

Bilan des essais d'intercomparaison « Mesures in situ et Echantillonnage d'eau en cours d'eau et eaux de baignades » sur la période 2018 - 2022

B. Lepot (Ineris), N. Guigues (LNE), B. Constantin (BIPEA)

Juin 2023

Note de synthèse

En partenariat avec



Avec le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Cette synthèse a été réalisée dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2022-2023. Il s'agit d'un partenariat OFB - Aquaref au titre du thème C « Améliorer les opérations d'échantillonnage » de l'action C3a.

Auteurs :

Bénédicte Lepot
INERIS
Benedicte.lepot@ineris.fr

Nathalie Guigues
LNE
Nathalie.guigues@lne.fr

Vérification du document :

Jean-Philippe Ghestem
BRGM
jp.ghestem@brgm.fr

Les correspondants

OFB : Nicolas Gaury (nicolas.gaury@ofb.gouv.fr)

INERIS : Bénédicte Lepot (benedicte.lepot@ineris.fr)

LNE : Nathalie Guigues (Nathalie.guigues@lne.fr)

Référence du document : B.Lepot, N.Guigues - Bilan des essais d'intercomparaison « Mesures in situ et Echantillonnage d'eau en cours d'eau et eaux de baignades » sur la période 2018 - 2022- Rapport AQUAREF 2023 - 41 p.

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

Table des matières

1. INTRODUCTION	4
2. DESCRIPTION DES ESSAIS D'APTITUDE	6
2.1 Paramètres physico-chimiques mesurés in situ	6
2.1.1 Nombre d'essais sur la période 2018-2022	6
2.1.2 Dispersion des niveaux de concentration - essais matrice eau	7
2.2 Echantillonnage - Paramètres chimiques mesurés au laboratoire	13
2.2.1 Nombre d'essais sur la période 2018-2022	13
2.2.2 Dispersion des niveaux de concentration - essais matrice eau	15
3. BILAN SUR LA FIDÉLITÉ	21
3.1 Répétabilité (Cv _r)	21
3.2 Reproductibilité (CVR)	23
3.3 Ratio (CVR/Cv _r)	24
3.4 Comparaison des CVR avec les CILs analytiques	25
4. ESTIMATION DES INCERTITUDES DE MESURE	29
4.1 Incertitude de mesure	30
4.2 Contribution de l'effet préleveur	32
5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	32
6. ANNEXES	34

1. INTRODUCTION

La directive cadre sur l'eau (DCE) 2000/60/CE du 23 octobre 2000 fixe des objectifs à atteindre pour l'ensemble des milieux aquatiques européens (bon état des eaux, réduction ou suppression des rejets de substances prioritaires, non détérioration de l'état des eaux).

A l'intérieur de ce cadre réglementaire, la qualité et la maîtrise des données acquises ont une importance capitale non seulement pour comparer les résultats à des valeurs seuils mais également pour identifier avec un degré de confiance suffisant les tendances d'évolution des concentrations en polluants.

Les notions de comparabilité des données et d'estimation des incertitudes de mesure sont maintenant assez largement abordées par les laboratoires à travers notamment la participation aux campagnes d'essais d'aptitude pour les méthodes d'analyse. Elles permettent bien sûr aux laboratoires de vérifier leurs performances et d'améliorer leurs pratiques mais elles apportent également, pour les utilisateurs de données, des informations sur la variabilité des résultats analytiques au sein de la profession et sur de possibles effets liés au choix de la méthode utilisée.

A l'inverse, les étapes d'échantillonnage, première étape de l'acquisition/production de données, ont été beaucoup moins étudiées et prises en compte. Or, elles peuvent contribuer de façon très significative à la qualité de la mesure et à son incertitude. Depuis 2009, la possibilité d'accréditer l'activité « échantillonnage eau » existe pour toute structure (organisme adossé à un laboratoire ou non), et l'arrêté Agrément¹ stipule qu'un résultat analytique ne peut être rendu sous agrément que si l'échantillonnage est réalisé sous accréditation. La norme ISO/CEI 17025 (2017) insiste sur la nécessité de prendre en compte l'incertitude associée à l'échantillonnage dans l'évaluation de l'incertitude de mesure.

Des outils permettant de garantir un minimum de qualité sur l'étape échantillonnage ont été mis en place progressivement :

- Publication d'une norme sur les contrôles qualité liés à l'échantillonnage (publication du FD T 90-524², 2015) ;
- Elaboration d'un cahier des charges type³ pour la mise en œuvre et l'organisation au niveau national d'essais d'aptitude « échantillonnage » et « paramètres physico-chimiques sur site » sur les eaux continentales et d'une liste d'ensembles de sites⁴ sur laquelle les essais d'aptitude peuvent être menés au niveau national.

Depuis 2018, les Organismes de Comparaisons InterLaboratoires (OCILs) français, AGLAE et BIPEA proposent des essais d'aptitude relatifs aux opérations d'échantillonnage d'eau et aux mesures des paramètres physico-chimiques sur site dans les eaux continentales (cours

¹ Arrêté du 26 juin 2023 portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement

² FD T 90-524 : Contrôle qualité - Contrôle qualité pour l'échantillonnage et la conservation des eaux

³ B. Lepot, N. Guigues – Cahier des charges type pour la réalisation d'un essai d'aptitude « Mesures des paramètres physico-chimiques sur site pour tout type d'eau » et d'un essai d'aptitude « échantillonnage en eau de surface continentale » - 2016

⁴ B. Lepot, N. Guigues – Développement d'essais d'aptitude pour les mesures in situ et l'échantillonnage d'eau - Sélection de sites - 2018

d'eau, eau de baignade) selon le cahier des charges³ mentionné précédemment et les sites identifiés⁴ par Aquaref. Ces essais sont réalisés à une fréquence de 2 à 3 fois par an par chaque OCIL. Ils accueillent en moyenne une dizaine d'organismes de prélèvement, qui peuvent ainsi s'évaluer, se comparer entre eux et vérifier leurs performances par rapport à la profession. L'un des points forts de ces essais d'aptitude est que chaque participant s'évalue sur divers sites (plusieurs niveaux de concentration) et non uniquement sur un seul site (une seule concentration).

Le circuit des essais d'aptitude sur les mesures in situ et échantillonnage est référencé « CIL 92 : Mesure de paramètres physico-chimiques sur site et Echantillonnage de différents types d'eau » par BIPEA et « 100A-100C : Mesures in situ et Echantillonnage dans différents types d'eaux » par AGLAE.

Cette note dresse un état des lieux des données de répétabilité et de reproductibilité obtenues sur la période 2018-2022 par les participants préleveurs aux essais d'aptitude BIPEA. Cette note apportera également les premières tendances en termes d'incertitude de mesure (échantillonnage + analyse).

2. DESCRIPTION DES ESSAIS D'APTITUDE

Les rapports des essais d'aptitude de la période 2018-2022, les données de fidélités de ces essais (répétabilité, reproductibilité) et les données brutes anonymisées des différents essais ont été transmises par BIPEA à Aquaref.

Le premier travail a consisté à décrire, sur la base des données reçues, le jeu de données pour chaque paramètre ; à savoir :

- le nombre d'essai réalisés sur la période 2018-2022 ;
- les niveaux de concentration mesurés durant les essais (valeur minimum, moyenne et maximum) ;
- le type d'eau sur lequel les essais ont été réalisés (cours d'eau, eau de baignade).

Puis, pour chaque essai réalisé sur la période 2018-2022 et pour chaque paramètre, les résultats en concentration obtenus par les participants ont été présentés sous forme de boîtes à moustaches afin d'avoir une vision générale de l'ensemble des essais pour un paramètre donné. Cette représentation a été choisie pour comparer le même paramètre dans des populations de tailles différentes (plusieurs essais avec un nombre de participants variables).

2.1 Paramètres physico-chimiques mesurés in situ

2.1.1 Nombre d'essais sur la période 2018-2022

Sur la période 2018-2022, BIPEA a organisé 10 essais d'aptitude sur les mesures des paramètres physico-chimiques in situ (pH, conductivité, température, oxygène dissous, taux de saturation en oxygène, turbidité). Pour chaque essai d'aptitude, les participants étaient évalués sur diverses matrices le même jour, à savoir sur ;

- Des solutions étalons de pH et de conductivité - ces essais permettent de vérifier la justesse des équipements des participants ;
- Sur des eaux de cours d'eau ou de baignade ayant des caractéristiques physico-chimiques variées.

Le Tableau 1 dresse, pour chaque paramètre, le nombre d'essais réalisés depuis 2018 avec une répartition des essais en fonction du type d'eau (cours d'eau ou eau de baignade) et d'essais spécifiques (solution étalon). Le nombre d'essais est compris entre 28 et 38 pour les paramètres pH, conductivité et oxygène (dissous et taux de saturation). Le nombre d'essais réalisés in situ pour le paramètre turbidité est moindre du fait que sa mesure sur le terrain est exigée⁵ depuis peu (2022).

⁵ Arrêté du 26 avril 2022 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux

Tableau 1 : Pour chaque paramètre physico-chimique in situ, nombre d'essais (#essais) réalisés sur la période 2018-2022, plage de concentration (min, moy et max) de la moyenne robuste et nombre et type d'eau sur lequel a été réalisé l'essai (cours d'eau, eau de baignade)

Paramètre (unité)	# essais total	Plage de concentration [min, moy, max] de la moyenne robuste	# essais Cours d'eau	# essais Eau de baignade	# essais Solution étalon
pH (unité pH)	38	[6,02 – 8,17 – 9,3]	18	10	10
Conductivité * ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	38	[145 – 432 – 1322]	18	10	10
Température ($^{\circ}\text{C}$)	28	[8,2 – 17,4 – 24,5]	18	10	/
O₂ dissous (mg/L O ₂)	28	[5,06 – 9,17 – 15,58]	18	10	/
Taux de saturation en O₂ (% O ₂)	28	[58,8 – 96,4 – 182,2]	18	10	/
Turbidité (NFU)	8	[1,15 – 13,51 – 35,24]	5	3	/

* Pour le paramètre conductivité, un essai n'a pas été pris en considération dans cet état des lieux. Il s'agit de l'essai dont la moyenne robuste mesurée en conductivité est de 11640 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La raison de cette exclusion est que sur le jeu de données 2018-2022, un seul essai à cette teneur de conductivité a été mené, ce qui peut fausser l'exploitation.

Pour les essais réalisés sur des solutions étalons, seuls les paramètres pH et conductivité sont concernés. Sur la solution étalon pH, le nombre de répétitions (nbre de valeurs à restituer) est de 5 mesures réalisées de manière consécutive. Quant au paramètre conductivité, le nombre de répétition est de 3 répétitions. Cette différence de nombre de répétition entre le paramètre pH et conductivité s'explique par le fait que l'électrode de conductivité se stabilise plus rapidement que celle du pH d'où l'inutilité de faire un nombre conséquent de répétition pour le paramètre conductivité. Au total, 10 essais sur ce type de solution ont été réalisés sur la période 2018-2022.

Pour les essais réalisés sur les eaux de cours d'eau ou d'eau de baignade, le nombre de répétition des paramètres physico-chimiques oscille entre 4 et 5.

2.1.2 Dispersion des niveaux de concentration – essais matrice eau

Pour chaque essai réalisé sur la période 2018-2022 et pour chaque paramètre, les résultats en concentration obtenus par les participants sont présentés sous forme de boîtes à moustaches afin d'avoir une vision générale de l'ensemble des essais pour un paramètre donné.

La boîte à moustaches résume pour chaque essai et paramètre : la médiane, la moyenne, le percentile 25, le percentile 75, les extrêmes, etc. (**Annexe 1**). Ce diagramme a été choisi pour comparer le même paramètre dans des populations de tailles différentes (plusieurs essais avec un nombre de participants variables).

Les graphes ci-dessous compilent l'ensemble des boîtes à moustaches pour un paramètre donné et pour chaque essai réalisé sur la période 2018 – 2022. Ces graphes permettent d'illustrer la variabilité des niveaux de concentration observés pour chaque essai et pour chaque paramètre physico-chimique in situ sur la période 2018 – 2022.

Les plages d'unités pH mesurées pendant les essais sur la période 2018-2022 sont comprises entre 7 et 9,5 unités pH. Cette plage est représentative des cours d'eau et des eaux de baignade français. La dispersion des résultats (boîtes à moustaches étroite) pour chaque

essai est relativement homogène pour l'ensemble des essais menés sur la période (Figure 1) et est très faible (boîte à moustaches aplatie) pour les solutions étalons (Figure 2).

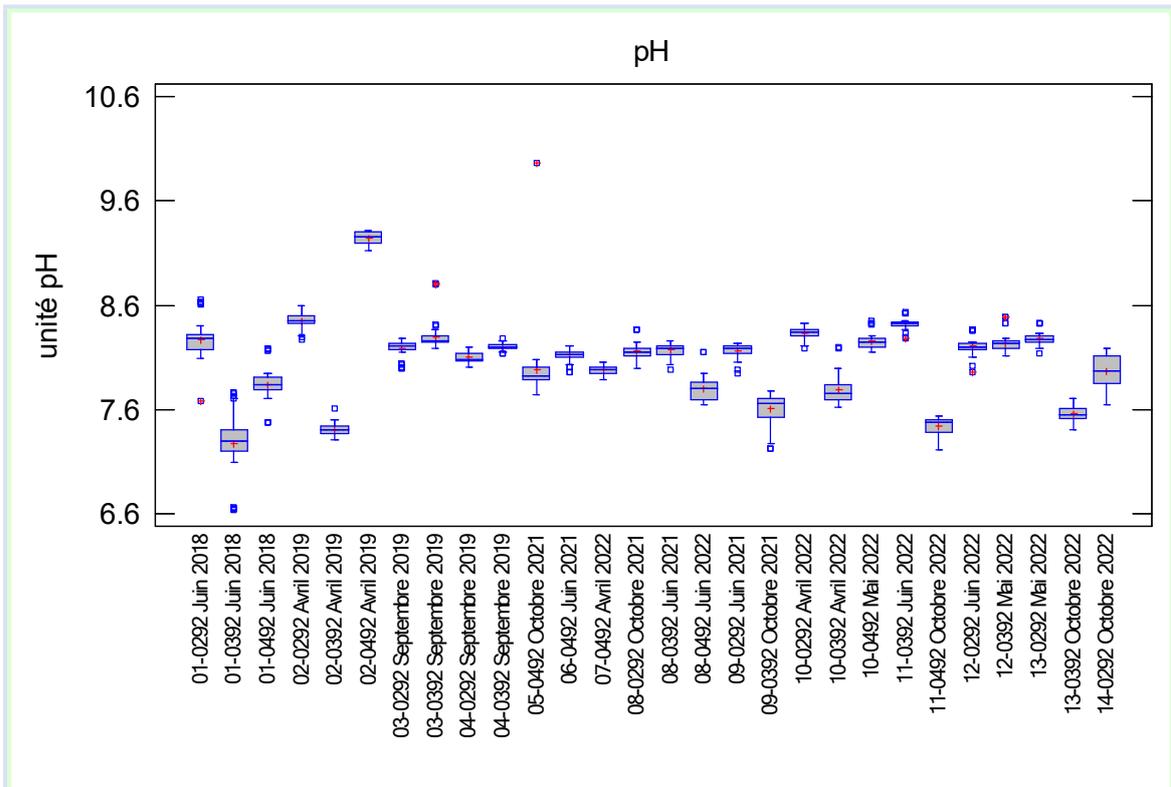


Figure 1 : Dispersion des niveaux de pH pour chaque essai, observée par les participants sur les eaux naturelles (cours d'eau et eau de baignade) – 28 essais au total sur la période 2018-2022.

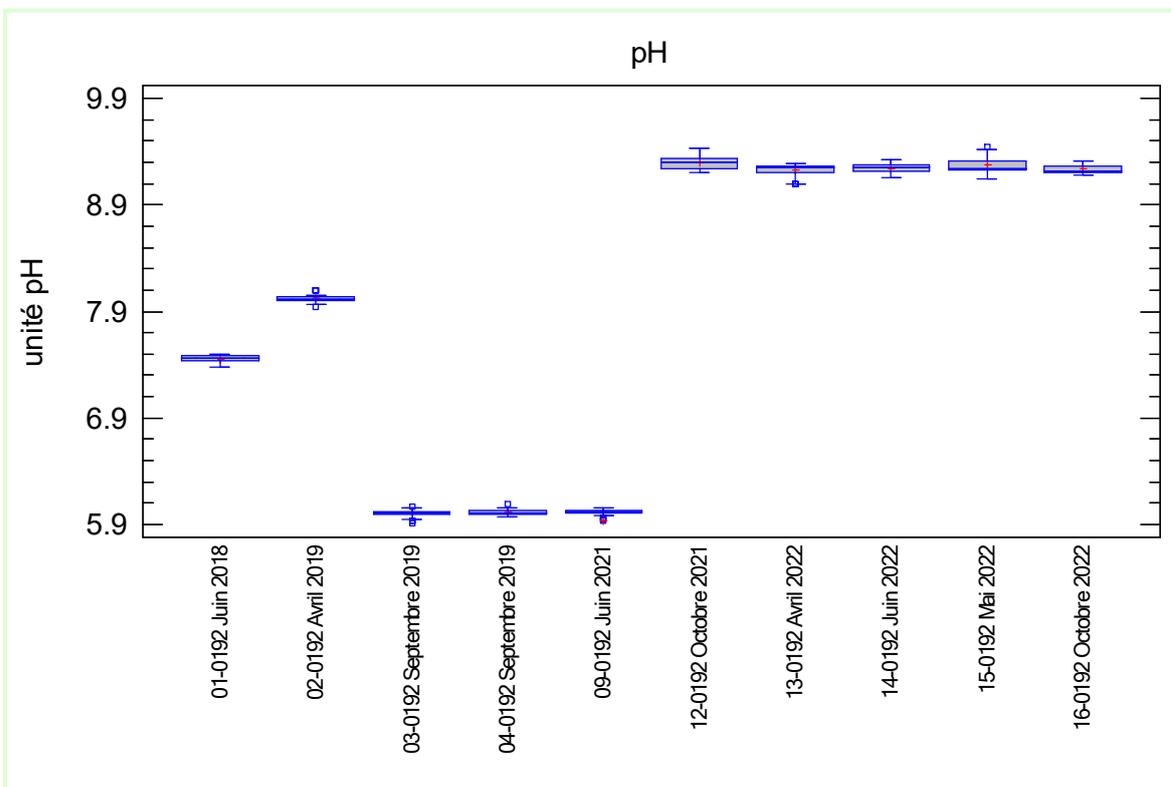


Figure 2 : Dispersion des niveaux de pH pour chaque essai, observée par les participants – 10 essais au total sur la période 2018-2022 sur la matrice solution étalon.

Les plages de conductivité mesurées sur la période 2018-2022 et pour chaque essai sont représentatives des cours d'eau et des eaux de baignade français (200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ – 1400 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Les dispersions observées pour chaque essai sont faibles (boîtes à moustache étroites) et du même ordre de grandeur quel que soit l'essai. Seul l'essai référencé 11-0392 de juin 2022 présente une dispersion entre participants plus importante que celle observée lors des autres essais (Figure 3). Durant cet essai, une hétérogénéité du milieu pour le paramètre conductivité a été observée, due au passage d'un bateau.

