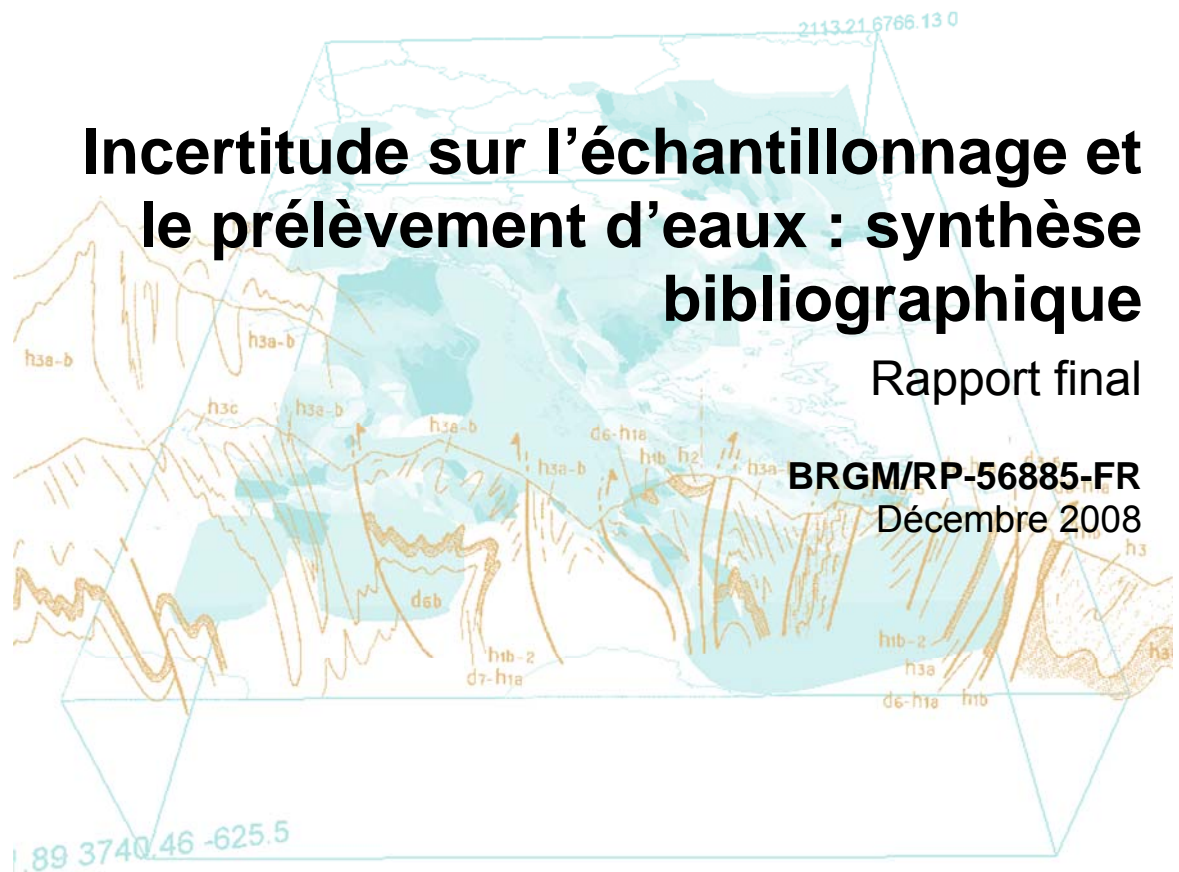




Incertitude sur l'échantillonnage et le prélèvement d'eaux : synthèse bibliographique

Rapport final

BRGM/RP-56885-FR
Décembre 2008



Incertitude sur l'échantillonnage et le prélèvement d'eaux: synthèse bibliographique

Rapport final

BRGM/RP56885-FR
Décembre 2008

JP. GHESTEM

Avec la collaboration de

J. LACHENAL (Laboratoire National de Métrologie et d'Essais)

Vérificateur :

Nom : ROY S.

Date :

Signature :

Approbateur :

Nom : HERVOUET G.

Date :

Signature :

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.

Mots clés : incertitude ; prélèvement ; échantillonnage ; eau.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

GHESTEM JP, LACHENAL J. (2008), Incertitude sur l'échantillonnage et le prélèvement d'eaux : synthèse bibliographique, BRGM/RP-56885-FR, 58p.

Synthèse

Les données acquises dans les différents programmes de surveillance de la qualité des eaux notamment ceux de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau ont pour objectif l'atteinte du bon état des masses d'eau. Ces données sont pour la plupart comparées à des valeurs seuils ou bien encore, elles servent à identifier des tendances à la hausse ou à la baisse des concentrations de polluants.

Un des principaux éléments de qualité d'un résultat de mesure est l'incertitude qui doit en théorie toujours lui être associée. Cette incertitude est un paramètre indispensable pour interpréter de façon correcte un résultat (comparaison, tendances). La fiabilité des décisions prises à la suite de campagnes d'analyses dépendra fortement de la fiabilité de l'estimation de l'incertitude sur les résultats.

Les étapes d'échantillonnage et de prélèvement d'une eau font partie intégrante des processus d'acquisition de mesure. Malheureusement, elles ont souvent été négligées jusqu'à présent dans l'estimation globale de l'incertitude sur la mesure. Seules les incertitudes analytiques commencent à être connues et à être utilisées. **Elles ne représentent pourtant qu'une partie parfois faible de l'incertitude pertinente pour interpréter leurs résultats.**

Les méthodes d'estimation des incertitudes sont décrites dans de nombreux documents. Elles consistent généralement à bien définir l'objet à mesurer, identifier les sources d'incertitudes, quantifier les incertitudes liées aux différentes sources et enfin combiner ces incertitudes types pour estimer l'incertitude finale.

Cette méthodologie analytique semble peu adaptée de façon générale aux étapes liées à l'échantillonnage et aux prélèvements. Les sources de variabilité sont en effet très nombreuses et le coût des essais à mettre en œuvre pour les quantifier serait important.

Une autre approche plus adaptée considère les étapes d'échantillonnage et de prélèvement de façon globale et quantifie les incertitudes liées à ces étapes par la réalisation de plans d'expérience basés sur :

- la réalisation de doubles de prélèvement,
- l'utilisation de plusieurs méthodes de prélèvement,
- la participation de plusieurs préleveurs utilisant la même méthode,
- la participation de plusieurs préleveurs utilisant leurs propres méthodes.

Ces différents plans d'expérience permettent de quantifier les incertitudes liées :

- A l'hétérogénéité du milieu.
- Au prélèvement.
- A l'analyse.

Quelque soit l'approche choisie, les points les plus importants du processus d'estimation de l'incertitude sont les définitions précises de la cible d'échantillonnage (partie de la masse d'eau à laquelle on s'intéresse définie en temps et dans l'espace) ainsi que du mesurande (paramètre à mesurer dans la cible d'échantillonnage).

Dans le futur, de telles approches pragmatiques pourraient être testées dans le cadre de programmes réguliers de surveillance afin de mieux connaître les incertitudes liées aux étapes de terrain. Les différents acteurs pourraient être impliqués dans ces estimations, chacun pour une part de l'incertitude :

- Le donneur d'ordre pour la part de la variabilité du milieu et la représentativité des points de prélèvement.
- Le préleveur pour la part de la variabilité liée aux opérations techniques de prélèvement et à la variabilité locale autour du point de prélèvement.
- L'analyste pour la variabilité analytique.

Ce rapport a été rédigé dans le cadre du programme d'activités d'AQUAREF pour l'année 2008 et dans le cadre des conventions de partenariat ONEMA-BRGM et ONEMA-LNE 2008.

Sommaire

1. Introduction	9
2. Définitions	11
3. Contexte	13
3.1. DIRECTIVE CADRE EUROPEENNE SUR L'EAU	13
3.2. MAITRISE DE LA DONNEE	14
3.2.1. Etapes liées à l'analyse	15
3.2.2. Etapes d'échantillonnage	15
4. Concept d'incertitude	17
4.1. GENERALITES	17
4.2. METHODOLOGIE D'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE	18
4.2.1. Spécification du mesurande	18
4.2.2. Identification des sources d'incertitude	19
4.2.3. Calcul des incertitudes types associées aux sources d'incertitude	19
4.2.4. Calcul de l'incertitude type composée	20
4.2.5. Calcul de l'incertitude élargie et expression de l'incertitude	20
5. Echantillonnage et incertitude	21
5.1. L' ECHANTILLONNAGE DANS LA CHAINE DE MESURE	21
5.2. GRANDEUR A MESURER ET CIBLE D'ECHANTILLONNAGE	22
5.2.1. Grandeur à mesurer	22
5.2.2. Cible d'échantillonnage	23
5.2.3. Exemples	23
6. Sources d'incertitude	25
6.1. GENERALITES	25
6.2. RECENSEMENT DE QUELQUES SOURCES D'INCERTITUDE	25
6.2.1. Milieu	25
6.2.2. Matière (eau à échantillonner)	26
6.2.3. Méthodes	26
6.2.4. Main d'œuvre	27
6.2.5. Moyens	27
6.3. CONCLUSION	27

7. Evaluation de l'incertitude	29
7.1. GENERALITES	29
7.2. APPROCHE EXPERIMENTALE	30
7.2.1.Principe	30
7.2.2.Modèle statistique	31
7.2.3.Estimation de l'incertitude	32
7.2.4.Exemple de la « méthode des doubles »	33
8. Exemples d'approches utilisées pour l'estimation des incertitudes « terrain » 37	
8.1. MESURE DU FER DANS UNE NAPPE D'EAU SOUTERRAINE	37
8.1.1. Référence.....	37
8.1.2. Objectif	37
8.1.3. Description :	37
8.1.4. Méthodologie.....	37
8.1.5. Résultats	38
8.1.6. Commentaires.....	39
8.2. MESURE DE NUTRIMENTS DANS LA MER DU NORD ET LA MER BALTIQUE.....	39
8.2.1. Référence.....	39
8.2.2. Objectif	39
8.2.3. Description	39
8.2.4. Méthodologie.....	39
8.2.5. Résultats	40
8.2.6. Commentaires.....	40
8.3. ANALYSE DU PLOMB DANS UNE NAPPE D'EAU SOUTERRAINE.....	41
8.3.1. Référence.....	41
8.3.2. Objectif	41
8.3.3. Méthodologie.....	41
8.3.4. Résultats	41
8.4. ESSAI COLLABORATIF DE PRELEVEMENT POUR L'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE SUR LA MESURE DE GAZ DE DECHARGE	41
8.4.1. Référence.....	41
8.4.2. Objectif	42
8.4.3. Description	42
8.4.4. Méthodologie.....	42
8.4.5. Résultats et commentaires.....	42
8.5. ANALYSE DU PLOMB SUR UN SITE CONTAMINE.....	43
8.5.1. Méthode 1 : un préleveur – un protocole	44
8.5.2. Méthode 2 : un préleveur – plusieurs protocoles	44
8.5.3. Méthode 3 : Essai collaboratif de prélèvement	44
8.5.4. Méthode 4 : Essai d'aptitude prélèvement	45

9. Conclusion et Perspectives	47
10. Bibliographie	51

Liste des illustrations

Tableau 1 : Quatre méthodes expérimentales permettant d'estimer l'incertitude échantillonnage (d'après [11])	32
--	----

Liste des annexes

Annexe 1	53
----------------	----

1. Introduction

Ce rapport a été élaboré dans le cadre du programme d'activité d'AQUAREF pour l'année 2008 et dans le cadre des conventions de partenariat ONEMA-BRGM et ONEMA-LNE de 2008. Il a été rédigé en collaboration par le BRGM et le LNE.

Il a pour objectif de faire une synthèse des différents concepts et définitions liés à l'estimation des incertitudes sur les étapes d'échantillonnage et de prélèvement d'échantillons d'eaux naturelles notamment dans le cadre de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau.

