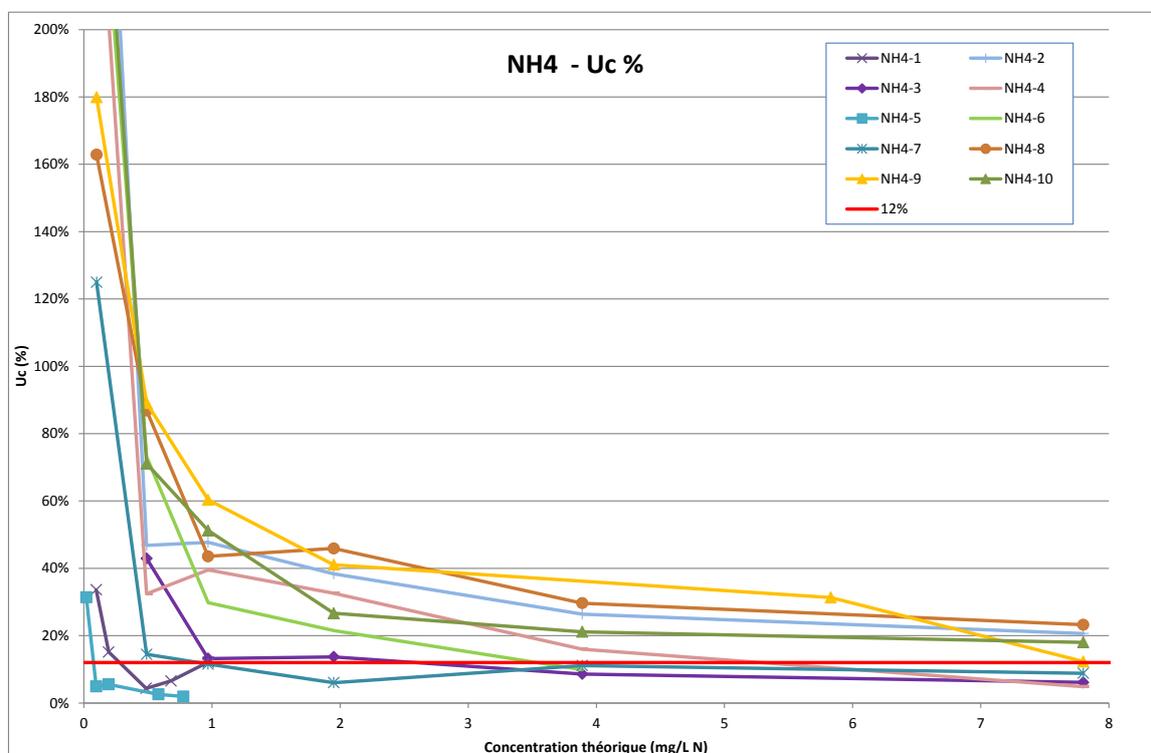


Figure 28 : Performance combinée relative (Uc), à chaque niveau de concentration, des dispositifs de mesure en continu de l'ammonium

5.3.4 SYNTHÈSE DES PERFORMANCES

Une synthèse des performances évaluées en conditions contrôlées et en conditions réelles est présentée dans le Tableau 18 et le Tableau 19 respectivement. Pour les performances en conditions réelles, l'étalon le plus concentré (E5) a été retenu.

Quatre dispositifs ont une performance combinée inférieure à 12 %.

Tableau 18 : Synthèse des performances en conditions contrôlées pour les dispositifs de mesure en continu d'ammonium : répétabilité, biais, écart au modèle linéaire et performance combinée Uc (k=2)

Instrument	CV%	Biais %	Ecart linéarité %	Uc (mg/L N)	Uc %
NH4-1	3,0%	7,4%	0,6%	0,06	11%
NH4-2	12%	21%	7,1%	0,98	35%
NH4-3	3,8%	3,9%	4,0%	0,37	10%
NH4-4	9,5%	16%	5,4%	0,49	27%
NH4-5	0,9%	2,5%	1,8%	0,01	4,0%
NH4-6	7,9%	9,5%	3,4%	0,48	20%
NH4-7	4,4%	3,0%	1,3%	0,40	10%
NH4-8	10%	26%	6,8%	1,3	37%
NH4-9	13%	11%	24%	1,1	40%
NH4-10	13%	15%	3,7%	0,9	32%

Tableau 19 : Synthèse des performances en conditions réelles pour les dispositifs de mesure en continu d'ammonium : fidélité intermédiaire, biais en conditions de fidélité intermédiaire, répétabilité et biais en conditions de répétabilité

Instrument	Fidélité intermédiaire CV%	Biais en conditions de fidélité intermédiaire %	Répétabilité CV %	Biais en conditions de répétabilité %
NH4-1	6%	-1,1%	2,4%	4,0%
NH4-2	14%	-9,0%	5,2%	-0,8%
NH4-3	6%	0,6%	0,8%	11%
NH4-4	25%	-0,8%	9,3%	-14%
NH4-5	28%	-12%	0,7%	3,6%
NH4-6	67%	-0,1%	7,9%	17%
NH4-7	67%	14%	6,6%	85%
NH4-9	4%	0,6%	-	-

Les répétabilités et les biais évalués en conditions contrôlées et à la fin des 3 mois de test sur site sont du même ordre de grandeur.

Les fidélités intermédiaires sont parfois assez importantes pour deux dispositifs, NH4-6 et NH4-7, mais restent inférieure à 30 % pour les autres dispositifs. De même, le biais évalué en conditions de fidélité intermédiaire est inférieur à 20 % en absolu, excepté pour le dispositif NH4-7.

5.3.5 SUIVI EN CONTINU

Les allures des courbes de suivi en continu des dispositifs de mesure de l'ammonium ne sont pas similaires (Figure 29). Les dispositifs NH4-2, NH4-4 et NH4-7 présentent des dérives et des décalages de lignes de base pendant les 3 mois d'essais. Dans le cas du dispositif NH4-3, la ligne de base semble trop basse, et les

valeurs mesurées en décembre et janvier sont largement sous estimées. Les dispositifs NH4-1 et NH4-5 semblent donner les meilleurs résultats. Ces observations sont confirmées par les écarts moyens entre la valeur mesurée par les dispositifs de mesure et la concentration mesurée dans les échantillons prélevés au moyen de méthodes de référence (Tableau 20). En effet, les écarts moyens observés pour les dispositifs NH4-1, NH4-3, NH4-5 et NH4-7 sont inférieurs à 0,15 mg/L N. Pour les autres dispositifs, les écarts moyens observés sont de 0,2-0,3 mg/L N.

Par ailleurs, les dispositifs de mesure basés sur une mesure directe par électrode sélective, ont tendance à surestimer la concentration en ammonium dans l'Oise, notamment en raison de la limite de quantification trop élevée de ces dispositifs.

Enfin, les dérives observées pour les dispositifs basés sur une mesure par électrode sélective sont principalement dues à l'encrassement de la jonction de l'électrode de référence par les particules et/ou les bactéries qui peuvent se développer sur des surfaces immergées pendant plusieurs semaines ou encore au vieillissement des matériaux. Il est difficile d'éviter ces dérives qui sont influencées par différents facteurs environnementaux comme la température, la turbidité, les bactéries présentes etc. Cependant il est tout de même possible de corriger les données pour tenir compte des dérives observées en utilisant les valeurs mesurées dans les échantillons prélevés au moment de la maintenance et de l'étalonnage des différents dispositifs, en appliquant la méthode proposée par l'USGS (2006).

Par ailleurs, certains dispositifs de mesure (NH4-3 et NH4-5) ont une ligne de base décalée vers le bas engendrant une censure d'une partie des données qu'il n'est pas possible de corriger.

La correction des dérives et des décalages permet d'améliorer très nettement les écarts moyens observés, démontrant ainsi que cette correction est nécessaire pour obtenir des résultats en accord avec les mesures réalisées au laboratoire (Tableau 20).

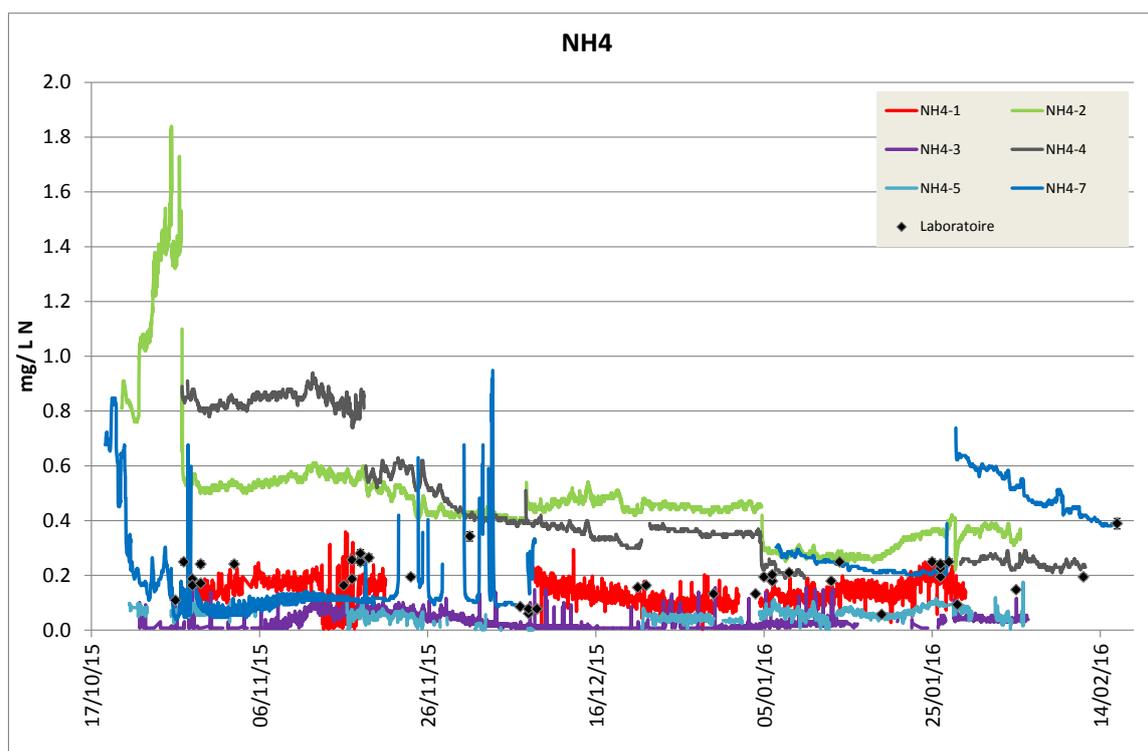


Figure 29 : Suivi en continu et mesures de référence (laboratoire) en ammonium pendant l'essai en conditions réelles du 17 octobre 2015 au 16 février 2016

Tableau 20 : Synthèse des écarts entre la valeur mesurée par les dispositifs de mesure et la concentration mesurée dans les échantillons prélevés au moyen de méthodes de référence pour l'ammonium : nombre de données retenues, moyenne, écart type, valeur minimale (MIN), valeur maximale (MAX)

Dispositif de mesure	Nombre de données	Correction	Moyenne (mg/L N)	Ecart type (mg/L N)	MIN (mg/L N)	MAX (mg/L N)
NH4-1	27	Sans correction	-0,04	0,07	-0,14	0,13
		Avec correction	0,00	0,07	-0,14	0,13
NH4-2	34	Sans correction	0,24	0,11	0,01	0,40
		Avec correction	-0,02	0,07	-0,22	0,14
NH4-3	29	Sans correction	-0,14	0,08	-0,29	0,11
		Avec correction	0,01	0,08	-0,14	0,26
NH4-4	29	Sans correction	0,31	0,25	-0,18	0,67
		Avec correction	0,00	0,08	-0,24	0,13
NH4-5	29	Sans correction	-0,13	0,05	-0,20	0,00
		Avec correction	-0,05	0,05	-0,13	0,08
NH4-7	29	Sans correction	0,02	0,17	-0,24	0,54
		Avec correction	-0,05	-0,10	-0,34	0,12

5.4 NITRATES ET AZOTE TOTAL

Onze dispositifs de mesure en continu des nitrates et un dispositif de mesure en continu de l'azote total ont été mis à disposition par les fournisseurs. Trois dispositifs n'ont pas pu être évalués en condition réelles en raison de problèmes

techniques rencontrées ou de non mise à disposition du dispositif de mesure pour les essais sur site (NO3-10, NO3-11 et NO3-12).

5.4.1 LIMITES DE QUANTIFICATION ET SENSIBILITE

Limites de quantification

En conditions contrôlées

Elles sont inférieures 1 mg/L N, sauf pour 2 dispositifs (NO3-2 et NO3-11) qui ont une limite de quantification légèrement supérieure à 1 mg/L N (Tableau 21). Ces limites de quantification sont compatibles avec la gamme de concentration mesurée dans l'Oise lors de l'essai sur site.

En conditions réelles

Estimées à la fin de l'essai sur site, elles sont équivalentes à celles estimées en conditions contrôlées de laboratoire sauf pour le dispositif NO3-2 (Tableau 21).

Tableau 21 : Comparaison des limites de quantification pour les nitrates et l'azote total obtenues en conditions contrôlées (laboratoire) et en conditions réelles (sur site)

Instrument	LQ (mg/L N) Au laboratoire	LQ (mg/L N) Sur site
NO3-1	0,2	0,2
NO3-2	1,4	4,0
NO3-3	0,8	0,4
NO3-4	0,5	0,6
NO3-5	0,2	0,2
NO3-6	0,3	0,1
NO3-8	0,1	0,2
NO3-9	0,6	0,3
NO3-10	0,2	-
NO3-11	1,6	-
NO3-12	0,1	-

Sensibilité (pente du modèle linéaire)

Conditions contrôlées

La sensibilité (pente du modèle linéaire) des différents dispositifs en milieu contrôlée est comprise entre 0,8 et 1,1 (Tableau 22).

Tableau 22 : Sensibilité en conditions contrôlées pour les dispositifs de mesure en continu des nitrates et azote total

Instrument	Sensibilité (pente dumodèle linéaire)
NO3-1	0,96
NO3-2	1,02
NO3-3	0,93
NO3-4	0,81
NO3-5	1,01
NO3-6	0,92
NO3-7	0,90
NO3-8	1,01
NO3-9	1,04
NO3-10	0,97
NO3-11	0,83
NO3-12	1,00

Conditions réelles

Les sensibilités des dispositifs de mesure en continu des nitrates et de l'azote total sont assez stables, sauf pour les dispositifs NO3-2, NO3-4 et NO3-6 (Figure 30). Pour le dispositif NO3-2, une chute de sensibilité est apparue entre la deuxième et la troisième campagne sur site. La sensibilité du dispositif NO3-4 augmente particulièrement juste à la fin de l'essai, jusqu'à une valeur de 1,5 environ. Enfin la sensibilité du dispositif NO3-6 décroît régulièrement pour remonter au niveau de la sensibilité estimée en conditions contrôlées au laboratoire à la fin de l'essai sur site.

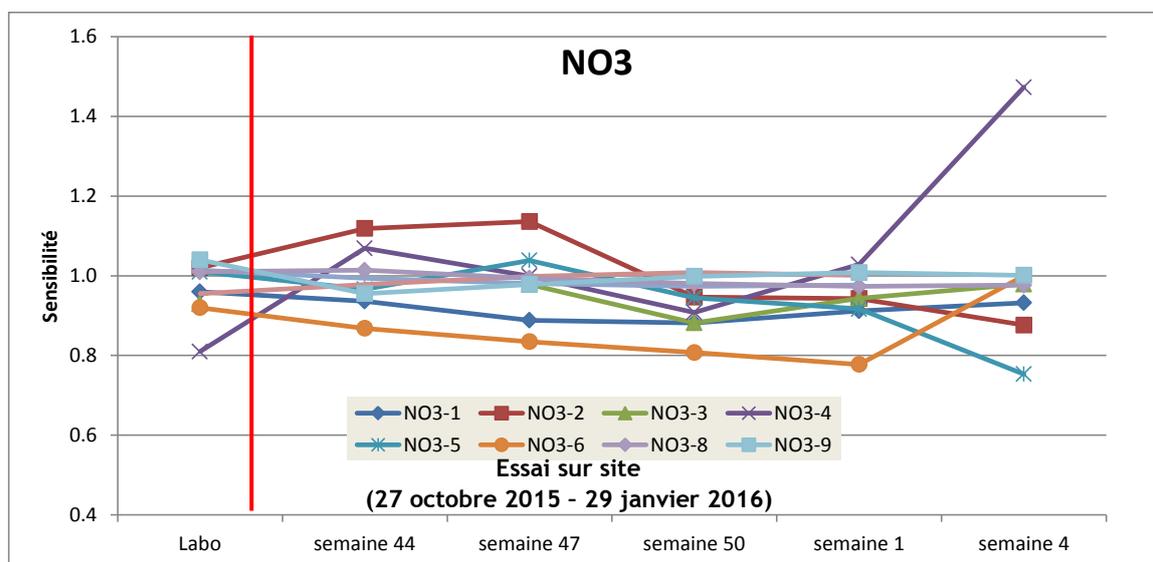


Figure 30 : Sensibilité des dispositifs de mesure en continu des nitrates et de l'azote total, estimée au laboratoire et pendant les 3 mois d'essai sur site

Adéquation avec les seuils de l'état écologique de la DCE

Les limites de quantification pour les nitrates montrent que les dispositifs de mesure en continu évalués permettent de mesurer la limite de la classe très bon / bon de l'état écologique, qui est à 2,3 mg/L-N (Tableau 23).

Tableau 23 : Valeurs des limites des classes d'état pour le nitrate pour les cours d'eau et limite de quantification publiée dans l'avis relatif aux limites de quantification des couples «paramètre-matrice» de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques

	NO3 (mg/L N)
LQ des dispositifs de mesure en continu	0,01 - 1,6
LQ avis Agrément	0,1
Limite de classe très bon / bon état	2,3
Limite de classe bon / moyen état	11,3
Limite de classe moyen / médiocre état	-
Limite de classe médiocre / mauvais état	-

5.4.2 EXACTITUDE ET MODELE DE LINEARITE

Les différentes performances ont été évaluées sur la gamme de mesure 1 - 25 mg/L N.