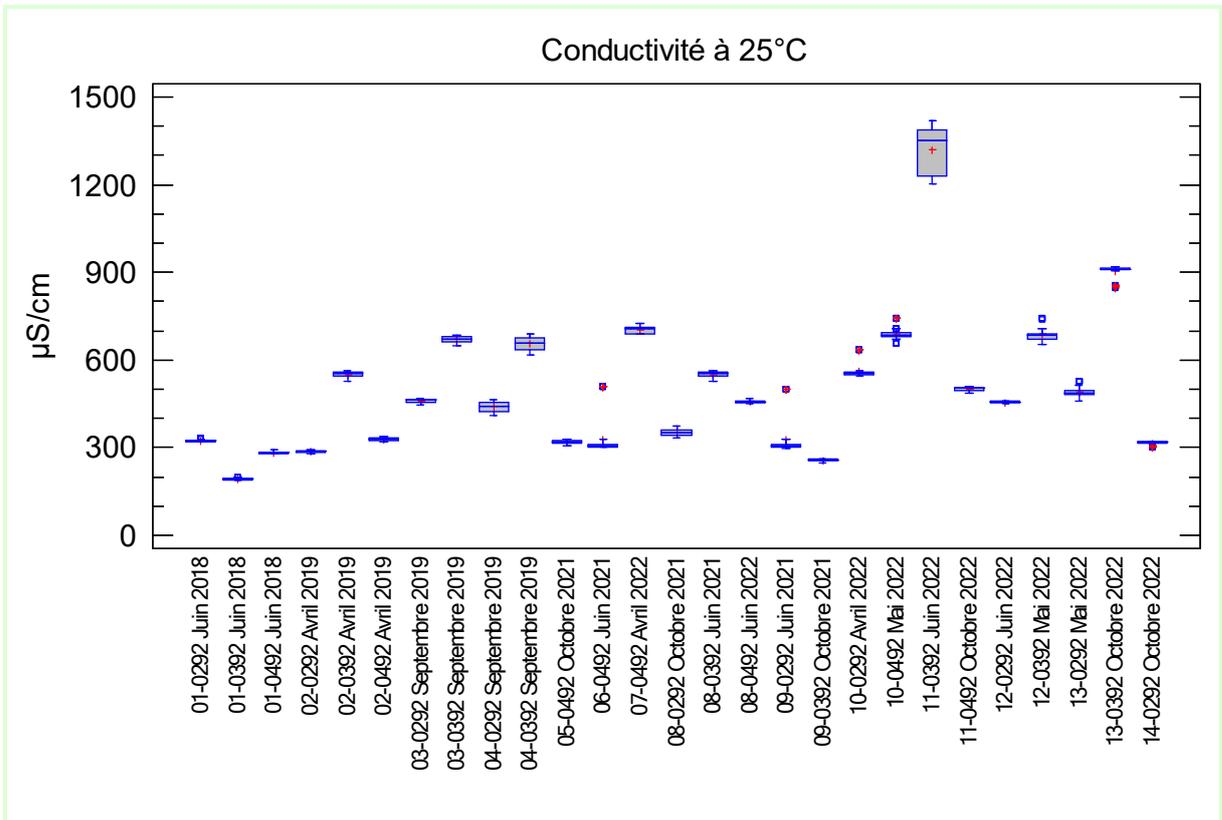


Figure 3: Dispersion des niveaux de conductivité pour chaque essai, observée par les participants sur les eaux naturelles (cours d'eau et eau de baignade) – 28 essais au total sur la période 2018-2022.

Quant aux dispersions observées sur les solutions étalons de conductivité (147 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et 430 $\mu\text{S}/\text{cm}$) lors des différents essais, elles sont très faibles (de l'ordre de quelques $\mu\text{S}/\text{cm}$), montrant que les participants maîtrisent la justesse de leur conductimètre pour les niveaux testés (Figure 4).

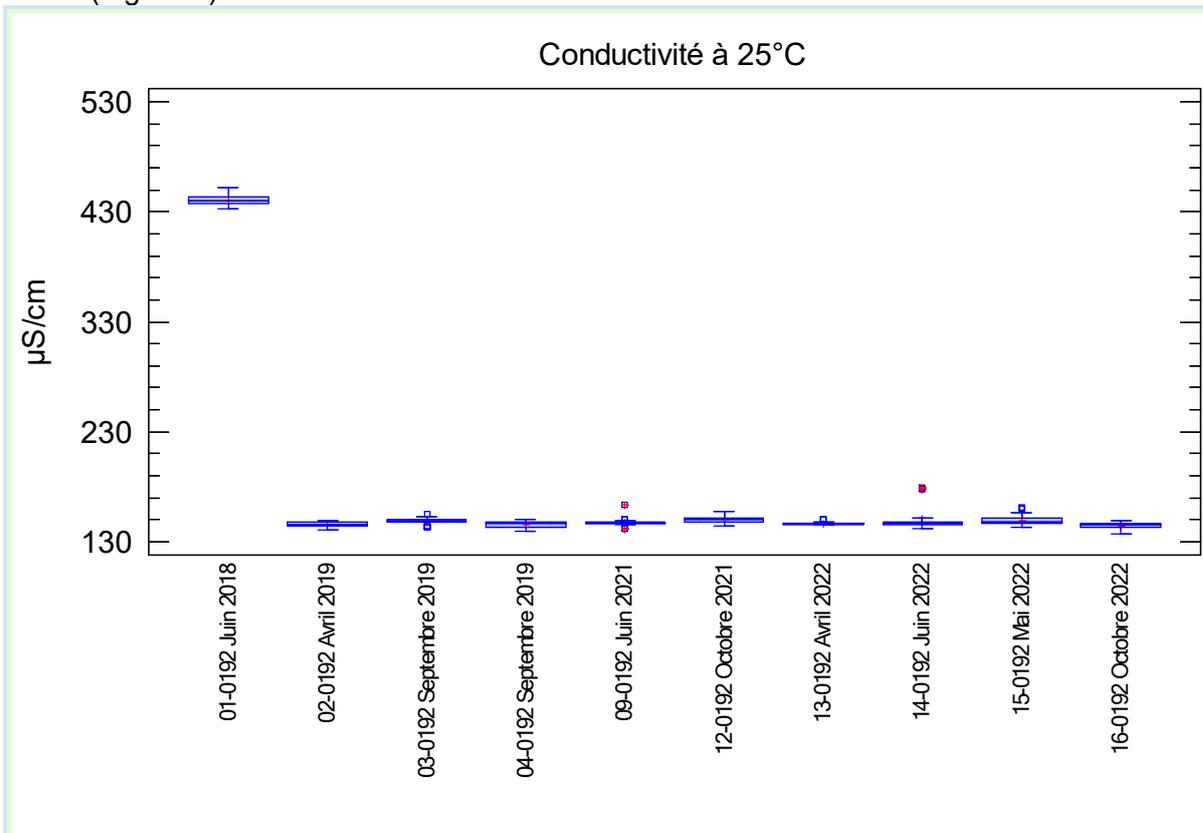


Figure 4 : Dispersion des niveaux de conductivité pour chaque essai, observée par les participants sur les solutions étalons – 10 essais au total sur la période 2018-2022.

Les dispersions observées pour l'oxygène dissous et la saturation en oxygène sont très similaires, montrant un effet faible de la compensation de la température, avec certains essais qui présentent des dispersions plus élevées entre les participants que d'autres essais. Il s'agit par exemple des essais référencés 05-0492 d'octobre 2021, 04-0292 septembre 2019, 08-0492 et 12-0292 de juin 2022 (Figure 5 ; Figure 6). Les raisons émises sont :

- le temps de stabilisation de la mesure, souvent trop court par rapport à ce que requiert l'électrode d'oxygène ;
- le positionnement des sondes dans la colonne d'eau, notamment en présence d'un débit très faible favorisant la stratification de l'oxygène ;
- les valeurs extrêmes mesurées lors de ces essais, ces valeurs extrêmes sont dues à une variabilité du milieu le jour des essais (intrusion d'eau salée, par exemple).

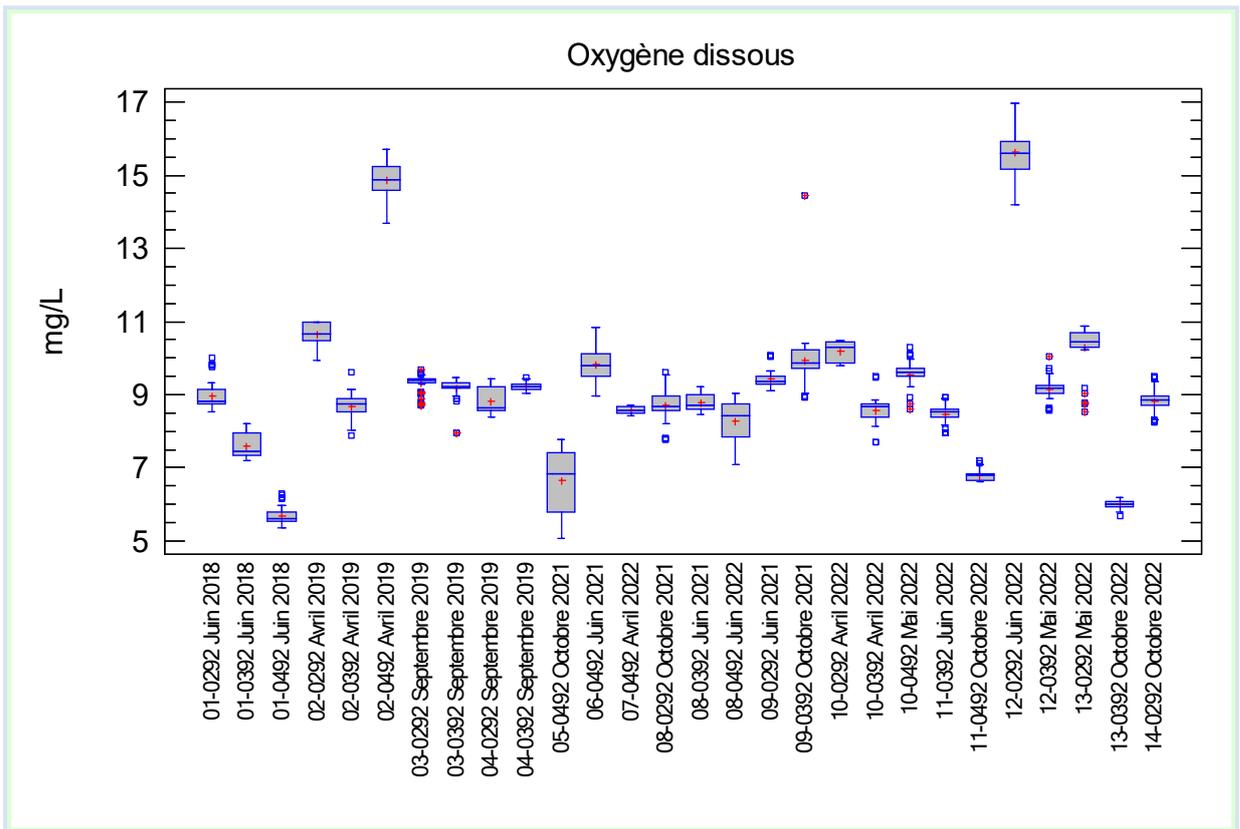


Figure 5 : Dispersion des niveaux d'oxygène dissous pour chaque essai, observée par les participants – 28 essais au total sur la période 2018-2022.

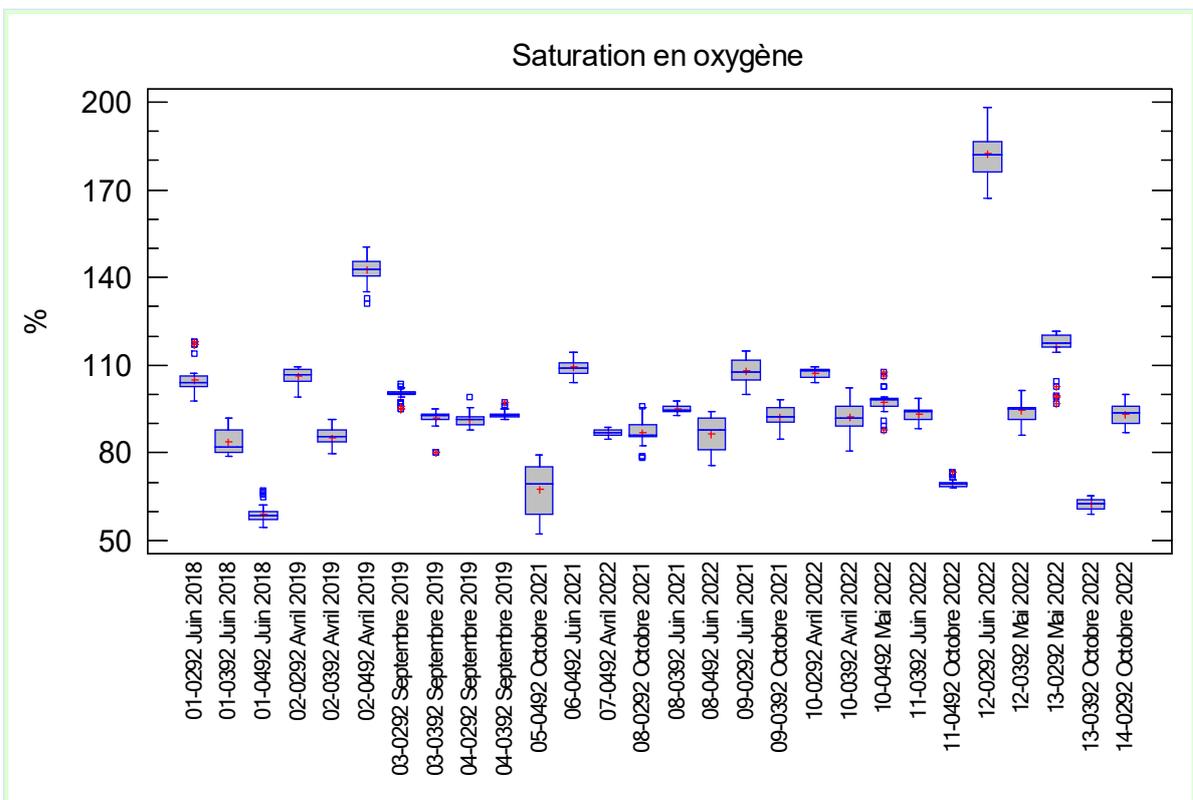


Figure 6 : Dispersion des niveaux de saturation d'oxygène pour chaque essai, observée par les participants – 28 essais au total sur la période 2018-2022.

Pour la température (Figure 7), de fortes dispersions sont observées pour certains essais, en l'occurrence les essais référencés 06-0492, 09-00292 de juin 2021 et dans une moindre mesure l'essai référencé 04-0292 de septembre 2019. De telles variations au sein d'un même essai n'ont pas été observées pour les autres essais. Les essais d'homogénéité et de stabilité de la température durant les essais 09-0292 et 06-0492 de juin 2021 (lieu Rhône Alpes) n'ont pas mis en évidence une augmentation/diminution de la température des 2 milieux (dispersion < 1%). Ces fortes dispersions en température ne sont pas liées au milieu mais à la pratique mise en œuvre pour la mesure de ce paramètre par les participants ou à l'impact des conditions climatiques au cours de la journée (ensoleillement,...).

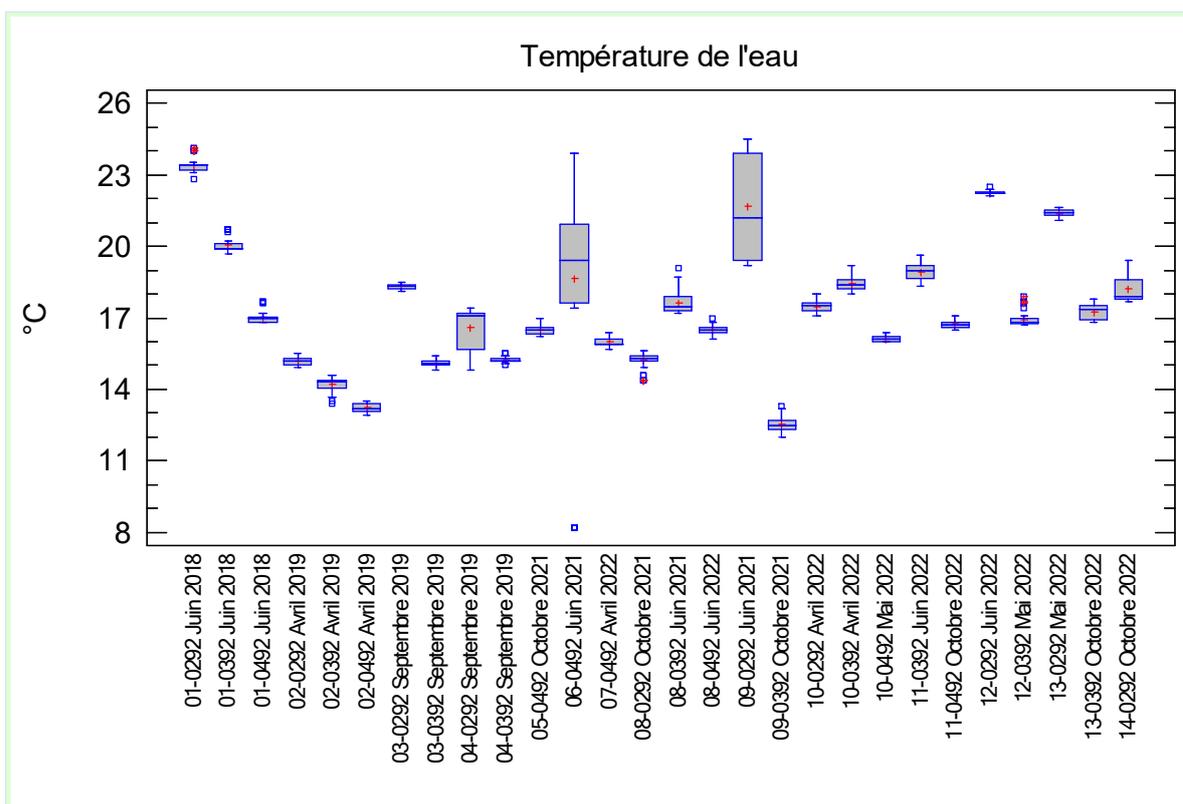


Figure 7 : Dispersion de la température de l'eau pour chaque essai, observée par les participants – 28 essais au total sur la période 2018-2022.

Quant à la turbidité (Figure 8), la dispersion des données pour chaque essai est relativement constante pour les essais 03-0392 de septembre 2019, 08-0492 et 11-0392 de juin 2022, 11-0492 et 13-0392 d'octobre 2022. Lorsque les teneurs sont inférieures à 4 NFU, la dispersion des résultats des participants est très faible, par contre l'essai 14-0292 d'octobre 2022 montre une forte dispersion des résultats (médiane à 34 NFU). Les raisons émises peuvent être une remise en suspension des particules fines durant la mesure de la turbidité (eau de baignade), ou un effet « opérateur » notable à fortes concentrations.