2. Définitions

Les termes de prélèvement et d'échantillonnage sont employés dans un très grand nombre de domaines (production industrielle, agroalimentaire, environnement, ...). Dans le domaine de l'eau, ces termes peuvent être définis de la façon suivante.

Prélèvement

Action qui consiste à extraire un certain volume d'une masse d'eau.

Echantillonnage ([6])

Action qui consiste à prélever une partie, considérée comme représentative, d'une masse d'eau en vue de l'examen de diverses caractéristiques définies.

La différence majeure qui existe entre les termes « prélèvement » et « échantillonnage » concerne la représentativité de la fraction de la masse d'eau prélevée. Dans le cas d'un prélèvement simple, il n'y a pas d'objectif de représentativité. Au contraire, dans le terme échantillonnage, la notion de représentativité est essentielle. Cette différence peut être illustrée par les deux situations suivantes.

Dans le cadre d'un programme de surveillance d'une masse d'eau, les prélèvements effectués se doivent d'être représentatifs de l'état de la masse d'eau au moment du prélèvement. Tout doit donc être mis en œuvre depuis le choix du lieu de prélèvement jusqu'au prélèvement lui-même en passant par la date de prélèvement, la profondeur, ... pour assurer cette représentativité. Le préleveur doit également assurer la représentativité de l'échantillon remis au laboratoire en appliquant des procédures de traitement et de conservation de l'échantillon après le prélèvement.

Dans le cas d'une pollution accidentelle pour laquelle on cherche par exemple à identifier la nature du polluant, la représentativité du prélèvement par rapport à la masse d'eau n'est pas un objectif. L'objectif est bien plus de cibler les endroits de la masse d'eau où le polluant est présent en grande quantité (ex. prélèvement de surface, prélèvements de fond, ...).

Incertitude de mesure ([7])

Paramètre, associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande.

Fidélité de mesure ([7])

Etroitesse de l'accord entre les valeurs mesurées obtenues par des mesurages répétés du même objet dans des conditions spécifiées.

Répétabilité de mesure ([7])

Fidélité de mesure selon un ensemble de conditions de répétabilité (conditions de mesurage... 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 dans un court laps de temps).

Reproductibilité de mesure ([7])

Fidélité de mesure selon un ensemble de conditions de reproductibilité (conditions de mesurage qui comprennent des lieux, de opérateurs et de systèmes de mesure différents, ainsi que des mesurages répétés sur le même objet ou des objets similaires).

Justesse de mesure ([7])

Etroitesse de l'accord entre la moyenne d'un nombre infini de valeurs mesurées répétées et une valeur de référence.

Exactitude de mesure ([7])

Etroitesse de l'accord entre une valeur mesurée et une valeur vraie d'un mesurande.

Mesurande ([7])

Grandeur que l'on souhaite mesurer.

Mesurage ([7])

Processus consistant à obtenir expérimentalement une ou plusieurs valeurs que l'on peut raisonnablement attribuer à une grandeur.

Biais de mesure ([7])

Erreur de justesse. Estimation d'une erreur systématique.

Différence entre un résultat attendu d'un essai et une valeur de référence acceptée.

Le biais est une mesure de l'erreur systématique à l'inverse des erreurs aléatoires caractérisées par la fidélité

3. Contexte

3.1. DIRECTIVE CADRE EUROPEENNE SUR L'EAU

L'application de la directive cadre européenne sur l'eau DCE 2000/60/CE impose aux états membres un suivi régulier de leurs masses d'eau dans l'objectif d'atteindre une situation de bon état pour l'ensemble de ces masses d'eau en 2015. Les eaux de surface, les eaux souterraines ainsi que les eaux marines et estuariennes sont concernées.

La définition du bon état est fonction du type de masse d'eau considérée.

Pour les eaux de surface, la circulaire 2005/12 du 28/07/2005 ([1]) précise que le bon état d'une masse d'eau est déclaré quand son état chimique et son état écologique sont bons. Pour ce qui concerne l'état chimique, il s'agit de se référer à des valeurs seuils (normes de qualité environnementales) fixées par paramètre dans les directives européennes et de vérifier si ces valeurs sont dépassées ou non.

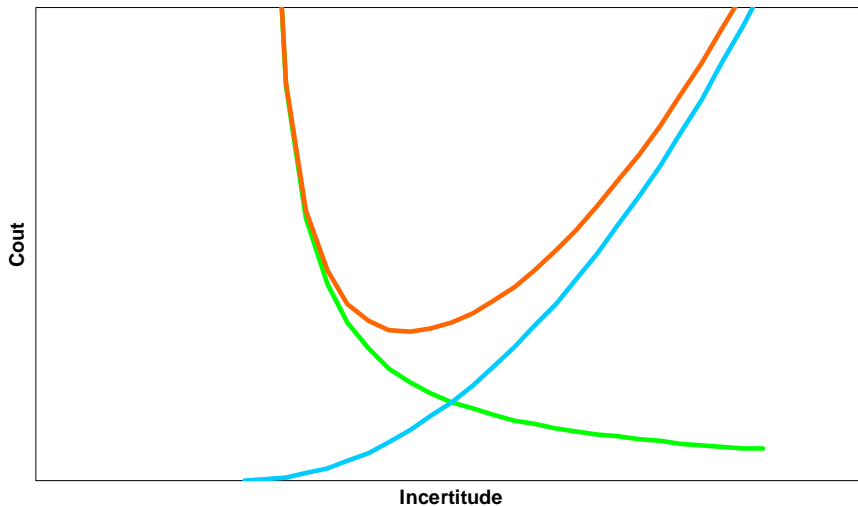
Le bon état des eaux souterraines est décrit dans la circulaire 2006/18 ([2]) qui met en application la directive fille européenne 2006/118/CE ([3]). Il est basé sur un bon état quantitatif et qualitatif. L'état qualitatif est également basé sur la comparaison des concentrations de paramètres à des valeurs seuils fixées par la directive (nitrates et pesticides) ou par les états (autres paramètres). En plus de la notion de bon état, la directive fille européenne (article 5) demande que les états membres identifient les tendances à la hausse « significatives et durables » des concentrations de polluants, groupe de polluants ou indicateurs de pollution dans les masses d'eau identifiées comme étant à risque.

Afin de réaliser ces objectifs, des programmes de surveillance des masses d'eau ont été mis en place (contrôle de surveillance, opérationnel ou d'enquête). Ces programmes consistent en des mesures régulières ou ponctuelles des concentrations en différents polluants dans le milieu. Outre le choix de sites représentatifs, ces programmes nécessitent des campagnes de prélèvement et d'analyses d'un nombre élevé de polluants.

A l'issue de ces programmes, les constats de mauvais état ou de dégradation des milieux seront suivis de programmes de mesure (plans d'actions) dont les coûts économiques et politiques pourront être importants. A l'inverse, des constats erronés de bon état peuvent avoir des conséquences environnementales néfastes. L'acquisition de données fiables et maîtrisées apparaît donc comme capitale afin de permettre des prises de décision adaptées.

La figure très schématique suivante (d'après [4]) illustre le compromis à trouver entre la fiabilité des résultats et les coûts engendrés par une prise de décision incorrecte (en bleu, coût d'une décision incorrecte, en vert, coût de la mesure et en rouge coût

global). Dans cet exemple, l'incertitude est utilisée pour caractériser la fiabilité du résultat. Il existe une valeur d'incertitude qui permet de minimiser le coût global du programme de surveillance et de ses conséquences.



3.2. MAITRISE DE LA DONNEE

L'acquisition d'une donnée environnementale inclut différentes étapes :

- Une réflexion préalable sur la stratégie d'échantillonnage (lieu, période, fréquence, ...) en fonction des objectifs visés par le programme de surveillance.
- Des opérations de prélèvement qui consistent, la plupart du temps, à « extraire » du milieu naturel un échantillon d'eau représentatif de ce milieu et à le transférer au laboratoire (ceci inclut par exemple prélèvement, filtration, centrifugation, conditionnement des échantillons, transport, ...).
- Des analyses effectuées sur l'échantillon prélevé. Cette opération se déroule le plus souvent en laboratoire.

La qualité du résultat final délivré dépendra de la qualité de chacune de ces étapes. De façon simplifiée, on peut aussi ajouter que l'étape la moins bien maîtrisée imposera son manque de précision au résultat final.

Pour autant qu'elle soit estimée de façon correcte, l'incertitude de mesure est une des données clé qui permettra de caractériser la fiabilité d'un résultat de mesure. C'est une donnée indispensable pour comparer des résultats entre eux (caractérisation de tendances par exemple) ou pour comparer des résultats à des valeurs seuils réglementaires.

3.2.1. Etapes liées à l'analyse

Ces dernières années une grande attention a été portée à la qualité des analyses effectuées au laboratoire. La parution de la norme NF EN ISO 17025 ([5]) et le développement rapide des systèmes d'accréditation et d'agrément des laboratoires ont largement participé à l'établissement de règles d'assurance et de contrôle qualité. La norme 17025 a notamment imposé aux laboratoires d'estimer pour chaque méthode, l'incertitude de mesure. Les laboratoires accrédités ont donc effectué depuis 5-6 ans, un travail important d'analyse de leurs méthodes et d'estimation des incertitudes. Ils doivent être en mesure maintenant de fournir à chaque client qui en fait la demande, une estimation « raisonnable » de l'incertitude sur le résultat.

Bien qu'un gros travail d'harmonisation des pratiques des laboratoires dans ce domaine soit encore à réaliser afin de converger vers des estimations parfois plus réalistes, il reste que l'on dispose pour cette étape de la chaîne de mesure (« analyse laboratoire ») d'informations concernant la fiabilité des données.

Par ailleurs, les essais d'aptitude se sont très largement développés dans le domaine des analyses chimiques de l'eau. Ces essais permettent aux laboratoires de vérifier leurs performances par rapport à celles des autres laboratoires participant. Ils sont également une source très importante d'informations pour les donneurs d'ordre car ils offrent des données concernant la variabilité des résultats d'analyse pour un même paramètre entre plusieurs dizaines de laboratoires (« incertitude profession »).

3.2.2. Etapes d'échantillonnage

La plupart des analyses chimiques (notamment les analyses effectuées dans le cadre de la DCE) sont précédées d'étapes d'échantillonnage (cf §2) : une faible portion représentative de l'objet étudié (masse d'eau) est extraite afin d'être analysée. La teneur de polluant mesurée dans cet échantillon devrait idéalement être identique à la teneur de ce polluant dans la masse d'eau étudiée (ou à une valeur moyenne si la masse d'eau n'est pas homogène). Ceci n'est évidemment jamais le cas. La différence traduit l'incertitude liée à l'échantillonnage. Cette donnée est capitale car **la seule information dont a besoin l'utilisateur final est l'incertitude combinée des étapes d'échantillonnage et des étapes d'analyse**. Toute autre information liée uniquement à l'incertitude fournie par le laboratoire n'est qu'une approximation dont on s'apercevra dans les années à venir, au fur et à mesure de l'acquisition des connaissances liées aux étapes de terrain, qu'elle est éloignée ou pas de la réalité. Une information globale de l'incertitude permettra au contraire au donneur d'ordre, non seulement de savoir si la donnée qu'il utilise est adaptée à son objectif mais elle lui permettra également de prendre des décisions fiables et argumentées.