Par contre l'estimation de la contribution de chaque performance à l'incertitude de mesure (ou performance combinée finale) a été réalisée pour les dispositifs NO3-2, NO3-4, NO3-6, NO3-7, NO3-8, NO3-9, NO3-10 et NO3-11 sur la gamme de mesure 2,5 - 25 mg/L N. En effet, la solution étalon de niveaux le plus bas n'a pas été intégrée dans ce calcul, du fait de sa concentration proche de la limite de quantification de ces deux dispositifs de mesure.

De même, l'estimation de la contribution de chaque performance à l'incertitude de mesure (ou performance combinée finale) a été réalisée pour les dispositifs NO3-1, NO3-3, NO3-5 et NO3-12 sur la gamme de mesure 5 - 25 mg/L N. En effet, les deux solutions étalons des niveaux les plus bas n'ont pas été intégrées pour ce calcul, du fait de leurs concentrations proches de la limite de quantification des dispositifs de mesure.

5.4.2.1 REPETABILITE ET FIDELITE INTERMEDIAIRE**Conditions contrôlées**

Les répétabilités estimées en conditions contrôlées varient entre 0 % et 10 % (soit 0 à 1,5 mg/L N) sur la gamme de concentration 1 - 21 mg/L N (Figure 31).

Sur la gamme 2,5 - 25 mg/L N ou 5 - 27 mg/L N, 11 dispositifs sur 12 ont une répétabilité inférieure à 5 %.

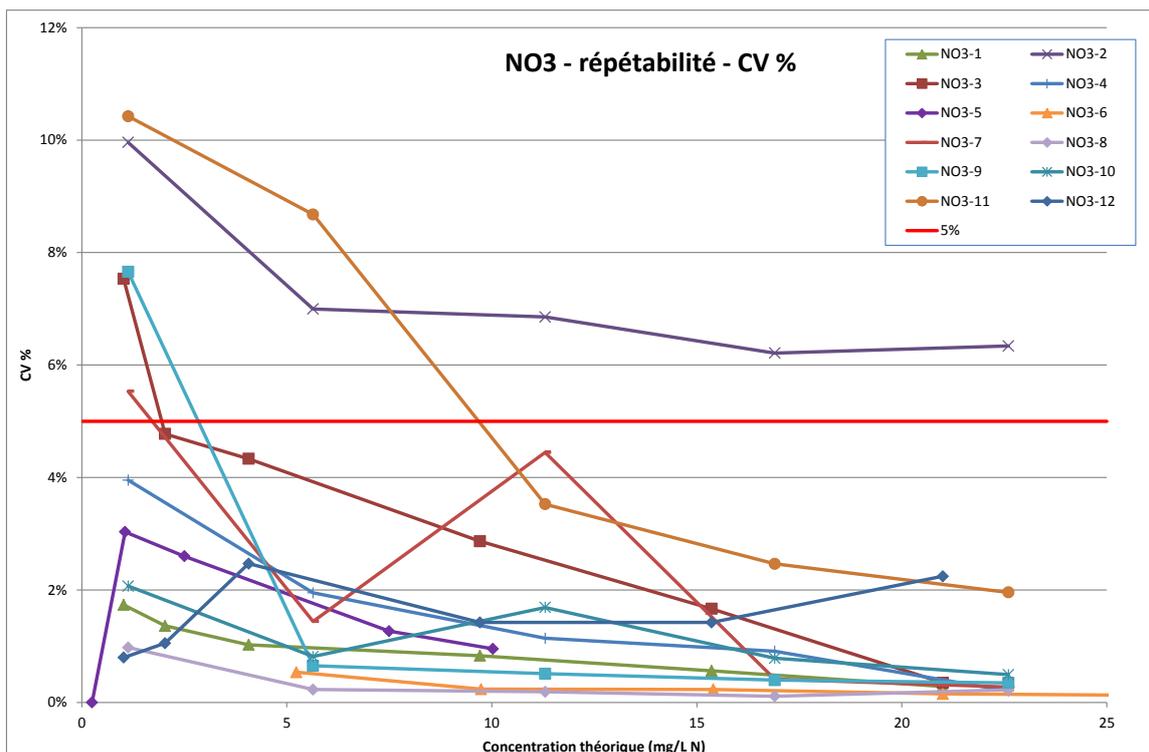


Figure 31 : Répétabilité relative (CV), à chaque niveau de concentration, des dispositifs de mesure en continu des nitrates et de l'azote total en conditions contrôlées

Conditions réelles

La répétabilité estimée en conditions réelles à la fin de l'essai de 3 mois sur site est inférieure à 6 %, sauf pour le dispositif NO3-2 au niveau de la concentration la plus faible (Figure 32).

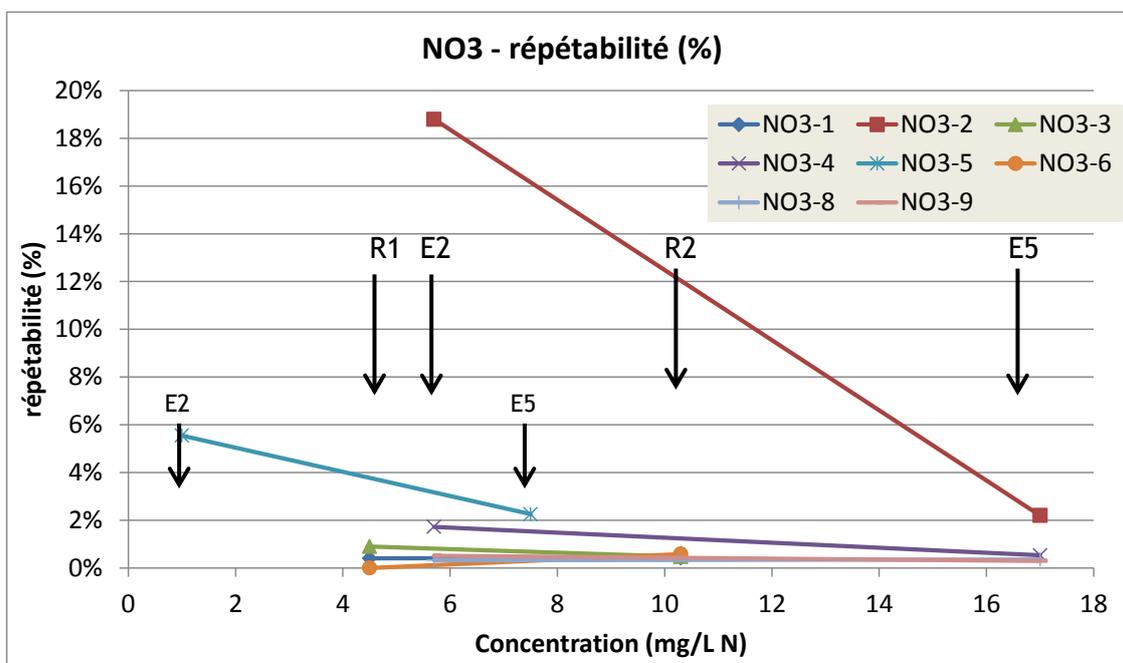


Figure 32 : Répétabilité en conditions réelles des dispositifs de mesure en continu des nitrates et de l'azote total, estimée à la fin des 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée)

Les fidélités intermédiaires sont inférieures à 25 % pour l'ensemble des dispositifs et pour tous les niveaux de concentrations et toutes les matrices (Figure 33).

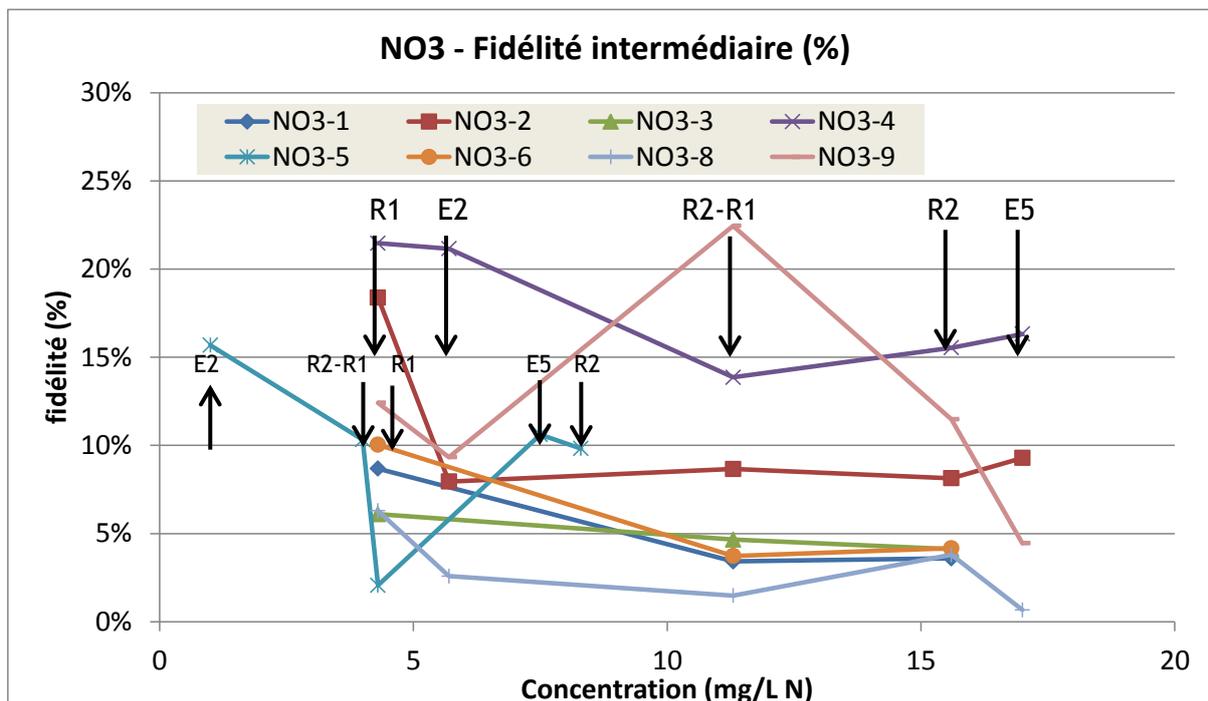


Figure 33 : Fidélité intermédiaire des dispositifs de mesure en continu des nitrates et de l'azote total, estimée pendant les 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée, R2-R1 : dopage de l'eau de l'Oise)

5.4.2.2 BIAIS

Conditions contrôlées

Les biais varient entre -100 % et 45 % (soit -4,1 à 0,8 mg/L N) sur la gamme de concentration 1 - 21 mg/L N (Figure 34).

Si la moyenne quadratique sur la gamme 2,5 - 25 mg/L N ou 5 - 27 mg/L N est retenue pour le calcul de la performance combinée, alors 8 dispositifs sur 12 ont un biais inférieur à 10 %.

Figure 35 : Biais des dispositifs de mesure en continu des nitrates et de l'azote total, estimée à la fin des 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée)

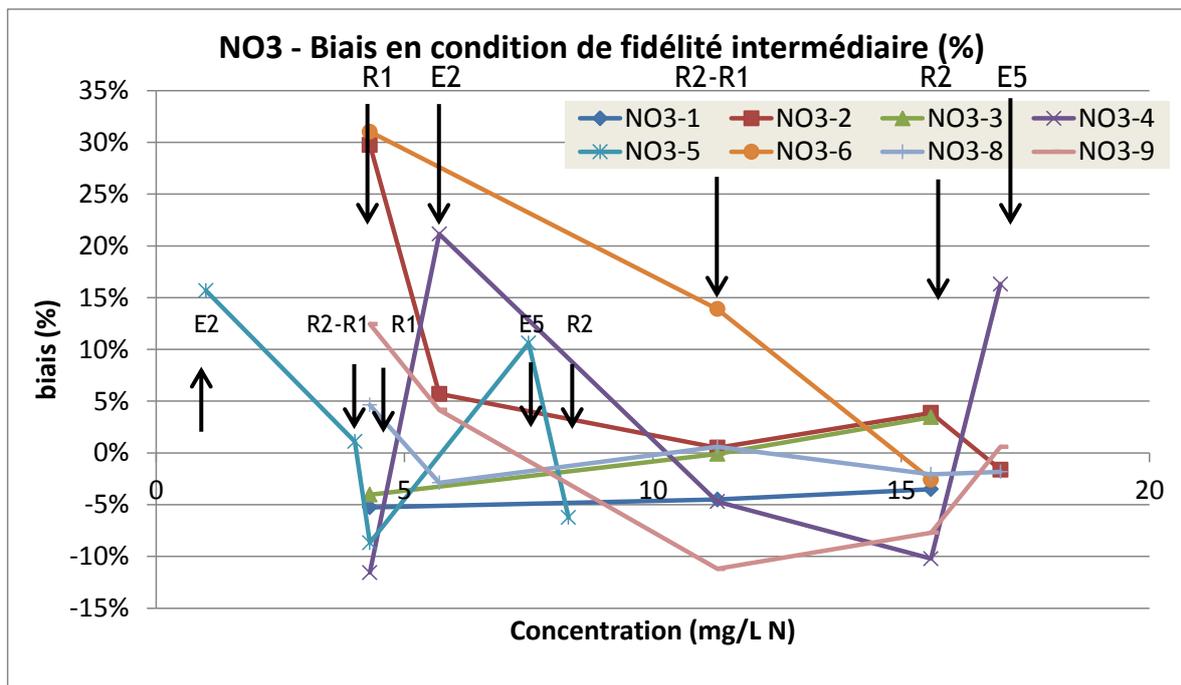


Figure 36 : Biais en conditions de fidélité intermédiaire des dispositifs de mesure en continu des nitrates et de l'azote total, estimée pendant les 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée, R2-R1 : dopage de l'eau de l'Oise)

5.4.2.3 ECART AU MODELE DE LINEARITE

Les écarts au modèle linéaire évalués en conditions contrôlées varient entre -22 % et 84 % (soit -0,7 à 0,9 mg/L N) sur la gamme de concentration 1 - 21 mg/L N. Sur la gamme 2,5 - 25 mg/L N ou 5 - 27 mg/L N, 12 dispositifs sur 12 ont un écart de linéarité inférieur à 10 %.

5.4.3 INCERTITUDE COMBINEE

L'incertitude de mesure (ou performance combinée finale) en conditions contrôlées varie selon les dispositifs entre 0,5 % et 150 % (Figure 37). Sur les gammes de mesure 2,5 - 25 mg/L N et 5 - 27 mg/L N, 7 dispositifs ont une performance combinée inférieure à 12 % et 2 autres dispositifs ont une performance combinée voisine de 14 %.

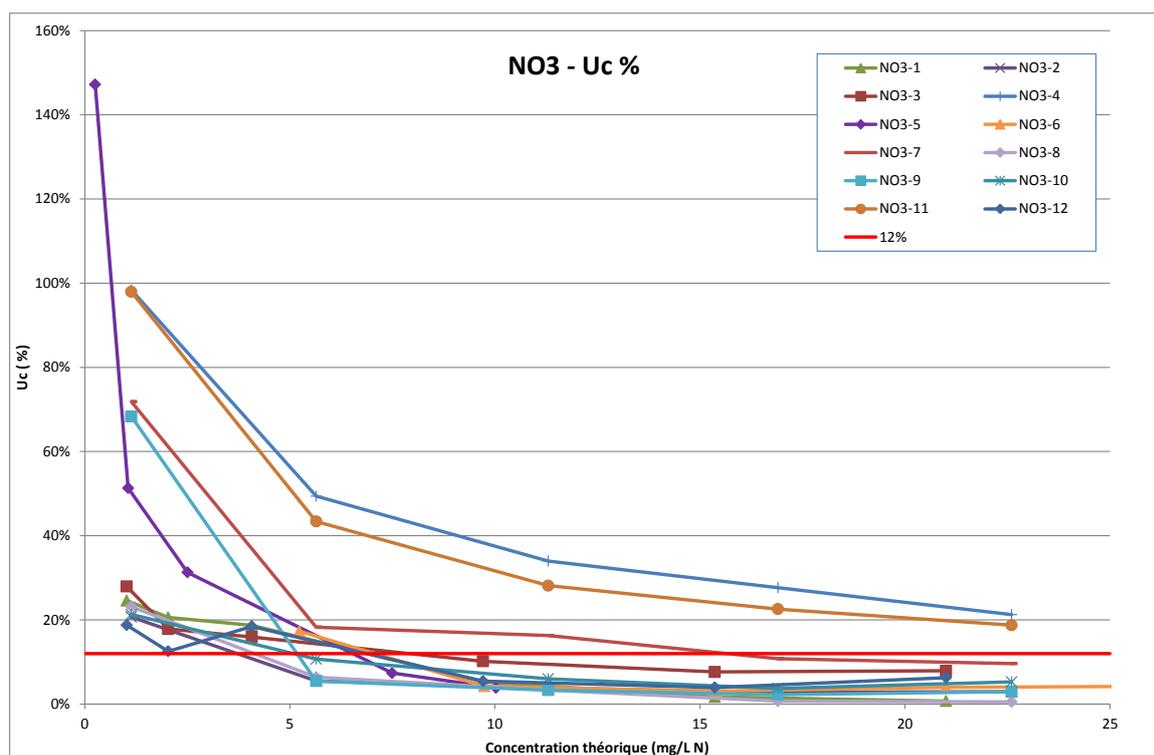


Figure 37 : Performance combinée relative (Uc), à chaque niveau de concentration, des dispositifs de mesure en continu des nitrates et de l'azote total

5.4.4 SYNTHÈSE DES PERFORMANCES

Une synthèse des performances évaluées en conditions contrôlées et en conditions réelles pour les nitrates et l'azote total est présentée dans le Tableau 24 et le Tableau 25 respectivement.