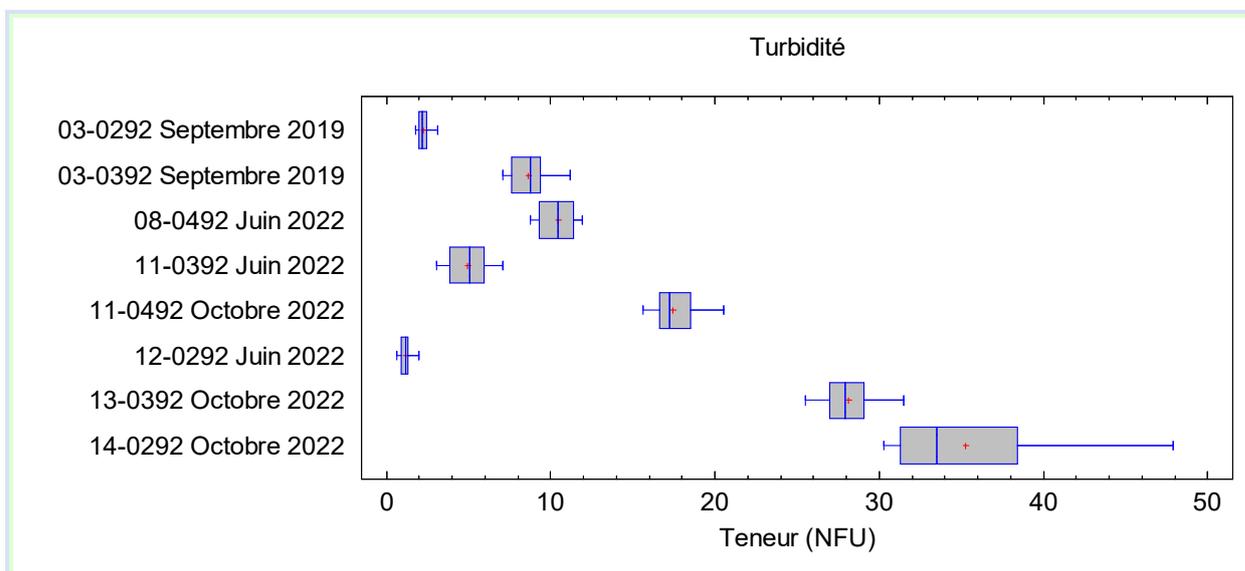


Figure 8 : Dispersion de la teneur en turbidité (NFU) pour chaque essai, observée par les participants – 8 essais au total sur la période 2018-2022.

2.2 Echantillonnage - Paramètres chimiques mesurés au laboratoire

Sur la période 2018-2022, BIPEA a organisé 10 essais d'aptitude sur l'échantillonnage de paramètres chimiques (ammonium, azote Kjeldahl, calcium, carbone organique, matières en suspension (MES), nitrates, nitrites, orthophosphates, phosphore total). Ces essais sont couplés aux essais réalisés sur les mesures des paramètres physico-chimiques in situ. Pour chaque essai d'aptitude, les participants sont évalués durant une double opération d'échantillonnage sur une matrice eau (cours d'eau ou eau de baignade). Sur chaque échantillon prélevé, une analyse est conduite en conditions de répétabilité par un unique laboratoire. Le laboratoire unique est variable d'un essai à un autre.

Les paramètres concernés lors de ces essais d'aptitude sont des paramètres connus comme étant présents en quantité suffisante dans les eaux lors de chaque essai. La sélection de ces paramètres chimiques permet ainsi de suivre dans le temps l'amélioration des performances des organismes de prélèvement et l'amélioration des coefficients de reproductibilité.

2.2.1 Nombre d'essais sur la période 2018-2022

Le Tableau 2 présente pour chaque paramètre, le nombre d'essais d'échantillonnage réalisés depuis 2018 avec la répartition des essais en fonction du type d'eau (cours d'eau ou eau de baignade). Le nombre d'essais est compris entre 3 et 9 pour les paramètres ammonium, azote Kjeldahl, calcium, carbone organique, matières en suspension, nitrates, nitrites, orthophosphates et phosphore total.

Tableau 2 : Pour chaque paramètre chimique analysé au laboratoire, nombre d'essais (#essais) réalisés sur la période 2018-2022, plage de concentration (min, moy et max) de la moyenne robuste et nombre et type d'eau sur lequel a été réalisé l'essai (cours d'eau, eau de baignade).

Paramètre (unité)	# essais total	Plage de concentration [min, moy, max] de la moyenne robuste	# essais Cours d'eau	# essais Eau de baignade
Ammonium (mg/L)	3	[0,03 - 0,07 - 0,15]	3	/
Azote Kjeldahl (mg N /L)	4	[0,6 - 1,3 - 2]	4	/
Calcium (mg/L)	5	[53,3 - 120,08 - 194]	5	/
Carbone Organique (mg/L)	8	[1.1 - 4,4 - 11]	7	1
MES (mg/L)	8	[5 - 11 - 23]	8	/
Nitrates (mg/L)	8	[2,5 - 14- 29,4]	7	1
Nitrites (mg/L)	3	[0,05 - 0,08 - 0,14]	3	/
Orthophosphates (mg/L)	4	[0,16 - 0,21 - 0,25]	4	/
Phosphore total (µg/L)	9	[0,06 - 147 - 340]	8	1

Les essais réalisés pour le paramètre « carbone organique » ont parfois été réalisés, à la demande de BIPEA, sur l'échantillon total ou sur la fraction dissoute. Les résultats de ces deux formes brutes/dissoutes pour le carbone organique ont été compilés pour le bilan.

Un double échantillonnage a été systématiquement réalisé pour chaque essai, pour chaque participant et pour chaque paramètre. Pour chaque essai, le participant a donc restitué 2 valeurs par paramètre.

Les échantillons prélevés par les participants préleveurs ont tous été transportés dans les mêmes conditions et analysés par un unique laboratoire d'analyses, sélectionné par l'organisateur des essais sur la base des critères définis dans le cahier des charges Aquaref⁶.

Le Tableau 3 recense pour chaque essai référencé, le lieu de l'essai d'aptitude, le type d'eau prélevée (petit cours d'eau, moyen cours d'eau, grand cours d'eau, eau d'une base de loisirs), la liste des paramètres évalués durant l'opération d'échantillonnage et le nombre de participants à l'essai.

Les essais ont été organisés dans différents départements français (Loiret, Loire Atlantique, Oise, Bas Rhin, Rhône Alpes, Hérault), permettant ainsi aux organismes de prélèvement de s'évaluer sur un milieu représentatif de leurs campagnes de prélèvement habituelles. Ces essais rassemblent en général 7 à 11 participants et les paramètres tels que carbone organique, matières en suspension (MES), nitrates, phosphore total sont des paramètres régulièrement évalués depuis 2018.

⁶ B. Lepot, N. Guigues – Cahier des charges type pour la réalisation d'un essai d'aptitude « Mesures des paramètres physico-chimiques sur site pour tout type d'eau » et d'un essai d'aptitude « échantillonnage en eau de surface continentale » - 2016

Tableau 3 : Référence et localisation des essais réalisés sur la période 2018-2022 avec indication du type d'eau, des paramètres échantillonnés et du nombre de participants à l'essai échantillonnage.

Référence essai / lieu	Type d'eau prélevée	Echantillonnage – Paramètres chimiques	Nombre participants
Jun 2018 / Loiret	Grand cours d'eau	Ammonium, Azote Kjeldahl, Carbone Organique total (COT), Matières en suspension (MES), Nitrates, Nitrites, Ortho-phosphates, Phosphore total	8
Avril 2019 / Loire Atlantique	Petit cours d'eau	Azote Kjeldahl, MES, COT, Carbone Organique dissous (COD), Nitrates, Phosphore total	9
Septembre 2019 / Oise	Petit cours d'eau	MES, Ammonium, Nitrates, Nitrites, COT, Calcium, Ortho-phosphates, phosphore total	9
Septembre 2019 / Oise	Petit cours d'eau	MES, Ammonium, Nitrates, Nitrites, COT, Calcium, Ortho-phosphates, Phosphore total	11
Jun 2021 / Rhône Alpes	Eau Base de loisirs	COD, Nitrates, Phosphore total, Entérocoques, E. Coli	10
Octobre 2021 / Loiret	Grand cours d'eau	Azote Kjeldahl, Nitrates, Phosphore total, Ortho-phosphates	10
Avril 2022 / Hérault	Petit cours d'eau	COD, MES, Nitrates, Calcium	11
Mai 2022 / Oise	Petit cours d'eau	MES, Nitrates, Phosphore total, Calcium	7
Jun 2022 / Bas Rhin	Grand cours d'eau	COD, MES, Phosphore total, Calcium	8
Octobre 2022 / Loire Atlantique	Petit cours d'eau	Azote Kjeldahl, MES, Phosphore total	7 sauf pour le phosphore total (6 participants)

Nota : un essai « mesures des paramètres physico-chimiques et échantillonnage » a été organisé en septembre 2020 dans le Bas Rhin. Les résultats de cet essai ne sont pas présentés du fait du faible nombre de participants (4 préleveurs) à la suite de plusieurs désistements.

2.2.2 Dispersion des niveaux de concentration – essais matrice eau

Pour chaque essai réalisé sur la période 2018-2022 et pour chaque paramètre, les résultats en concentration obtenus par les participants sont présentés sous forme de boîtes à moustaches afin d'avoir une vision générale de l'ensemble des essais pour un paramètre donné.

La boîte à moustaches résume pour chaque essai et paramètre : la médiane, la moyenne, le percentile 25, le percentile 75, les extrêmes, etc. (Annexe 1). Ce diagramme a été choisi pour comparer le même paramètre dans des populations de tailles différentes (plusieurs essais avec un nombre de participants variables).

Les graphes ci-dessous compilent l'ensemble des boîtes à moustaches pour un paramètre donné et pour chaque essai réalisé sur la période 2018 – 2022. Ces graphes permettent d'illustrer la variabilité des niveaux de concentration observés pour chaque essai et pour chaque paramètre sur la période 2018 – 2022.

Les essais d'aptitude réalisés sur le paramètre « matières en suspension » ont porté sur une gamme de concentrations comprises entre 5 mg/L et 23 mg/L (Figure 9). Il s'agit des gammes de concentration couramment rencontrées dans les eaux naturelles françaises. Il en ressort que la dispersion observée à chaque essai est du même ordre de grandeur quelle que soit la

concentration en matières en suspension de l'essai (boîtes à moustaches de tailles équivalentes).

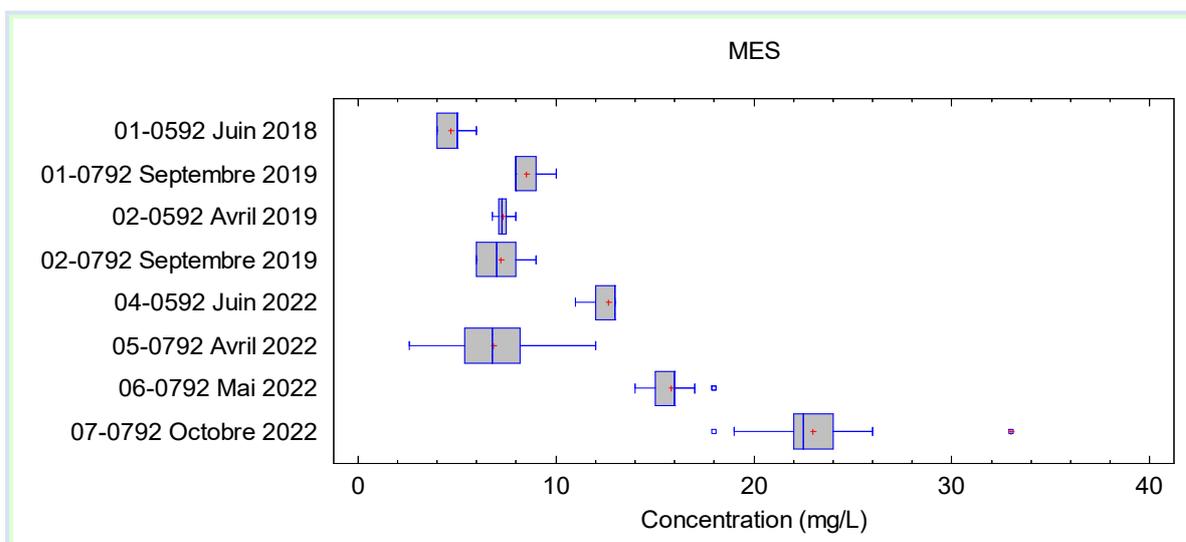


Figure 9 : Dispersion de la teneur en matières en suspension (en mg/L) observée pour chaque essai par les participants – 8 essais au total sur la période 2018-2022.

Les essais d'aptitude réalisés sur le paramètre « carbone organique » ont parfois été réalisés, à la demande de BIPEA, sur l'échantillon total ou sur la fraction dissoute. Les résultats de ces deux formes brutes/dissoutes pour le carbone organique ont été compilés en Figure 10 sans distinction. Les essais ont porté sur une gamme de concentrations comprises entre 1 mg/L et 11 mg/L. Il s'agit des gammes de concentration couramment rencontrées dans les eaux naturelles françaises. Il en ressort que la dispersion observée à chaque essai est du même ordre de grandeur quelle que soit la concentration en carbone organique de l'essai (boîtes à moustaches de tailles équivalentes) sauf pour l'essai référencé 02-0792 d'Avril 2019, dispersion pouvant être liée à la typologie du cours d'eau (cours d'eau limoneux).

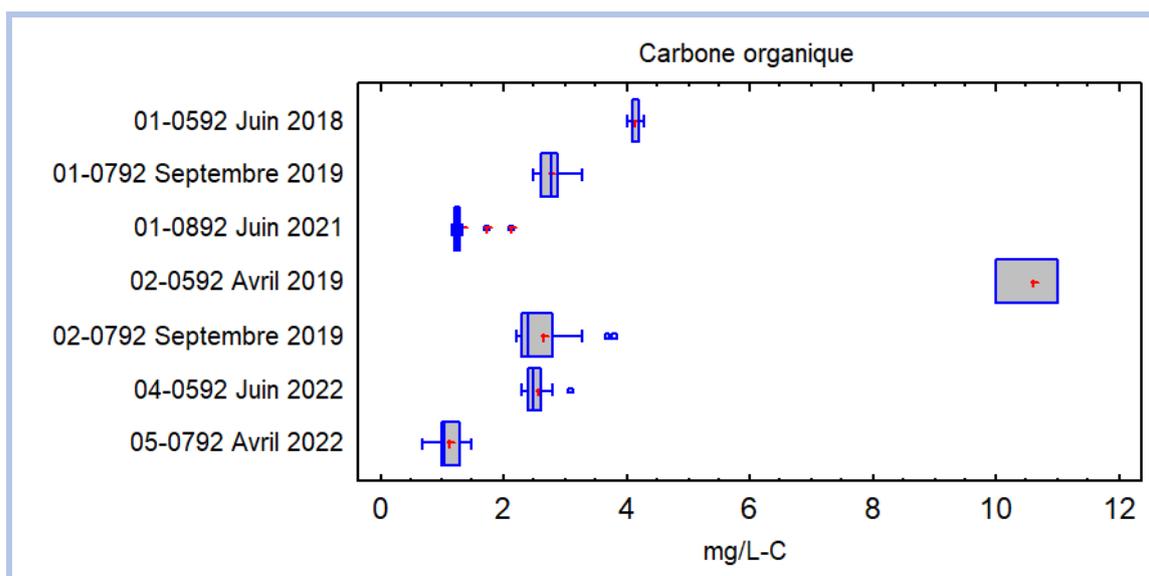


Figure 10 : Dispersion de la teneur en carbone organique (en mg/L) observée pour chaque essai par les participants – 7 essais au total sur la période 2018-2022.

Les essais d'aptitude réalisés sur le paramètre phosphore total ont porté sur une gamme de concentration oscillant de 0,06 mg/L à 0,340 mg/L (Figure 11). Les dispersions observées lors de chaque essai sont relativement équivalentes et faibles (boîtes à moustaches étroites).

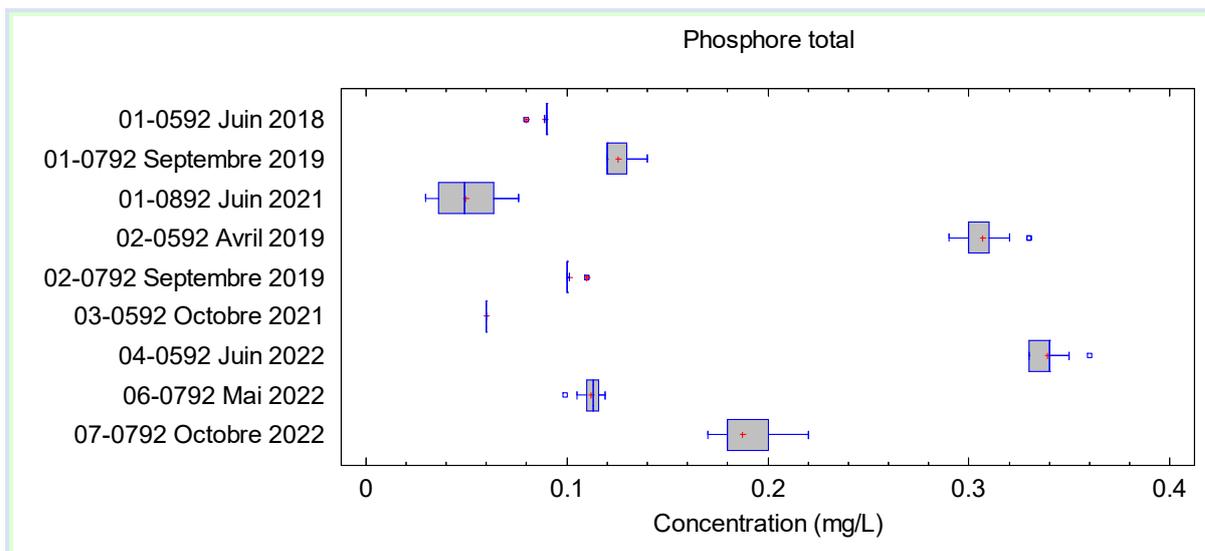


Figure 11 : Dispersion de la teneur en phosphore total (en mg/L) observée pour chaque essai par les participants – 9 essais au total sur la période 2018-2022.

En revanche, les dispersions observées, pour chaque essai et pour le paramètre orthophosphates, sont différentes (Figure 12). Les essais réalisés à une concentration voisine de 0,2 mg/L montrent des dispersions négligeables. Aux autres concentrations (0,16 mg/L et 0,24 mg/L), l'effet opérateur est notable. Des essais d'aptitude complémentaires pour ce paramètre gagneraient à être organisés afin de vérifier ce constat.

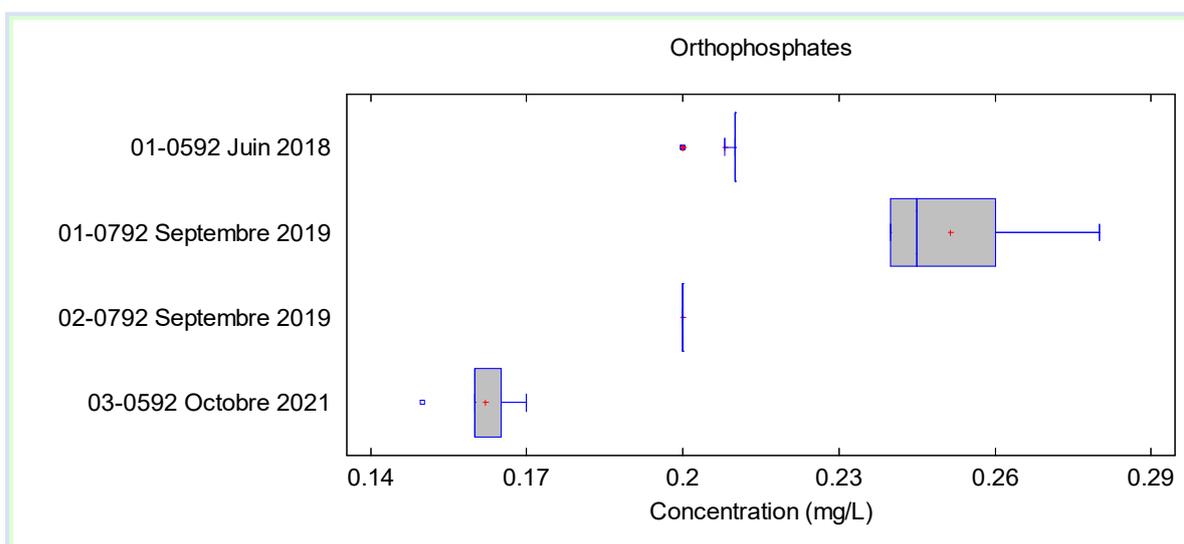


Figure 12 : Dispersion de la teneur en ortho-phosphates (en mg/L) observée pour chaque essai par les participants – 4 essais au total sur la période 2018-2022.