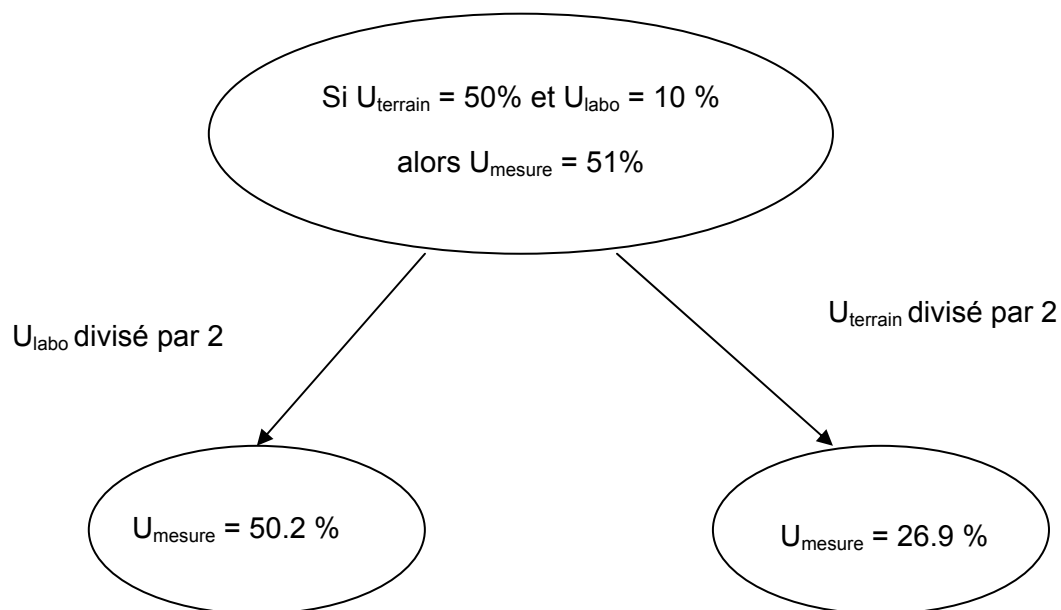
Bien que capitales dans la maîtrise de la donnée, ces étapes liées à l'échantillonnage des eaux ont été très peu prises en compte jusqu'à présent en ce qui concerne l'assurance et le contrôle qualité. Les notions d'incertitude liées à ces étapes ont également été peu abordées. Nous ne parlons ici que des incertitudes liées à l'échantillonnage des eaux. Dans le domaine des solides (sols, production industrielle,

...) des théories très complètes ont été élaborées et appliquées depuis longtemps [21]. Deux raisons peuvent expliquer ce retard :

- La complexité et le coût des études à mener sur le terrain (éloignement, conditions météorologiques, hétérogénéité du milieu, variabilité dans le temps, ...)
- La nécessité de maîtriser les incertitudes liées à l'analyse avant de pouvoir remonter la chaîne de mesure et d'identifier spécifiquement les incertitudes liées aux étapes de terrain.

Le volet analytique étant de plus en plus pris en compte, l'attention se porte maintenant vers la maîtrise des étapes précédant le laboratoire. Il peut en effet sembler vain de vouloir à tout prix améliorer les méthodes d'analyse et leurs performances s'il apparaît que la plus grande partie de l'incertitude sur le résultat final est liée aux étapes de terrain ou bien simplement si on ne connaît pas les caractéristiques de ces étapes.

L'exemple théorique ci dessous montre que la connaissance des deux types d'incertitude (terrain et laboratoire) permet de savoir sur quelle partie de la chaîne de mesure il est préférable de porter son effort pour diminuer l'incertitude globale.



4. Concept d'incertitude

4.1. GENERALITES

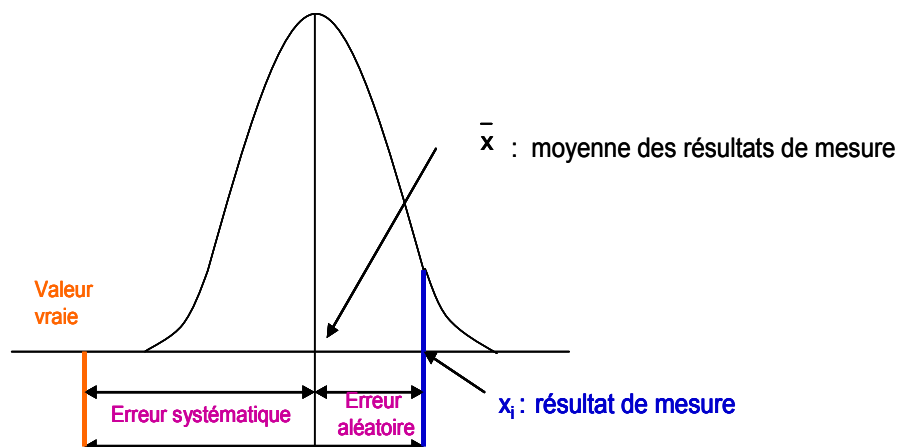
L'incertitude de mesure est un paramètre associé au résultat d'une mesure et qui caractérise la dispersion qui peut être raisonnablement attribuée au mesurande (objet soumis à la mesure). On peut également traduire l'incertitude comme étant un paramètre, associé à un résultat de mesure, qui caractérise l'étendue des valeurs à l'intérieur de laquelle doit se trouver la valeur vraie avec une probabilité déterminée.

Tout processus de mesure est soumis à des facteurs d'influence que l'on appelle sources. Ces facteurs d'influence sont plus ou moins bien maîtrisés et plus ou moins maîtrisables par l'opérateur. Ainsi, le résultat de mesure n'est pas une valeur unique. Des variations entre des mesures répétées se produisent parce que les grandeurs d'influence qui peuvent affecter le résultat de mesure ne sont pas maintenues parfaitement constantes. Il en découle un doute sur le résultat final. L'estimation de l'incertitude a pour objectif de caractériser ce doute.

La connaissance de l'incertitude n'implique pas un doute supplémentaire concernant le résultat. Au contraire, elle implique une confiance accrue dans la validité de ce résultat.

De façon schématique, on peut décomposer un résultat de mesure en trois composantes :

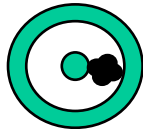
- la valeur vraie du mesurande qui le plus souvent est inconnue ou très difficilement accessible,
- une composante liée à des erreurs systématiques qui se reproduisent à l'identique à chaque nouvelle mesure,
- une composante liée à des erreurs aléatoires qui fluctuent de manière imprévisible à chaque nouvelle mesure.



Les résultats se répartissent de façon plus ou moins dispersée (fidélité) autour d'une valeur moyenne qui est elle-même plus ou moins éloignée de la valeur vraie (justesse). Les schémas ci-dessous, prenant comme modèle une cible centrée sur la valeur vraie, illustrent ces concepts.



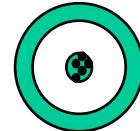
Ni juste ni fidèle



Fidèle mais pas juste



Juste mais pas fidèle



Fidèle et juste

Une estimation correcte de l'incertitude doit prendre en compte les sources d'erreurs aléatoires et systématiques.

Remarque : la distinction entre les notions d'erreurs aléatoires et d'erreurs systématiques est parfois relative. Ainsi, l'erreur systématique d'un opérateur unique, devient une erreur aléatoire dans le cadre d'une comparaison multi-opérateurs ([8]).

Le paramètre incertitude associé au résultat peut être un intervalle, un demi intervalle un écart-type ou bien un coefficient de variation (en %). Quand l'incertitude de mesure est exprimée par un écart-type, ce paramètre est appelé incertitude type noté u .

4.2. METHODOLOGIE D'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE

Le GUM ([9]) et le guide Eurachem CITAC (Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques [10]) qui sont des documents de référence pour l'évaluation des incertitudes de mesure proposent une méthodologie d'estimation de l'incertitude en 5 étapes. Les principes de ces différentes étapes sont résumés ci-dessous de façon très simplifiée.

4.2.1. Spécification du mesurande

Le mesurande est en terme statistique, la grandeur que l'on souhaite mesurer. Sa définition précise est **l'étape fondamentale** du processus d'estimation d'incertitude.

L'objectif est de définir avec le plus de précision possible et sans ambiguïté le mesurande, c'est-à-dire la grandeur à mesurer. L'ensemble de la procédure

d'estimation d'incertitude découlera de cette spécification du mesurande. En effet, seules devront être prises en compte les sources et/ou étapes faisant partie du champ d'application qui aura été décrit. A l'inverse, toutes les étapes décrites devront être intégrées dans le bilan d'incertitude. Le résultat final du calcul d'incertitude sera totalement dépendant du mesurande qui aura été défini.

Si une étape d'échantillonnage est prévue dans la procédure, elle doit être également clairement précisée. Si c'est le cas l'estimation des incertitudes associées à la procédure d'échantillonnage doit être prise en compte.

4.2.2. Identification des sources d'incertitude

Une liste la plus complète possible des sources potentielles d'incertitude sur le résultat final doit être établie.

Lorsque cela est possible et quand le processus de mesure a pu être modélisé par une équation mathématique, les différents termes de cette équation constituent une première liste de sources d'incertitude. En règle générale, il est difficile de modéliser dans son intégralité un processus de mesure. Un nombre important de sources d'incertitudes restent donc à définir hors d'un modèle mathématique.

Traditionnellement, les sources d'incertitude ou grandeurs d'entrée (X_i) sont regroupées en 5 catégories qui sont représentées graphiquement sous la forme d'un diagramme d'Ishikawa (diagramme en forme d'arêtes de poisson) ou diagramme cause-effet. On parle souvent en français de méthode des 5M en référence aux 5 catégories identifiées :

Moyens : appareils, réactifs.

Méthode : méthodes d'analyse, de prélèvement, d'échantillonnage utilisée.

Matière : hétérogénéité de l'échantillon, effets de matrice, stabilité, ...

Main d'œuvre : expérience des opérateurs, habileté, ...

Milieu : conditions ambiantes, ...

L'objectif de cette étape est d'établir un recensement exhaustif des sources d'incertitude afin de vérifier qu'aucune source n'est oubliée dans le calcul final d'incertitude ou bien d'éviter que certaines sources d'incertitude soient comptabilisées plusieurs fois.

4.2.3. Calcul des incertitudes types associées aux sources d'incertitude

Après avoir recensé les sources d'incertitude, l'opérateur doit quantifier les incertitudes types associées à chaque source. En pratique, cette opération de quantification des incertitudes pour chaque source prise individuellement est très complexe et peu

souvent applicable. Le plus souvent, cette étape est simplifiée par regroupement de sources d'incertitude et estimation des incertitudes type pour ces regroupements.

Afin d'estimer les incertitudes types associées soit aux sources individuelles soit aux regroupements effectués, l'opérateur peut utiliser deux approches.

La première est basée sur des répétitions de mesures à partir desquelles sont calculés des paramètres statistiques tels que moyenne et écart-type qui permettent de donner une estimation de l'incertitude type associée. Cette première approche peut être élargie au maximum en considérant le processus dans son ensemble et en répétant l'intégralité du processus afin d'estimer les paramètres de fidélité et de justesse (approche « descendante » ou top-down).

La deuxième est plus théorique. L'opérateur estime l'incertitude type à partir de la connaissance qu'il a de la source d'incertitude. L'opérateur peut utiliser différentes sources d'informations comme par exemple ses connaissances de phénomènes physiques, des spécifications de fabricant, des données issues de certificat d'étalonnage, des données bibliographiques, ...

4.2.4. Calcul de l'incertitude type composée

Après les avoir évaluées, l'opérateur combine, suivant des règles bien définies, les incertitudes types associées aux différentes sources d'incertitude du processus. Il utilise pour cela la loi de propagation des incertitudes afin de calculer l'incertitude type composée sur le résultat de mesure $u_c(Y)$.

4.2.5. Calcul de l'incertitude élargie et expression de l'incertitude

L'incertitude est généralement exprimée sous la forme d'une incertitude élargie U qui est un multiple k de l'incertitude type composée u (en général $k = 2$). Avec $k = 2$, la probabilité que la valeur vraie du résultat se trouve dans l'intervalle « résultat $\pm U$ » est de 95 %. Elle ne serait que de 68 % si l'incertitude était sous la forme « résultat $\pm u$ ».

5. Echantillonnage et incertitude

5.1. L' ECHANTILLONNAGE DANS LA CHAINE DE MESURE

Pour les anglo-saxons, il n'existe qu'un seul terme « sampling » qui recouvre à la fois ce que nous appelons en français, prélèvement et échantillonnage.