Pour les performances en conditions réelles, l'étalon le plus concentré (E5) ou l'eau de l'Oise dopée (R2) a été retenu selon la matrice d'étalonnage des dispositifs de mesure en continu des nitrates ou de l'azote total.

Les répétabilités et les biais évalués en conditions contrôlées et à la fin des 3 mois de test sur site sont du même ordre de grandeur.

Les fidélités intermédiaires et les biais en conditions de fidélité intermédiaire sont légèrement plus élevés que les valeurs en conditions contrôlées, mais restent inférieures à 20 %.

Tableau 24 : Synthèse des performances en conditions contrôlées pour les dispositifs de mesure en continu des nitrates et azote total : répétabilité, biais, écart au modèle linéaire et performance combinée Uc (k=2)

Instrument	CV%	Biais %	Ecart linéarité %	Uc (mg/L N)	Uc %
NO3-1	0,7%	8,3%	0,6%	0,48	9,8%
NO3-2	6,6%	3,9%	0,5%	2,1	14%
NO3-3	2,7%	7,3%	3,7%	1,2	11%
NO3-4	1,2%	29%	6,9%	4,1	35%
NO3-5	1,8%	15%	4,8%	0,59	19%
NO3-6	0,2%	3,3%	0,8%	0,77	3,9%
NO3-7	2,4%	11%	3,7%	1,8	14%
NO3-8	0,2%	2,8%	1,4%	0,27	3,6%
NO3-9	0,5%	2,1%	2,3%	0,45	3,7%
NO3-10	1,0%	5,5%	1,5%	0,81	6,9%
NO3-11	4,9%	23%	6,4%	3,4	30%
NO3-12	1,9%	8,1%	1,8%	0,87	10%

Tableau 25 : Synthèse des performances en conditions réelles pour les dispositifs de mesure en continu des nitrates et azote total : fidélité intermédiaire, biais en conditions de fidélité intermédiaire, répétabilité et biais en conditions de répétabilité

Instrument	Fidélité intermédiaire CV%	Biais en conditions de fidélité intermédiaire %	Répétabilité CV %	Biais en conditions de répétabilité %
NO3-1	3,5%	4%	0,4%	-2,8%
NO3-2	9%	-1,6%	2,2%	-4,6%
NO3-3	4%	3,5%	0,5%	-5,0%
NO3-4	16%	16%	0,5%	2,3%
NO3-5	11%	11%	2,3%	29%
NO3-6	4%	-2,6%	0,6%	-1,6%
NO3-8	1%	-1,8%	0,4%	-2,0%
NO3-9	4%	0,6%	0,3%	5,0%

5.4.5 SUIVI EN CONTINU

D'une manière générale, les allures des courbes de suivi en continu des dispositifs de mesure des nitrates et de l'azote total sont similaires, avec cependant pour certains dispositifs de mesure des dérives (NO3-4) ou des décalages (NO3-9) observés entre deux campagnes (Figure 38 et Figure 39). Il existe parfois entre les différents dispositifs des décalages de ligne de base comme entre les dispositifs NO3-5, NO3-6 et NO3-9. Un recalage (correction de l'off set) peut être envisagé pour ces dispositifs afin d'ajuster les mesures avec les données de référence (étalonnage local).

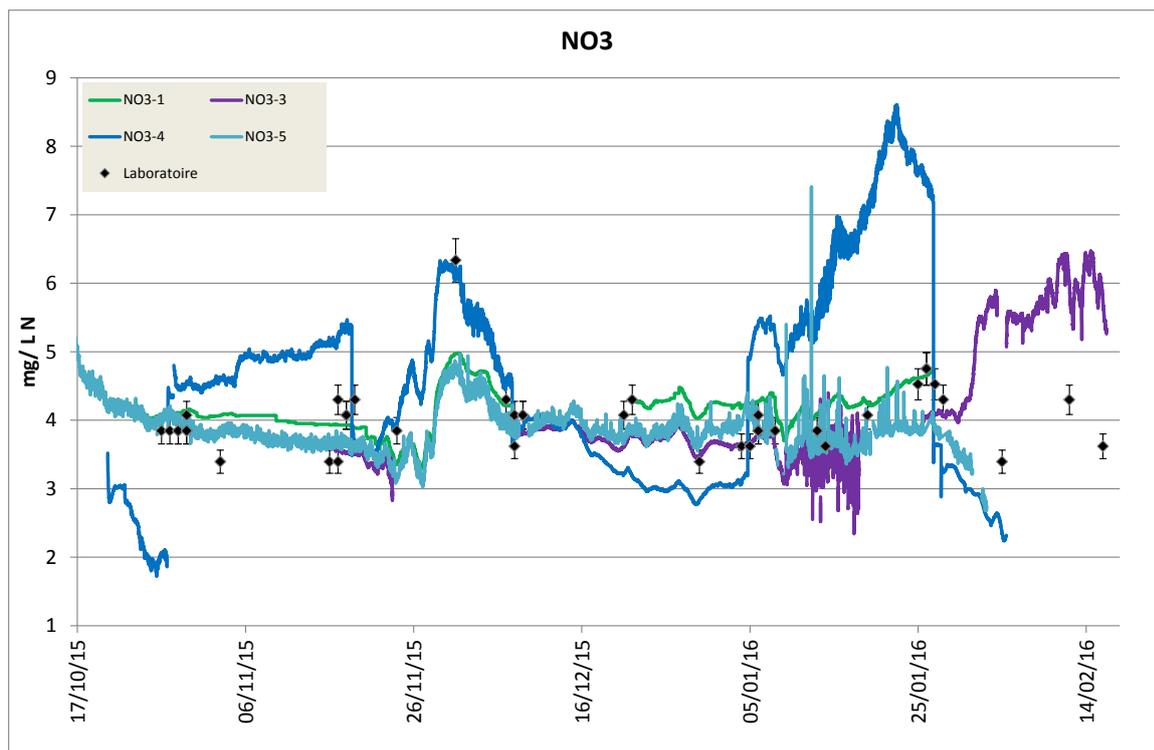


Figure 38 : Suivi en continu d'une sélection de dispositifs et mesures de référence (laboratoire) en nitrates et azote total pendant l'essai en conditions réelles du 17 octobre 2015 au 16 février 2016

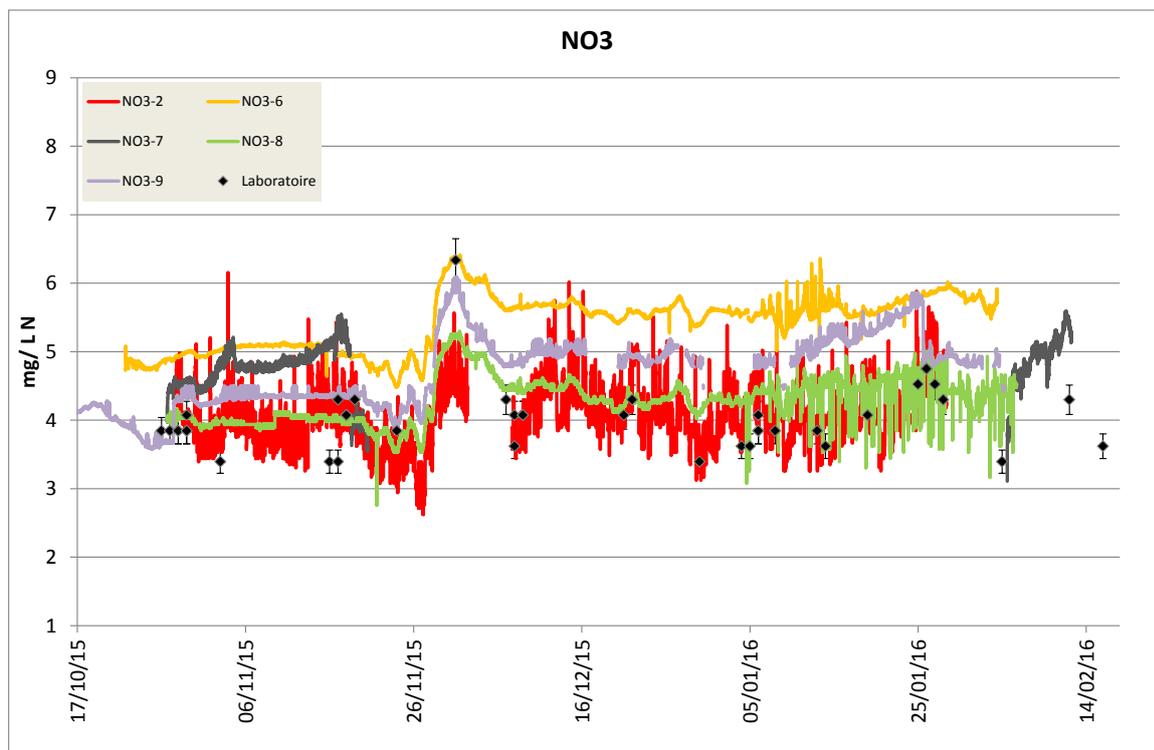


Figure 39 : Suivi en continu d'une sélection de dispositifs et mesures de référence (laboratoire) en nitrates et azote total pendant l'essai en conditions réelles du 17 octobre 2015 au 16 février 2016

Enfin, certains dispositifs de mesure sont caractérisés par un signal assez bruité (NO3-2 et le dernier mois NO3-8). Un mauvais positionnement de la crépine de

prélèvement peut être à l'origine des résultats obtenus le dernier mois avec le dispositif NO3-8.

Les écarts moyens observés entre les mesures obtenues par le dispositif et celles obtenues dans les échantillons prélevés au moyen de méthodes de référence sont faibles pour NO3-1, NO3-2, NO3-3 et NO3-8, avec un écart moyen inférieur à 10 %, soit 0,3 mg/L N (Tableau 26). Pour les autres dispositifs les écarts moyens observés sont de l'ordre de 17-36 % (0,6 à 1,4 mg/L N).

De même que pour l'ammonium, il est possible de corriger les données pour tenir compte des dérives observées, notamment pour les dispositifs basés sur une mesure directe par électrode sélective, en utilisant les valeurs mesurées dans les échantillons prélevés au moment de la maintenance et de l'étalonnage des différents dispositifs, en appliquant la méthode proposée par l'USGS (2006).

Pour les dispositifs (NO3-5, NO3-6 et NO3-9) qui présentent un décalage constant sur la période d'essai, une correction a pu être appliquée en considérant le 1er mois de mesure pour estimer ce décalage.

La correction des dérives et des décalages permet d'améliorer très nettement les écarts moyens observés, démontrant ainsi que la correction des dérives est nécessaire pour obtenir des résultats en accord avec les mesures réalisées au laboratoire (Tableau 26).

Tableau 26 : Synthèse des écarts entre la valeur mesurée par les dispositifs de mesure et la concentration mesurée dans les échantillons prélevés au moyen de méthodes de référence pour des nitrates et de l'azote total : nombre de données retenues, moyenne, écart type, valeur minimale (MIN), valeur maximale (MAX)

Dispositif de mesure	Nombre de données	Correction	Moyenne (mg/L N)	Ecart type (mg/L N)	MIN (mg/L N)	MAX (mg/L N)
NO3-1	27	Sans correction	0,2	0,4	-1,4	0,7
NO3-2	33	Sans correction	0,1	1,2	-6,3	1,0
NO3-3	26	Sans correction	-0,1	0,7	-0,8	1,7
NO3-4	35	Sans correction	0,7	1,3	-1,9	3,2
		Avec correction	0,1	0,4	-0,9	0,9
NO3-5	32	Sans correction	-1,0	0,5	-2,0	0,0
		Avec correction	0,1	0,51	-1,0	1,0
NO3-6	35	Sans correction	1,4	0,5	0,0	2,2
		Avec correction	0,2	0,5	-1,3	0,9
NO3-7	13	Sans correction	0,8	0,7	-0,3	2,1
		Avec correction	0,2	0,4	-0,2	1,2
NO3-8	35	Sans correction	0,3	0,4	-1,2	1,0
NO3-9	33	Sans correction	0,6	0,5	-0,6	1,6
		Avec correction	-0,1	0,4	-1,3	0,6

5.5 PHOSPHATES ET PHOSPHORE TOTAL

Quatre dispositifs de mesure en continu des phosphates et un dispositif de mesure en continu du phosphore total ont été mis à disposition par les fournisseurs. Un dispositif n'a pas pu être évalué entièrement en condition réelles sur les 3 mois de test en raison de problèmes techniques rencontrés (PO4-4).

5.5.1 LIMITE DE QUANTIFICATION ET SENSIBILITE

Limites de quantifications

En conditions contrôlées

Elles sont inférieures 0,04 mg/L P, sauf pour 1 dispositif (PO4-2) qui a une limite de quantification de 0,12 mg/L P (Tableau 28). Ces limites de quantification sont compatibles avec la gamme de concentration mesurée dans l'Oise lors de l'essai sur site.

En conditions réelles

Pour deux dispositifs : PO4-1 et PO4-3 les limites de quantification estimées à la fin de l'essai sont plus de trois fois plus grandes en conditions contrôlées au laboratoire (Tableau 27). Par contre pour les autres dispositifs, elles sont du même ordre de grandeur en condition contrôlée et en condition réelles.

Tableau 27 : Comparaison des limites de quantification pour le PO4 obtenues en conditions contrôlées (laboratoire) et en conditions réelles (sur site)

Instrument	LQ	LQ
	(mg/L P) Au laboratoire	(mg/L P) Sur site
PO4-1	0,04	0,11
PO4-2	0,12	0,16
PO4-3	0,01	0,25
PO4-4	0,004	-
PO4-5	0,01	0,01

Sensibilité (pente du modèle linéaire)

Conditions contrôlées

La sensibilité des différents dispositifs en conditions contrôlées est comprise entre 0,9 et 1,1 (Tableau 28).

Tableau 28 : Synthèse des performances en conditions contrôlées pour les dispositifs de mesure en continu des phosphates et phosphore total : limite de quantification (LQ) et sensibilité (pente du modèle linéaire)

Instrument	Sensibilité (pente dumodèle linéaire)
PO4-1	1,03
PO4-2	0,98
PO4-3	1,04
PO4-4	1,08
PO4-5	0,92

Conditions réelles

Les sensibilités des dispositifs de phosphates et phosphore total sont assez stables dans le temps, à l’exception du dispositif PO4-2 lors de la deuxième campagne.

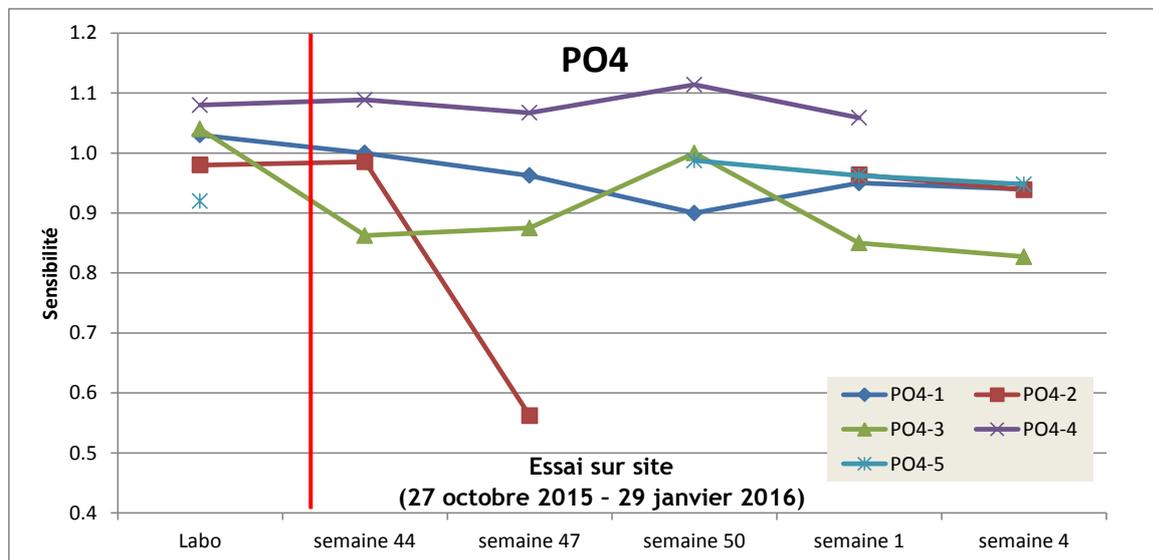


Figure 40 : Sensibilité des dispositifs de mesure en continu des phosphates et du phosphore total, estimée au laboratoire et pendant les 3 mois d’essai sur site

Adéquation avec les seuils de l’état écologique de la DCE

Les limites de quantification pour les phosphates et le phosphore total montrent que les dispositifs de mesure en continu évalués permettent de mesurer la limite de la classe très bon / bon de l’état écologique, qui est à 0,033 mg/L-P sauf pour deux dispositifs, PO4-2 et PO4-1 (Tableau 29). Ces dispositifs sont par contre bien adaptés pour les seuils d’état de bon à mauvais.

Tableau 29 : Valeurs des limites des classes d'état pour les paramètres physico-chimiques généraux pour les cours d'eau et limite de quantification publiée dans l'avis relatif aux limites de quantification des couples «paramètre-matrice» de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques

	PO4 (mg/L N)	Ptot (mg/L P)
LQ des dispositifs de mesure en continu		0,01 - 0,12
LQ avis Agrément	0,007	0,01
Limite de classe très bon / bon état	0,033	0,05
Limite de classe bon / moyen état	0,16	0,2
Limite de classe moyen / médiocre état	0,33	0,5
Limite de classe médiocre / mauvais état	0,65	1

5.5.2 EXACTITUDE ET MODELE DE LINEARITE

Les différentes performances en conditions contrôlées ont été évaluées sur les gammes de mesure 0,02 - 0,33 mg/L P et 0,02 - 3 mg/L P pour la gamme basse et la gamme haute respectivement.

Par contre l'estimation de la contribution de chaque performance à l'incertitude de mesure (ou performance combinée finale) a été réalisée pour les dispositifs PO4-3, PO4-4 et PO4-5 sur la gamme de mesure 0,04 - 1 mg/L P.