Les essais d'aptitude réalisés sur la période 2018-2022 pour l'azote Kjeldahl sont au nombre de 4. Ils ont porté sur une gamme de concentration comprise entre 0,6 mg/L et 1,8 mg/L (médiane des différents essais). Les dispersions observées pour chaque essai sont du même ordre de grandeur sauf pour l'essai référencé 07-0792 d'octobre 2022. Le nombre d'essai sur ce paramètre est limité.

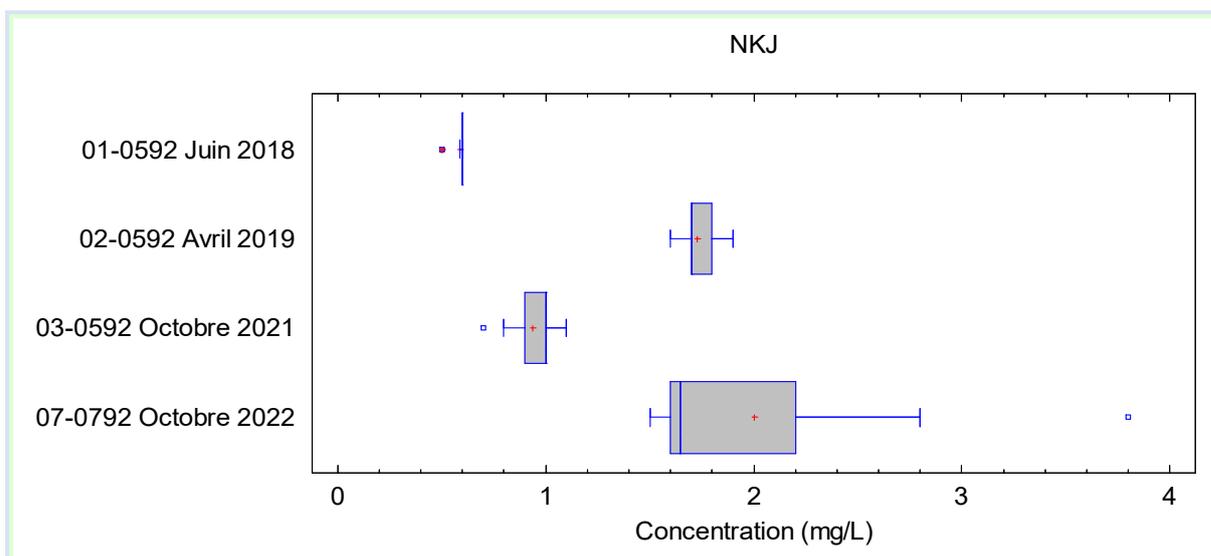


Figure 13 : Dispersion de la teneur en azote Kjeldahl (en mg/L) observée pour chaque essai par les participants – 4 essais au total sur la période 2018-2022.

La Figure 14 et la Figure 15 présentent le même profil de dispersion pour le paramètre ammonium et nitrites. Les dispersions observées sont faibles pour les essais réalisés à des concentrations basses c'est-à-dire à des concentrations inférieures à 0,07 mg/L. Par contre une dispersion des résultats des participants est importante pour l'essai référencé 02-0792 septembre 2022. Cette dispersion est de l'ordre de 0,1 mg/L pour le paramètre ammonium et de 0,02 mg/L pour les nitrites, dispersion pouvant être liée à la météorologie du jour (pluie) car les essais 01-0792 et 02-0792 ont été réalisés à un jour d'intervalle sur le même site et les analyses faites par le même laboratoire d'analyse. Des essais d'aptitude complémentaires pour ces deux paramètres gagneraient à être organisés afin de préciser/confirmer l'influence des conditions climatiques sur l'analyse de ces 2 paramètres.

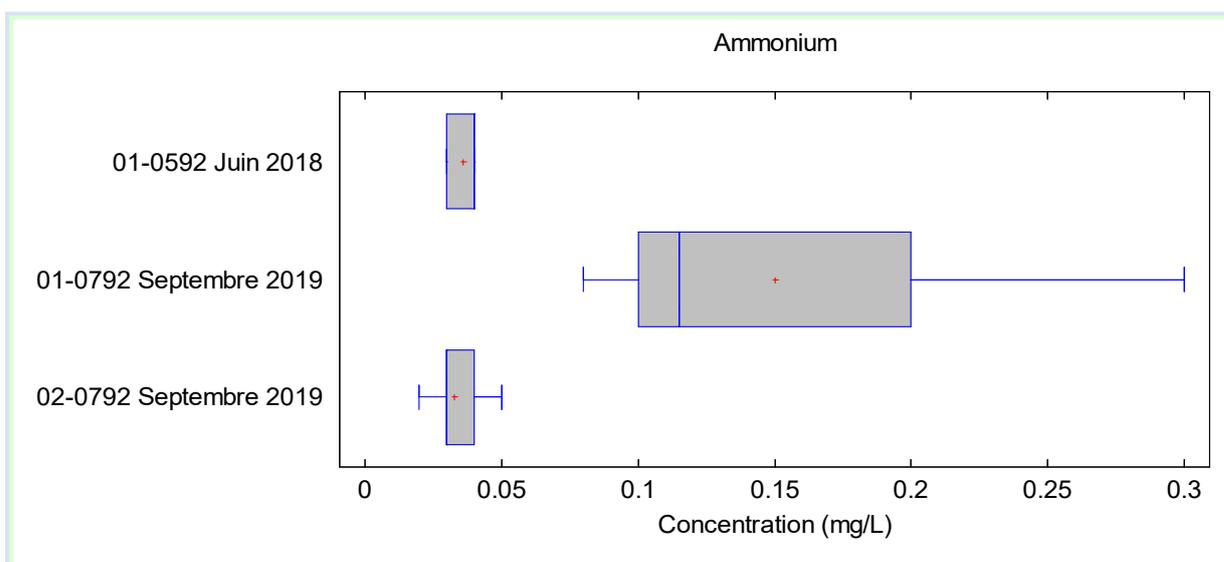


Figure 14 : Dispersion de la teneur en ammonium (en mg/L) observée pour chaque essai par les participants – 3 essais au total sur la période 2018-2022.

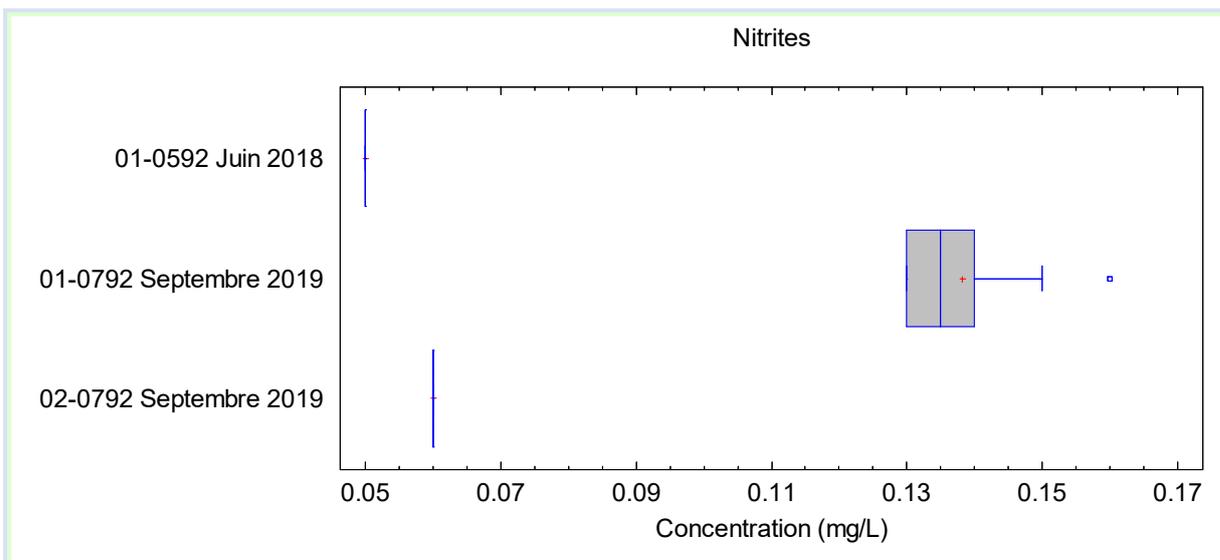


Figure 15 : Dispersion de la teneur en nitrites (en mg/L) observée pour chaque essai par les participants – 3 essais au total sur la période 2018-2022.

Les essais d'aptitude réalisés sur le paramètre nitrates ont porté sur une gamme de concentration comprise entre 2,5 mg/L et 30 mg/L (Figure 16). Les dispersions observées sont du même ordre de grandeur d'un essai à un autre. Seuls les essais référencés 05-0792 d'avril 2022 et 02-0592 d'avril 2019 montrent des dispersions plus importantes.

Pour l'essai 05-0792 d'avril 2022, cette dispersion peut s'expliquer par la typologie de la station de mesure qui se situe proche de la mer (apport d'eau marine)) et par l'hétérogénéité du milieu observé le jour de l'essai (passage d'un bateau de pêche durant les opérations d'échantillonnage des participants). En revanche, pour l'essai référencé 02-0592 d'avril 2019 réalisé en Loire Atlantique, aucune variabilité du milieu n'a été identifiée. Cette dispersion en nitrates ne semble donc pas liée au milieu mais à la pratique mise en œuvre pour la mesure de ce paramètre par les participants.

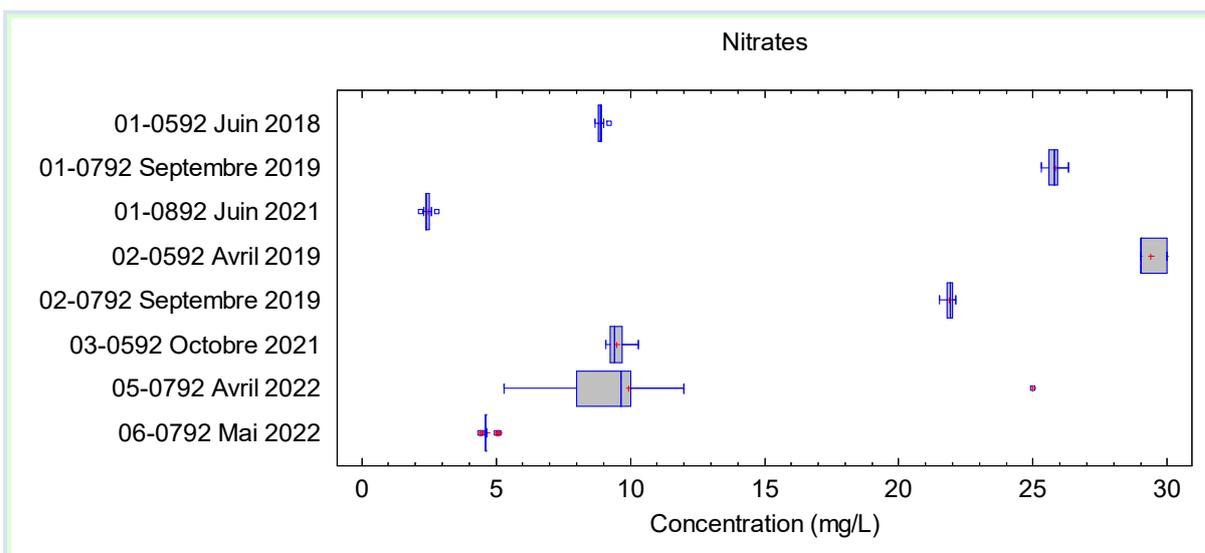


Figure 16 : Dispersion de la teneur en nitrates (en mg/L) observée pour chaque essai par les participants – 8 essais au total sur la période 2018-2022.

Les essais d'aptitude réalisés sur le paramètre calcium ont porté sur une gamme de concentration oscillant de 50 mg/L à 190 mg/L (Figure 17). L'essai 05-0792 d'avril 2022 présente une forte dispersion qui peut être liée à la typologie particulière de la station (présence de sels) et à une variabilité du milieu au cours de l'essai (passage d'un bateau de pêche et apport d'eau marine).

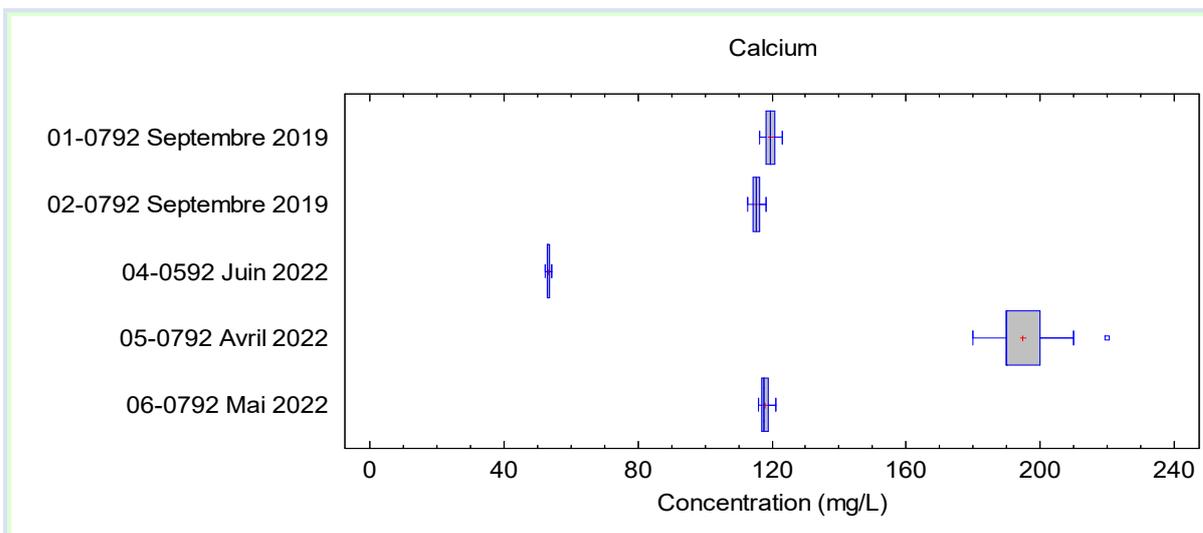


Figure 17 : Dispersion de la teneur en Calcium (en mg/L) observée pour chaque essai par les participants – 5 essais au total sur la période 2018-2022.

3. BILAN SUR LA FIDÉLITÉ

Pour chaque essai constituant un essai d'aptitude et pour chaque paramètre, les données de fidélité, à savoir le coefficient de variation de répétabilité (CVr) et le coefficient de reproductibilité (CVR) ont été fournies à Aquaref.

Les données de fidélité ont été estimées par BIPEA de la façon suivante :

- L'estimation de l'écart-type de reproductibilité (CVR) a été réalisée selon la norme ISO 5725-5, à partir des variances intra-opérateur et inter-opérateur de l'essai de fidélité.
- L'estimation de l'écart-type de répétabilité (CVr) a été réalisée selon l'algorithme robuste S de la norme ISO 13528, à partir des deux résultats de chaque laboratoire. Il faut noter que l'estimation de l'écart-type de répétabilité est inclus dans l'estimation de l'écart-type de reproductibilité.

Le travail réalisé dans cette partie est de présenter sous forme de boîtes à moustaches (**Annexe 1**) :

- les différents écart-types de répétabilité obtenus au cours de chaque essai pour l'ensemble des essais d'aptitudes conduits sur la période 2018-2022 (cf. 3.1) ;
- les différents écart-types de reproductibilité obtenus au cours de chaque essai pour l'ensemble des essais d'aptitudes conduits sur la période 2018-2022 différents écart-types (cf 3.2) ;
- le ratio des écart-types (écart type de reproductibilité sur écart type de répétabilité) (cf 3.3).

Ce travail a pour objectif d'identifier les paramètres maîtrisés par les participants lors des essais d'aptitude. Cette maîtrise se traduit soit par une répétabilité (CVr) ou soit par une reproductibilité (CVR) faible (boîtes à moustaches étroite). Le calcul du ratio des écart-types (CVR/CVr), quant à lui permet d'identifier si des efforts sont à engager au sein des organismes de prélèvement pour améliorer la comparabilité des mesures.

3.1 Répétabilité (CVr)

La Figure 18 met en évidence que les paramètres physico-chimiques in situ (pH, conductivité, oxygène dissous et taux de saturation en oxygène) présentent des CVr (valeur médiane) relativement faibles (< 1%) pour l'ensemble des essais menés sur la période 2018-2022. La turbidité, quant à elle, paramètre récemment intégré comme paramètre non conservatif et devant être mesuré sur le terrain, présente un CVr de l'ordre de 8% (valeur médiane) avec une valeur maximale à 12%. A noter que pour ce paramètre, le nombre d'essai sur la période 2018-2022 est moindre (8 essais contre 28 ou 38 pour les autres paramètres physico-chimiques in situ). La poursuite des essais sur le paramètre turbidité permettra d'affiner et de conforter les estimations du CVr.

Concernant les paramètres chimiques, les mesures ne sont pas faites directement sur le terrain par les organismes de prélèvement mais sont analysés par un laboratoire d'analyse unique sélectionné par BIPEA. De ce fait le coefficient de variation de la répétabilité inclut la répétabilité de toute la chaîne de mesure (échantillonnage et analyse). Les paramètres chimiques tels que le calcium, les nitrates présentent également des CVr (valeurs médianes) relativement faibles (< 3%). Pour les paramètres : carbone organique, phosphore total, ortho-phosphates, les CVr sont de l'ordre de 10% (valeur médiane) ; quant aux matières en suspension, le CVr est inférieur à 15% (valeur médiane). Les 2 paramètres présentant des répétabilités importantes sont l'azote Kjeldahl (CVr médian > 15%) et l'ammonium (CVr

médian à 35% et CVr maximum à 60%)). Toutefois, pour ces 2 paramètres, seulement 3 ou 4 essais d'aptitude ont été réalisés sur la période. Il est donc important de poursuivre les essais pour ces 2 paramètres afin d'affiner et de conforter l'estimation du CVr.