Un prélèvement peut être considéré comme une opération technique d'extraction d'un certain volume d'une masse d'eau sans objectif précis et notamment sans objectif de représentativité de ce volume. Au contraire l'échantillonnage consiste à établir une stratégie visant à extraire du milieu une partie représentative de milieu pour une caractéristique donnée.

Dans un processus de mesure, on peut distinguer :

- La stratégie d'échantillonnage qui de façon simplifiée doit préciser à quels endroits et à quels moments doivent être réalisés les prélèvements ainsi que l'ensemble des opérations permettant d'obtenir un échantillon le plus représentatif possible du milieu étudié. La définition de la profondeur du prélèvement peut par exemple faire partie de cette stratégie.
- Les opérations techniques de prélèvement qui sont des opérations de terrain. Il s'agit d'extraire, suivant les indications des programmes d'échantillonnage, une partie du milieu et de conserver intact cet échantillon jusqu'au laboratoire.
- Les analyses.

Les étapes intermédiaires comme le transport et le conditionnement des échantillons sont généralement rattachées au processus de prélèvement.

Chaque étape apporte une contribution à l'incertitude sur le résultat final. En particulier, le simple fait de prendre un échantillon dans le milieu naturel introduit une incertitude dans le résultat de mesure pour autant bien sûr que l'objectif de la mesure soit défini en terme de concentration de l'analyte dans le milieu et non simplement dans l'échantillon reçu au laboratoire.

Qu'il s'agisse des stratégies d'échantillonnage ou bien des opérations de prélèvement, ces protocoles ne sont jamais parfaits et sont eux-mêmes sources d'incertitude notamment car ils ne peuvent prendre en compte l'ensemble des contraintes liées au terrain. Dans la conception des ces protocoles, il est important d'avoir conscience des incertitudes qu'ils peuvent engendrer afin de minimiser leur impact dans l'estimation globale de l'incertitude sur la mesure.

Par ailleurs, l'hétérogénéité du milieu est également une source importante d'incertitude que l'on peut soit quantifier de façon séparée soit intégrer dans

l'incertitude globale si on s'intéresse à la concentration moyenne de l'analyte dans le milieu.

5.2. GRANDEUR A MESURER ET CIBLE D'ECHANTILLONNAGE

5.2.1. Grandeur à mesurer

Comme cela a été précisé précédemment, la spécification précise du mesurande c'est-à-dire de la grandeur à mesurer est l'étape fondamentale de l'estimation de l'incertitude. Ce concept de mesurande est particulièrement important dans le cadre de l'estimation des incertitudes liées à l'échantillonnage.

Lorsque l'utilisateur final d'une donnée de concentration d'un polluant dans une masse d'eau reçoit du laboratoire un résultat sous la forme $x \pm U$, il peut naturellement penser que la concentration du polluant dans le milieu se situe dans cet intervalle. Pour le laboratoire qui donne ce résultat, l'incertitude rendue caractérise uniquement le résultat associé à l'échantillon reçu au laboratoire. La « mésentente » vient donc d'une confusion sur l'objet à mesurer et cet exemple montre l'importance de la définition du mesurande dans l'estimation de l'incertitude. Dans cet exemple, pour le laboratoire, le mesurande est la concentration du polluant dans l'échantillon reçu au laboratoire. En toute rigueur, l'incertitude U fournie par le laboratoire n'intéresse pas l'utilisateur final de la donnée. Pour cet utilisateur, le mesurande est la concentration du polluant dans la masse d'eau. Pour pouvoir utiliser de façon fiable l'incertitude, l'utilisateur final devrait prendre en compte les étapes liées à l'échantillonnage et au prélèvement en plus de l'incertitude analytique. Dans cet exemple, la « mésentente » n'est en fait qu'une simplification rapide : la variabilité liée au prélèvement et à l'échantillonnage est « négligée » faute de données devant la variabilité analytique. Cette hypothèse peu réaliste devrait être vérifiée.

Ainsi, avant d'entamer toute procédure d'estimation d'incertitude, il est indispensable de se poser notamment les questions suivantes :

- Quel est l'objectif de la mesure à réaliser ?
- Quelle est la grandeur à mesurer (paramètre, molécule,...) ?
- Dans quel objet (masse d'eau, partie de la masse d'eau, ...) ?

Les réponses à ces questions vont en grande partie définir la stratégie d'estimation de l'incertitude. Il s'agira de répertorier l'ensemble des sources d'incertitudes liées au mesurande qui aura été défini et parmi ces sources d'incertitude, identifier celles qui sont susceptibles de varier et dont il faudra tenir compte dans l'estimation finale de l'incertitude.

Pour une même opération de prélèvement d'un échantillon dans une masse d'eau, le mesurande et donc les moyens à mettre en œuvre pour estimer correctement l'incertitude peuvent être très différents.

Dans le cadre des programmes de surveillance environnementaux, les points à préciser concernent essentiellement les aspects liés à l'échantillonnage et donc à la représentativité des sites de prélèvement et à la variabilité spatiale et temporelle. Les aspects concernant les opérations de prélèvement et d'analyses sont à prendre en considération de façon systématique.

5.2.2. Cible d'échantillonnage

La cible d'échantillonnage est une partie d'un milieu (éventuellement la totalité), définie à une date ou sur une durée spécifiée, que le prélèvement qui sera réalisé doit représenter ([11]). Cette cible doit être précisée avant toute conception d'un plan d'échantillonnage. Elle peut dans certains cas être précisée dans la réglementation. **Dans un objectif d'estimation d'incertitude, le mesurande correspond donc à la concentration d'un paramètre dans la cible d'échantillonnage choisie. Chaque cible d'échantillonnage générera un mesurande différent et donc un résultat de mesure et une incertitude associée.**

Pour définir une cible d'échantillonnage il est nécessaire de répondre aux questions suivantes :

- quelle masse d'eau est concernée ?
- à quel endroit de la masse d'eau doit-on prélever ? (définir le degré de précision sur ce lieu),
- à quelle date ou période doit-on prélever ? (définir le degré de précision sur la date).

5.2.3. Exemples

Objectif 1	Concentration en NO ₃ dans la masse d'eau M au site S en 2008.
Cible d'échantillonnage	Une cible : masse d'eau M au site S pendant l'année 2008.

Incertitudes à prendre en compte	<p>Variabilité spatiale aux alentours immédiats du site S (en fonction de la précision donnée dans le cahier des charges sur l'endroit du prélèvement).</p> <p>Variabilité temporelle sur une année.</p> <p>Variabilité du prélèvement et de l'analyse.</p>
---	---

Objectif 2	Concentration en NO ₃ dans la masse d'eau M au site S en 2008 - un prélèvement par mois.
Cible d'échantillonnage	12 cibles d'échantillonnage sont définies : Masse d'eau M au site S pour le mois X
Incertitude à prendre en compte	<p>Variabilité spatiale aux alentours immédiats du site S (en fonction de la précision donnée dans le cahier des charges sur l'endroit du prélèvement).</p> <p>Variabilité temporelle sur un mois.</p> <p>Variabilité du prélèvement et de l'analyse.</p>

Certaines cibles d'échantillonnage peuvent être précisées par la réglementation, par exemple quand la fréquence de prélèvement est fixée ou bien quand les points des programmes de surveillance sont fixés avec l'hypothèse qu'ils seront représentatifs de l'état des masses d'eau correspondantes.

6. Sources d'incertitude

6.1. GENERALITES

Chaque étape du protocole d'acquisition de la mesure contribue à l'élargissement de l'incertitude sur le résultat final. De façon simplifiée on peut distinguer les sources liées au terrain (échantillonnage-prélèvement) et les sources liées à l'analyse qui ne seront pas détaillées ici.

Les sources d'incertitude sont des facteurs d'influence du processus de mesure mis en œuvre pour quantifier le mesurande (objet à mesurer). Il est donc indispensable de les identifier au mieux afin d'en dresser une liste la plus complète et, si possible, de quantifier leur influence réelle sur le résultat de la mesure.

L'identification des sources d'incertitude sera dans tous les cas conditionnée au choix du mesurande (l'objet à mesurer).

Pour identifier les sources d'incertitude, il est envisageable de partir des différents documents qui expliquent l'acte de prélèvement tels que guides spécifiques et normes AFNOR, ISO et CEN (voir l'étude comparative et critique de ces documents – note AQUAREF réf. DRC-08-95687-15252A) et qui décrivent chaque étape et moyens à mettre en œuvre en fonction du milieu dans lequel doit s'effectuer l'échantillonnage. Une autre voie, complémentaire, est de faire un bilan objectif de la façon dont l'opérateur procède à un échantillonnage ou prélèvement pour une cible précise. L'observation de la pratique sur le terrain est un moyen qui permet d'effectuer une bonne partie de ce bilan.

La liste des sources d'incertitudes liées à l'échantillonnage peut vite devenir très longue compte tenu de la complexité des opérations et de la multiplicité des facteurs d'influence.

6.2. RECENSEMENT DE QUELQUES SOURCES D'INCERTITUDE

Nous proposons ci-dessous une liste non exhaustive des principales sources d'incertitude en prenant comme classification de ces sources, la méthode traditionnelle 5M (Milieu, Méthode, Matière, Main d'œuvre, Moyens). En fonction du contexte, certaines de ces sources sont à prendre en considération ou pas.

6.2.1. Milieu

- Hétérogénéité spatiale de la masse d'eau (horizontalement et verticalement, stratification éventuelle de la masse d'eau)

- Variabilité temporelle (différentes échelles de temps sont à considérer en fonction du programme d'acquisition : variabilité temps court, mensuelle, annuelle, ...)
- Conditions météorologiques (température, humidité, vent, ...)
- Conditions locales (présence de polluants volatils comme COV ou mercure, poussières) pouvant entraîner des contaminations de l'échantillon.
- Conditions de transport (température, obscurité)

6.2.2. Matière (eau à échantillonner)

- Débit, température
- Quantité de matières en suspension
- Caractère oxygène ou anoxygène (eau souterraine, lacs)
- Présence de gaz dissous
- pH, conductivité, ...
- Activité microbienne, biologique
- Stabilité de la substance à mesurer
- Concentration de la substance

6.2.3. Méthodes

- Définition du point à échantillonner (degré de précision sur cette définition)
- Stratégie d'échantillonnage (fréquence, période choisie, répartition sur la période choisie, choix des points à échantillonner)
- Méthode d'échantillonnage utilisée (pompe, seau, à la main dans la rivière, avec porte bouteille, prélèvement automatique, profondeur de prélèvement, débit de pompage, purge, rinçages, remplissage des flacons, ...)
- Nombre d'échantillons prélevés (doubles)

- Méthode de conditionnement des échantillons (méthode de remplissage des flacons, filtration et/ou ajouts de réactifs de conservation sur le terrain ou pas, ...)
- Délai entre le prélèvement et l'analyse

6.2.4. Main d'œuvre

- Personnel mettant en œuvre les opérations d'échantillonnage (expérience, formation, qualification, connaissance du site, ...)

6.2.5. Moyens

- Qualité du matériel utilisé : type de flacons (matériau, volumes, bouchons), pompes, tuyaux de pompe, filtres, seringues, ...
- Entretien du matériel (rinçage, décontamination, suivi métrologique, ...) initial et entre deux échantillonnages (maintenance, risques de contaminations croisées).

6.3. CONCLUSION

Après l'étape de recensement des sources d'incertitude, l'étape suivante consiste en théorie à quantifier l'influence de chacune des sources identifiées. Malheureusement, la prise en compte et l'estimation des effets de beaucoup de sources d'incertitude (variabilité spatiale, temporelle, représentativité du point de prélèvement, ...) présente des difficultés importantes en terme de nombre de missions, concepts à mettre en œuvre, ... Certaines hypothèses simplificatrices sont donc souvent faites (point représentatif, teneurs stables dans le temps, ...). Il est très important cependant :

- de conserver l'information que, pour un mesurande donné, telle source d'incertitude devrait être prise en compte,
- qu'une hypothèse simplificatrice a été faite et donc que dans l'expression finale de l'incertitude, telle source d'incertitude n'est pas prise en compte,
- que l'hypothèse faite puisse être vérifiée,
- de noter également que les notions de stabilité, homogénéité sont relatives. La concentration d'un paramètre au cours d'une année pourra être considérée comme stable pour une incertitude liée à l'analyse de 40 %. Ce même paramètre

pourrait très bien être identifié comme augmentant significativement au cours de l'année si l'incertitude analytique n'est plus que de 5 %.