En effet, la solution étalon de niveaux le plus bas n'a pas été intégrée dans ce calcul, du fait de sa concentration proche de la limite de quantification de ces deux dispositifs de mesure.

5.5.2.1 REPETABILITE ET FIDELITE INTERMEDIAIRE

Conditions contrôlées

Les répétabilités varient entre 0 % et 17 % (soit 0 à 0,04 mg/L P) sur la gamme de concentration 0,02 - 3 mg/L P (Figure 41).

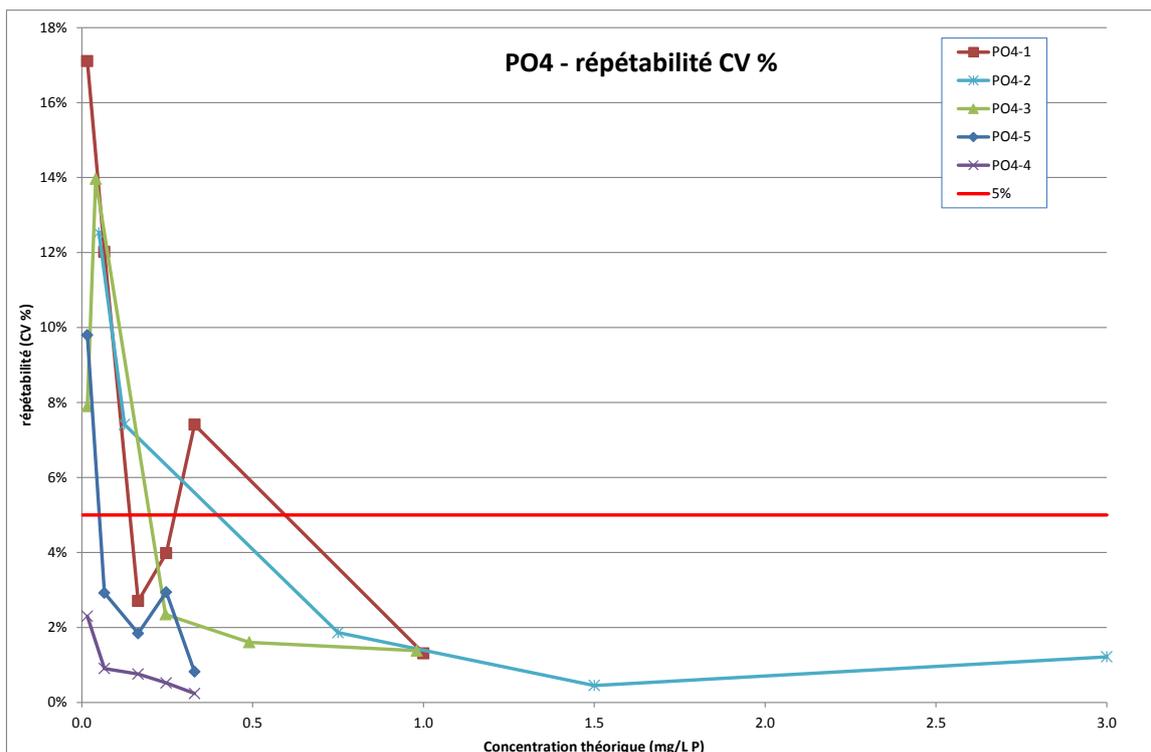


Figure 41 : Répétabilité relative (CV), à chaque niveau de concentration, des dispositifs de mesure en continu des phosphates et du phosphore total

Conditions réelles

La répétabilité, estimée à la fin de l'essai de 3 mois, est comprise entre 2 % et 21 % pour les étalons de niveau bas, et est inférieure à 10 % pour les étalons de niveau haut (Tableau 30).

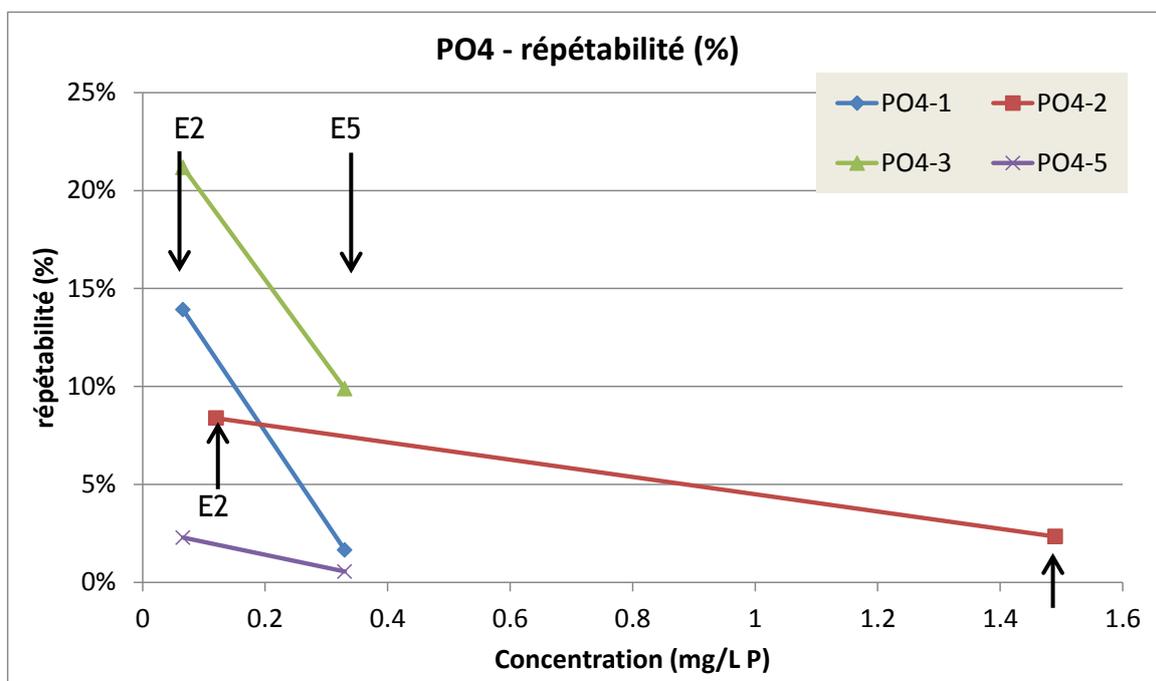


Tableau 30 : Répétabilité des dispositifs de mesure en continu des phosphates et du phosphore total, estimée à la fin des 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement)

La fidélité intermédiaire est généralement plus élevée pour l'Oise non dopée (R1) que pour les autres solutions, sauf pour le dispositif PO4-4 (Figure 42). La fidélité intermédiaire est inférieure à 20% si l'Oise non dopée est exclue (R1). Le dispositif PO4-2 présente les fidélités intermédiaires les plus élevées, sauf pour l'étalon de niveau E2.

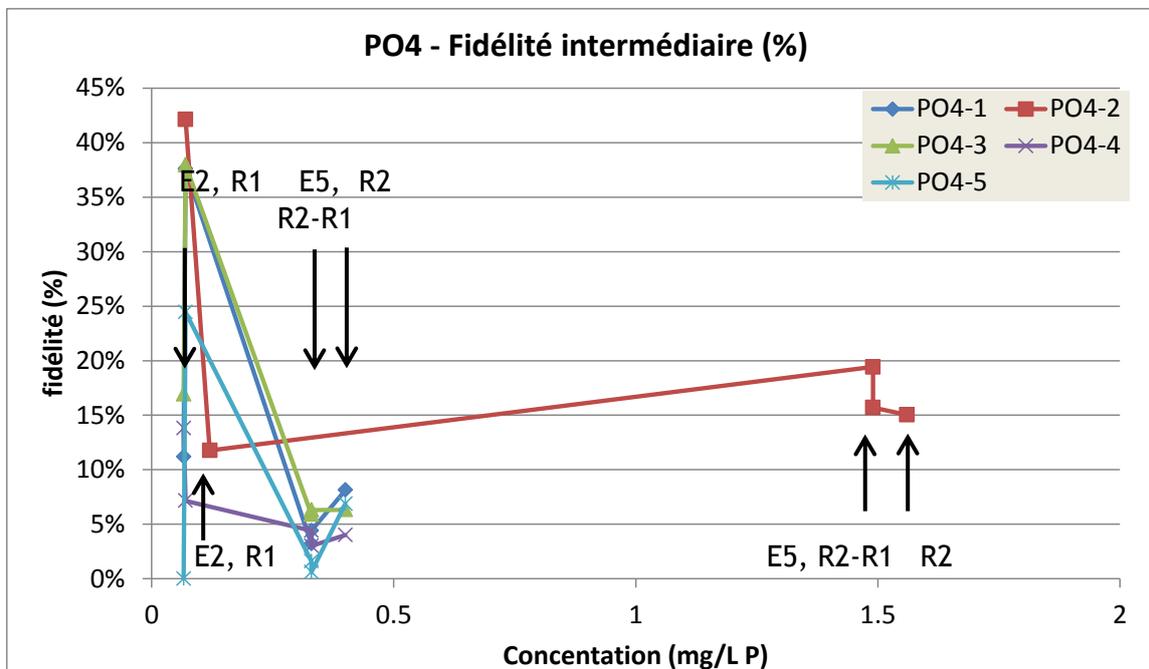


Figure 42 : Fidélité intermédiaire des dispositifs de mesure en continu des phosphates et du phosphore total, estimée pendant les 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée, R2-R1 : dopage de l'eau de l'Oise)

5.5.2.2 BIAIS

Conditions contrôlées

Les biais varient entre -15 % et 93 % (soit -0,03 à 0,07 mg/L P) sur la gamme de concentration 0,02 - 3 mg/L P (Figure 43).

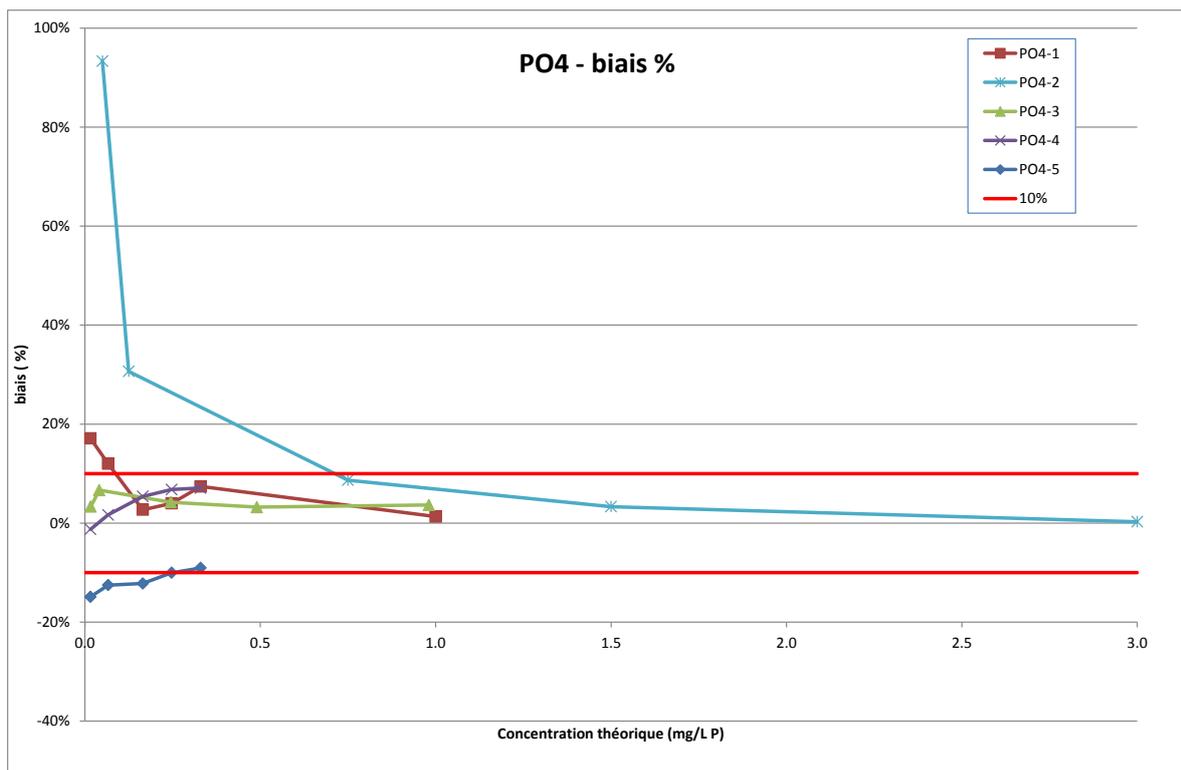


Figure 43 : Biais relatif, à chaque niveau de concentration, des dispositifs de mesure en continu des phosphates et du phosphore total

Conditions réelles

Les biais en condition de répétabilité, estimée à la fin de l'essai de 3 mois, est comprise entre -10 % et 80 % pour les étalons de niveau bas, et est inférieure à 10 % pour les étalons de niveau haut (Figure 44).

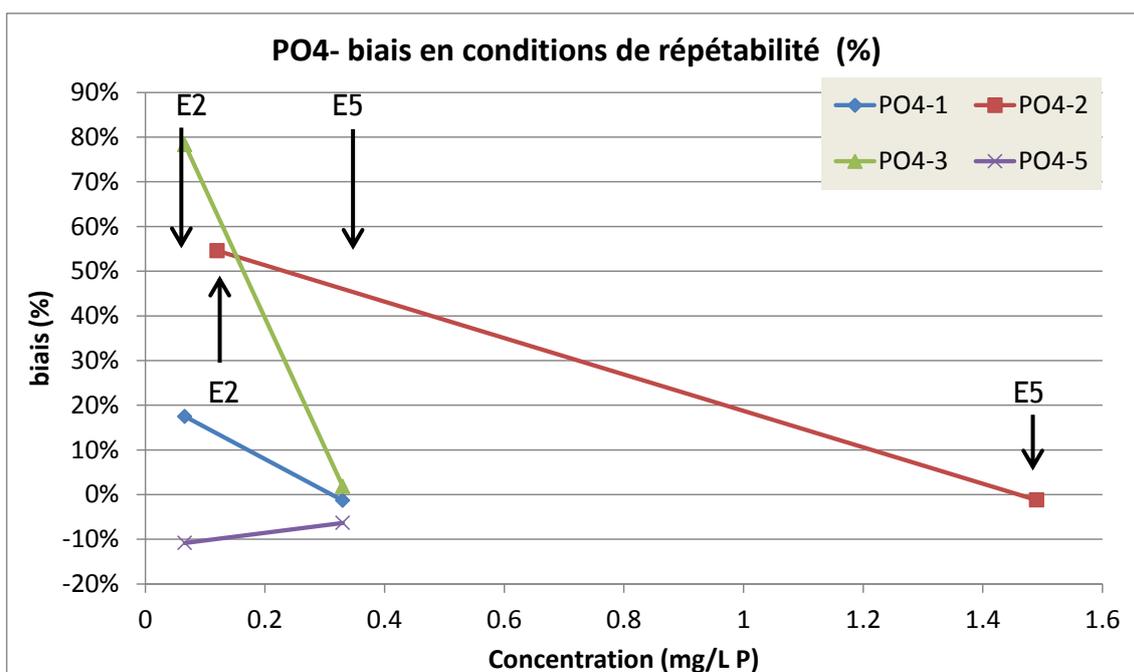


Figure 44 : Biais des dispositifs de mesure en continu des phosphates et du phosphore total, estimée à la fin des 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement)

Les biais en conditions de fidélité intermédiaire sont en général compris entre -20 % et 25 %, sauf pour le dispositif PO4-2 qui est caractérisé par un biais supérieur à 150 % sur l'Oise non dopée R1 et un biais de 40 % pour l'étalon de niveau bas E2 (Figure 45)

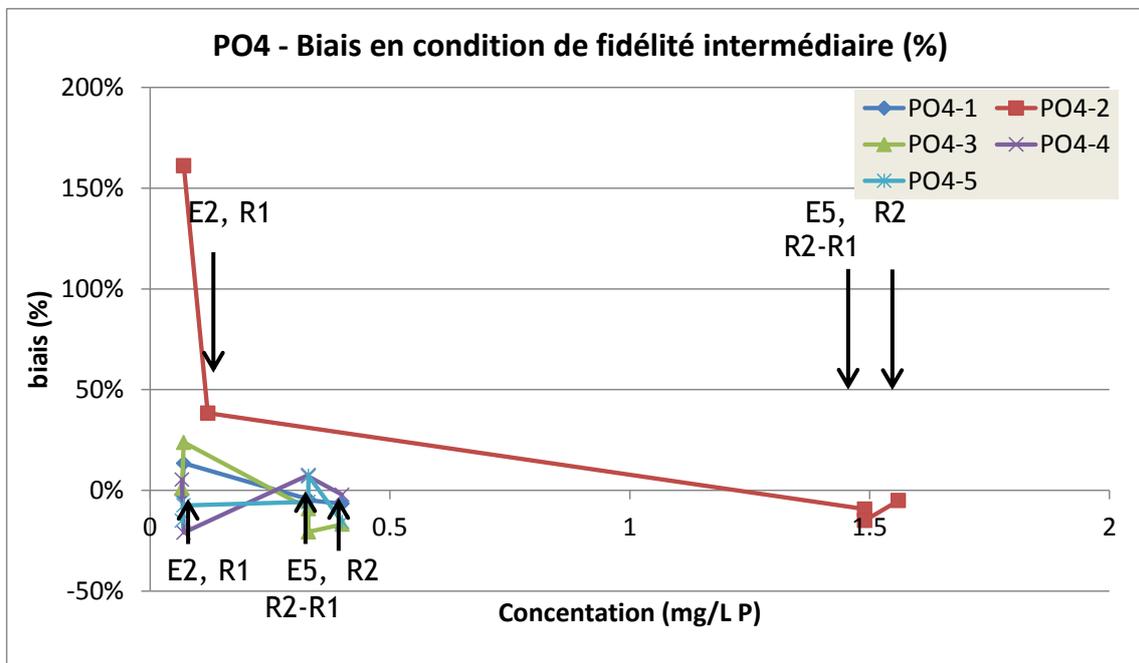


Figure 45 : Biais en condition de fidélité intermédiaire des dispositifs de mesure en continu des phosphates et du phosphore total, estimée pendant les 3 mois d'essai sur site (E2 et E5 : solutions étalons niveau bas et haut respectivement, R1 : eau de l'Oise non dopée, R2 : eau de l'Oise dopée, R2-R1 : dopage de l'eau de l'Oise)

5.5.2.3 ECART AU MODELE LINEAIRE

Les écarts au modèle linéaire en conditions contrôlées varient entre -32 % et 93 % (soit -0,03 à 0,03 mg/L P) sur la gamme de concentration 0,02 - 3 mg/L P. Sur les gammes 0,04 - 1 mg/L P et 0,2 - 3 mg/L P, l'ensemble des dispositifs a un écart de linéarité inférieur à 10 %.