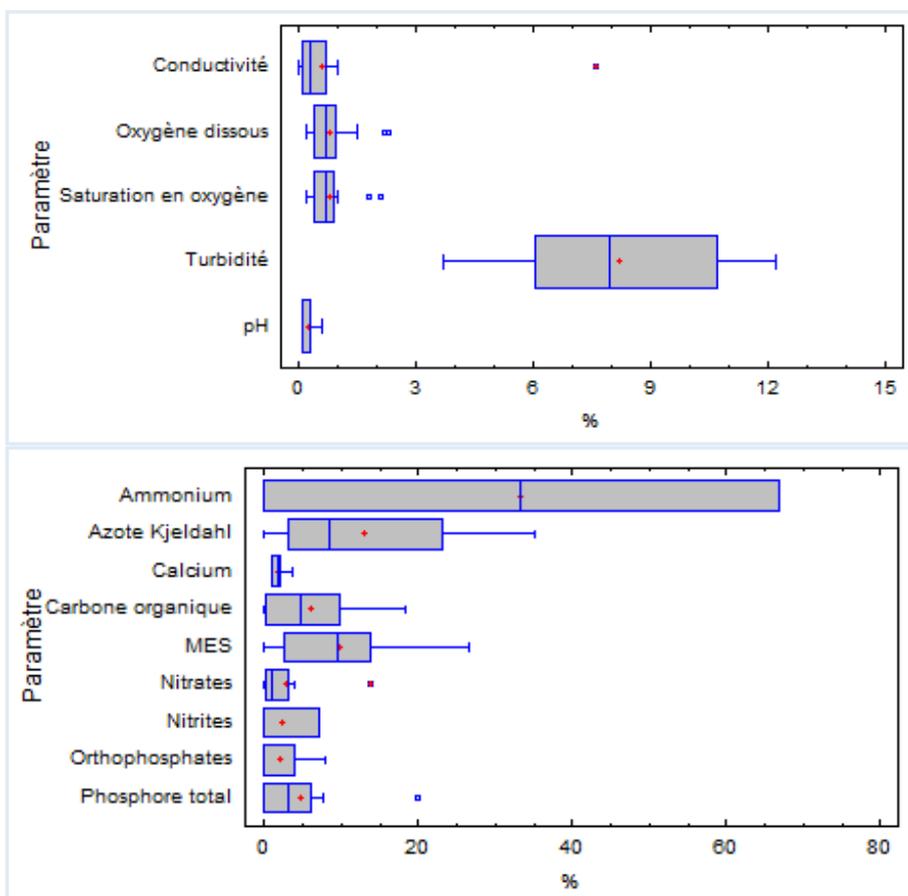


Figure 18 : Boîtes à moustaches des coefficients de variation de la répétabilité (en %) des paramètres

3.2 Reproductibilité (CVR)

La Figure 19 met en évidence que les paramètres physico-chimiques in situ (pH, conductivité, oxygène dissous et taux de saturation en oxygène) présentent des CVR relativement faibles (< 5%, valeur médiane) pour la quasi-totalité des essais menés sur la période 2018-2022. La turbidité, quant à elle, présente un CVR plus important, oscillant entre 10% et 25% (avec une valeur médiane à 15%).

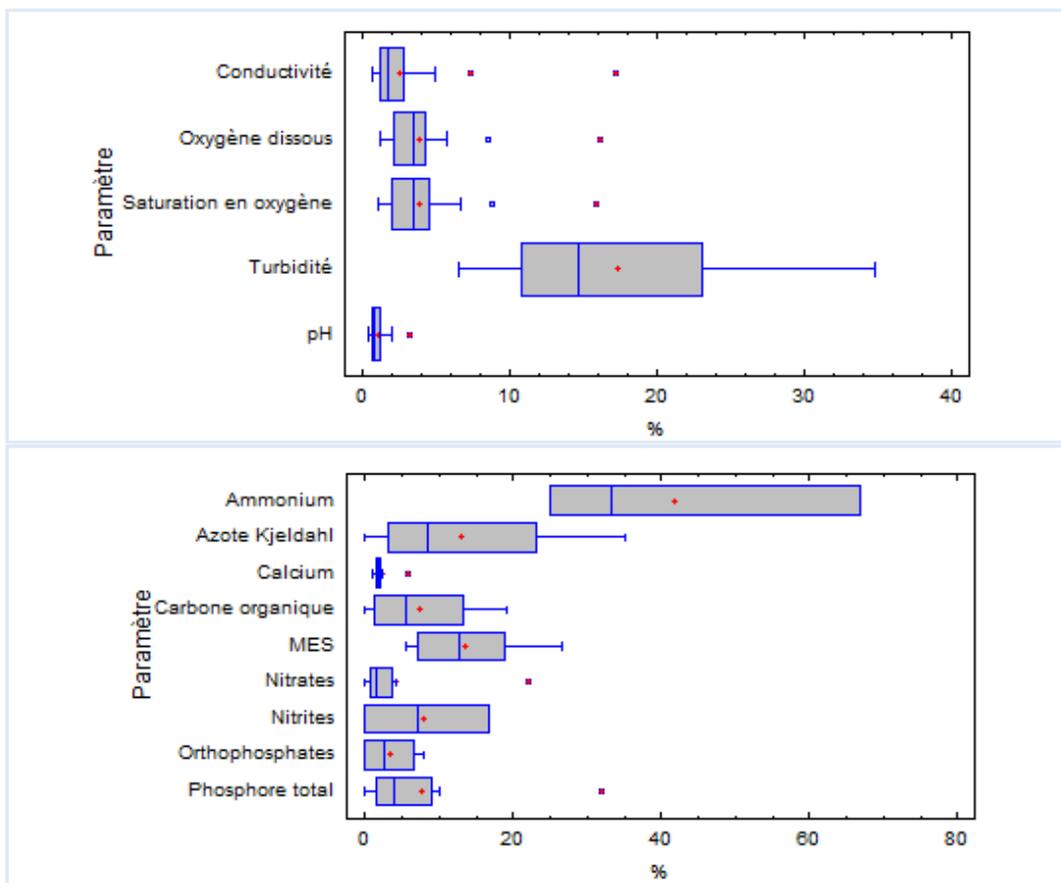


Figure 19 : Boîtes à moustaches des coefficients de variation de la reproductibilité (en %) des paramètres

Les paramètres chimiques tels que le calcium et les nitrates présentent également des coefficients de variation de la reproductibilité relativement faibles (< 3%, valeur médiane). Pour les paramètres phosphore total et ortho-phosphates, les CVR sont de l'ordre de 5% (valeur médiane). Quant aux paramètres : carbone organique et matières en suspension, le CVR (valeur médiane) est inférieur à 7% (carbone organique) et de l'ordre de 13% (matières en suspension). Les 2 paramètres présentant des reproductibilités importantes sont l'azote Kjeldahl et l'ammonium. Comme pour la répétabilité, seulement 3 ou 4 essais d'aptitude ont été réalisés sur la période pour ces 2 paramètres, Il est donc important de poursuivre les essais pour ces 2 paramètres afin d'affiner et conforter les estimations de coefficient de variation de la reproductibilité.

3.3 Ratio (CVR/CVr)

Pour chaque essai constituant un essai d'aptitude et pour chaque paramètre, le ratio CVR/CVr a été calculé afin d'aider à identifier sur quelle partie du processus, il serait nécessaire de porter des efforts. Tous les ratios calculés pour un paramètre sont présentés sous forme de boîtes à moustaches en Figure 20 (Annexe 1).

Si la valeur médiane du ratio (CVR/CVr) est supérieure à 4 pour un paramètre donné, alors il est à considérer que la mesure est potentiellement améliorable. En effet, cela signifie que les écarts entre les participants sont dus principalement à des effets inter-opérateurs et non à la dispersion intra-opérateur. Dans le cas de valeurs supérieures à 4, on peut donc considérer qu'un effort d'harmonisation des pratiques de mesures et d'échantillonnage est à engager pour diminuer la contribution inter-laboratoires opérateurs.

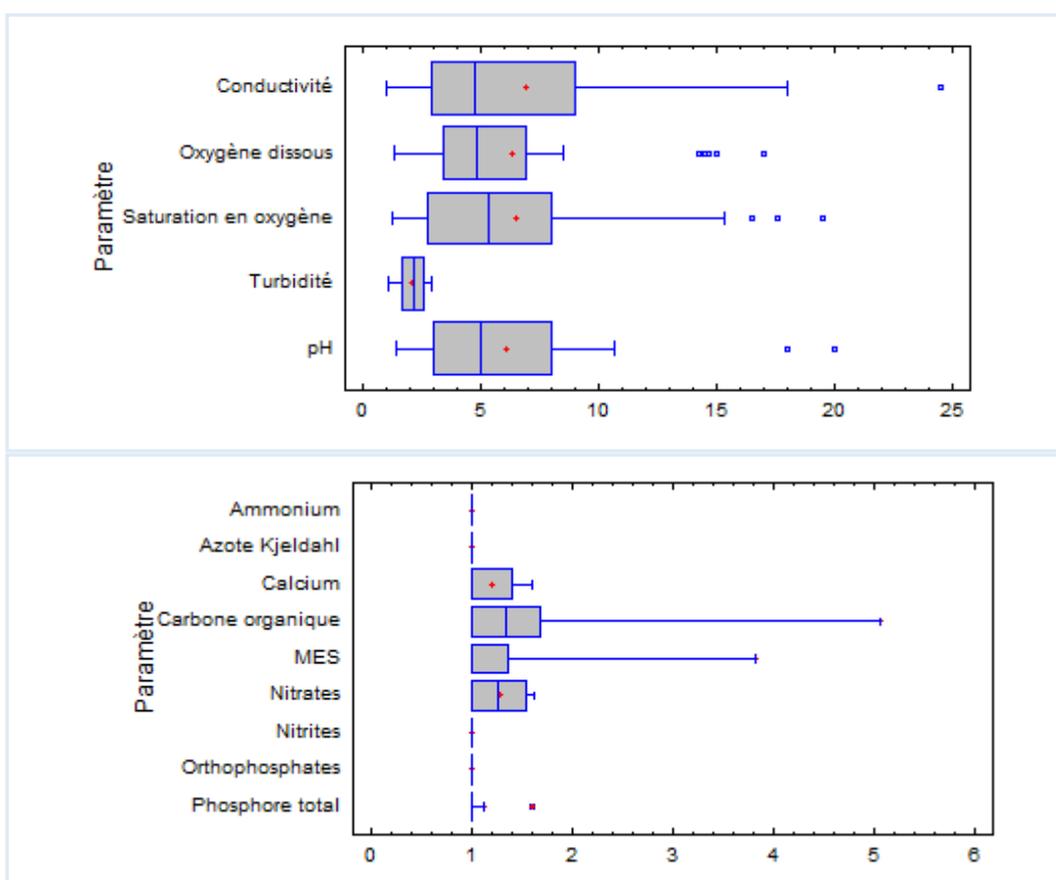


Figure 20 : Boîtes à moustaches du Ratio CVR/CVr pour les paramètres

Concernant les mesures des paramètres physico-chimiques in situ, la médiane des ratios CVR/CVr est systématiquement > 4 (hormis la turbidité). Pour le pH et la conductivité, aucune tendance du coefficient de reproductibilité ou de répétabilité n'est observée en fonction de la moyenne robuste. Concernant l'oxygène dissous et le taux de saturation en oxygène, aucune tendance en fonction de la moyenne robuste n'est mise en évidence pour le coefficient de répétabilité. En revanche, il est observé une très légère tendance du coefficient de reproductibilité en fonction de la moyenne robuste (Annexe 2). Même si la médiane des ratios CVR/CVr est supérieure à 4 pour les paramètres pH, conductivité, oxygène, il n'apparaît pas opportun d'engager des actions d'amélioration des pratiques de mesures pour réduire la contribution inter-opérateurs. Les CVR médian observés sont déjà très faibles (de l'ordre 1% pour le pH, 2% pour la conductivité et 4% pour l'oxygène).

Pour les paramètres chimiques, la médiane des ratios CVR/CVr est de l'ordre de 1 pour l'ammonium, l'azote Kjeldahl, les nitrites, les ortho-phosphates et le phosphore total. Ce ratio n'est cependant qu'indicatif compte tenu du faible nombre de données disponibles (comprises entre 3 et 4) sauf pour le phosphore total (9 données). Pour les paramètres, calcium, carbone organique, MES et nitrates, le ratio médian est inférieur à 1,5. Pour ces paramètres chimiques, et au regard des ratios, aucune action d'amélioration des pratiques d'échantillonnage n'est à envisager.

3.4 Comparaison des CVR avec les CILs analytiques

Cette partie a pour objectif de comparer les résultats de reproductibilité (CVR) obtenus par le circuit 92 « Mesures de paramètres physico-chimiques sur site et échantillonnage de différents types d'eaux » dont la spécificité est d'être réalisé sur le terrain (en conditions terrain) avec ceux des essais d'aptitude analytiques des circuits « 57 – Eaux – Analyses terrain par préleveurs » et « 34 – Eaux douces – Analyses physico-chimiques », réalisés au laboratoire (en conditions laboratoire).

L'objectif de cette comparaison est de vérifier si le coefficient de variation de la reproductivité est dépendant des conditions de mises en œuvre par les participants (conditions de laboratoire versus conditions terrain).

Pour mener cette comparaison, seule la matrice eau superficielle a été considérée sur la période de mars 2013 à février 2023 pour le circuit 57 (11 essais sauf pour l'oxygène dissous où le nombre d'essais est de 30) et sur la période d'octobre 2016 à octobre 2022 pour le circuit 34 (19-21 essais). Lors de ces essais d'aptitudes analytiques, un seul résultat par préleveur est exigé alors que dans le circuit 92, le nombre de répétitions oscille entre 2 et 5 selon le paramètre.

Pour le pH, le CVR est très faible pour les solutions étalons (< 1%). Il est faible et du même ordre de grandeur sur les eaux superficielles (compris entre 0,5 % et 3%), quel que soit le circuit considéré (Figure 21). Ce constat met en évidence que le pH est maîtrisé par les participants aussi bien en conditions maîtrisées qu'en conditions réelles.

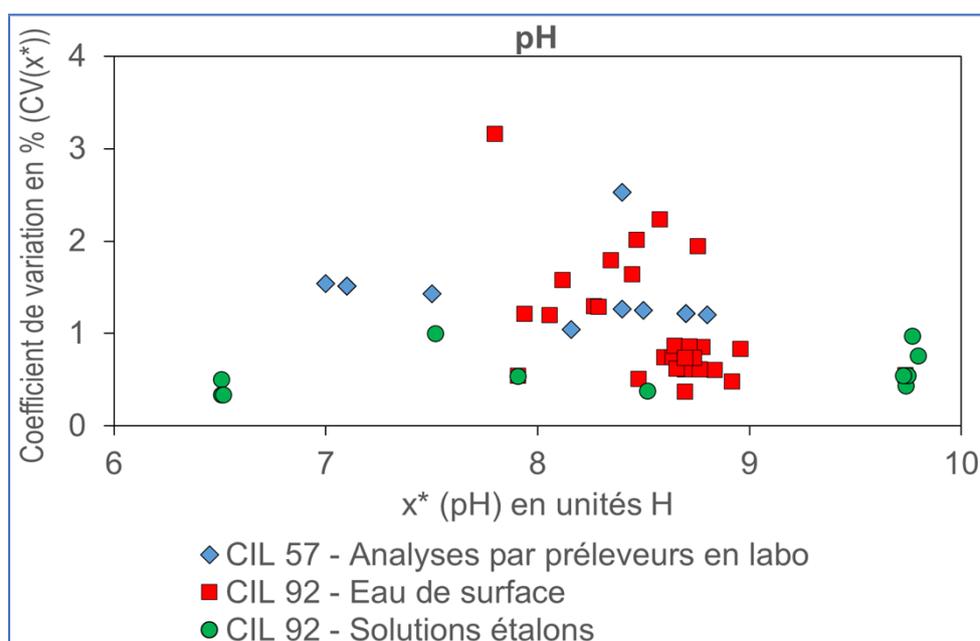


Figure 21 : Coefficient de variation de reproductibilité (CVR, en %) en fonction de la moyenne robuste (x*), du type d'essai pour le paramètre pH

Pour le paramètre conductivité, la dispersion du CVR est faible, elle oscille entre 0.5% et 2.5%, pour les solutions étalons et les eaux superficielles du circuit 57 (Figure 22). En revanche, les coefficients de variation de la reproductibilité du circuit 92 pour les eaux superficielles sont pour certains essais supérieurs à 3%, ce qui signifie une influence de l'environnement extérieur sur la mesure, ou une moins bonne maîtrise de la mesure sur le terrain par les participants, etc.

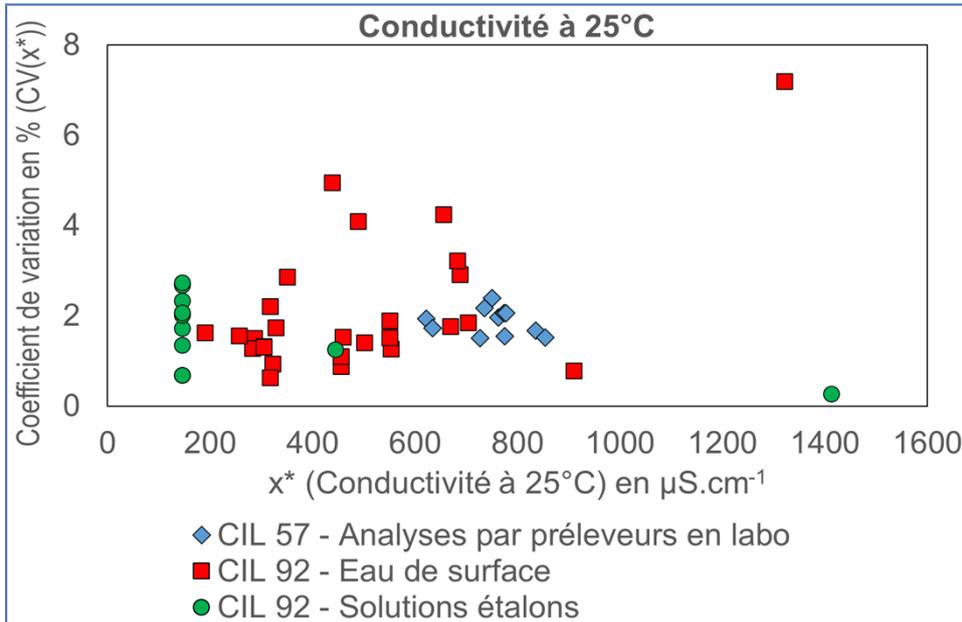


Figure 22 : Coefficient de variation de reproductibilité (CVR, en %) en fonction de la moyenne robuste (x^*), du type d'essai pour le paramètre conductivité à 25°C

Concernant l'oxygène dissous, les CVR sont du même ordre de grandeur (compris entre 2% et 6%) sur la gamme 7-10 mg/L (Figure 23), ce qui montre une maîtrise de ce paramètre en conditions terrain. A noter, toutefois que les concentrations sont globalement plus faibles pour les essais en laboratoire (Circuit 57) ce qui peut expliquer certaines valeurs de dispersion plus fortes (16% pour 3 mg/L par exemple).

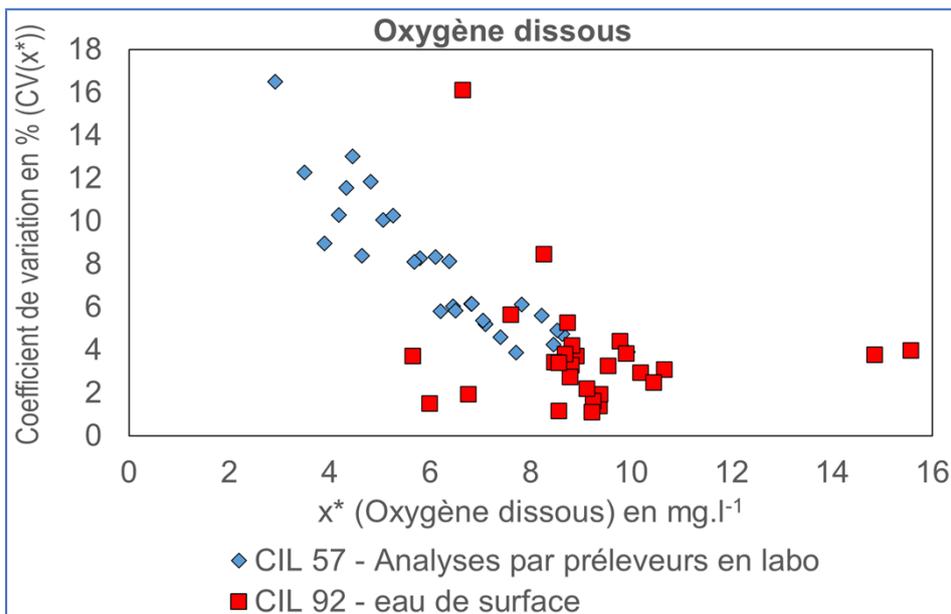


Figure 23 : Coefficient de variation de reproductibilité (CVR, en %) en fonction de la moyenne robuste (x^*), du type d'essai pour le paramètre Oxygène dissous.