Afin de simplifier le processus d'estimation d'incertitude, certains regroupements de sources peuvent être envisagés et donner lieu à des plans d'expérience spécifiques permettant une estimation d'incertitude basée sur ces regroupements (par exemple on peut chercher à déterminer spécifiquement un effet préleveur, un effet méthode, un effet filtration,). Différentes possibilités d'évaluation d'incertitude sont présentées dans la suite du rapport.

7. Evaluation de l'incertitude

7.1. GENERALITES

Après avoir défini précisément le mesurande et avoir répertorié les sources d'incertitude, l'opérateur peut débiter l'estimation de l'incertitude de mesure. Deux approches peuvent être envisagées ([11]).

- **Approche expérimentale ou approche descendante (« top-down approach »)**

Cette approche est une approche empirique dans laquelle, les sources d'incertitude sont envisagées dans leur ensemble et ne sont pas détaillées. A partir de séries de répétitions de l'ensemble du processus de mesure, l'objectif est d'estimer les caractéristiques de fidélité et de justesse. C'est cette approche qui sera développée dans la suite du rapport.

- **Approche modélisation ou approche ascendante (« bottom up approach »)**

Cette approche est une approche plus théorique et analytique qui est souvent utilisée dans le cadre des méthodes d'analyse. Elle a pour objectif de modéliser le processus de mesure et de faire un recensement le plus exhaustif possible des sources d'incertitude. Puis, les incertitudes type de toutes les sources identifiées sont estimées soit de façon expérimentale soit par d'autres méthodes plus théoriques. Ces incertitudes types sont ensuite combinées pour en déduire une incertitude globale. Cette approche ne sera pas développée dans la suite du rapport. En effet, elle semble peu adaptée au domaine des prélèvements d'eau pour lequel, le nombre et la grande variabilité des sources d'incertitude rend difficile une modélisation complète. Des exemples sont donnés pour l'estimation d'incertitude prélèvements dans d'autres domaines ([11]).

Ces deux approches sont opposées dans leurs principes. Cependant elles peuvent tout à fait être combinées dans le cadre d'une estimation globale de l'incertitude. Il faut dans ce cas bien identifier les sources prises en compte par chaque approche afin de ne pas comptabiliser deux fois leurs effets. Par ailleurs ces approches peuvent également être considérées comme deux applications extrêmes d'une même approche. En effet, l'approche « descendante », en regroupant des sources d'incertitude suivant un schéma bien défini (par exemple en définissant 2 ou 3 classes comme milieu, prélèvement et analyse) et en évaluant expérimentalement les incertitudes associées à ces regroupements de sources, se rapproche des principes de l'approche modélisation.

7.2. APPROCHE EXPERIMENTALE

7.2.1. Principe

Cette approche a pour objectif de donner une estimation fiable de l'incertitude sans nécessairement connaître et quantifier l'influence des sources d'incertitude prises individuellement. Elle repose sur des évaluations globales de la reproductibilité soit en interne (par exemple un préleveur et une méthode) soit, en fonction des objectifs, en concevant des plans d'expérience plus larges impliquant plusieurs organismes (plusieurs préleveurs utilisant plusieurs méthodes).

Dans cette approche, le processus de mesure est en général modélisé en une composante liée au terrain et une composante liée à l'analyse. Pour chacune de ces composantes l'incertitude associée comporte une part liée à la fidélité (variabilité des résultats) et une part de biais (justesse des résultats). On identifie donc 4 composantes que l'on cherche à quantifier ([11]) :

- Fidélité « terrain ».
- Biais « terrain ».
- Fidélité analyse.
- Biais analyse.

Les aspects fidélité que ce soit pour le terrain ou pour le laboratoire peuvent assez facilement être évalués par la réalisation de doubles ou plus généralement d'analyses ou de prélèvements multiples comme cela sera décrit plus loin. Le biais analytique est traditionnellement évalué à partir de l'analyse de matériaux de référence certifiés.

Les procédures pour estimer le biais lié à l'échantillonnage ou au prélèvement sont très rares et difficiles à mettre en place. Dans certaines applications des cibles d'échantillonnage de référence ont été testées mais elles semblent difficilement applicables aux analyses d'eau. Une alternative consiste à organiser des essais inter organisations de prélèvement sur site impliquant des protocoles variés. Dans l'exploitation des résultats de ces essais, le biais potentiellement introduit par chaque participant est inclus dans la variabilité globale de l'essai. Cependant, cette estimation du biais « terrain » est partielle. L'existence d'un biais commun à l'ensemble des participants est possible et ne sera pas détecté par ce type d'essai.

Exemple

Une dégradation rapide d'un polluant organique ou bien un changement rapide de la spéciation d'un élément après prélèvement et avant analyse au laboratoire introduit une incertitude forte sur le résultat sous la forme d'un biais. Ce biais ne sera pas identifié par un essai inter organisations si les préleveurs utilisent la même procédure de conditionnement des échantillons ou bien si les procédures utilisées sont inefficaces. Un tel biais ne pourrait être identifié puis pris en compte dans une

incertitude globale sur la mesure que par des plans d'expérience spécifiques consistant par exemple à effectuer des dopages sur des échantillons juste après prélèvement et à vérifier la récupération de ces dopages au laboratoire ([12]).

7.2.2. Modèle statistique

Un modèle statistique est nécessaire afin de construire les plans d'expérience destinés à estimer l'incertitude suivant cette approche expérimentale. Classiquement ce modèle s'écrit sous la forme ([11]) :

$$X = X_{\text{vrai}} + e_{\text{échantillonnage}} + e_{\text{analyse}}$$

où

X est la concentration d'un analyte dans un échantillon prélevé dans une cible donnée,

X_{vrai} est la valeur « vraie » de la concentration de l'analyte dans la cible d'échantillonnage (valeur vraie du mesurande),

$e_{\text{échantillonnage}}$ est l'erreur due à l'échantillonnage,

e_{analyse} est l'erreur due à l'analyse.

Pour une cible d'échantillonnage unique, la variance totale liée à la mesure σ_{mesure}^2 est donnée par :

$$\sigma_{\text{mesure}}^2 = \sigma_{\text{échantillonnage}}^2 + \sigma_{\text{analyse}}^2$$

Avec $\sigma_{\text{échantillonnage}}^2$: variance prenant en compte les opérations d'échantillonnage et l'hétérogénéité au sein de la cible de prélèvement

Et $\sigma_{\text{analyse}}^2$: variance analytique.

En utilisant l'estimation s des variances, on a :

$$s_{\text{mesure}}^2 = s_{\text{échantillonnage}}^2 + s_{\text{analyse}}^2$$

L'incertitude standard u peut alors être estimée par :

$$u = s_{\text{mesure}} = \sqrt{(s_{\text{échantillonnage}}^2 + s_{\text{analyse}}^2)}$$

Dans le cas d'une étude prenant en compte plusieurs cibles d'échantillonnage, le modèle fait apparaître la variabilité inter-cible sous la forme :

$$s_{\text{total}}^2 = s_{\text{inter cible}}^2 + s_{\text{mesure}}^2 = s_{\text{inter cible}}^2 + s_{\text{échantillonnage}}^2 + s_{\text{analyse}}^2$$

7.2.3. Estimation de l'incertitude

Quatre types de méthodes sont applicables pour l'estimation de l'incertitude par une approche expérimentale (cf. Tableau 1). Elles consistent en divers plans d'expérience prenant en compte plus ou moins de sources d'incertitude et peuvent donc aboutir suivant les cas à des estimations différentes de l'incertitude. Pour ces 4 méthodes, chaque prélèvement est analysé en double pour estimer la variabilité analytique. Chaque méthode a ses avantages et inconvénients et apporte des informations différentes (effet protocole, effet préleveur, effet milieu). Ces 4 méthodes sont développées en détail dans la référence [8].

1. Méthode 1 : Un préleveur / Un protocole

Cette méthode consiste pour un préleveur unique à répéter les opérations de prélèvements avec le même protocole (« méthode des doubles »). Cette méthode ne permet pas de prendre en compte un biais éventuel lié à l'échantillonnage ou au prélèvement ([13]).

2. Méthode 2 : Un préleveur / Plusieurs protocoles

Un préleveur unique utilise plusieurs protocoles de prélèvement. Les biais éventuels liés aux protocoles peuvent être détectés ([14])

3. Méthode 3 : Plusieurs préleveurs / Un protocole

Cette méthode est également appelée « Essai collaboratif de prélèvement » ou CTS en anglais (Collaborative Sampling Trial). Elle est très proche des essais inter laboratoires organisés dans le cadre de la validation de normes analytiques. Dans cette méthode, le biais lié au préleveur peut être estimé et inclus dans une estimation globale de l'incertitude. ([15]). Un minimum de 8 préleveurs est recommandé.

Méthode		Opérateur	Protocole	Composante estimée			
N°	Nom			Prélèvement		Analyse	
				Fidélité	Biais	Fidélité	Biais
1	Doubles	1	1	oui	non	Oui	Non (1)
2	Protocole	1	Plusieurs	Effet protocole		Oui	Non (1)
3	Collaboratif	Plusieurs	1	Effet opérateur		Oui	Oui (2)
4	Essai Aptitude	Plusieurs	Plusieurs	Effet protocole et opérateur		Oui	Oui (2)

Tableau 1 : Quatre méthodes expérimentales permettant d'estimer l'incertitude échantillonnage (d'après [11]).

(1) Le biais analytique dans un laboratoire peut être estimé en parallèle à l'aide de matériaux de référence certifiés.

(2) Le biais est partiellement ou complètement pris en compte quand des laboratoires différents participent aux essais.

4. Méthode 4 : Plusieurs préleveurs / Plusieurs protocoles

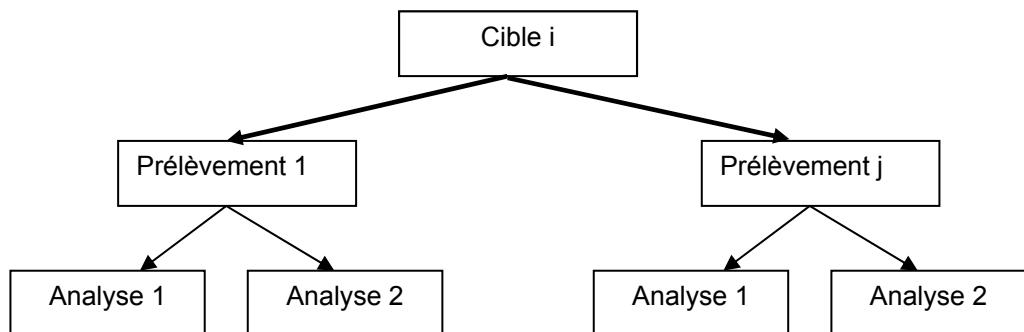
Cette méthode peut être considérée comme un essai d'aptitude ou SPT en anglais (Sampling Proficiency Test). Les biais liés à la fois aux protocoles et aux opérateurs peuvent être évalués et pris en compte dans l'incertitude globale ([16]).

7.2.4. Exemple de la « méthode des doubles »

Cette méthode est la plus simple et la moins couteuse des quatre méthodes décrites ci-dessus ([11]). Elle est basée sur le principe, pour un préleveur unique, de réaliser en double une partie des opérations de prélèvement. Un nombre minimum de 8 prélèvements effectués en double est recommandé. Les doubles doivent refléter, à l'intérieur du cahier des charges technique donné au préleveur (protocole de prélèvement, emplacement du prélèvement) les diverses possibilités d'interprétation de ce cahier des charges.