5.5.3 INCERTITUDE COMBINEE

L'incertitude de mesure (ou performance combinée finale) en conditions contrôlées varie selon les dispositifs entre 2,5 % et 110 % (Figure 46).

2 dispositifs ont une performance combinée inférieure à 12 % et 3 autres dispositifs ont une performance combinée comprise entre 12 % et 16 %.

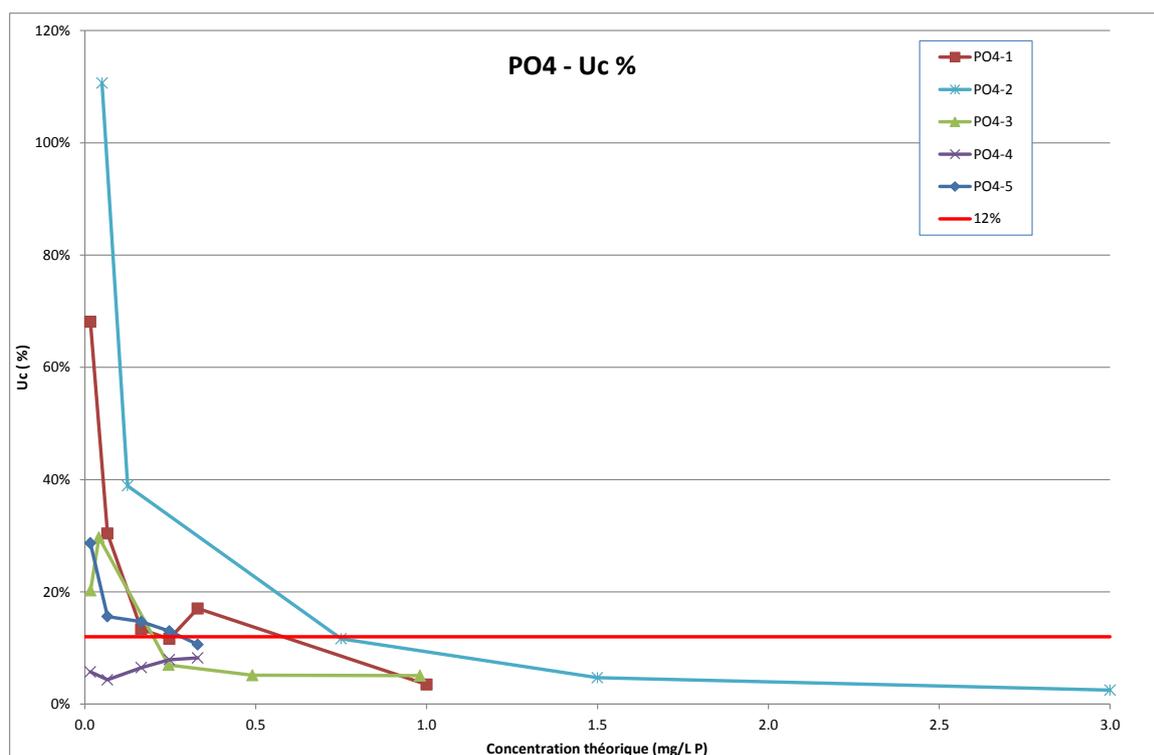


Figure 46 : Performance combinée relative (Uc), à chaque niveau de concentration, des dispositifs de mesure en continu des phosphates et du phosphore total

5.5.4 SYNTHÈSE DES PERFORMANCES

Une synthèse des performances évaluées en conditions contrôlées et en conditions réelles pour les phosphates et le phosphore total est présentée dans le Tableau 31 et le Tableau 32 respectivement.

Pour les performances en conditions réelles, l'étalon le plus concentré (E5) a été retenu.

Les répétabilités et les biais évalués en conditions contrôlées et à la fin des 3 mois de test sur site sont du même ordre de grandeur.

Les fidélités intermédiaires et les biais en conditions de fidélité intermédiaire sont légèrement plus élevés que les valeurs en conditions contrôlées, mais restent inférieures à 10 %, excepté pour la fidélité intermédiaire du dispositif PO4-2 qui est de 19 %.

Tableau 31 : Synthèse des performances en conditions contrôlées pour les dispositifs de mesure en continu des phosphates et phosphore total : répétabilité, biais, écart au modèle linéaire et performance combinée Uc (k=2)

Instrument	CV%	Biais %	Ecart linéarité %	Uc %
PO4-1	4,5%	7,3%	1,3%	12%
PO4-2	1,3%	5,4%	2,6%	7,4%
PO4-3	7,2%	4,6%	3,0%	16%
PO4-4	0,7%	5,7%	1,6%	6,9%
PO4-5	2,3%	11%	0,9%	14%

Tableau 32 : Synthèse des performances en conditions réelles pour les dispositifs de mesure en continu des phosphates et phosphore total : fidélité intermédiaire, biais en conditions de fidélité intermédiaire, répétabilité et biais en conditions de répétabilité

Instrument	Fidélité intermédiaire CV%	Biais en conditions de fidélité intermédiaire %	Répétabilité CV %	Biais en conditions de répétabilité %
PO4-1	3,2%	-4,4%	1,7%	-1,3%
PO4-2	19%	-9,3%	2,3%	-1,2%
PO4-3	5,9%	-9,0%	9,9%	1,8%
PO4-4	4,4%	7,6%	-	-
PO4-5	1,6%	-5,7%	0,6%	-6,3%

5.5.5 SUIVI EN CONTINU

Les allures des courbes de suivis en continu des dispositifs de mesure des phosphates et du phosphore total sont assez similaires. Peu de dérive ou de décalage sont observés sur les 3 mois d'essai (Figure 47).

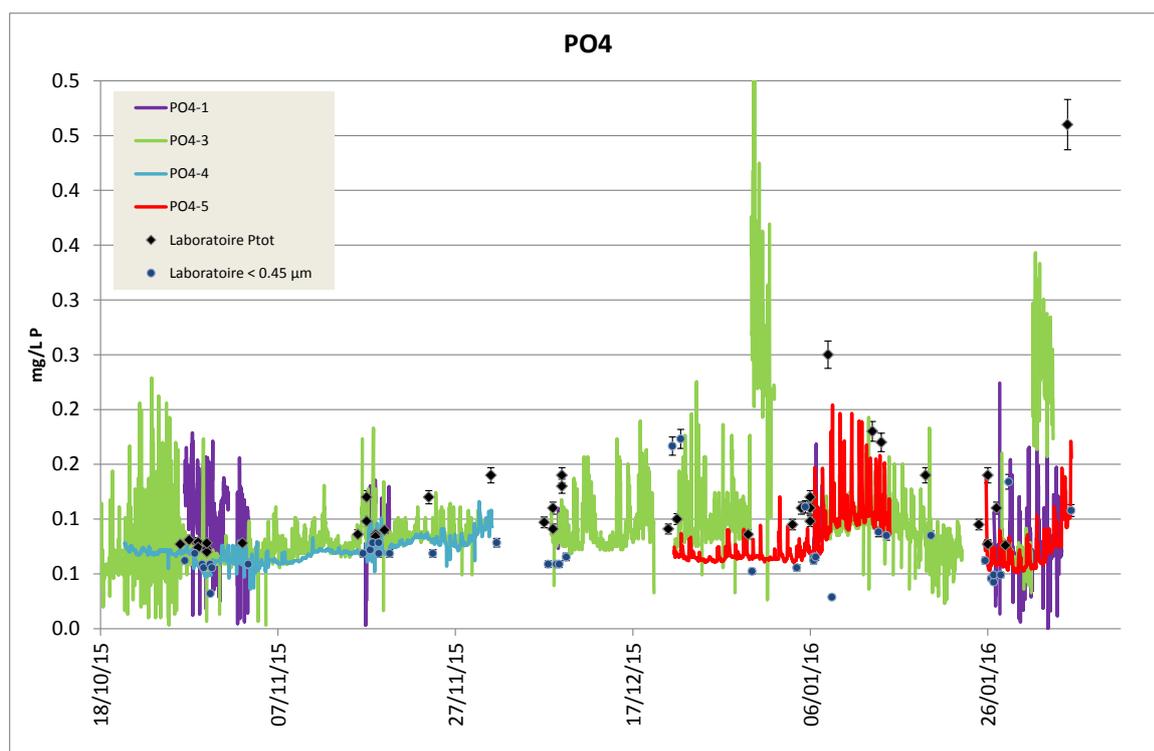


Figure 47 : Suivi en continu et mesures de référence (laboratoire) en phosphates et phosphore total pendant l'essai en conditions réelles du 17 octobre 2015 au 16 février 2016

Cependant les signaux sont relativement bruités pour l'ensemble des dispositifs à l'exception du PO4-4. Cela peut être dû au fait que certains dispositifs n'ont pas de système de filtre ou un filtre trop grossier. En effet les résultats de phosphates peuvent être fortement impactés par les teneurs en colloïdes et particules dans l'Oise avec lesquels les phosphates ont une forte affinité.

Tableau 33 : Synthèse des écarts entre la valeur mesurée par les dispositifs de mesure et la concentration mesurée dans les échantillons prélevés au moyen de méthodes de référence pour les phosphates et le phosphore total : nombre de données retenues, moyenne, écart type, valeur minimale (MIN), valeur maximale (MAX)

Dispositif de mesure	Nombre de données	Moyenne (mg/L P)	Ecart type (mg/L P)	MIN (mg/L P)	MAX (mg/L P)
PO4-1	14	0,051	0,027	0,007	0,094
PO4-3	20	0,022	0,054	-0,078	0,219
PO4-4	19	0,004	0,012	-0,028	0,026
PO4-5	11	0,021	0,036	-0,038	0,116

Les écarts moyens entre la valeur mesurée par les dispositifs de mesure et la concentration mesurée dans les échantillons prélevés au moyen de méthodes de référence sont faibles pour le dispositif PO4-4 (0,004 mg/L P), alors que pour les 3 autres dispositifs, cet écart moyen est compris entre 0,02 et 0,05 mg/L P (Tableau 33).

6. CONCLUSION

L'objectif de cette étude était d'évaluer les performances en conditions contrôlées (en laboratoire) et en conditions réelles (sur site) de dispositifs de mesure en continu de suivis des paramètres supportant la biologie comme les nutriments (nitrates, ammonium, azote total, phosphates et phosphore total) et la matière organique (COT).

Une vingtaine de fabricants / fournisseurs proposant des dispositifs de mesure en continu pour les paramètres sélectionnés a été contactée fin 2014. 9 fabricants / fournisseurs ont répondu favorablement et ont mis à disposition 26 dispositifs de mesure dans le cadre de ces essais. Ces dispositifs, dont les principes de mesure et de fonctionnement différent, permettent d'avoir une bonne représentativité de l'offre de ce marché.

Le site retenu pour la réalisation des essais en conditions réelles a été l'Oise à Verneuil en Halatte (département de l'Oise) au niveau de la station de pompage de l'INERIS. Une station provisoire a été conçue et installée fin octobre 2015. Elle a permis d'accueillir l'ensemble des instruments de mesure en tenant compte de la diversité des prises d'eau de ces dispositifs (sous pression, par pompage, in situ).

Les performances métrologiques qui ont été évaluées en conditions contrôlées au laboratoire afin d'établir les performances initiales des différents dispositifs de mesure en continu sont : le biais, la répétabilité, la linéarité, la sensibilité et la limite de quantification.

Les performances qui ont été évaluées en conditions réelles sur site lors de l'essai d'une durée de 3 mois sur l'Oise sont : le biais en condition de répétabilité, la répétabilité, l'erreur de mesure (écart entre la valeur mesurée par le dispositif et la valeur de référence), la fidélité intermédiaire, le biais en conditions de fidélité intermédiaire, la sensibilité et la limite de quantification.

Déroulement des essais

La réactivité des fabricants / fournisseurs tout au long de l'étude a permis de réaliser les essais en laboratoire et sur site dans de bonnes conditions. En effet, le temps de formation sur l'utilisation des différents dispositifs et la récupération des données a été suffisant pour prendre en main rapidement les divers appareils.

Par ailleurs, les essais au laboratoire et sur site ont pu se dérouler dans de bonnes conditions car ils avaient été soigneusement et rigoureusement préparés et planifiés en amont. De plus, la disponibilité sur site du local de la station de pompage a permis la réalisation des solutions étalons et des mesures par méthode de référence secondaire. Ces essais ont engendré un temps de présence important sur site, à raison d'une semaine toutes les 3 semaines pour pouvoir réaliser les maintenances et les essais.

Cette étude a par ailleurs permis de tester la mise en application des protocoles du projet de norme européen prEN 17075 non seulement d'un point de vue pratique au laboratoire et sur site, mais aussi pour l'exploitation des données. Une approche

alternative pour cette exploitation a cependant été proposée en s'inspirant de la norme NF ISO 11352 sur l'estimation des incertitudes de mesure, car les niveaux de concentrations des étalons choisis étaient parfois proches des limites de quantification des dispositifs. En effet, les gammes de mesure et les solutions étalons ont été choisies en fonction des seuils des classes de l'état écologique et non en fonction des gammes de mesure proposés par les fabricants / fournisseurs.

Lors de l'essai sur site, différentes sources de perte de données ont été identifiées :

- problème de récupération des données (par exemple mauvais enclenchement de la clé USB dans son support) ;
- logiciel figé (probablement en lien avec l'alimentation électrique de l'Algéco) ;
- bouchage des capillaires par les colloïdes et matières en suspension ;
- pannes diverses (pompe, membrane d'électrode sélective percée, dysfonctionnement de l'autonettoyage ...) ;
- approvisionnement de réactifs en provenance des Etats Unis (délai de livraison en raison du passage aux douanes) ;
- reconnexion non immédiate des sondes au système d'acquisition.

Afin de limiter les pertes de données, il est donc primordial de vérifier à minima chaque semaine (ou plus si besoin) l'état de fonctionnement des dispositifs de mesure en continu, ou à distance si un système de transmission des données est disponible.

Performances évaluées en conditions laboratoire

Les performances évaluées en conditions contrôlées au laboratoire sont très acceptables pour les dispositifs de mesure en continu de la matière organique, des nitrates et azote total, des phosphates et du phosphore total : la grande majorité des dispositifs se caractérisent par une répétabilité inférieure à 5%, un biais inférieur à 10 %, un écart de linéarité inférieur à 10 % et une incertitude élargie combinée inférieure à 15 %.

Pour les dispositifs de mesure en continu de l'ammonium, les performances sont moins bonnes mais restent acceptables au vu des niveaux de concentrations visés, car pour la majorité des dispositifs une répétabilité inférieure à 10%, un biais inférieur à 15 %, un écart de linéarité inférieur à 10 % et une incertitude élargie combinée inférieure à 20 % ont été observés.

Performances évaluées en conditions réelles

Les performances évaluées en conditions réelles sont en général, comme pour de nombreux dispositifs de mesure sur site, un peu moins bonnes que celles évaluées en conditions contrôlées.

- Certaines limites de quantification ont augmenté entre le début de l'essai et la fin de l'essai.
- Les sensibilités des dispositifs ont fluctué pendant les 3 mois d'essais, en lien avec les caractéristiques physico-chimiques de l'eau de l'Oise, notamment un niveau de turbidité important à partir de janvier 2016, et l'encrassement des dispositifs

La fidélité intermédiaire est inférieure à 40 % pour les dispositifs de mesure en continu de la matière organique et de l'ammonium, et inférieure à 25 % pour les dispositifs de mesure en continu des nitrates, azote total, phosphates et phosphore total, aux niveaux de concentration les plus élevés.

La répétabilité évaluée à la fin des trois mois d'essai est en général inférieure à 10 % pour les niveaux de concentration élevés pour l'ensemble des dispositifs de mesure.

Les biais, estimés en conditions de fidélité intermédiaire et en condition de répétabilité, sont très importants dans les échantillons de l'Oise non dopés, mais sont généralement inférieurs à 30 % pour les niveaux de concentration élevée (solutions étalons et eau de l'Oise dopée).

Ainsi, les recommandations suivantes sont proposées :

- Pour les dispositifs de mesure en continu de la matière organique basés sur l'absorbance dans l'UV-visible, il est important d'ajuster l'étalonnage en fonction du niveau de turbidité dans le cours d'eau afin d'améliorer les écarts observés entre les mesures réalisées avec les dispositifs et les mesures de référence (méthodes laboratoire). Pour certains dispositifs une correction de l'influence de la turbidité est incluse, mais il peut cependant être pertinent d'optimiser cette correction avec la matrice réelle lors d'un étalonnage au début des essais.
- De même, une correction des dérives observées, notamment pour les dispositifs basés sur une mesure par électrode sélective (nitrates et ammonium) et dépourvus de système de nettoyage, pourrait être envisagée, en appliquant les méthodes proposées par USGS (2006).
- Pour les dispositifs de mesure en continu des nitrates basés sur l'absorbance dans l'UV-visible, un ajustage au début de l'essai (étalonnage local) pourrait être réalisé afin de corriger le biais observé pour certains dispositifs de mesure qui est pratiquement constant sur toute la période d'essai sur site.