Les CVR des essais de turbidité réalisés sur le terrain sont légèrement plus faibles que ceux des essais réalisés au laboratoire, (Figure 24). Cette différence est due à l'instabilité du paramètre apportant une dispersion supplémentaire si la mesure n'est pas réalisée rapidement sur le terrain. En effet, le transport des échantillons, jusqu'au laboratoire et le délai d'analyse, peuvent modifier la structure des particules (agrégation des particules entre elles) et favoriser leur sédimentation.

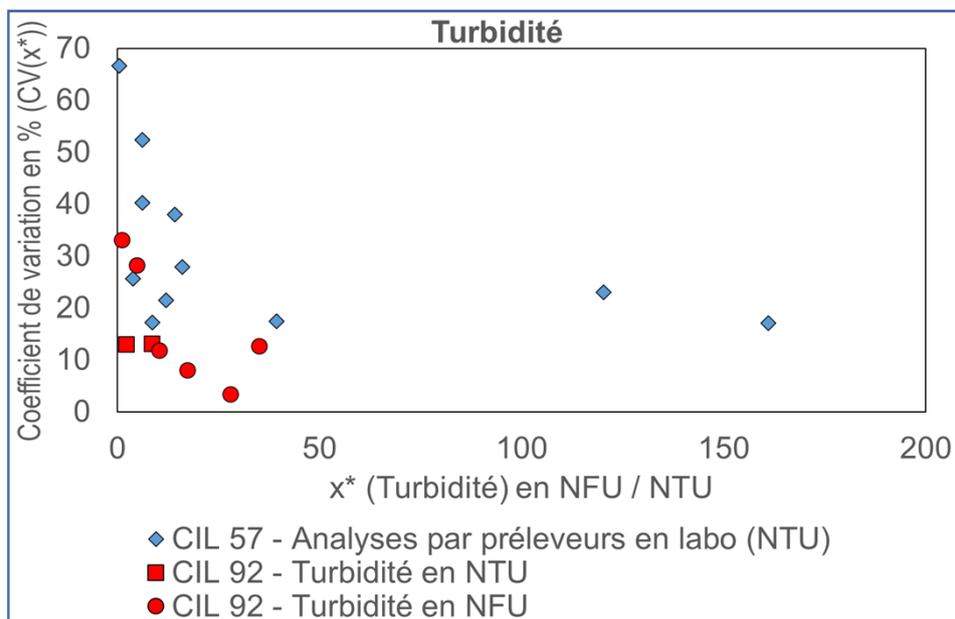


Figure 24 : Coefficient de variation de reproductibilité (CVR, en %) en fonction de la moyenne robuste (x^*), du type d'essai pour le paramètre Turbidité.

Pour les paramètres chimiques, la comparaison n'est pas équivalente du fait que les modèles des circuits sont différents. Dans le cas des essais réalisés sur le terrain (CIL92), les mesures ne sont pas faites directement sur le terrain par les organismes de prélèvement mais sont analysés par un laboratoire d'analyse unique sélectionné par BIPEA. De ce fait le coefficient de variation de reproductibilité inclut la dispersion de toute la chaîne de mesure (échantillonnage et analyse) tandis que dans le circuit 34, les analyses sont réalisées par chaque laboratoire participant donc le coefficient de variation inclut uniquement la dispersion analytique.

En ce qui concerne les MES (Figure 25) et le phosphore total (Figure 26), il apparaît que les CVR des essais sur le terrain sont nettement meilleurs que ceux du circuit 34. Cela semble signifier que pour ces paramètres, il apparaît plus utile de travailler sur la réduction de l'effet liés aux protocoles analytiques qu'aux effets liés au terrain.

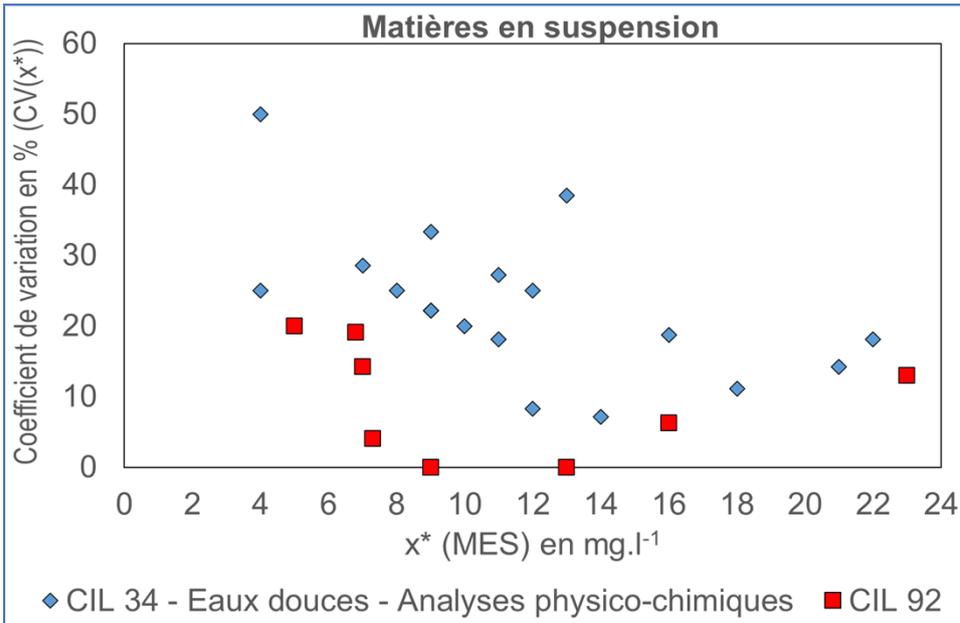


Figure 25 : Coefficient de variation de reproductibilité (CVR, en %) en fonction de la moyenne robuste (x^*), du type d'essai pour le paramètre Matières en suspension.

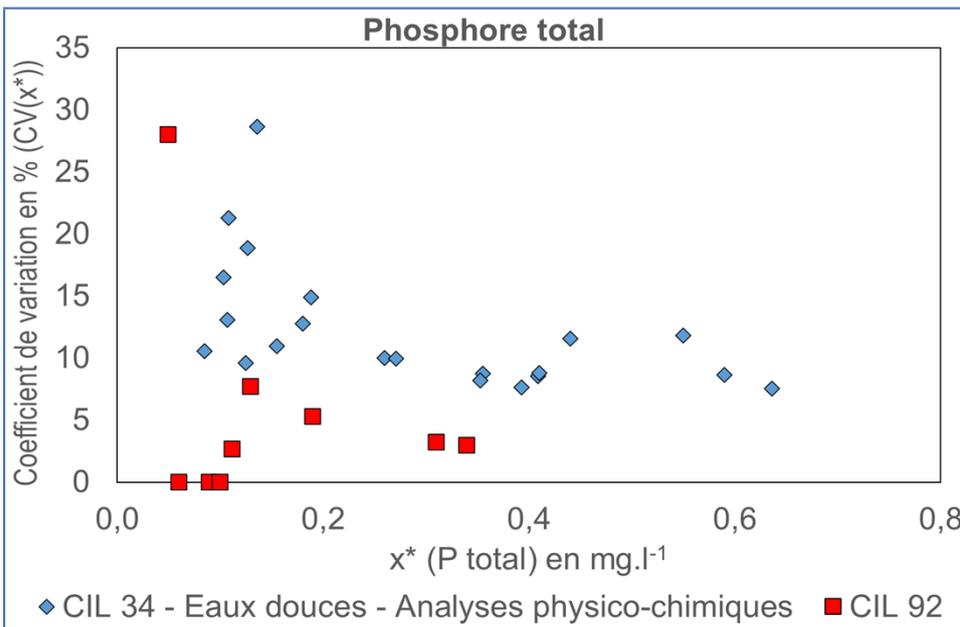


Figure 26 : Coefficient de variation de reproductibilité (en %) en fonction de la moyenne robuste (x^*), du type d'essai pour le paramètre Phosphore total.

4. ESTIMATION DES INCERTITUDES DE MESURE

L'échantillonnage et l'analyse contribuent à la variance de la mesure (s^2_{mesure}). La variance liée à la préparation physique de l'échantillon, à la conservation et au transport peut, soit faire partie de l'incertitude de prélèvement ($s^2_{\text{échantillonnage}}$), soit faire partie de la variabilité liée à l'analyse (s^2_{analyse}). Lors d'essais inter-laboratoires, il est possible d'inclure l'effet préleveur ($s^2_{\text{préleveur}}$) dans l'incertitude de mesure. Dans le cas de notre étude, la variance liée au transport fait partie de la variabilité liée à l'analyse (s^2_{analyse}).

Les équations suivantes (s^2 étant la variance) permettent de comparer l'importance de la variance de mesure par rapport à la variabilité du milieu (s^2_{milieu}), ainsi que la part de la variance liée à l'échantillonnage ($s^2_{\text{échantillonnage}}$) et celle liée à l'effet préleveur ($s^2_{\text{préleveur}}$) dans l'incertitude de mesure :

$$s^2_{\text{globale}} = s^2_{\text{mesure}} + s^2_{\text{milieu}}$$

$$\text{avec } s^2_{\text{mesure}} = s^2_{\text{préleveur}} + s^2_{\text{échantillonnage}} + s^2_{\text{analyse}}$$

Selon la distribution des données et les dispersions observées, le traitement des données a été réalisé au moyen d'une analyse de variance, de trois manières différentes au moyen du logiciel RANOVA 3 (développé par l'Analytical Method Committee de la Royal Society of Chemistry du Royaume Uni) :

- Classique (ANOVA) sur le facteur cible avec test d'homogénéité des variances (ex. Test de Cochran ou de Levene) et élimination des valeurs aberrantes (ex. Test de Grubbs) ;
- Robuste (RANOVA) qui ne nécessite aucun test statistique et pré-traitement préalable. En effet, l'homogénéité des variances n'est pas indispensable et les données aberrantes sont incluses mais pondérées ;
- Alternative pour des incertitudes élevées : ANOVA classique sur les données log-transformées et estimation d'un facteur d'incertitude (FU) comme décrit ci-dessous.

Facteur d'incertitude FU

L'ANOVA classique suppose que la distribution des données suit approximativement une loi normale (c'est-à-dire gaussienne).

Dans certains cas (pour des incertitudes de mesure généralement supérieures à 20%), la distribution des données peut suivre une loi approximativement log-normale (Figure 27). Dans de tels cas, l'ANOVA peut être alors effectuée sur les valeurs transformées en log. Comme les résultats de l'ANOVA sur les données transformées ne sont pas exprimées dans les unités d'origine (concentration de la substance), un facteur d'incertitude standard (Fu) et le facteur d'incertitude élargi (FU) sont alors calculés.

L'intervalle de confiance autour de la concentration mesurée est défini par :

- Pour la borne supérieure : la concentration x est multipliée par FU ;
- Pour la borne inférieure : la concentration x est divisée par FU.

Cet intervalle de confiance permet ainsi de rendre compte de la distribution asymétrique des données (Figure 27).

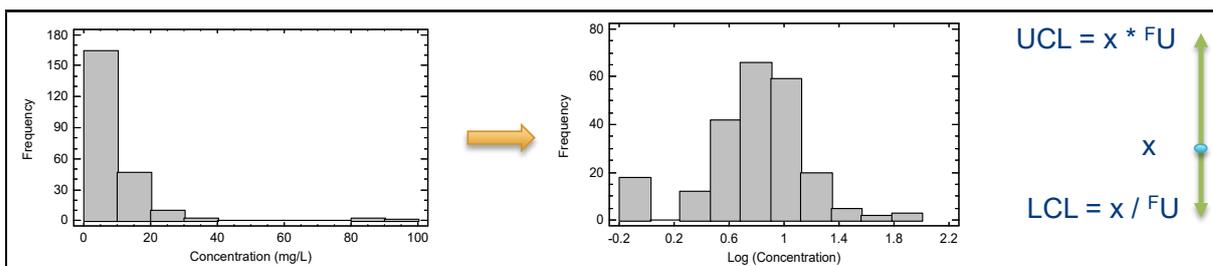


Figure 27 : Histogrammes de distribution des concentrations (à gauche) et des concentration log-transformée (à droite), avec l'illustration de l'intervalle de confiance calculé à partir du facteur d'incertitude FU

Le choix parmi les 3 approches disponibles (ANOVA Classique, ANOVA Robuste et Facteur d'incertitude FU) a été fait en considérant notamment la relation entre U et FU :

- Pour des incertitudes de mesure élargie ($k=2$) supérieures à 20 % par l'approche ANOVA Classique ou Robuste, c'est le facteur d'incertitude (FU) qui a été retenu
- Pour des incertitudes de mesure élargie ($k=2$) inférieures à 20 %, l'approche par ANOVA classique ou robuste a été retenue.

4.1 Incertitude de mesure

L'incertitude de mesure estimée avec un facteur d'élargissement de 2 ($k=2$) inclut l'effet préleveur, l'effet échantillonnage, l'effet analyse. Cette estimation a été réalisée pour les paramètres pour lesquels au minimum 4 essais d'aptitude ont été réalisés entre 2018-2022.

Pour les paramètres chimiques mesurés au laboratoire, l'incertitude de mesure relative ($k=2$) est inférieure à 5% pour les paramètres nitrates, calcium et orthophosphates. Elle est comprise entre 5 et 10% pour les paramètres : carbone organique total/dissous (COT/COD) et phosphore total. Pour le paramètre MES, l'intervalle de confiance à la moyenne robuste de 9,5 mg/L est compris entre 7,3 et 12,5 mg/L.

Pour les paramètres physico-chimiques sur site, l'incertitude de mesure relative est inférieure à 1.5% sauf pour la turbidité (8.7%) à la moyenne robuste de chaque paramètre.

Tableau 4 : Estimation de l'incertitude de mesure relative (k=2) par paramètre à partir des données des essais réalisés sur la période 2018-2022

Paramètre /unité	Nombre essais	Nombre données	FU (Facteur incertitude) (95%)	ANOVA Robuste	
				Moyenne robuste	U (k=2) - %
Paramètres chimiques mesurés au laboratoire					
COD/COT (mg/L)	8	76	1.18	3.8	6.1
NO ₃ (mg/L)	8	74	1.10	14.3	2.7
MES (mg/L)	8	71	1.31	9.5	22
Phosphore total (mgP/L)	9	80	1.23	0.14	9.4
Calcium (mg/L)	5	47	1.04	123	3.6
PO ₄ (mg/L)	4	38	1.08	0.21	4.9
Paramètres physico-chimiques in situ					
Turbidité (NFU)	8	35	1.24	14.2	8.7
pH (unite pH)	34	259	1.02	8.06	0.43
Conductivité (µS/cm)	32	241	1.01	450	0.41
Oxygène dessous (mg/L)	28	260	1.02	9.0	1.3
Taux de saturation en Oxygène (%)	27	246	1.02	95	1.2

Pour information, les incertitudes analytiques élargies (k=2) fournies par les laboratoires ayant réalisés les analyses en 2019 sont de 26% pour le COD/COT, 11 à 12% pour les nitrates, 47% pour les MES, 35% pour le phosphore total, 9% pour le calcium et 20% pour les orthophosphates.

Les niveaux d'incertitudes estimés (k=2) sont comparables à ceux évalués, avec la même méthodologie (Ranova 3), sur les cours d'eaux du bassin Rhône Méditerranée Corse⁷ pour les paramètres nitrates, calcium, carbone organique, phosphore total et matières en suspension.

⁷ N. GUIGUES, B. LEPOT - Bassin Rhône Méditerranée : Evaluation de l'incertitude de mesure, incluant la contribution de l'échantillonnage, et influence de la température et du délai de transport de l'échantillon sur l'incertitude de mesure - Rapport Aquaref 2022

4.2 Contribution de l'effet préleveur

Le logiciel Ranova 3 est limité à 8 participants. Sachant que le nombre de participants par essai oscille entre 7 et 11 et pour intégrer le fait que les participants n'appartiennent pas d'un essai à un autre à un même organisme de prélèvement, huit simulations ont été faites en permutant les données des préleveurs par essai. Les résultats détaillés (description détaillée des statistiques) sont présentés en Annexe 3 et montrent des résultats peu dispersés.

Le Tableau 5 présente la moyenne des moyennes robustes et les incertitudes des huit simulations réalisées. Il en ressort que la contribution préleveur est faible pour le phosphore total (< 10%), modérée pour les paramètres matières en suspension (26%) et nitrates (43%), forte pour la turbidité (52%) et les paramètres COD/COT (62%).

Tableau 5 : Contribution préleveur issue des huit simulations.

	COD / COT (mg/L)	NO ₃ (mgNO ₃ /L)	Ptot mg/L	MES mg/L	Turbidité NTU
Stratégie	ANOVA Robuste			Facteur d'incertitude	
Moyenne Robuste	4,4	14,0	0,15	10,8	13,6
U Effet préleveur (k=2)	6,5%	2,2%	2,6%	1,19	1,29
U Echantillonnage + Analyse (k=2)	5,0%	2,6%	9,5%	1,30	1,27
U Mesure (k=2)	8,2%	3,4%	9,9%	1,38	1,45
Contribution préleveur	62%	43%	7,3%	26%	52%

5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Depuis 2018, BIPEA organise, en moyenne 2 fois par an, des essais d'aptitude sur les opérations d'échantillonnage d'eau et les mesures des paramètres physico-chimiques sur site sur les eaux continentales (cours d'eau, eau de baignade).

Au total 10 essais d'aptitude ont été réalisés sur la période de 2018-2022. Les paramètres physico-chimiques in situ étaient le pH, la conductivité à 25°C, la température, l'oxygène (mg/L et %) et la turbidité. Le nombre d'essai par paramètre est variable, allant de 38 essais pour le pH et la conductivité, 28 essais pour la température et l'oxygène et 8 essais pour la turbidité. Les paramètres chimiques concernés étaient l'ammonium, l'azote Kjeldahl, le calcium, le carbone organique, les matières en suspension, les nitrates, les nitrites, les orthophosphates et le phosphore total. Le nombre d'essai par paramètre était moindre avec 8 essais pour le phosphore total et les matières en suspension, 7 essais pour le carbone organique et les nitrates et entre 3 et 5 essais pour les autres paramètres.

A partir des données issues de ces essais d'aptitude, un premier état des lieux des coefficients de répétabilité (CVr), de reproductibilité (CVR), du ratio (CVR/CVr) a pu être réalisé. Cet état des lieux met en évidence pour :

- les paramètres physico-chimiques in situ (pH, conductivité et oxygène) : une bonne répétabilité (CVr médian < 1%), un ratio (CVR/CVr) élevé (> 4) et une bonne reproductibilité (CVR médian entre 1 – 4%) ;
- le paramètre turbidité : un CVr médian de l'ordre de 8% et un CVR médian de 15%. A noter que pour ce paramètre, le nombre d'essai sur la période 2018-2022 est moindre (8 essais contre 28 ou 38 pour les autres paramètres physico-chimiques in situ) ;
- les nitrates et le calcium : un coefficient de répétabilité faible (inférieur à 3% (valeurs médianes)), un CVR médian inférieur à 3% et un ratio (CVR/CVr) de l'ordre de 1,5 ;

- les matières en suspension (MES), le carbone organique et le phosphore total : des CVr médian de l'ordre de 10%, des CVR médian compris entre 5% (phosphore total) et 13% (MES) avec des ratios (CVR/CVr) allant de 1 à 1,5.