Cette méthode d'estimation peut être appliquée soit à plusieurs cibles d'échantillonnage, soit à une seule cible.

Chaque prélèvement est ensuite analysé en double au laboratoire afin d'estimer la répétabilité analytique. Les analyses sont effectuées dans des conditions de répétabilité et les échantillons sont distribués de façon aléatoire au sein de la série analytique.



Il faut noter qu'aucune contribution du biais échantillonnage n'est prise en compte par cette méthodologie. Ce biais doit être négligé ou bien être évalué par ailleurs avec une ou plusieurs des 3 autres méthodes décrites dans le Tableau 1. Par ailleurs en ce qui concerne l'analyse, ce plan d'expérience ne permet pas d'accéder à une incertitude

analytique complète. Pour cela il faudra tenir compte des informations fournies par le laboratoire (incertitude intégrant reproductibilité et biais).

Les résultats sont ensuite traités par analyse de variance ANOVA ou par ANOVA robuste afin de limiter l'influence des résultats aberrants. On obtient ainsi les estimations de variance suivantes

- $S^2_{\text{échantillonnage}}$,
- S^2_{analyse}
- et éventuellement $s^2_{\text{inter cible}}$ qui le plus souvent représente la variabilité spatiale du milieu étudié (différents sites). La variabilité échantillonnage telle qu'elle est estimée dans cette méthodologie peut également inclure une part de variabilité du milieu. Il s'agit en général d'une variabilité à très faible échelle qui traduit l'incertitude sur l'endroit exact du prélèvement (verticalement ou horizontalement).

Sous réserve de la remarque ci-dessus concernant l'incertitude analytique, l'incertitude sur une mesure est donnée par

$$u = s_{\text{mesure}} = \sqrt{(s^2_{\text{échantillonnage}} + s^2_{\text{analyse}})}$$

L'incertitude élargie U , pour un niveau de confiance approximatif de 95 %, est donnée par

$$U = 2 u$$

Dans le contexte des mesures environnementales, cette estimation de l'incertitude est en général suffisante. Les effets inter opérateurs et inter-protocoles sont souvent considérés comme négligeables devant l'hétérogénéité du milieu ([8]). Cependant, compte tenu du faible nombre d'études publiées sur ces sujets jusqu'à présent notamment dans le domaine des analyses d'eau de surface et souterraines, des vérifications supplémentaires de ces hypothèses seraient utiles pour ces milieux.

Exemple 1

Cas d'une campagne de prélèvements comprenant 10 sites. Sur chaque site, l'opérateur prélève avec le même protocole 2 échantillons en essayant de prendre en compte les différentes sources d'incertitude. Chaque prélèvement sera analysé en double au laboratoire. Sous réserve que ces sites soient comparables en ce qui concerne notamment les concentrations, ce plan d'expérience permettrait d'obtenir une estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage sur l'ensemble des 10 sites. Ce plan d'expérience peut par exemple se concevoir dans le cas d'une masse d'eau souterraine relativement homogène et d'une campagne de prélèvements sur 10

forages de cette masse d'eau. Ce plan d'expérience rendra compte de la variabilité analytique (répétabilité), de la variabilité de l'échantillonnage sur chaque forage ainsi que de la variabilité inter-forages (hétérogénéité spatiale horizontale de la masse d'eau).

Exemple 2

Dans le cas d'un site unique sur lequel 12 prélèvements (un par mois) sont effectués dans l'année, le préleveur effectue en double les 12 prélèvements. Il peut par exemple faire varier l'emplacement exact du point de prélèvement à l'intérieur du cahier des charges qui lui a été donné et en respectant également les consignes normatives existantes. Sous réserve que les concentrations varient peu d'un mois à l'autre, ce plan d'expérience permettra d'estimer la répétabilité analytique, la variabilité liée à l'échantillonnage sur le site ainsi que la variabilité temporelle sur le site. La combinaison de l'incertitude analytique et de l'incertitude liée à l'échantillonnage permettra d'obtenir l'incertitude globale de la mesure sur ce site.

8. Exemples d'approches utilisées pour l'estimation des incertitudes « terrain »

Dans le domaine de l'analyse de l'eau, peu d'exemples existent d'estimation des incertitudes liées à l'échantillonnage et au prélèvement. Ils sont quasiment exclusivement basés sur des méthodes expérimentales.

Dans cette partie des exemples issus d'autres domaines que celui des analyses d'eau sont présentés. L'objectif est de décrire des méthodologies qui pourraient très facilement être adaptées au domaine des prélèvements d'eau.

8.1. MESURE DU FER DANS UNE NAPPE D'EAU SOUTERRAINE

8.1.1. Référence

Guide Eurachem CITAC : « Measurement uncertainty arising from sampling » ([10]).

8.1.2. Objectif

Détermination de l'incertitude globale sur la mesure du fer dissous dans une nappe d'eau souterraine.

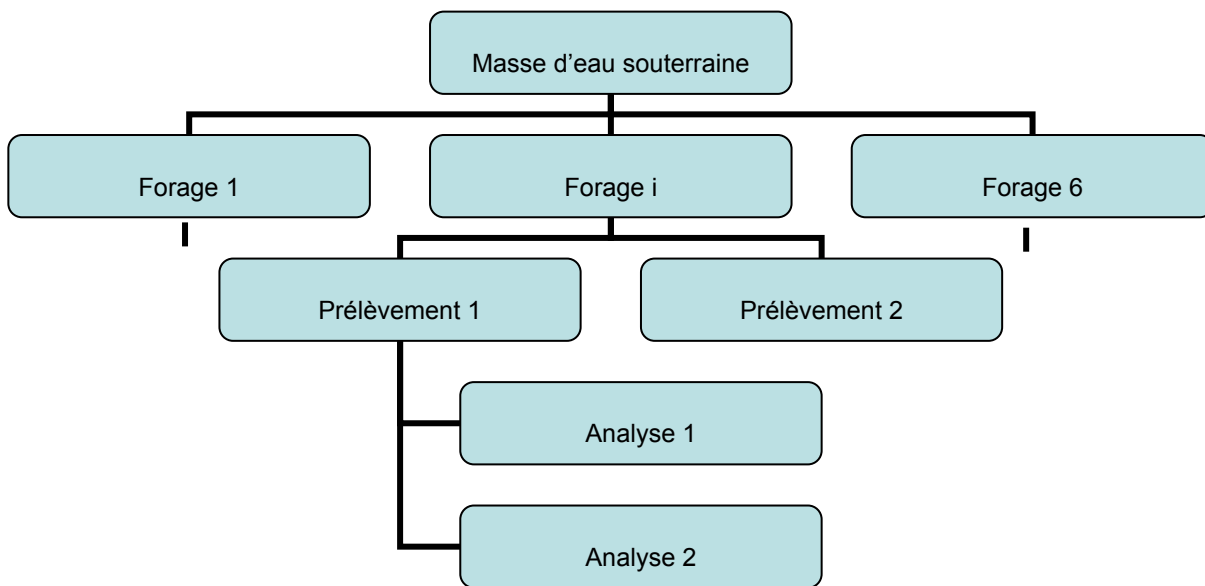
8.1.3. Description :

La masse d'eau étudiée est une nappe d'eau souterraine (2 km*2 km*10 m) au Danemark exploitée pour la production d'eau potable. Le problème d'intrusion d'oxygène dans l'aquifère doit être suivi par l'intermédiaire de la teneur en fer dissous. Six forages sont disponibles pour le prélèvement.

Le prélèvement est réalisé dans les forages à l'aide de pompes permanentes.

8.1.4. Méthodologie

Une approche expérimentale a été choisie qui a été ciblée sur l'évaluation de l'hétérogénéité de la nappe d'eau (effet forage) ainsi que sur l'incertitude de la mesure incluant prélèvement et analyse (réalisation de doubles systématiques pour ces 2 opérations). Le schéma du plan d'expérience réalisé est donné ci-dessous. Deux prélèvements indépendants sont réalisés par forage et sur chaque prélèvement, deux analyses sont effectuées.



La série de donnée est traitée suivant la norme ISO 3085 (méthode des écarts) et également, pour comparaison, par analyse de variance (ANOVA et RANOVA) avec le logiciel ROBAN Version 1.0.1.

8.1.5. Résultats

Les résultats de cette étude sont donnés dans le tableau suivant sous la forme d'écart-type pour chaque source étudiée (analyse, échantillonnage, forage). L'écart-type pour la mesure tient compte des écarts-types analytique et de l'échantillonnage.

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

Cet exemple identifie une part importante de la variabilité de l'ensemble des résultats comme étant liée au milieu (écarts de concentration entre les forages). La part liée à l'échantillonnage est environ 5 fois plus importante que celle liée à l'analyse.

8.1.6. Commentaires

Dans cet exemple, c'est la variabilité des résultats qui est estimée. Les analyses sont réalisées dans des conditions de répétabilité (même série analytique et même laboratoire) et donc l'ensemble des sources d'incertitude ne sont pas prises en compte (effet jour et biais). Pour le paramètre échantillonnage, le biais n'est pas pris en compte (même protocole, même opérateur).

8.2. MESURE DE NUTRIMENTS DANS LA MER DU NORD ET LA MER BALTIQUE

8.2.1. Référence

"Collaborative sampling trial in the context of quality assurance in the german marine monitoring programme for the North Sea and the Baltic Sea" ([17]).

8.2.2. Objectif

Cet essai collaboratif sur site avait pour but de déterminer l'influence de l'échantillonnage sur la variabilité des résultats. Il avait également pour but d'estimer la variabilité des résultats liée au milieu (variabilité spatiale et temporelle).

8.2.3. Description

Sur deux sites de la mer Baltique et à deux profondeurs (1 m et 15 m), 3 bateaux ont réalisé des prélèvements afin d'analyser les paramètres NH₄, NO₂, NO₃, PO₄ et SiO₄. Ce plan identifie donc 12 cibles d'échantillonnage. Sur chaque cible, 4 prélèvements ont été réalisés. Sur chaque échantillon reçu au laboratoire, 4 analyses ont été réalisées. Le même protocole de prélèvement a été utilisé sur les 3 bateaux.

8.2.4. Méthodologie

Le modèle utilisé est un modèle dans lequel sont donc identifiées à partir du plan d'expérience décrit ci-dessus, les variabilités liées :

- Au milieu s^2_{milieu} (variabilité principalement liée à la station et à la profondeur).
- A l'échantillonnage: $s^2_{\text{échantillonnage}}$.
- A l'analyse : s^2_{analyse} .

La variance globale des résultats s'écrit sous la forme :

$$s^2_{\text{totale}} = s^2_{\text{milieu}} + s^2_{\text{échantillonnage}} + s^2_{\text{analyse}}$$

Le traitement des données est effectué par ANOVA robuste.

8.2.5. Résultats

Pour l'ensemble des paramètres analysés, c'est la variabilité liée au milieu qui domine de façon très nette. La variabilité des résultats liée à l'échantillonnage est faible et comparable à la variabilité analytique. Le tableau ci-dessous donne la part relative en % de chaque variance par rapport à la variance globale des résultats.

	NH4	NO2	NO3	PO4	SiO4
$s^2_{\text{milieu}} (\%)$	99.6	95.1	99.2	89.4	99
$s^2_{\text{échantillonnage}} (\%)$	0.1	2.1	0.6	4.2	0.5
$s^2_{\text{analyse}} (\%)$	0.3	2.8	0.2	6.4	0.4

Une exploitation des résultats a également été effectuée pour une seule profondeur ou bien également pour un seul bateau. Dans tous les cas c'est la variance liée au milieu qui domine.

Les résultats sont présentés ci-dessous en % par rapport à la valeur moyenne de la concentration en chaque élément.