Enfin, pour les dispositifs de mesure en continu des phosphates et du phosphore total, aucune dérive ou décalage n'a été observée.

Adéquation avec les concentrations mesurées dans l'Oise

Les dispositifs de mesure en continu de la matière organique, des nitrates, de l'azote total, du phosphore total et des phosphates, possèdent des limites de quantification compatibles avec les niveaux de concentration mesurées dans l'Oise entre octobre 2015 et février 2016. Pour l'ammonium, seuls deux dispositifs (gamme basse), ont des limites de quantification compatibles avec les niveaux de concentration mesurées dans l'Oise entre octobre 2015 et février 2016.

Compatibilité DCE

Les dispositifs de mesure en continu de la matière organique, des nitrates, de l'azote total, du phosphore total et des phosphates ont par ailleurs des limites de quantification qui permettent de voir le seuil très bon / bon et les autres seuils. Concernant l'ammonium, les limites de quantification de deux dispositifs (gamme basse) permettent de voir le seuil très bon / bon et les limites de quantification des autres dispositifs permettent de pouvoir définir le seuil médiocre / mauvais.

En conclusion, il est possible de déployer des dispositifs de mesure en continu pour la surveillance des cours d'eau. Cependant, certains dispositifs de mesure sont mieux adaptés que d'autres pour le suivi en continu des concentrations en nutriments et matière organique en cours d'eau, comme cela est résumé dans le tableau ci-après.

Paramètre	Principe de mesure	Adéquation surveillance cours d'eau (DCE)	Commentaires
Matière organique	Oxydation chimique ou thermique	++	
	Absorbance dans UV-visible	+	ajustage en fonction de la turbidité : nécessaire si aucune correction automatique n'est incluse
Nitrates et azote total	Oxydation thermique	++	ajustage de l'offset lors de l'installation
	Absorbance dans UV-visible	++	ajustage de l'offset lors de l'installation
	Mesure directe par électrode sélective	+	correction des dérives à postériori
	Mesure par ajouts dosés par électrode sélective	++	
Ammonium	Colorimétrie	++	gamme basse
	Absorbance dans UV-visible	-	Limites de quantification trop élevées pour une application en rivière en bon état
	Mesure directe par électrode sélective	+	correction des dérives à postériori et ajustage de l'offset
Phosphates et phosphore total	Colorimétrie - gamme basse (0 - 0,33 mg/L P)	++	
	Colorimétrie - gamme moyenne (0 - 3 mg/L P)	+	

Ces essais riches en enseignements, ont permis d'évaluer en situation réelle, l'applicabilité de dispositifs pour le suivi des paramètres supportant la biologie comme les nutriments (nitrates, ammonium, azote total, phosphates et phosphore total) et la matière organique.

Il s'avère que l'approche métrologique, consistant à caractériser les principales performances peut être mise à profit pour aider à définir les futurs dispositifs de la surveillance et leur adéquation avec les domaines d'application visés.

Cette première évaluation, positive, ne permet pas d'assurer une qualité de données dans le temps. En effet, des outils de contrôle qualité, une vérification régulière de l'étalonnage, une maintenance préventive doivent être mis en place lors du fonctionnement en routine de ce type de dispositifs de mesure en continu pour assurer la confiance lors de l'implémentation de ces outils.

Enfin, une restitution de cette étude a été réalisée le 7 juillet 2016 au LNE et les supports de présentation sont accessibles sur le site Aquaref (<http://www.aquaref.fr/evaluation-performances-capteurs-nutriments-matiere-organique-restitution-etude>). Les protocoles mis en œuvre et les résultats de cette étude sont en cours de valorisation au niveau normatif au sein des travaux de la commission AFNOR T90L - Mesure en continu.

7. REFERENCES

Allan I.J., Vrana B., Greenwood R., Mills G.A., Roig B., Gonzalez C. (2006a) A "toolbox" for biological and chemical monitoring requirements for the European Union's Water Framework Directive, *Talanta*, 69, 302-322

Allan I.J., Mills G.A., Vrana B., Knutsson J., Holmber A., Guigues N., Laschi S., Fouillac A-M., Greenwood R. (2006b) Strategic monitoring for the European Water Framework directive, *TrAC*, 25, 704-715

Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation

Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique

Arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement

Battelle - ETV (2002) Generic Verification Protocol for Long-Term Deployment of Multi-Parameter Water Quality Probes/Sondes

Battelle - ETV (2004a) Generic Verification Protocol for Test Kits for Detection of Atrazine in Water

Battelle - ETV (2004b) Generic Verification Protocol for Portable Technologies for Detecting Cyanide in Water

Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2009) Guidance Document No.19: Guidance on surface water chemical monitoring under the Water Framework Directive

Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau

Directive 2009/90/CE de la commission du 31 juillet 2009 établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux.

E&Y (2013) Rapport sur les intérêts technico - économiques de l'analyse en continu de la qualité de l'eau et des milieux au regard des pratiques actuelles

NF EN ISO 15839 (2006) Qualité de l'eau - Matériel d'analyse/capteurs directs- Spécification et essais de performance

EN 16479 (2014) Qualité de l'eau - Exigences générales et modes opératoires d'essai de performances pour les équipements de surveillance de l'eau - Partie 1 : préleveurs automatiques

PrEN 17075 Draft G (2014) Qualité de l'eau - Exigences générales et modes opératoires d'essai de performances pour les équipements de surveillance de l'eau - Partie 2 : dispositifs de mesure en continu

Roig B., Gonzalez C., Berho C., Guigues N., Valat C., Spinelli S. (2007a) Report on laboratory and field validations of screening tools based on performance criteria evaluation, Projet européen SWIFT-WFD, Délivrable D44

Roig B., Valat C., Berho C., Allan I.J., Guigues N., Mills G.A., Uitzur N., Greenwood R. (2007b) The use of field studies to establish the performance of a range of tools for monitoring water quality, TrAC, 26, 274-282

Strosser P. (2006) Méthodes alternatives de mesure de la qualité chimique de l'eau - Mais qu'en pensent nos voisins européens ?, Présentation lors du workshop national SWIFT-WFD en France, Paris, novembre 2006

USGS (2006) Guidelines and Standard Procedures for Continuous Water-Quality Monitors: Station Operation, Record Computation, and Data Reporting

Normes analytiques

NF EN ISO/CEI 17025 (2005) - Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnage et d'essais

NF ISO 11352 (2013) Qualité de l'eau - Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité

NF T90-210 (2009) Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire

NF EN 25663 (1994) Qualité de l'eau - Dosage de l'azote Kjeldhal - Méthode après minéralisation au sélénium

NF EN 26777 (1993) Qualité de l'eau - Dosage des nitrites - Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire

NF EN ISO 6878 (2005) Qualité de l'eau Dosage du phosphore - Méthode spectrométrique au molybdate d'ammonium

NF EN 1484 (1997) Qualité de l'eau Lignes directrices pour le dosage du carbone organique total (COT) et le carbone organique dissous(COD)

8. ANNEXE 1 : DEFINITION DES PERFORMANCES EVALUEES

Biais :

Estimation d'une erreur systématique (VIM 2012).

Dérive :

Variation continue ou incrémentale dans le temps d'une indication, due à des variations des propriétés métrologiques d'un instrument de mesure (VIM 2012).

Disponibilité ou taux de fonctionnement :

Pourcentage d'une période de mesurage complète durant laquelle la chaîne de mesurage est en état d'accomplir sa fonction de mesurage (NF EN ISO 15839).

Erreur : Différence entre la valeur mesurée d'une grandeur et une valeur de référence (VIM 2012). Cette erreur intègre la composante aléatoire et la composante systématique

Fidélité intermédiaire :

Fidélité dans des conditions de fidélité intermédiaire (VIM 2012).

Condition de fidélité intermédiaire :

Condition de mesurage dans un ensemble de conditions qui comprennent la même procédure de mesure, le même lieu et des mesurages répétés sur le même objet ou des objets similaires pendant une période de temps étendue, mais peuvent comprendre d'autres conditions que l'on fait varier (VIM 2012).

Linéarité :

Condition dans laquelle les mesurages effectués sur des solutions d'étalonnage ayant des valeurs de la caractéristique à déterminer couvrant la plage de mesure déclarée du matériel d'analyse/capteurs direct, ont un rapport linéaire avec les valeurs de la caractéristique à déterminer des solutions d'étalonnage (NF EN ISO 15839).

Méthode de référence :

Méthode utilisée pour obtenir une valeur dite de « référence » du paramètre étudié dans le milieu à laquelle sera comparée la valeur du capteur testé. Le choix a été fait de privilégier les méthodes normalisées quand elles sont disponibles. Cette méthode sera mise en œuvre au laboratoire sur un nombre minimal de 24 échantillons comme recommandé dans le projet de norme prEN 17075.

Méthode de référence secondaire :

Méthode utilisée sur site (appareils portatifs, kits colorimétriques) pour obtenir une valeur dite de « référence » du paramètre étudié dans le milieu à laquelle sera comparée la valeur du capteur testé. Cette méthode sera mise en œuvre de manière intensive, au cours de chaque campagne de mesure.

Performance combinée :

Combinaison des performances individuelles en conditions contrôlées (répétabilité, biais et linéarité) et exprimée sous la forme d'une incertitude de mesure élargie avec un facteur l'élargissement de 2 (prEN 17075)

Répétabilité :

Étroitesse de l'accord entre les indications ou les valeurs mesurées obtenues par des mesurages répétés du même objet ou d'objets similaires dans des conditions de répétabilité.

Conditions de répétabilité :

Conditions de mesurage dans un ensemble de conditions qui comprennent la même procédure de mesure, les mêmes opérateurs, le même système de mesure, les mêmes conditions de fonctionnement et le même lieu, ainsi que des mesurages répétés sur le même objet ou des objets similaires pendant une courte période de temps (VIM 2012).

Sensibilité :

Quotient de la variation d'une indication d'un système de mesure par la variation correspondante de la valeur de la grandeur mesurée (VIM 2012).

9. ANNEXE 2 : METHODES DE REFERENCE LABORATOIRE ET METHODE DE REFERENCE SECONDAIRE RETENUE POUR CHAQUE PARAMETRE

Paramètre	Méthode de référence (laboratoire)	Incertitude sur la méthode de référence laboratoire	Méthode de référence secondaire (sur site)
Nitrates - NO ₃	Electrophorèse capillaire - méthode interne validée selon NF T90-210	5% (1,5 - 18 mg/L NO ₃)	Méthode photométrique Test en tube spectroquant 14563 / 0,5 - 80 mg/L NO ₃ -N Pastel UV (Absorbance UV-visible)
Nitrites - NO ₂	NF EN 26777	13 % (0,001 - 0,010 mg/L NO ₂) 5 % (0,010 - 0,200 mg/L NO ₂)	-
Ammonium - NH ₄	Electrophorèse capillaire - méthode interne validée selon NF T90-210	5 % (0,01 - 1,5 mg/L NH ₄)	Méthode photométrique Test en tube spectroquant 14739 / 0,01 - 2.000 mg/L NH ₄ -N
Azote Kjeldalh - NTK	NF EN 25663	5 % (0,5 - 2,5 mg/L N)	-
Orthophosphates - PO ₄	Electrophorèse capillaire - méthode interne validée selon NF T90-210	5 % (0,01 - 1,0 mg/L PO ₄)	Méthode photométrique Test en tube spectroquant 14543 / 0,05 - 5.00 mg/L PO ₄ -P
Phosphore total - P _{tot}	NF EN ISO 6878	5 % (0,01 - 1,0 mg/L P)	-
Carbone organique - COT	NF EN 1484	9 % (1 - 100 mg/L)	Pastel UV (Absorbance UV-visible)

10. ANNEXE 3 : PROGRAMME ET PLANNING DES MAINTENANCES, VERIFICATIONS ET MESURES DE CONTROLE PENDANT L'ESSAI SUR SITE

Campagne	Date	Description
	12 octobre - 16 novembre 2015	<ul style="list-style-type: none"> - Installation des dispositifs de mesure, - Raccordement hydraulique et électrique, - Tests de bon fonctionnement.
n° 1	26-30 octobre 2015	<ul style="list-style-type: none"> - Vérification des étalonnages, - Début de l'acquisition des mesures en continu, - Mesures de contrôle qualité sur 4 jours : mesures sur site avec les méthodes de référence secondaires et prélèvements pour méthode de référence au laboratoire.
n° 2	16-20 novembre 2015	<ul style="list-style-type: none"> - Maintenance si nécessaire, - Vérification des étalonnages après la maintenance, - Mesures de contrôle qualité sur 4 jours : mesures sur site avec les méthodes de référence secondaires et prélèvements pour méthode de référence au laboratoire.
n° 3	7-11 décembre 2015	<ul style="list-style-type: none"> - Maintenance si nécessaire, - Vérification des étalonnages après la maintenance, - Mesures de contrôle qualité sur 4 jours : mesures sur site avec les méthodes de référence secondaires et prélèvements pour méthode de référence au laboratoire.
n° 4	4-8 janvier 2016	<ul style="list-style-type: none"> - Maintenance si nécessaire, - Vérification des étalonnages après la maintenance, - Mesures de contrôle qualité sur 4 jours : mesures sur site avec les méthodes de référence secondaires et prélèvements pour méthode de référence au laboratoire.
n° 5	25-29 janvier 2016	<ul style="list-style-type: none"> - Maintenance si nécessaire, - Vérification des étalonnages après la maintenance, - Mesures de contrôle qualité sur 4 jours : mesures sur site avec les méthodes de référence secondaires et prélèvements pour méthode de référence au laboratoire.
	4-18 février 2016	<ul style="list-style-type: none"> - Désinstallation des instruments

11. ANNEXE 4 : SYNTHÈSE DES TYPES DE DONNÉES, DES SUPPORTS ET DES FRÉQUENCES DES DONNÉES À ENREGISTRER ET STOCKER

Données à enregistrer	Support local d'enregistrement	Fréquence d'enregistrement sur support local	Fréquence d'enregistrement sur support centralisé Aquaref	Objectif
Dates et heures des prélèvements	<ul style="list-style-type: none"> • Cahier labo • Fiche modèle sur PC 	A chaque prélèvement	A la fin de la campagne	Traçabilité documentaire des prélèvements
Paramètres environnementaux (météo, débit, T etc.)	<ul style="list-style-type: none"> • Cahier labo • Fiche modèle sur PC 	Chaque jour (+ si événement exceptionnel) - enregistrement via les sondes multiparamètres, site vigicrue (hauteur d'eau)	A la fin de la campagne	Traçabilité des conditions de prélèvements Définition des caractéristiques du site
Essais de linéarité	<ul style="list-style-type: none"> • Fichiers de données des dispositifs • Cahier labo • Fiche modèle sur PC 	Dernière campagne	A la fin de la campagne	Comparaison des performances (biais, répétabilité, linéarité) avant et après 3 mois d'immersion dans le milieu
Données de vérification des étalonnages	<ul style="list-style-type: none"> • Fichiers de données des dispositifs • Cahier labo • Fiche modèle sur PC 	A chaque campagne	A la fin de la campagne	Evaluation du biais, de la fidélité et de la linéarité sur solutions étalon et échantillons dopés
Encrassement - Photos	<ul style="list-style-type: none"> • Appareil photo • Répertoire dédié sur PC 	A chaque campagne	A la fin de la campagne	visualiser l'encrassement des capteurs dans le temps
Données de mesure en continu des différents dispositifs	<ul style="list-style-type: none"> • Fichiers de données des dispositifs 	A chaque fin de campagne A la fin de l'essai	A la fin de la campagne A la fin de l'essai	Comportement des dispositifs sur 3 mois
Mesure de référence secondaire sur site	<ul style="list-style-type: none"> • Cahier labo • Fiche modèle sur PC 	A chaque mesure	A la fin de la campagne	Evaluation du biais en conditions réelles
Mesure de référence laboratoire	<ul style="list-style-type: none"> • Cahier labo • Fiche modèle sur PC 		A réception des résultats	Evaluation du biais en conditions réelles

12. ANNEXE 5 : FORMULES DE CALCUL DES PERFORMANCES

12.1 PERFORMANCES EN CONDITIONS CONTROLEES

Les différentes performances évaluées en conditions contrôlées au laboratoire ont été estimées comme suit :

- Biais - b

Le biais est estimé en calculant la moyenne des 6 mesures réalisées pour chaque solution étalon et en soustrayant la valeur de référence de la solution étalon.

$$b_i = (m_{i, moy} - Q_{i,ref})$$

$$b_i \% = (m_{i, moy} - Q_{i,ref}) / Q_{i,ref}$$

avec

b_i : biais pour la solution étalon i

$m_{i, moy}$: moyenne des mesures du dispositif de mesure en continu pour la solution étalon i

$Q_{i,ref}$: valeur de référence de la solution étalon i

i se réfère aux solutions étalons numéro 2 à 7 (hors limite de quantification et niveau le plus faible)

- Répétabilité - S_r

La répétabilité sera estimée en calculant l'écart type sur les 6 mesures réalisées pour chaque solution étalon en utilisant la formule suivante :

$$S_{r i} = \sqrt{\left(\frac{\sum (m_{i, moy} - m_j)^2}{n - 1} \right)}$$

$$CV_i \% = 100 \times S_{r i} / m_{i, moy}$$

avec

m_j : mesure du dispositif de mesure en continu pour la solution étalon i

$m_{i, moy}$: moyenne des mesures du dispositif de mesure en continu pour la solution étalon i

$Q_{i,ref}$: valeur de référence de la solution étalon i

- Linéarité

La linéarité sera estimée en calculant l'écart à la droite de régression pour chaque solution étalon selon la procédure suivante :

- Etablir la droite de régression pour les solutions étalons au moyen de la méthode des moindres carrés.
- Calculer l'écart relatif à la droite de regression pour chaque mesure dans les solutions étalon.
- Reporter la valeur absolue maximale de l'écart relatif.

- **Sensibilité - p**

La sensibilité sera estimée par la pente de la droite de régression. Le cas particulier des appareils qui ne rendent pas de signal brut mais une information déjà calculée ne sera pas traité.