Ces résultats montrent qu'il n'est pas nécessaire d'engager des actions d'amélioration des pratiques d'échantillonnage et de mesures pour réduire la contribution inter-opérateur pour les paramètres physico-chimiques in situ et les paramètres chimiques.

La comparaison des résultats de reproductibilité (CVR) obtenus par le circuit 92 « Mesures de paramètres physico-chimiques sur site et échantillonnage de différents types d'eaux » dont la spécificité est d'être réalisé sur le terrain (en conditions terrain) avec les résultats des CVR des essais d'aptitude analytiques des circuits « 57 – Eaux – Analyses terrain par préleveurs » et « 34 – Eaux douces – Analyses physico-chimiques », réalisés au laboratoire (en conditions laboratoire) a été conduite afin de vérifier si le coefficient de variation de la reproductibilité est dépendant des conditions de mises en œuvre par les participants (conditions de laboratoire versus conditions terrain). Cette comparaison montre que les résultats de la reproductibilité (CVR) du circuit 92 sont du même ordre de grandeur pour le pH, et l'oxygène, voire meilleurs pour les paramètres (turbidité, phosphore total, matières en suspension) sauf pour le paramètre conductivité (tout en restant inférieur à 5%) que ceux obtenus lors des circuits en conditions laboratoire (circuits 57 et 34).

Une estimation des incertitudes de mesure relatives avec un facteur d'élargissement de 2 ($k=2$) a été réalisée par analyse robuste de variance (Logiciel RANOVA 3) pour chaque paramètre. Il en ressort que l'incertitude de mesure relative ($k=2$) est inférieure à 1.5% pour les paramètres physico-chimiques sur site (pH, conductivité, oxygène dissous ou taux de saturation en oxygène), inférieure à 5% pour les paramètres nitrates, calcium et orthophosphates. Elle est comprise entre 5 et 10% pour les paramètres : carbone organique, turbidité et phosphore total. Quant à l'incertitude de mesure relative ($k=2$) pour le paramètre MES, elle est comprise entre 7,3 mg/L et 12,5 mg/L à la moyenne robuste de 9,5 mg/L.

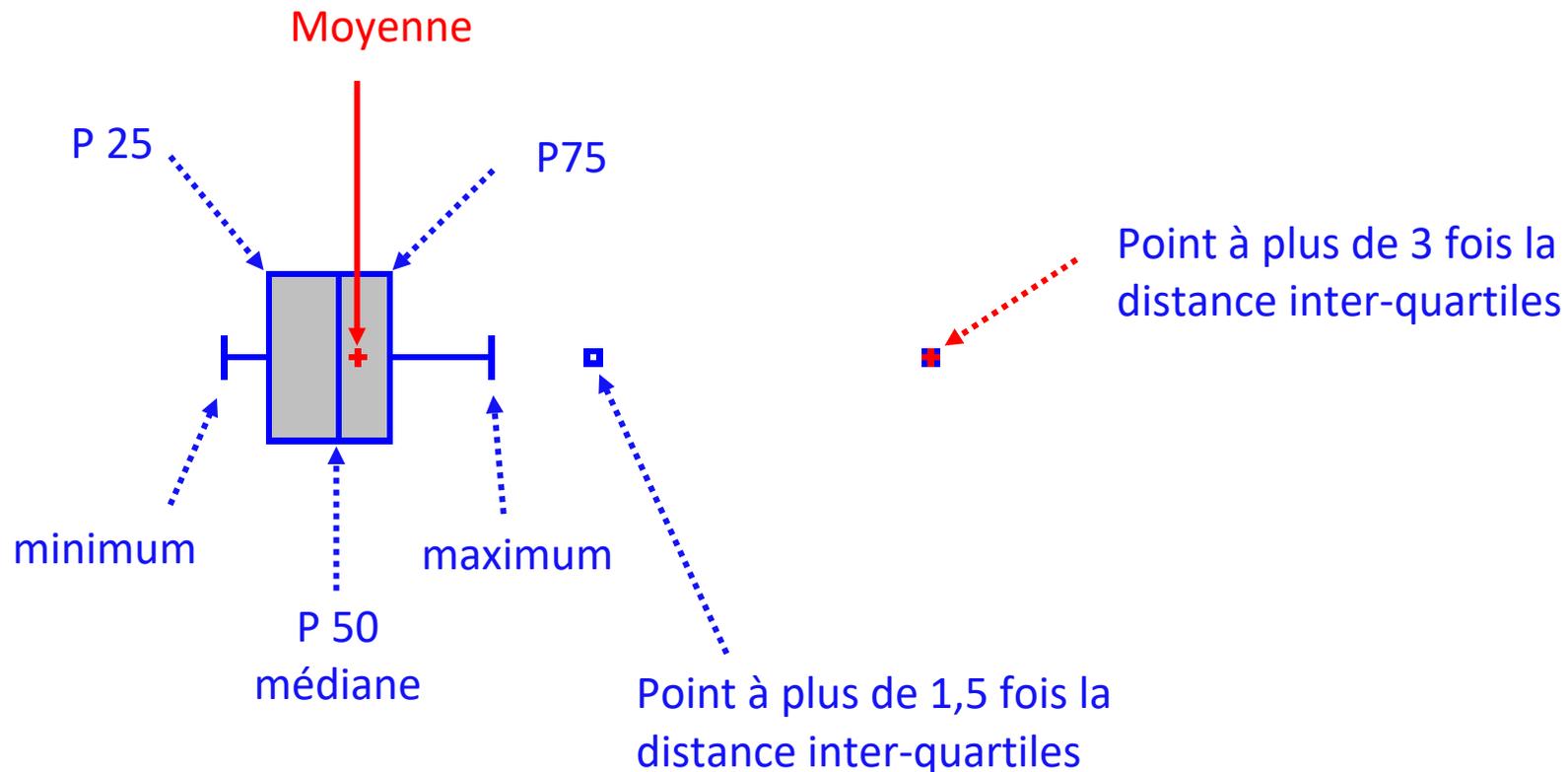
La contribution de l'effet préleveur a également pu être estimée, pour les paramètres chimiques mesurés au laboratoire, par une analyse robuste de variance. La contribution est faible pour le phosphore total (< 10%), modérée pour les paramètres MES (26%) et nitrates (43%) et forte pour les paramètres turbidité (52%) et carbone organique (62%).

Il serait nécessaire de renforcer le nombre d'essais pour les paramètres comme la turbidité car sa mesure doit être réalisée sur site (Arrêté du 26 avril 2022 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application), mais aussi pour l'ammonium, l'azote Kjeldahl, les nitrites et les orthophosphates afin de conforter les premiers résultats observés.

La poursuite des essais de ce type est primordiale afin de fournir aux organismes de prélèvement un outil pérenne pour garantir la qualité de l'étape d'échantillonnage, les aider à estimer les incertitudes de mesure et répondre aux exigences de l'accréditation. Ces essais pourraient également être élargis à d'autres matrices et d'autres substances tels que les micropolluants organiques et inorganiques.

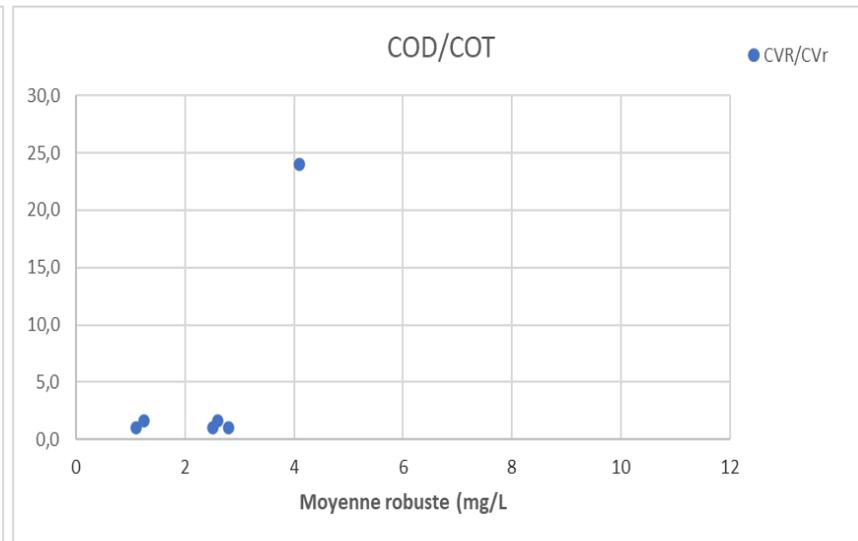
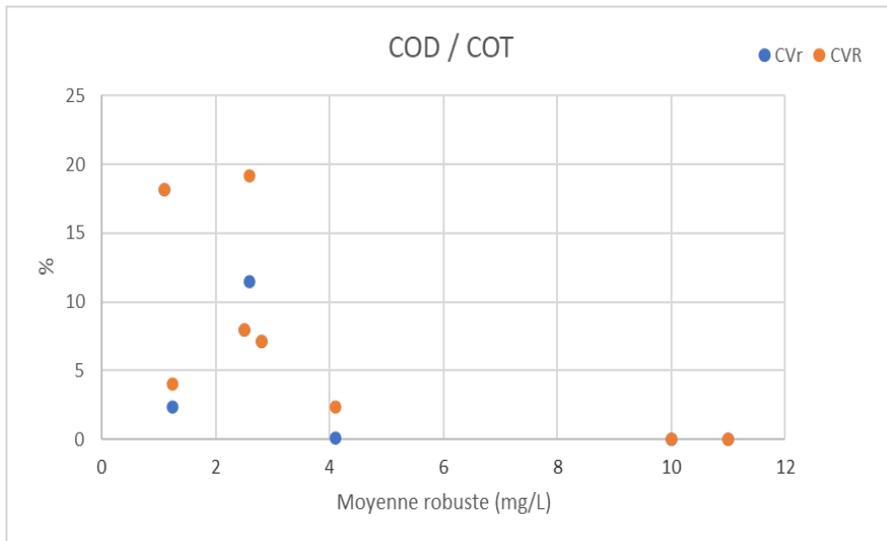
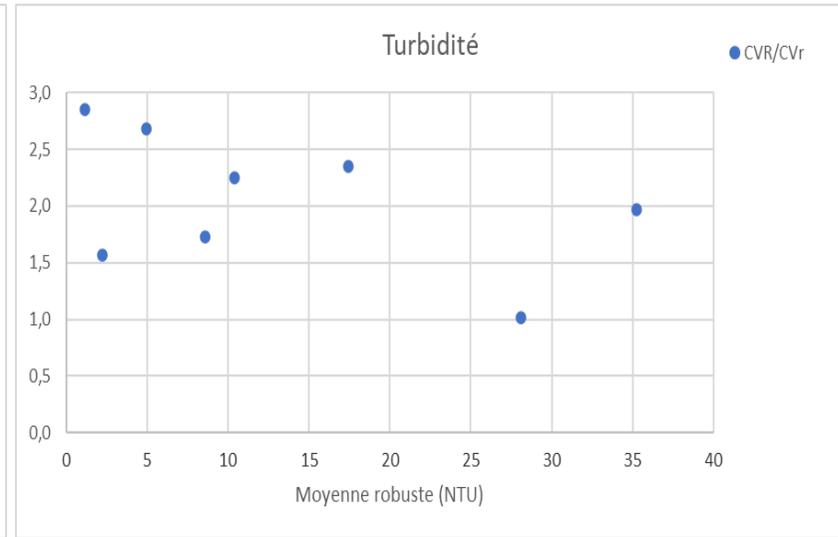
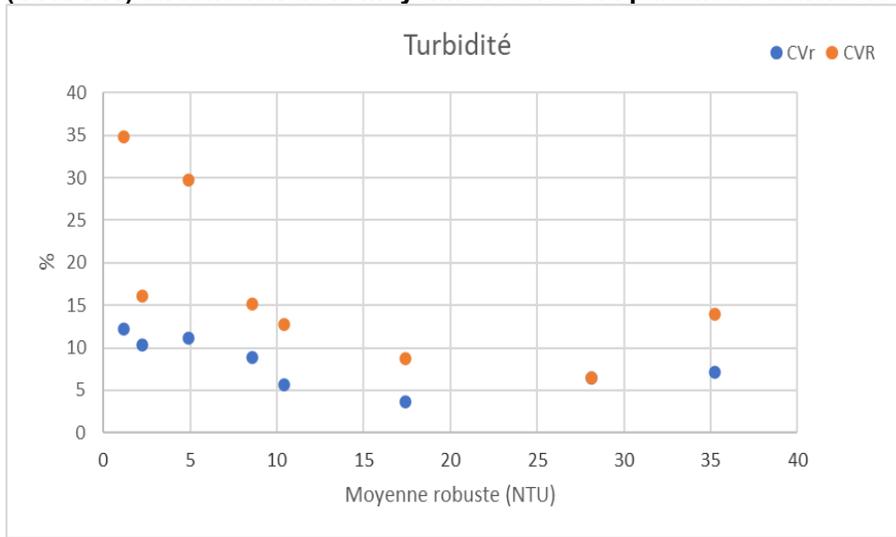
6. ANNEXES

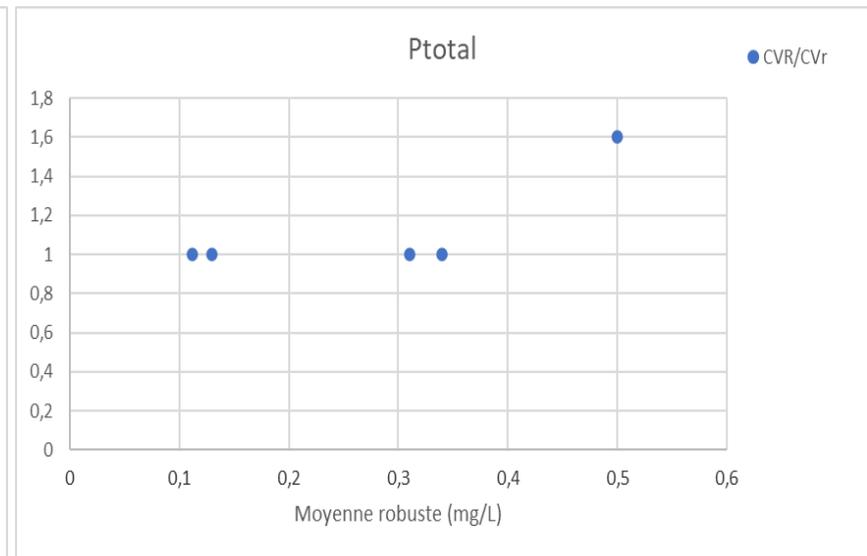
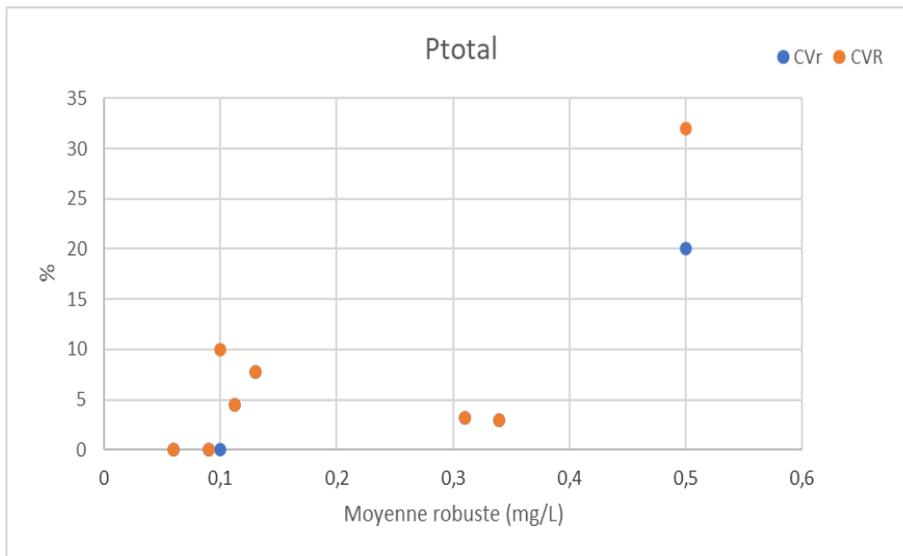
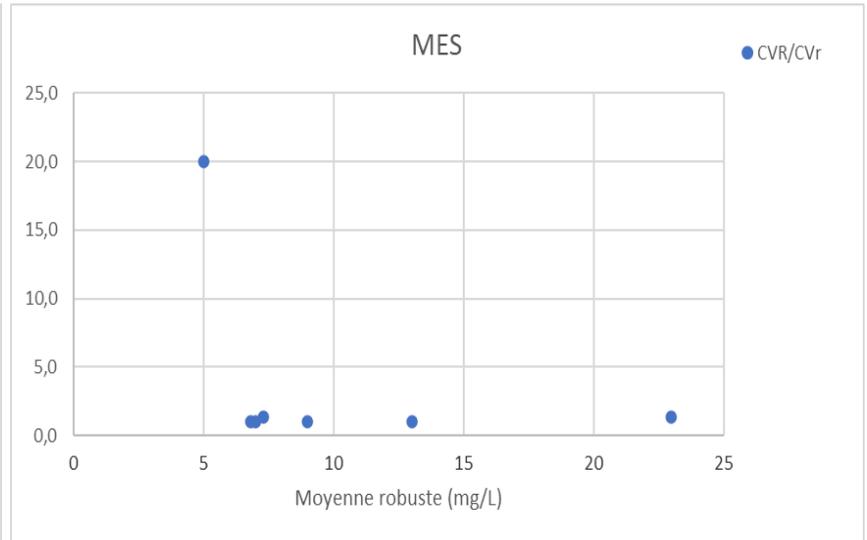
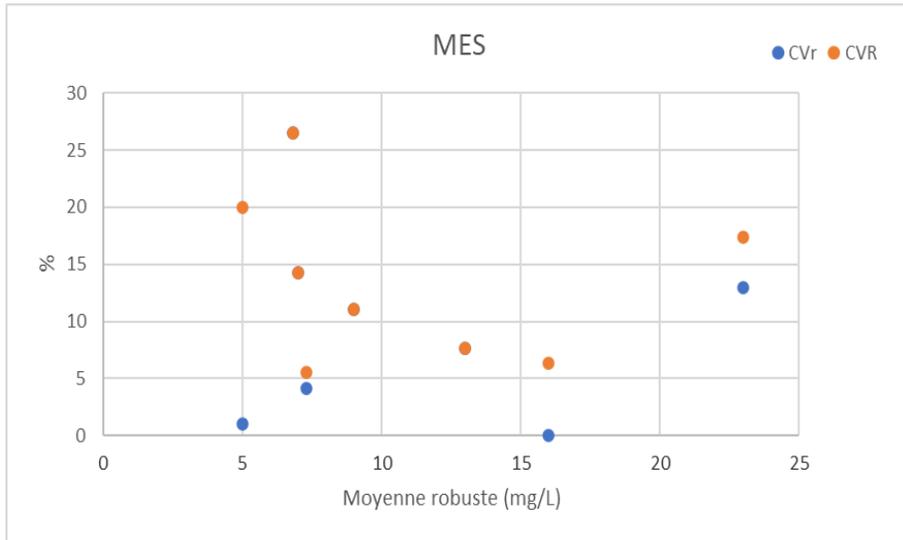
Annexe 1 : Boîtes à moustaches