	NH4	NO2	NO3	PO4	SiO4
$s_{\text{milieu}} (\%)$	30,9	8,0	17,2	2,3	8,8
$s_{\text{échantillonnage}} (\%)$	0,9	1,2	1,3	0,5	0,7
$s_{\text{analyse}} (\%)$	1,6	1,4	0,8	0,6	0,6

8.2.6. Commentaires

Dans cet exemple, la composante identifiée comme s_{milieu} tient compte en théorie d'un effet lié au préleveur et à la façon de prélever dans chaque bateau. Cet effet est négligé dans l'interprétation car dans le plan d'expérience mis en œuvre, la méthodologie de prélèvement et le matériel utilisé sont imposés dans les 3 bateaux. Le facteur $s_{\text{échantillonnage}}$ prend en compte la fidélité du protocole de prélèvement utilisé dans les 3 bateaux.

8.3. ANALYSE DU PLOMB DANS UNE NAPPE D'EAU SOUTERRAINE

8.3.1. Référence

"Uncertainties related to sampling and their impact on the chemical analysis of groundwater" ([18]).

S. Roy, A.-M. Fouillac, TrAC, Vol 23, n°3, 2004.

8.3.2. Objectif

Etudier l'hétérogénéité verticale d'un forage pour la concentration en plomb.

8.3.3. Méthodologie

Des prélèvements d'eau souterraine ont été réalisés dans un forage à trois profondeurs (4, 8 et 12 m). A chaque profondeur, 10 prélèvements ont été réalisés et la concentration en plomb a été déterminée sur ces 30 prélèvements.

8.3.4. Résultats

Le traitement statistique par ANOVA montre que la concentration à la profondeur de 12 m (0.51 µg/l) est différente des concentrations aux niveaux supérieurs (0.96 et 1.2 µg/l). Le forage considéré n'est donc pas homogène pour la teneur en plomb.

Pour ce forage, les auteurs calculent que, dans le cas d'un prélèvement « aveugle » effectué à des profondeurs variables sans prendre en compte cette hétérogénéité, l'incertitude sur le résultat final serait de presque 100 % (0.88 µg/l ± 0.82).

8.4. ESSAI COLLABORATIF DE PRELEVEMENT POUR L'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE SUR LA MESURE DE GAZ DE DECHARGE

Cet essai sur des analyses de gaz est décrit dans ce rapport car la méthodologie est tout à fait transposable aux analyses et prélèvements d'eau.

8.4.1. Référence

"Inter-organisational sampling trials for the uncertainty estimation of landfill gas measurements" ([19]).

8.4.2. Objectif

L'objectif de cet essai sur site était de déterminer les incertitudes liées aux analyses de gaz d'une décharge par l'intermédiaire d'un essai collaboratif de prélèvement et par l'intermédiaire d'un essai d'aptitude (respectivement CTS et SPT – cf. Tableau 1).

8.4.3. Description

Huit préleveurs ont participé à cet essai. Il leur a été demandé de réaliser des analyses de CH₄, CO₂ et O₂ dans un forage situé sur le site d'une décharge. Les interventions des 8 préleveurs se sont succédé sur une période de 10 jours. Deux types d'essai ont été planifiés :

- Un essai collaboratif (même méthode utilisée par les participants).
- Un essai d'aptitude (méthode propre à chaque préleveur).

Les préleveurs ont donc effectué deux séries de mesure, une série avec un protocole imposé (CTS) et une série avec un protocole libre (SPT).

Afin de différencier la variabilité naturelle du milieu et la variabilité liée à un éventuel impact de l'essai, des mesures de contrôle ont été effectuées, durant la période de l'essai et en même temps que les participants, par les organisateurs sur le forage de l'essai et sur un forage proche ayant la même réponse que le forage de l'essai.

Chaque participant a effectué les mesures en double pour chaque protocole en respectant un temps de repos de plus de 15 mn pour la recharge du puits.

8.4.4. Méthodologie

L'essai collaboratif prend en compte les sources d'incertitude suivantes : variabilité de la mesure (intra série - même protocole, même opérateur et temps courts) et l'effet « préleveur » (inter série) qui prend également en compte la variabilité du milieu pendant la période de l'essai.

Les résultats du CTS sont traités par ANOVA. Les résultats du SPT sont traités par l'intermédiaire du calcul d'un Z score par participant.

8.4.5. Résultats et commentaires

Une partie des résultats obtenus pour l'essai collaboratif est présentée dans le tableau ci-dessous. Les essais ont permis de calculer les variances inter et intra série, pour les mesures effectuées par les participants, pour les mesures des organisateurs sur le même puits et sur le puits de contrôle. Les interprétations effectuées en prenant l'exemple de CH₄ sont les suivantes :

- Il n'y a pas de différence significative (test F) entre les variances intersérie sur le puits de l'essai et le puits de contrôle (10.36 et 15.43). Il y a donc peu de variabilité ajoutée par le changement de préleveurs. C'est la variabilité du milieu qui est prépondérante.
- La variabilité liée à la mesure (intra série) est inférieure à la variabilité inter série. La variabilité de la mesure est donc plus faible que les variabilités liées au préleveur et au milieu.
- L'incertitude estimée pour l'analyse du CH₄ sur cette décharge (tenant compte des effets préleveurs et milieu) est de 20.6 % (niveau de confiance 95 % : 1.96*10.36). Dans le cas d'un préleveur unique réalisant une analyse ponctuelle, l'incertitude sur cette mesure est de l'ordre de 3.6 % (1.96*1.85). Le facteur 1.96 est pris à la place du facteur 2 traditionnellement utilisé comme approximation et utilisé dans le reste du rapport.

	CH ₄		CO ₂		O ₂	
	S _{Inter} (%)	S _{Intra} (%)	S _{Inter} (%)	S _{Intra} (%)	S _{Inter} (%)	S _{Intra} (%)
Participants	10,36	1,85	7,85	2,44	164,00	71,50
Organisateurs	9,41	5,07	6,38	4,06	99,17	164,33
Puits de contrôle (organisateurs)	15,43	0,86	36,05	2,66	210,50	37,50

Les résultats de l'essai d'aptitude sont traités sous la forme de zscore par participant. Le zscore est calculé à partir de la moyenne des résultats de l'essai et à partir d'un écart-type fixe (non calculé à partir de résultats). Les interprétations des Zscore sont tempérées par le fait que les variations du milieu sont non négligeables. Des indications d'incertitude sont données mais aucune information n'est fournie sur leur mode de calcul dans ce cas là.

8.5. ANALYSE DU PLOMB SUR UN SITE CONTAMINE

Cet exemple tiré de [8] présente l'application des 4 modes d'estimation d'incertitude décrit au paragraphe 6.2.3 à un même site contaminé (superficie 1.8 ha). Bien qu'appliqués à une matrice solide, ces exemples peuvent tout à fait être adaptés à des échantillons d'eau moyennant des modifications mineures.

8.5.1. Méthode 1 : un préleveur – un protocole

Sur le site étudié, une campagne de prélèvement est organisée afin de déterminer les niveaux de pollution du sol en plomb. Un plan d'échantillonnage est préparé. Les points de prélèvements sont espacés de 20 m et sont répartis sur l'ensemble du site. Un unique préleveur fait les prélèvements. 20 % de ces prélèvements sont effectués en double (variation minimale de l'emplacement du prélèvement : 2 m). Chaque prélèvement est analysé en double au laboratoire. La totalité du plan d'expérience est répétée pour deux protocoles différents.

Pour un tel plan d'expérience, l'exploitation par ANOVA identifie :

- La variabilité analytique.
- La variabilité prélèvement incluant une part de variabilité à faible échelle du milieu (2 m).
- L'hétérogénéité du site à plus grande échelle (20 m).

L'incertitude élargie sur la mesure incluant les deux premières variabilités est estimée à 49.8 % pour un protocole et à 30.9 % pour le deuxième protocole qui est basé sur un prélèvement composite à chaque point.

8.5.2. Méthode 2 : un préleveur – plusieurs protocoles

Quatre protocoles différents de prélèvements (prélèvements simples ou composites, répartitions différentes des points sur le site) ont été appliqués par un seul opérateur.

Cette méthodologie permet d'estimer les biais éventuels liés aux différents protocoles. Dans cet exemple aucun biais significatif lié à l'un ou l'autre des protocoles n'a été identifié. Par ailleurs aucune différence significative n'est observée entre les variabilités liées à chaque méthode de prélèvement. La combinaison de tous les doubles effectués sur les 4 méthodes donne une estimation de l'incertitude élargie sur une mesure (60.4 %).

8.5.3. Méthode 3 : Essai collaboratif de prélèvement

L'objectif de cet essai est de déterminer la concentration moyenne en plomb du site. Neuf préleveurs ont effectué de façon indépendante des prélèvements sur le site suivant un plan d'échantillonnage et un protocole de prélèvement bien défini. Chaque plan d'échantillonnage est effectué en double. Les analyses sont effectuées dans des conditions de répétabilité dans un seul laboratoire.

Trois composantes d'incertitude sont identifiées :

- $U_{\text{analyse}} = 5\%$

- $U_{\text{échantillonnage}} = 54.4 \%$ (cas d'un préleveur unique)
- $U_{\text{échantillonnage}} = 54.4 \%$ (cas de multiples préleveurs)

Les incertitudes échantillonnage sont identiques dans le cas d'un préleveur unique et de préleveurs multiples ce qui signifie que l'hétérogénéité spatiale du site est prédominante dans l'estimation de l'incertitude par rapport à l'effet préleveur.

Il est à noter que ce plan d'expérience diffère sensiblement de la méthode 1. Dans cet essai collaboratif, chaque préleveur n'envoie au laboratoire que 2 échantillons issus de l'application en double de l'ensemble du protocole (fabrication d'un échantillon composite représentatif du site). L'hétérogénéité spatiale du site identifiée dans la méthode 1 ne peut donc plus être estimée.

8.5.4. Méthode 4 : Essai d'aptitude prélèvement

L'objectif de cet essai d'aptitude est le même que pour la méthode 3. Il s'agit d'estimer la concentration moyenne en plomb sur le site en testant 9 protocoles d'échantillonnage. Les analyses ont été réalisées dans des laboratoires différents choisis par les 9 préleveurs. Un matériau de référence a été analysé par les laboratoires afin de tenir compte du biais analytique.

L'exploitation de cet essai repose :

- Sur l'estimation de l'incertitude analytique à partir de l'exploitation des résultats obtenus par les laboratoires sur le matériau de référence fourni : 23.5%
- Sur l'estimation de la variabilité totale des mesures : 45.5%

L'estimation de l'incertitude sur l'échantillonnage est obtenue par soustraction de l'incertitude analytique à la variabilité totale obtenue sur l'ensemble des mesures. Cette incertitude est estimée à 39%.

9. Conclusion et Perspectives

L'estimation d'incertitudes appropriées prenant en compte l'ensemble de la chaîne de mesure depuis les étapes de conception des plans d'échantillonnage jusqu'à l'analyse en passant par les opérations techniques de prélèvement apparaît indispensable pour des prises de décision fiables.

Pourtant, dans le domaine des analyses d'eau, peu d'exemples existent jusqu'à présent d'estimation d'incertitudes liées aux étapes de prélèvement et d'échantillonnage. Les seules incertitudes utilisées sont les incertitudes liées à l'analyse au laboratoire. Ces incertitudes ne donnent qu'une idée très partielle de l'incertitude globale sur la mesure.

Parmi les approches possibles d'estimation des incertitudes, les approches pragmatiques basées sur des plans d'expérience incluant des doubles de prélèvement, des prélèvements réalisés par plusieurs préleveurs ou bien avec différentes méthodes de prélèvement semblent les mieux adaptées.

Il s'agit de démarches globales qui s'opposent aux démarches « analytiques » de type GUM. Elles ont l'avantage d'être plus faciles à mettre en place dans le cas des opérations de prélèvement et d'échantillonnage. A l'inverse, elles ne permettent pas d'avoir une idée précise des sources d'incertitude et de leur importance. Elles permettent néanmoins en général d'estimer les variances suivantes :

- Variance géochimique (liée à l'hétérogénéité du milieu).
- Variance échantillonnage.
- Variance analytique.