- **Limite de quantification - LQ**

La limite de quantification est estimée comme 10 fois l'écart type sur les 6 mesures réalisées sur la solution d'étalon au niveau de concentration le plus bas.

12.2 PERFORMANCES EN CONDITIONS REELLES

Les différentes performances évaluées en conditions réelles sur site seront estimées comme suit :

- **Biais - b**

Le biais a été estimé de la même manière qu'en laboratoire fin d'essai sur site pour les 2 solutions étalons retenues.

- **Erreur - e**

L'erreur a été estimée en calculant la différence entre la mesure obtenue avec le dispositif de mesure en continu dans le milieu naturel et une valeur de référence obtenue au moyen d'une méthode de référence sur échantillon réel.

$$e_j = (m_j - Q_{j,ref})$$

$$e_j \% = (m_j - Q_{j,ref}) / Q_{j,ref}$$

avec

m_j : mesure du dispositif de mesure en continu

$Q_{j,ref}$: valeur de référence obtenue au moyen d'une méthode de référence

Le percentile 90 de l'ensemble des valeurs de e_j % a été reporté.

Par ailleurs, des graphiques superposant sur la totalité de la durée de l'essai les données obtenues par les dispositifs de mesure en continu et par les méthodes de références ont été réalisés.

- **Répétabilité - S_r**

La répétabilité a été estimée de la même manière qu'en laboratoire, à la fin d'essai sur site, pour les 2 solutions étalons retenues.

- **Fidélité intermédiaire - S_{FI}**

La fidélité intermédiaire a été estimée en calculant l'écart-type sur les mesures réalisées lors de chaque campagne de mesures sur les 2 solutions étalons retenues.

$$S_{FI} = \sqrt{\left(\frac{\sum (m_{i, moy} - m_j)^2}{n - 1} \right)}$$

$$S_{FI} \% = 100 \times S_{FI} / Q_{i,ref}$$

avec

m_i : mesure du dispositif de mesure en continu pour la solution étalon i

$m_{i, moy}$: moyenne des mesures du dispositif de mesure en continu pour la solution étalon i

$Q_{i,ref}$: valeur de référence de la solution étalon i

- **Sensibilité - p**

La sensibilité sera estimée selon :

$$p_j = (m_{2,j} - m_{1,j}) / (Q_{2,ref} - Q_{1,ref})$$

avec

$m_{2,j}$: la mesure du dispositif de mesure en continu pour la solution la plus concentrée

$m_{1,j}$: la mesure du dispositif de mesure en continu pour la solution la moins concentrée

La sensibilité a été estimée, d'une part, à partir des mesures réalisées sur les 2 solutions étalons sélectionnées et, d'autre part, sur un échantillon naturel avant et après dopage.

- **Limite de quantification - LQ**

La limite de quantification est estimée de la même manière qu'en laboratoire, à la fin d'essai sur site, comme 10 fois l'écart type sur les 6 mesures réalisées sur la solution d'étalon au niveau de concentration le plus bas.

13. ANNEXE 6 - DONNEES DE REFERENCES

13.1 CONTROLES QUALITE

Les écarts relatifs entre les doubles échantillons pour les mesures de référence laboratoire sont présentés dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Ecart relatif entre les doubles échantillons pour les mesures de référence laboratoire

	NO3 U = 5%	NO2 U = 5%	PO4 U = 5%	NH4 U = 5%	COT U = 9 %
30/10/2015	4,0%	0,0%	42%	0,0%	0,0%
18/11/2015	0,0%	0,9%	9,4%	8,3%	5,1%
09/12/2015	0,0%	2,5%	0,0%	0,0%	0,0%
06/01/2016	4,0%	0,0%	3,6%	0,0%	0,0%
26/01/2016	0,0%	2,8%	10%	4,7%	4,4%

Les écarts observés pour les nitrates et les nitrites sont inférieurs à l'incertitude élargie de 5 %.

De même pour le COT, les écarts observés sont inférieurs à l'incertitude élargie de 9 %.

Pour l'ammonium, les écarts observés peuvent être supérieurs à l'incertitude élargie de 5% et atteindre 8,3 %, mais restent inférieurs à 10%. Pour les phosphates, les écarts observés sont souvent supérieurs à l'incertitude élargie de 5% et peuvent atteindre 10 %. Par ailleurs, pour les phosphates, les résultats obtenus le 30/10/15 montrent un écart relatif important entre les deux échantillons qui correspond en relatif à 42 % mais en absolu à seulement 0,02 mg/L P pour un niveau de concentration proche de la limite de quantification.

Les écarts relatifs entre les doubles échantillons pour les mesures de référence sur site sont présentés dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Ecart relatif entre les doubles échantillons pour les mesures de référence sur site

	Pastel UV LNE		Pastel UV Ineris		Kits Merck			
	COT	NO3	COT	NO3	PO4	PO4	NO3	NH4
	brut	brut	brut	brut	brut	< 0,45 µm	brut	brut
28/10/2015	10,9%	0,0%	0,0%	0,0%	7,4%		0,0%	4,6%
29/10/2015	3,8%	0,0%	50,2%	0,0%	0,0%		0,0%	3,7%
16/11/2015	4,6%	0,0%	16,4%	0,8%	0,0%	0,0%		12,5%
18/11/2015	4,0%	0,8%	2,9%	0,8%	0,0%	0,0%	6,9%	4,8%
09/12/2015	7,3%	0,8%	5,9%	1,5%	8,8%	0,0%	3,2%	
05/01/2016	12,9%	0,0%	1,2%	0,0%	0,0%		0,0%	8,3%
06/01/2016	5,4%	0,8%	5,7%	0,0%	11,8%	0,0%	1,6%	6,3%
26/01/2016	10,9%	0,4%	0,0%	0,0%			1,5%	5,5%
27/01/2016	21,4%	0,7%	1,2%	0,7%			1,5%	14,1%
28/01/2016	36,5%	2,9%	26,5%	0,7%			2,9%	10,6%

Pour le COT, la limite de quantification estimée à partir de la dispersion sur la solution étalon de niveau le plus bas est de 2,9 mg/L. Ainsi les écarts entre les doubles échantillons peuvent atteindre 30-50% quand les concentrations sont proches de cette valeur.

Pour les nitrates, les écarts observés avec le Pastel UV et le kit Merck sont généralement inférieurs à 5% (sauf une fois le 18/11/15 pour le kit Merck).

Pour l'ammonium, les écarts observés avec le kit Merck sont compris entre 3.7 et 14 %.

Pour les phosphates, les écarts observés avec le kit Merck sur eau brut et eau filtrée à 0,45 µm sont compris entre 0 et 12 %.

Ces résultats sont tout à fait satisfaisants compte tenu des niveaux de concentrations parfois très faibles mesurés dans l'Oise pendant la période de test.

13.2 COMPARAISON ENTRE LES METHODES SUR SITE ET LES METHODES DE REFERENCE LABORATOIRE

Une comparaison entre les méthodes de référence sur site et les méthodes de référence laboratoire a été réalisée pour le carbone organique, l'ammonium, les nitrates et les phosphates.

Les données du Pastel UV sont assez cohérentes avec les données de référence laboratoire pour le paramètre COT dans l'eau de l'Oise, avec quelques surestimations lors des épisodes de crues (Figure 48). Une interférence potentielle sur la détermination du COT au moyen du Pastel UV est la turbidité de l'échantillon.

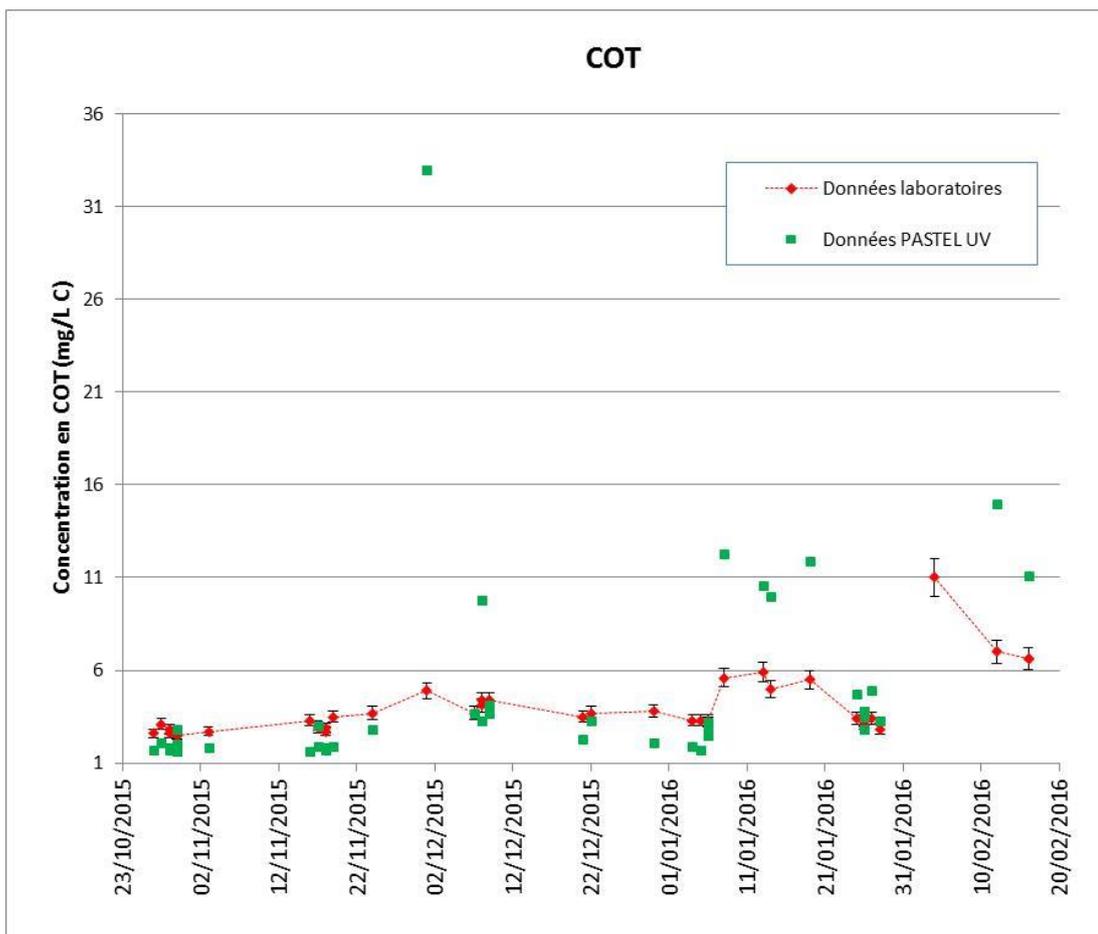


Figure 48 : Comparaison entre les données de référence laboratoire et les méthodes secondaires (Pastel UV) sur l'eau de l'Oise pour la détermination du carbone organique

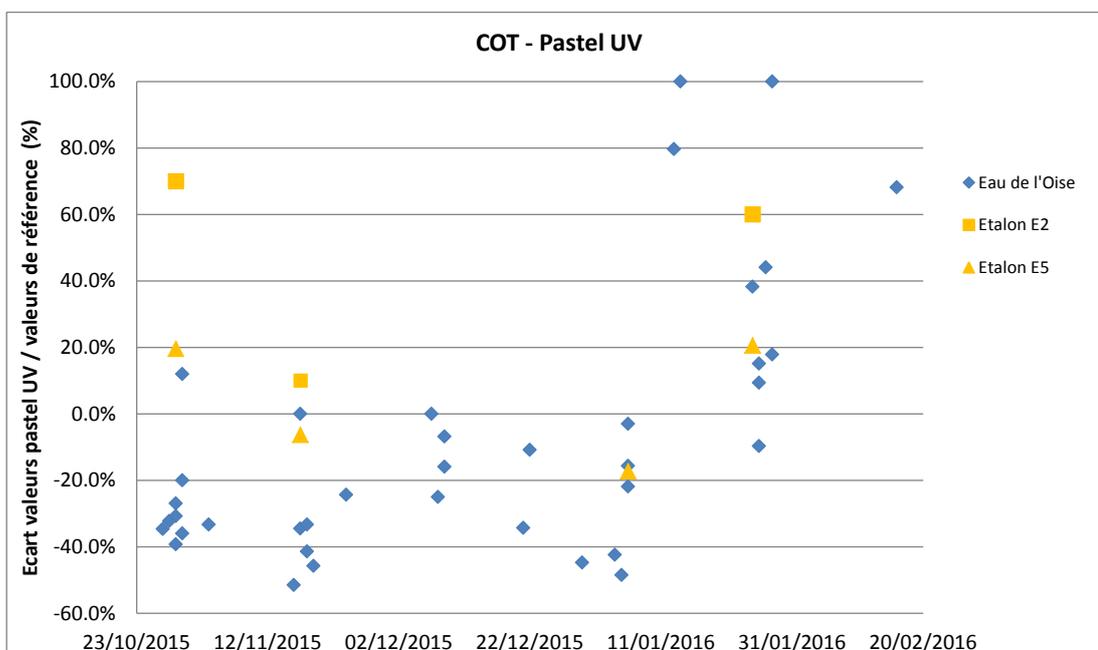


Figure 49 : Ecarts entre les mesures réalisées avec le Pastel UV et les données laboratoire pour le carbone organique

Les écarts relatifs entre le Pastel UV et la méthode de référence laboratoire (Figure 49) semblent assez importants (-60 % à 100 %) pour l'Oise et l'étalon de

niveau bas (E2) mais les niveaux de concentration sont assez faibles (- 1 et 10 mg/L C). Les écarts relatifs pour l'étalon de niveau haut (E5 - 20 mg/L C) sont compris entre -20 % et +20 %.

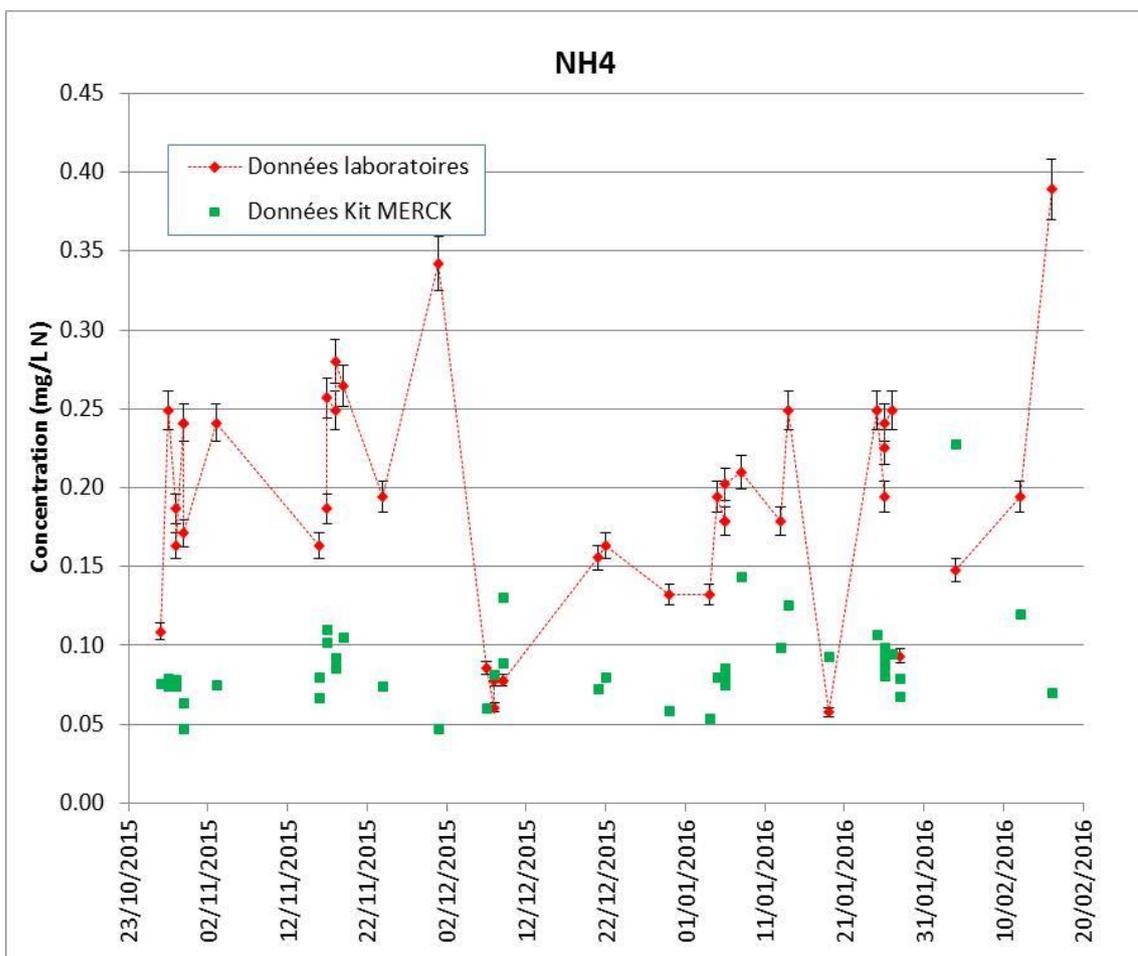


Figure 50 : Comparaison entre les données de référence laboratoire et les méthodes secondaires (kit Merck) sur l'eau de l'Oise pour la détermination de l'ammonium

En ce qui concerne l'ammonium, une sous-estimation de la concentration dans l'Oise déterminée avec le kit Merck, de l'ordre de 0,05 à 0,15 mg/L N et atteignant 0,3 mg N/L, peut être mise en évidence (Figure 50).

Les écarts relatifs entre le kit Merck et la méthode de référence laboratoire sont inférieurs à 10 % pour les étalons (E2, E5 gammes basses et hautes) (Figure 51). Par contre pour l'Oise, ces écarts varient entre -80 % et +80 %, pour des teneurs relativement faibles proches de l'étalon de niveau bas de la gamme basse BC.