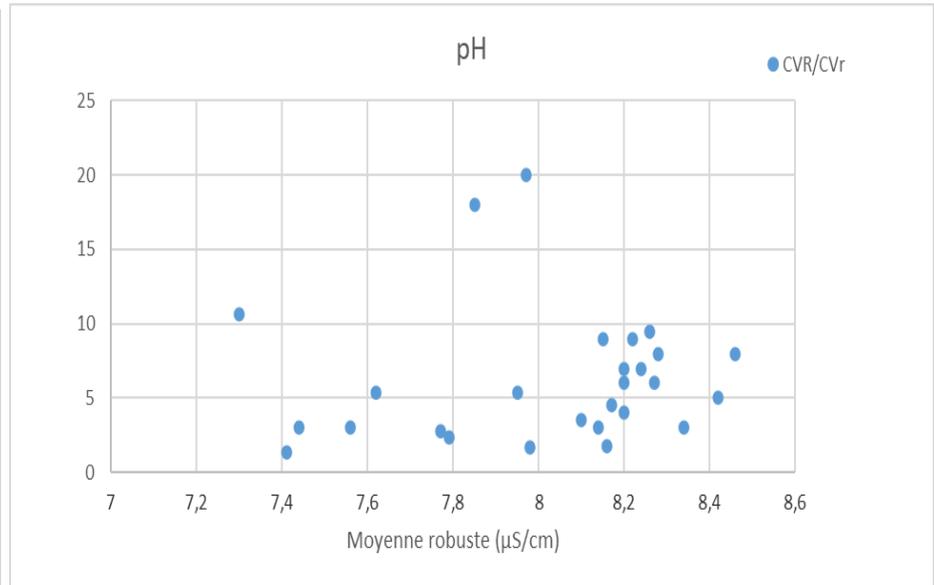
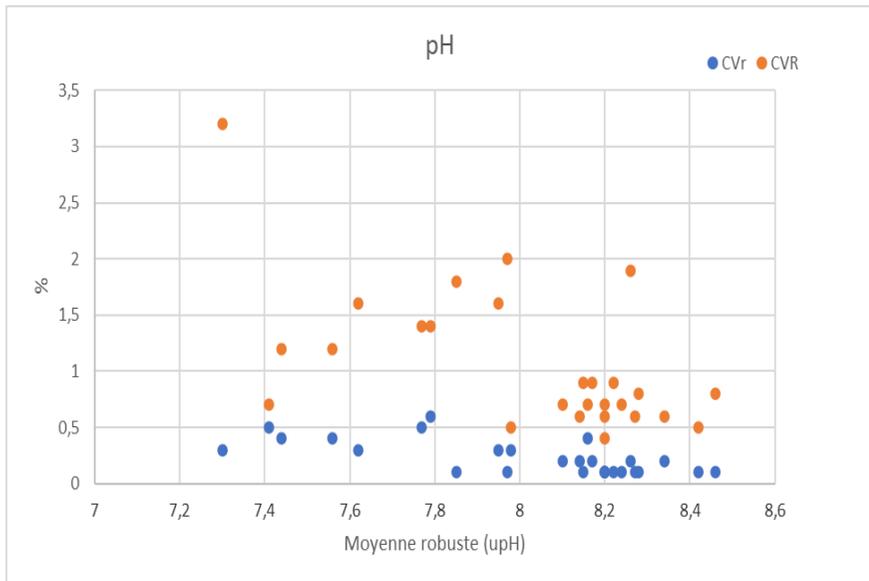
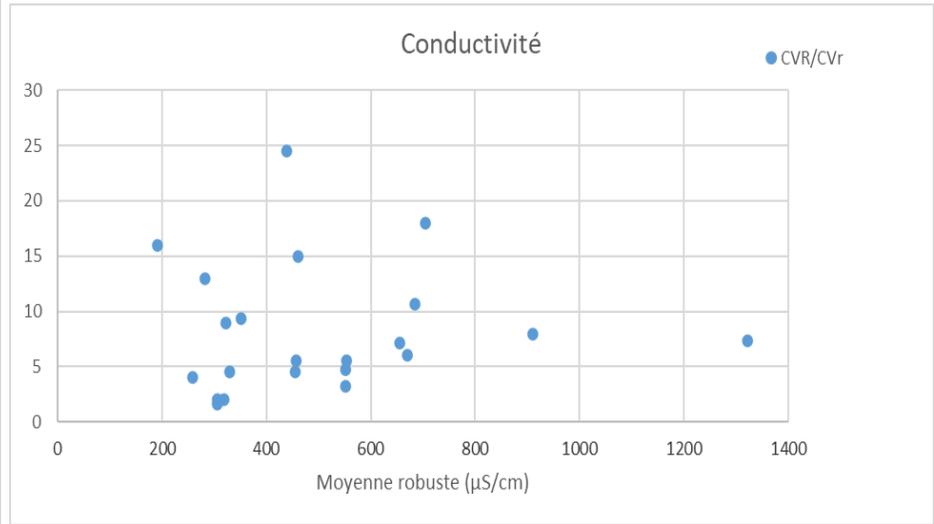
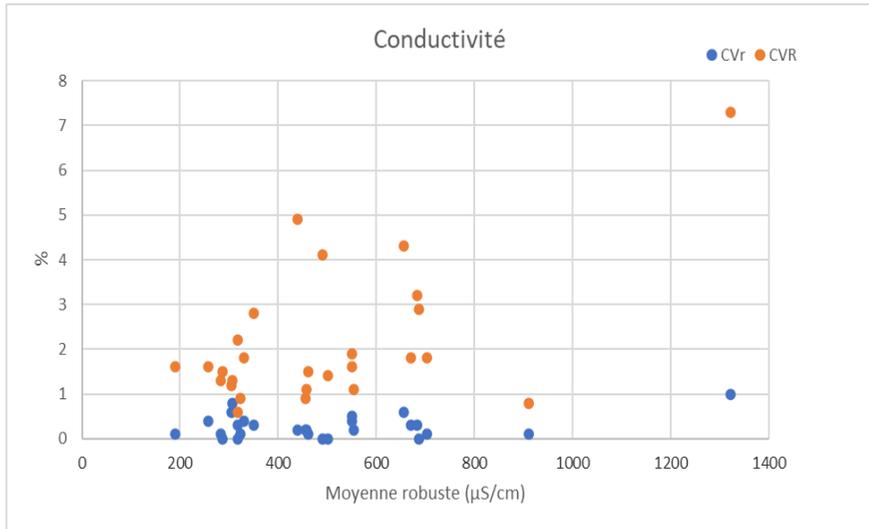


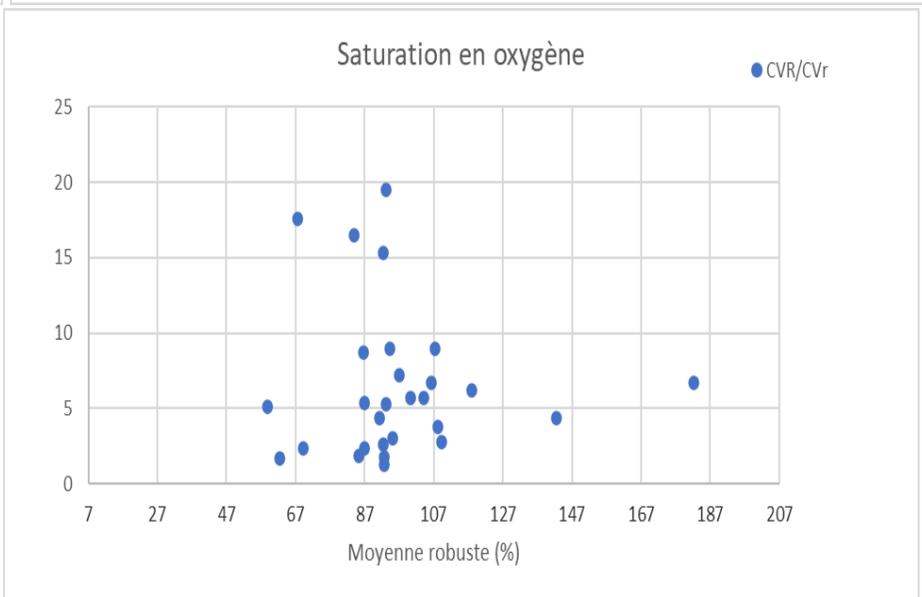
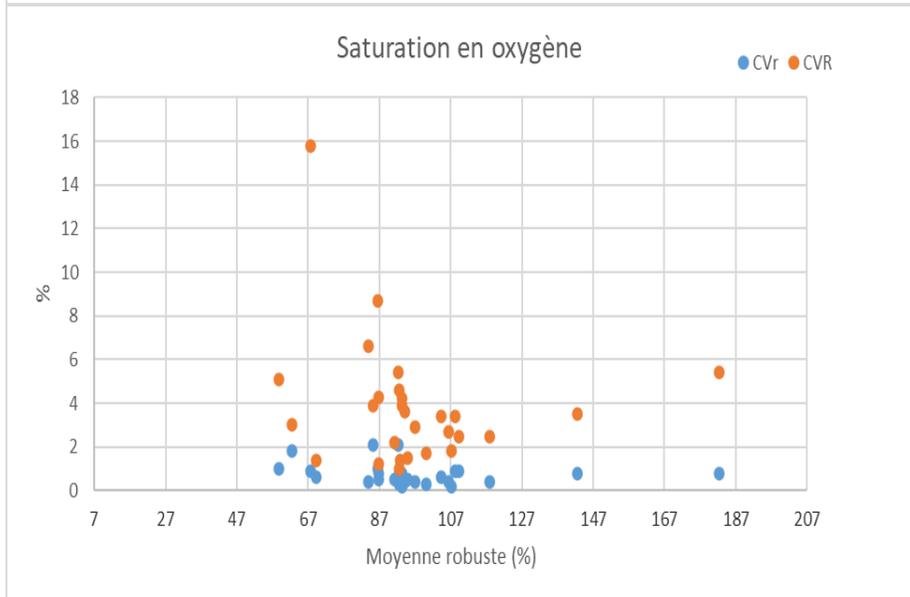
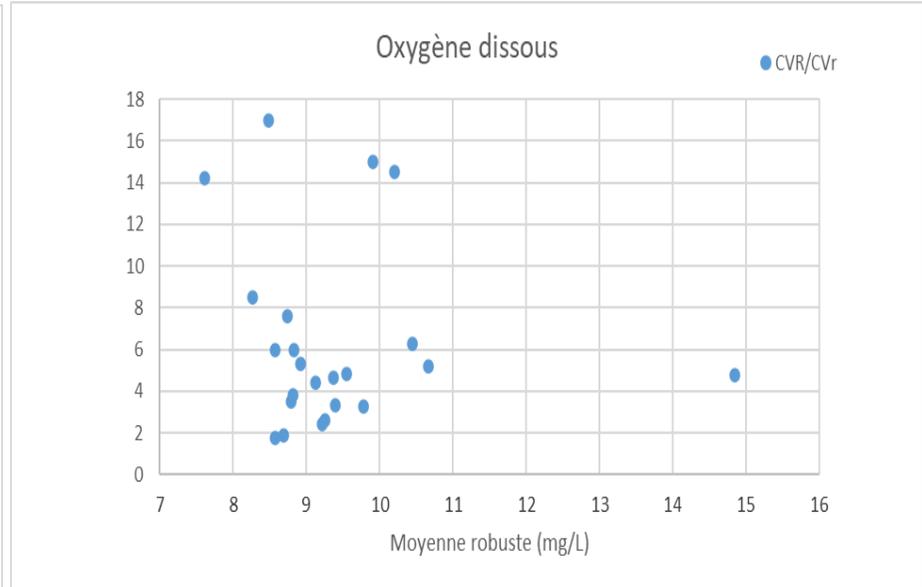
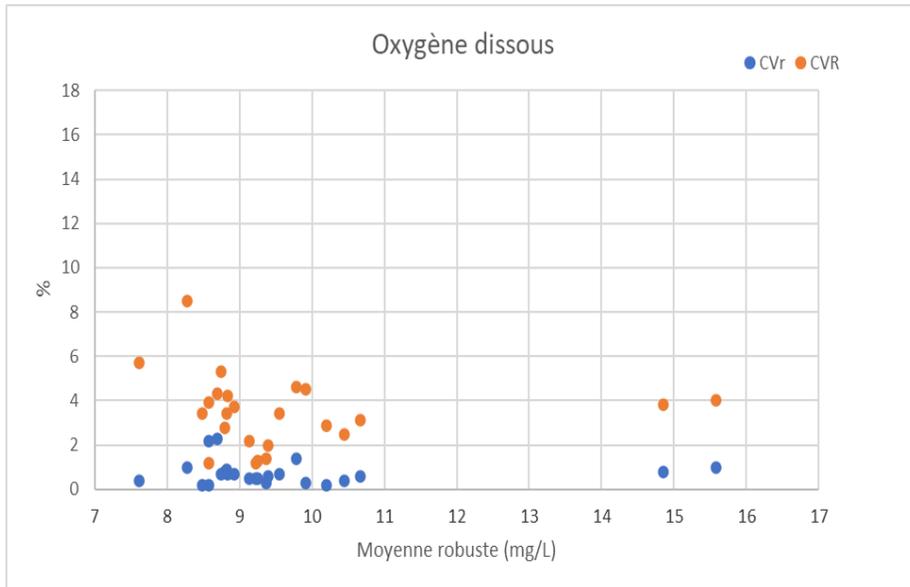
La boîte s'étend du premier quartile (P25) au troisième quartile (P75). La ligne verticale correspond à la médiane, et le signe + en rouge correspond à la moyenne. Les moustaches sont tracées à partir des bords de la boîte pour rejoindre la plus grande valeur des données et la plus petite valeur des données, à moins que des valeurs inhabituelles très éloignées de la boîte ne soient présentes : carré bleu correspond à plus de 1,5 fois la distance inter-quartiles, et carré bleu avec une croix rouge correspond à tout point à plus de 3 fois la distance interquartiles.

Annexe 2 : Graphes illustrant par paramètre les valeurs des coefficients de variation de la répétabilité (CVr), de la reproductibilité CVR) et le ratio (CVR/CVr) en fonction de la moyenne robuste du paramètre considéré









Annexe 3 : Statistique descriptive des huit simulations faites à partir des données permutées des préleveurs par essai (moyenne, écart-type, coefficient de variabilité de la répétabilité, valeur minimale, valeur maximale) par les 3 approches (ANOVA classique, Facteur d'incertitude, ANOVA Robuste).

		COD / COT					MES					
		Moyenne	Ecart-type	CV	min	max	Moyenne	Ecart-type	CV	min	max	
ANOVA classique	Incertitude U (k=2)	<u>Moyenne Robuste</u>	4,48	0,009	0,21%	4,46	4,49	10,8	0,02	0,22%	10,74	10,80
		<u>Effet préleveur</u>	7,04	0,64	9,1%	6,2	7,9	15,8	2,66	16,8%	10,9	18,4
		<u>Echantillonnage + Analyse</u>	10,7	0,5	4,5%	10,0	11,2	26,3	0,4	1,5%	25,8	27,0
		<u>Mesure</u>	12,8	0,5	3,8%	12,0	13,4	30,8	1,5	4,8%	28,4	32,1
	FU Facteur d'incertitude (k=2)	<u>Effet preleveur</u>	1,11	0,14	12,3%	1,00	1,31	1,19	0,11	9,0%	1,00	1,28
		<u>Echantillonnage + Analyse</u>	1,13	0,03	2,5%	1,07	1,15	1,30	0,02	1,2%	1,27	1,32
		<u>Mesure</u>	1,19	0,11	8,8%	1,07	1,35	1,38	0,06	4,6%	1,30	1,44
	<u>Contribution préleveur</u>	30%	4,5%	15%	24%	37%	26%	6,3%	24%	15%	33%	
ANOVA Robuste	Incertitude U (k=2)	<u>Moyenne Robuste</u>	4,377	0,018	0,42%	4,34	4,39	10,0	0,03	0,29%	10,00	10,08
		<u>Effet préleveur</u>	6,47	0,80	12,3%	5,0	7,4					
		<u>Echantillonnage + Analyse</u>	5,01	0,24	4,8%	4,7	5,3					
		<u>Mesure</u>	8,20	0,75	9,2%	6,9	9,1					
		<u>Contribution préleveur</u>	62%	4,4%	7%	54%	66%					

			Nitrates (NO3)					Turbidité					
			Moyenne	écart type	CV	min	max	Moyenne	écart type	CV	min	max	
ANOVA classique	Incertitude U (k=2)	<u>Moyenne Robuste</u>	14,0	0,03	0,24%	13,94	14,03	13,6	0,11	0,84%	13,38	13,64	
		<u>Effet préleveur</u>	5,73	2,74	47,8%	0,0	8,2	21,5	1,60	7,4%	20,3	24,8	
		<u>Echantillonnage + Analyse</u>	6,4	1,3	20,7%	5,2	9,5	21,0	2,9	14,0%	16,1	23,0	
		<u>Mesure</u>	9,0	1,0	11,2%	7,6	10,4	30,2	1,7	5,8%	27,3	32,4	
	FU Facteur d'incertitude (k=2)	<u>Effet préleveur</u>	1,08	0,08	7,7%	1,00	1,18	1,29	0,16	12,4%	1,00	1,48	
		<u>Echantillonnage + Analyse</u>	1,08	0,04	3,2%	1,05	1,17	1,27	0,15	11,6%	1,10	1,44	
		<u>Mesure</u>	1,13	0,06	5,2%	1,06	1,20	1,45	0,07	4,8%	1,35	1,53	
		<u>Contribution préleveur</u>	47%	23,0%	49%	0%	67%	52%	9,6%	19%	44%	65%	
	ANOVA Robuste	Incertitude U (k=2)	<u>Moyenne Robuste</u>	14,0	0,03	0,20%	13,94	14,02	12,9	0,06	0,45%	12,87	13,07
			<u>Effet préleveur</u>	2,22	0,35	16,0%	1,7	2,7	19,4	1,02	5,2%	17,8	20,2
<u>Echantillonnage + Analyse</u>			2,56	0,27	10,4%	2,2	2,8	9,11	0,55	6,0%	8,2	9,6	
<u>Mesure</u>			3,40	0,37	10,9%	3,0	3,9	21,5	1,14	5,3%	19,6	22,4	
<u>Contribution préleveur</u>			43%	7,2%	17%	31%	50%	82%	0,6%	0,7%	82%	83%	

			Phosphore total					
			Moyenne	écart type	CV	min	max	
ANOVA classique	Incertitude U (k=2)	<u>Moyenne Robuste</u>	0,15	0,00	0,25%	0,15	0,15	
		<u>Effet préleveur</u>	0,0	0,00		0,0	0,0	
		<u>Echantillonnage + Analyse</u>	13,1	0,5	3,5%	12,5	13,7	
		<u>Mesure</u>	13,1	0,5	3,5%	12,5	13,7	
	FU Facteur d'incertitude (k=2)	<u>Effet préleveur</u>	1,14	0,15	13,0%	1,00	1,40	
		<u>Echantillonnage + Analyse</u>	1,25	0,16	12,9%	1,11	1,58	
		<u>Mesure</u>	1,34	0,12	8,7%	1,19	1,58	
		<u>Contribution préleveur</u>	0%	0,0%		0%	0%	
	ANOVA Robuste	Incertitude U (k=2)	<u>Moyenne Robuste</u>	0,15	0,00	0,29%	0,15	0,15
			<u>Effet préleveur</u>	2,6	0,58	22,0%	1,9	3,3
<u>Echantillonnage + Analyse</u>			9,5	0,50	5,3%	9,0	10,3	
<u>Mesure</u>			9,9	0,54	5,5%	9,3	10,6	
<u>Contribution préleveur</u>			7,3%	2,8%	38,7%	4%	11%	