Les quelques exemples présentés dans le rapport et issus de la littérature montrent que la variance géochimique est souvent majoritaire devant les deux autres types de variances (analyse, échantillonnage).

Ces démarches globales n'excluent pas que ponctuellement certains plans d'expérience spécifiques soient mis en place afin d'étudier telle ou telle source d'incertitude (par exemple, étude de la conservation des échantillons avant analyse, études des flaconnages, ...).

Un point capital de toute estimation d'incertitude et notamment des estimations liées aux étapes d'échantillonnage concerne la mention très précise de la cible d'échantillonnage (partie de la masse d'eau définie en lieu et en temps) et du mesurande (substance à mesurer dans la cible d'échantillonnage). Les essais à mettre en place et les estimations d'incertitudes qui sont liées dépendent directement de ces deux concepts.

L'estimation des incertitudes liées au terrain est un sujet difficile compte tenu des coûts engendrés, de la variabilité liée au milieu et de la multiplicité des sources d'incertitude. Cependant compte tenu des enjeux liés à la qualité des mesures (et des coûts liés à la non fiabilité de ces mesures), il semble important de commencer à acquérir des données soit directement intégrées dans des programmes de surveillance, soit en parallèle à ces programmes.

Il ne sera très certainement pas possible d'aboutir, par paramètre, à une estimation d'incertitude « universelle » valable sur tous les sites. Par contre, avec l'acquisition des premières données, on peut imaginer qu'apparaîtront :

- des tendances sur la part relative des incertitudes terrain et des incertitudes laboratoires.
- des tendances, en fonction des classes de paramètres, sur la part relative de l'hétérogénéité du milieu et des opérations de prélèvement dans le calcul d'incertitude.

Les premiers plans d'expérience réalisés devraient être limités, simples, utilisant au maximum des programmes de surveillance déjà existant avec l'objectif dans un premier temps de tester les méthodologies.

Par la suite, l'objectif pourrait être tout en restant réaliste compte tenu des coûts de responsabiliser chaque acteur sur l'acquisition régulière de données destinées à évaluer les incertitudes prélèvement / échantillonnage :

- les donneurs d'ordre, concepteurs des plans d'échantillonnage seraient responsables de l'estimation de la variabilité liée au milieu (temps et espace à une large échelle).
- les préleveurs seraient responsables dans le cadre de leur système d'assurance qualité d'estimer les incertitudes liées aux étapes de prélèvement. L'introduction régulière dans les campagnes de prélèvement de contrôles qualité de type « double prélèvement » serait utile pour une première approche.
- les laboratoires notamment dans le cadre de l'accréditation COFRAC seraient responsables des incertitudes analytiques.

On pourrait par exemple envisager que dans le cadre de programme de surveillance, les agences de l'eau planifient par année sur 2 ou 3 sites des plans d'expérience destinés à étudier soit la variabilité du milieu dans l'espace, soit dans le temps. Par ailleurs elles pourraient demander dans leurs cahiers des charges aux préleveurs, d'apporter dans le cadre des prestations qui seront réalisées, des informations sur les variabilités liées à leurs prélèvements.

L'acquisition de données sur les incertitudes « terrain » et notamment sur la variabilité du milieu aurait également l'avantage d'apporter aux donneurs d'ordre de nouvelles informations importantes sur la pertinence du choix des sites de surveillance. Elle permettrait par exemple de s'assurer de la représentativité ou pas de tel site et donc par la suite, de revoir les programmes de surveillance sur une base de données objectives.

10. Bibliographie

- [1] Circulaire DCE n° 2005-12 du 28 juillet 2005 relative à la définition du « bon état » et à la constitution des référentiels pour les eaux douces de surface (cours d'eau, plans d'eau).
- [2] Circulaire 2006/18 : définition du bon état des eaux souterraines.
- [3] Directive 2006/118/CE du parlement européen et du conseil du 12 décembre 2006 sur la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration.
- [4] Ramsey & al. (2007), Uncertainty from sampling, in the context of fitness for purpose, *Accred. Qual. Assur.*, 12: 503-513.
- [5] NF EN ISO/CEI 17025 (2005) : Prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais, AFNOR.
- [6] FD ISO 6107-2 (2006) : Qualité de l'eau – Vocabulaire – Partie 2, AFNOR.
- [7] Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM), JCGM: 2008.
- [8] Ramsey & al. (1997), Estimation of measurement uncertainty from field sampling: implications for the classification of contaminated land, *The Science of the Total Environment* 198: 243-257.
- [9] NF ENV 13005, Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure, AFNOR.
- [10] EURACHEM/CITAC Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Second Edition (2000), Editors: S L R Ellison (LGC, UK) M Rosslein (EMPA, Switzerland) A Williams (UK).
- [11] EURACHEM/CITAC (2007), Measurement uncertainty arising from sampling.
- [12] ISO 5667-14 (1998) Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 14 : Lignes directrices pour le contrôle de la qualité dans l'échantillonnage et la manutention des eaux environnementales, ISO.
- [13] Ramsey & al. (1993), Sampling and analytical quality control for improved error estimation in the measurement of heavy metals in the environment, using robust analysis of variance, *Applied Geochem.*, 2 : 149-153.
- [14] Ramsey & al. (1995a), Estimation of sampling bias between different protocols on contaminated land. *Analyst*, 120: 1353-1356.

- [15] Ramsey & al. (1995b), On the collaborative trial in sampling, *Analyst*, 120: 2309-2317.
- [16] Argyraky & al. (1995), Proficiency testing in sampling : pilot study on contaminated land, *Analyst*, 120: 2799-2804.
- [17] Gluschke M. (2008), Collaborative Sampling Trial in the context of quality Assurance in the german marine monitoring programme for the North sea and the Baltic Sea, *Accred Qual Assur*, 13: 101-107.
- [18] S. Roy, A.-M. Fouillac (2004), Uncertainties related to sampling and their impact on the chemical analysis of groundwater, *TrAC*, Vol 23, n° 3, 185-193.
- [19] S. Squire and M. Ramsey (2001), Inter-organisational sampling trials for the uncertainty estimation of landfill gas measurements, *J. Environ. Monit.*, 3: 288-294.
- [20] Roban v.1.01 software for the estimation of measurement uncertainty, University of Newcastle, Imperial College and University of Sussex.
- [21] Gy P (1982), *Sampling of particulate materials – Theory and practice*, ELSEVIER, Amsterdam.

Annexe 1

Propositions de plans d'expérience

Les plans d'expérience ci-dessous sont des propositions simples d'application des concepts décrits dans le rapport. Ils sont basés sur la participation d'un préleveur unique utilisant la même méthode. Ces plans d'expérience peuvent être adaptés et redéfinis en fonction d'autres objectifs envisagés. D'autres plans d'expérience sont bien évidemment possibles (cf. par exemple 7.2.4 exemple 2).

Plan d'expérience 1

Milieu

Eau de surface continentale (cours d'eau).

Objectif

Estimer l'incertitude sur la mesure de la concentration d'un polluant sur un site S à un instant t (court laps de temps).

Site

Un site unique S à choisir parmi les sites des programmes de surveillance.

Le site est à choisir sur la base de la présence d'un nombre significatif de polluants.

Cible d'échantillonnage

La cible d'échantillonnage est le site S choisi sur une période courte donnée (ordre de grandeur de quelques heures).

Plan d'expérience

Méthode 1 suivant le Tableau 1 : un préleveur et une seule méthode de prélèvement.

Déterminer un minimum de 8 emplacements différents de prélèvements sur ce site dans le respect du cahier des charges donné par le donneur d'ordre (fiche agence) et des règles normatives de prélèvement (changement de rive, légèrement en amont, en aval, différentes piles d'un pont,). Ces 8 emplacements peuvent être considérés comme des cibles intermédiaires servant à estimer la variabilité globale pour une mesure sur ce site. Ces cibles intermédiaires permettront d'estimer la variabilité spatiale du milieu sur ce site S. Cette variabilité spatiale devra être prise en compte dans l'estimation globale sur la mesure pour le site S dans l'hypothèse où ces emplacements pourraient être choisis avec la même probabilité par un préleveur.

Effectuer deux prélèvements sur chaque emplacement dans des conditions de répétabilité.

Effectuer deux analyses sur chaque prélèvement dans des conditions de répétabilité. Effectuer les analyses dans une même série analytique en répartissant de façon aléatoire les échantillons dans la série.

Calculs

Traiter les résultats par ANOVA (par exemple avec le logiciel Roban [20]).

Les variances suivantes peuvent être estimées avec ce plan d'expérience :

- S^2_{analyse}
- $S^2_{\text{échantillonnage}}$
- $S^2_{\text{inter cible}}$

Le terme $S^2_{\text{inter cible}}$ représente la variabilité spatiale sur le site S (entre les « cibles intermédiaires »).

Pour répondre à l'objectif fixé, la variance globale sur la mesure d'un polluant sur le site S au temps t considéré sera estimée en faisant la somme des trois variances.

Remarque 1 : cette estimation est partielle. Elle ne prend pas en compte les aspects fidélité intermédiaire et biais de l'analyse ni les incertitudes liées à l'intervention de différents préleveurs ou de différentes méthodes de prélèvement. Elle apportera cependant des informations intéressantes sur la répétabilité des opérations de prélèvement pour un seul préleveur et sur la variabilité spatiale locale.

Remarque 2 : le même plan d'expérience pourrait être utilisé en considérant non pas 8 emplacements sur un même site mais en choisissant 8 emplacements répartis sur une plus grande distance sur un même cours d'eau. Dans ces conditions, les objectifs ne seraient plus les mêmes. Il s'agirait d'étudier l'hétérogénéité du cours d'eau à plus grande échelle. On définirait dans ce cas réellement 8 cibles différentes sur ce cours d'eau. Les mêmes variances que définies ci-dessus pourraient être calculées.

Plan d'expérience 2

Milieu

Eau souterraine.

Objectif

Sur une masse d'eau souterraine estimer la variabilité liée au prélèvement et la variabilité spatiale de la masse d'eau.

Site

Huit piézomètres interceptant la même masse d'eau seraient à choisir sur une masse d'eau suivie dans le cadre de la DCE.

La masse d'eau est à choisir sur la base de la présence d'un nombre significatif de polluants. Des masses d'eau présentant des teneurs en NO₃ et/ou en pesticides proches des valeurs réglementaires de 50 mg/l et de 0.1 µg/l seraient de bons exemples.

Cible d'échantillonnage

Ce plan d'expérience définit huit cibles d'échantillonnage : la masse d'eau choisie au niveau des 8 piézomètres et pour la période courte définie (hypothèse de stabilité des concentrations de polluants pendant cette période).

Plan d'expérience

Sur chaque piézomètre effectuer deux prélèvements.

De préférence, effectuer une première série de prélèvement sur chaque piézomètre puis ensuite la deuxième série de prélèvement.

Sur chaque prélèvement effectuer deux analyses.

Calculs

Traiter les résultats par ANOVA (par exemple avec le logiciel Roban [20]).

Les variances suivantes peuvent être estimées avec ce plan d'expérience :

- S^2_{analyse}
- $S^2_{\text{échantillonnage}}$
- $S^2_{\text{inter cible}}$

Le terme $S^2_{\text{inter cible}}$ représente la variabilité spatiale sur la masse d'eau.

Remarque 1 : cette estimation est partielle. Elle ne prend pas en compte les aspects fidélité intermédiaire et biais de l'analyse ni les incertitudes liées à l'intervention de différents préleveurs ou de différentes méthodes de prélèvement. Elle apportera cependant des informations intéressantes sur la répétabilité des opérations de prélèvement pour un seul préleveur et sur la variabilité spatiale au sein de la masse d'eau.



Centre scientifique et technique
Service Métrologie, Monitoring, Analyse
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34