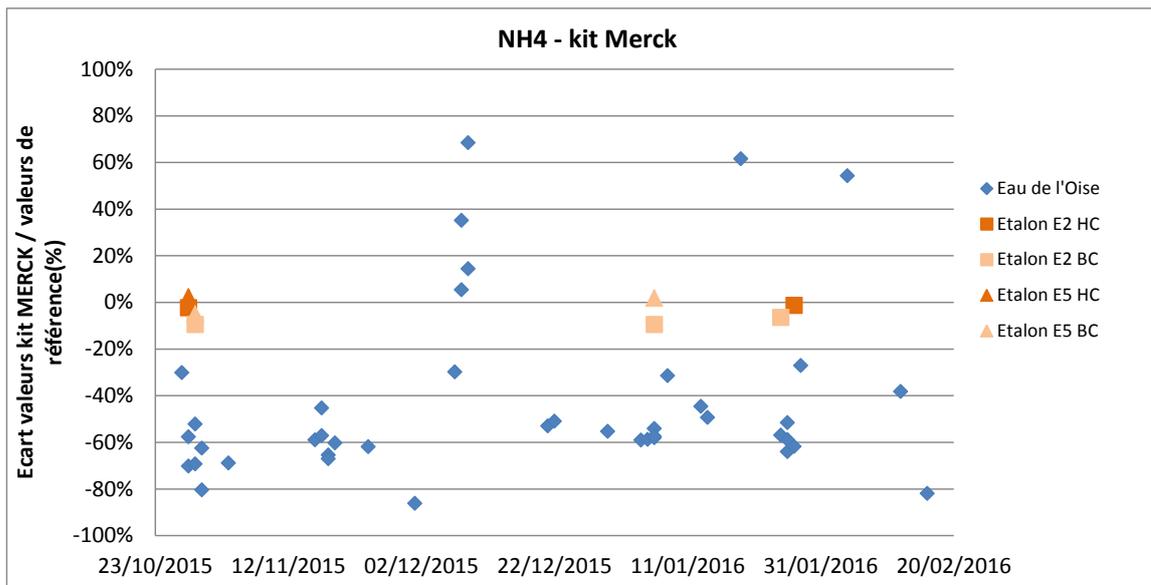


Figure 51 : Ecarts entre les mesures réalisées avec le kit Merck et les données de référence laboratoire pour l’ammonium

Pour les nitrates, les données du Pastel UV sont très cohérentes avec les données de référence laboratoire dans l’eau de l’Oise (Figure 52). Le kit Merck a tendance à légèrement surestimer les teneurs mesurées dans l’Oise, avec quelques valeurs jugées aberrantes, comme par exemple le point à 6 mg/L N (Figure 52).

Les écarts relatifs entre le Pastel UV et la méthode de référence laboratoire (Figure 53) sont raisonnables dans l’Oise (-20 % à 20 %) et très faibles pour les solutions étalons (-5 % à 5 %). Des résultats similaires sont observés pour les écarts relatifs entre le kit Merck et la méthode de référence laboratoire pour les solutions étalons mais pas pour les échantillons d’eau de l’Oise qui présentent des écarts relatifs compris entre - 15 % et 80 % (Figure 54).

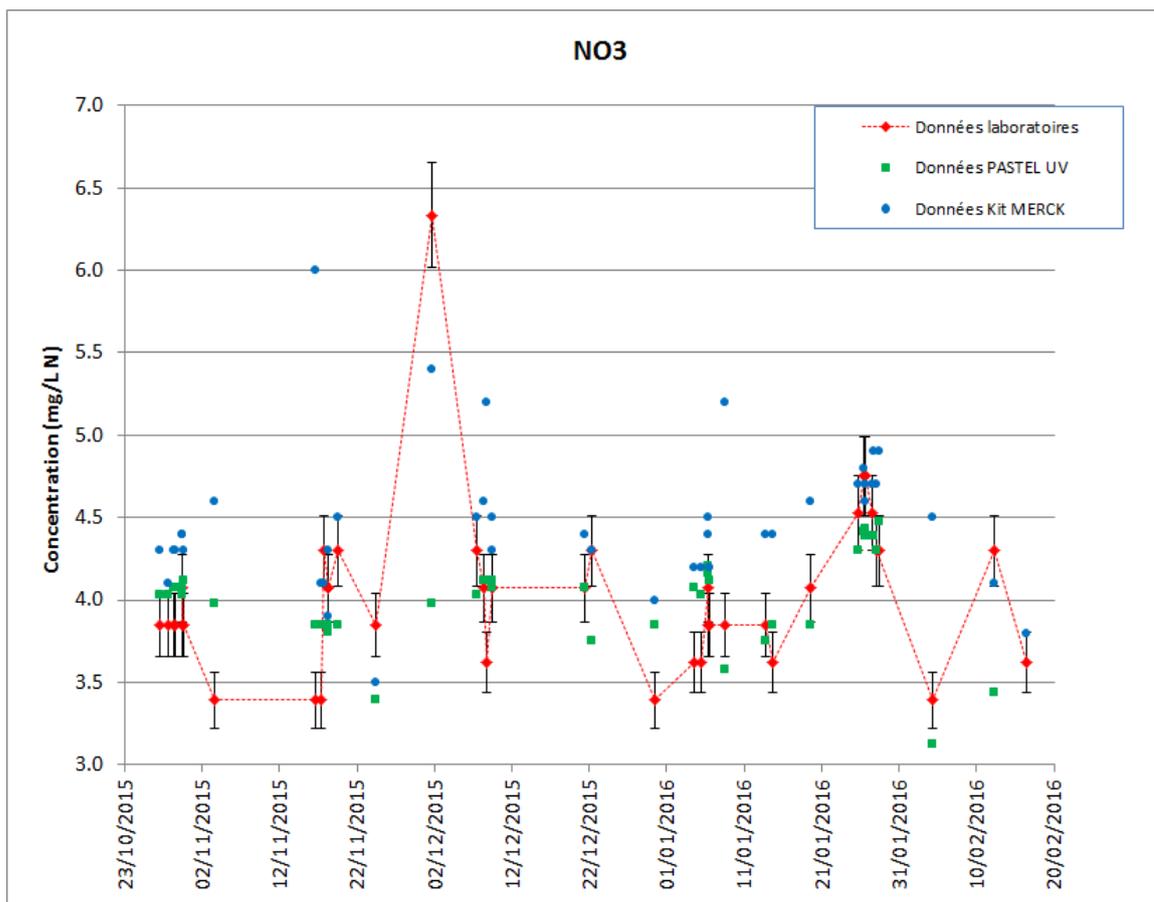


Figure 52 : Comparaison entre les données de référence laboratoire et les méthodes secondaires (Pastel UV et kit Merck) sur l'eau de l'Oise pour la détermination des nitrates

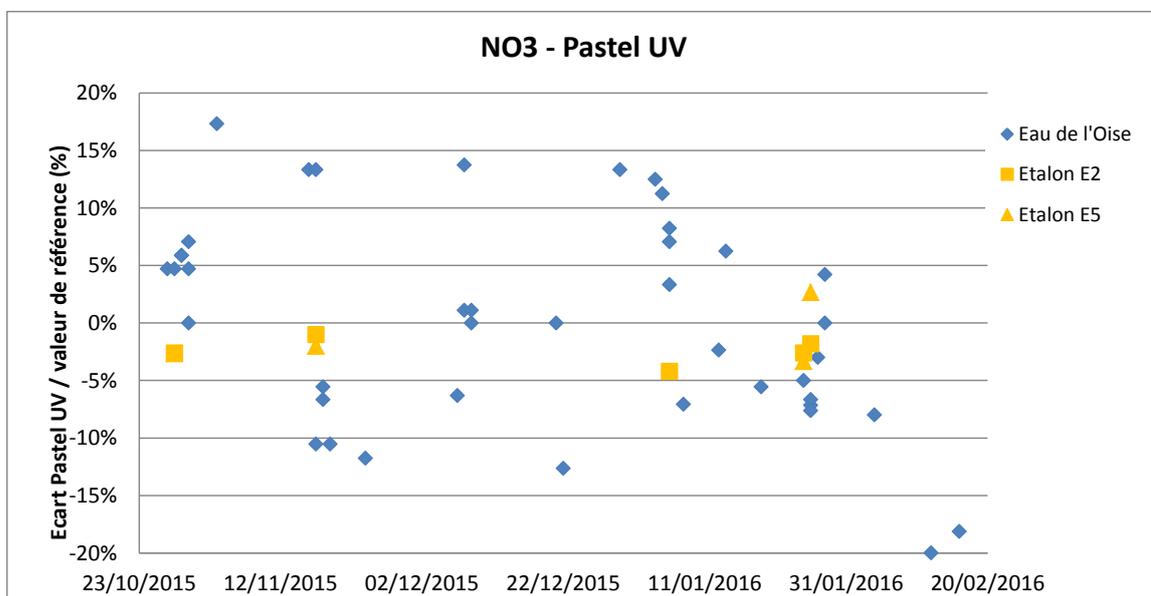


Figure 53 : Ecart entre les mesures réalisées avec le Pastel UV et les données de référence laboratoire pour les nitrates

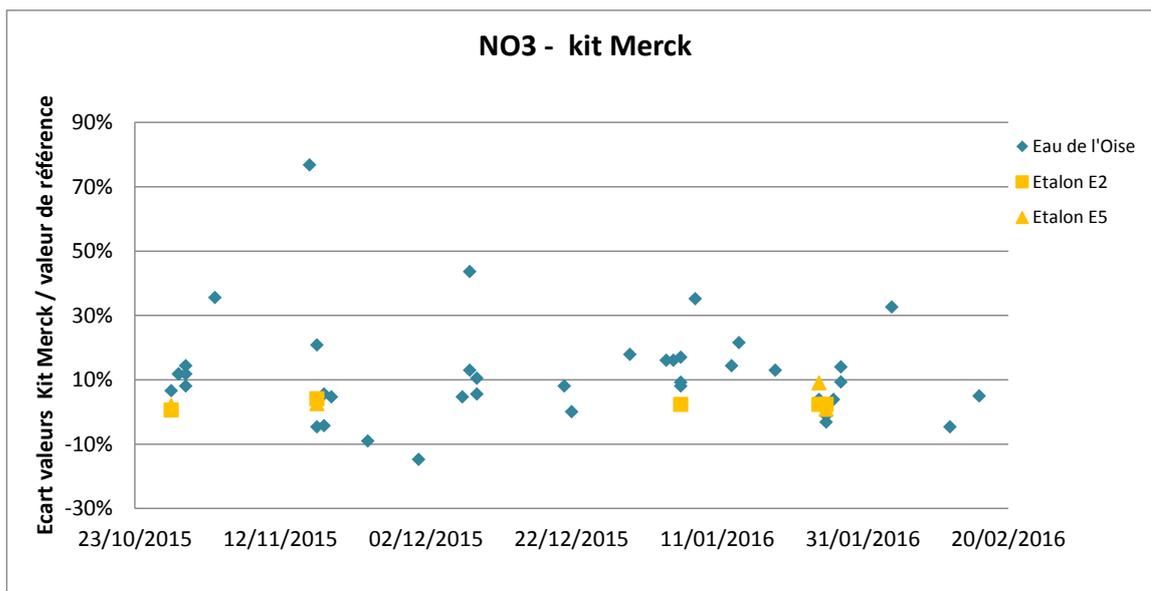


Figure 54 : Ecart entre les mesures réalisées avec le kit Merck et les données de référence laboratoire pour les nitrates

Pour les phosphates, les données du kit Merck (échantillons filtrés à 0,45 µm) sont légèrement plus fortes que celles de la méthode de référence laboratoire, de l'ordre de 0,01 à 0,04 mg/L P (Figure 55). Les données sur les échantillons non filtrés montrent bien l'impact de la quantité de matières en suspension et de colloïdes sur la mesure du phosphates dans l'Oise, avec des écarts pouvant atteindre 0,3 mg/L P.

Les écarts relatifs entre le kit Merck et la méthode de référence laboratoire pour les solutions étalons, compris entre 2 et 20 % sont acceptables. Mais pour les échantillons d'eau de l'Oise, ces écarts relatifs sont compris entre - 50 % et 80 % (Figure 56).

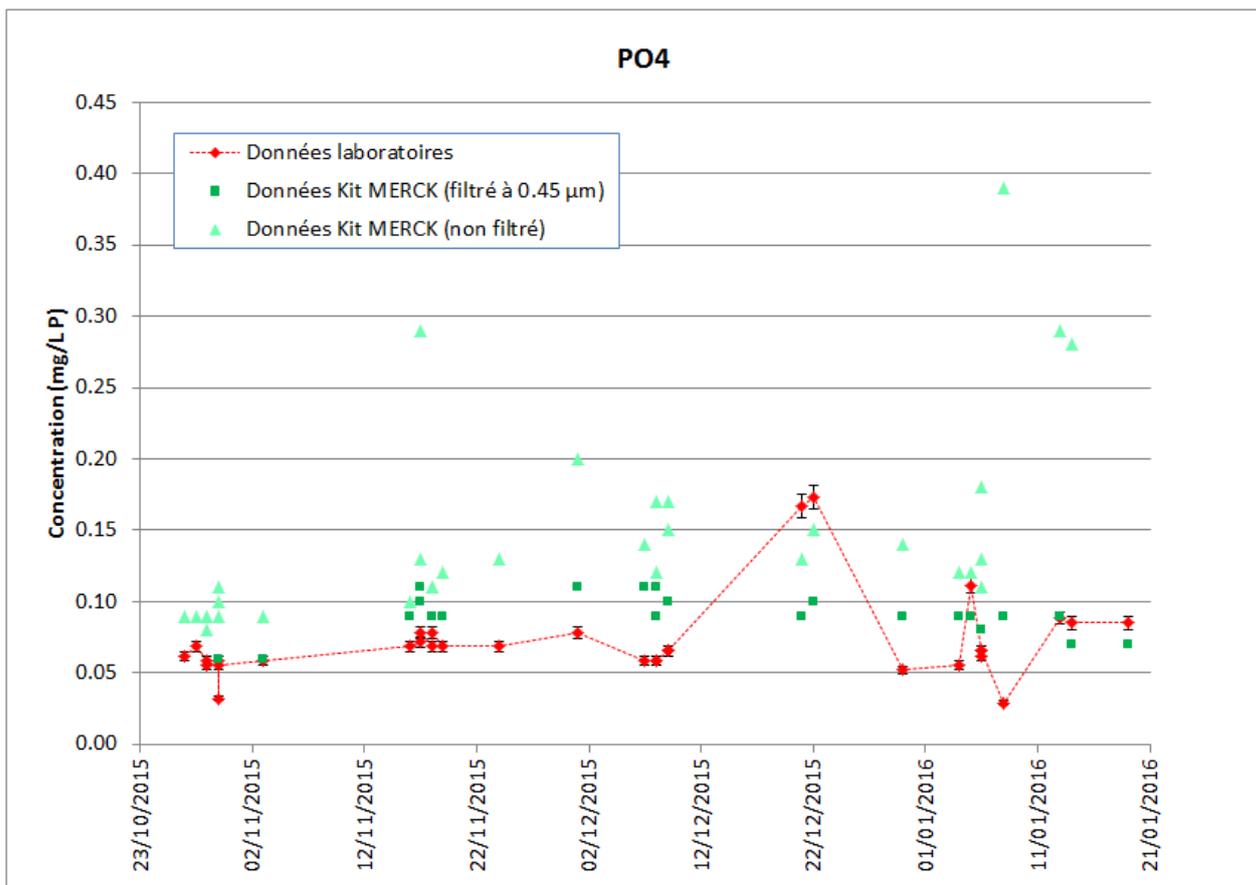


Figure 55 : Comparaison entre les données de référence laboratoires et les méthodes secondaires (kit Merck) sur l'eau de l'Oise pour la détermination des phosphates

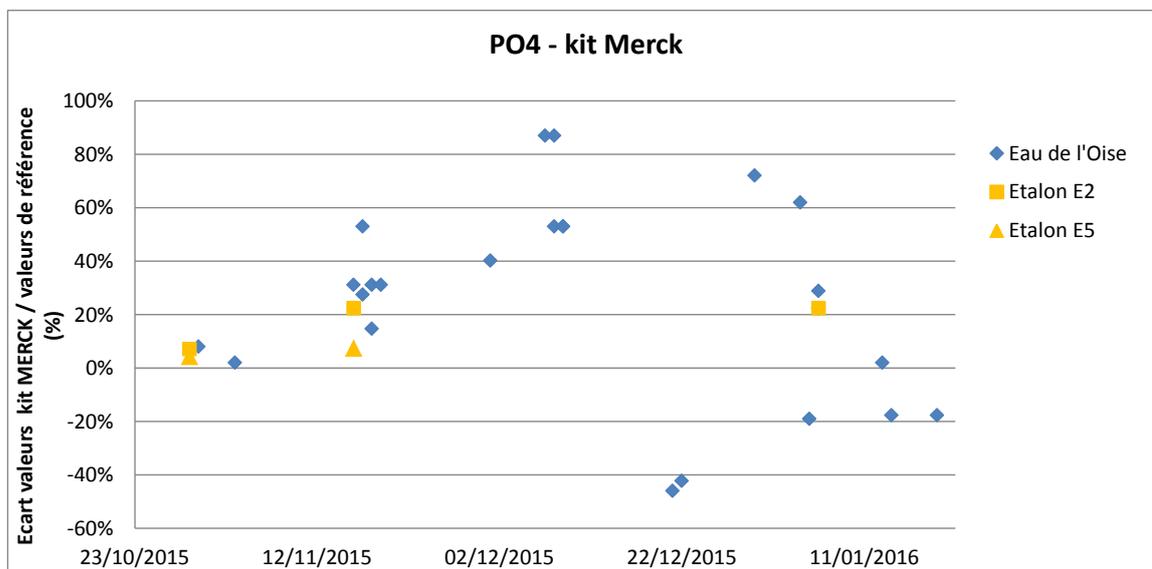


Figure 56 : Ecart entre les mesures réalisées avec le kit Merck et les données de référence laboratoire pour les phosphates