

Estimation d'incertitudes liées à l'échantillonnage des eaux par prélèvement ponctuel

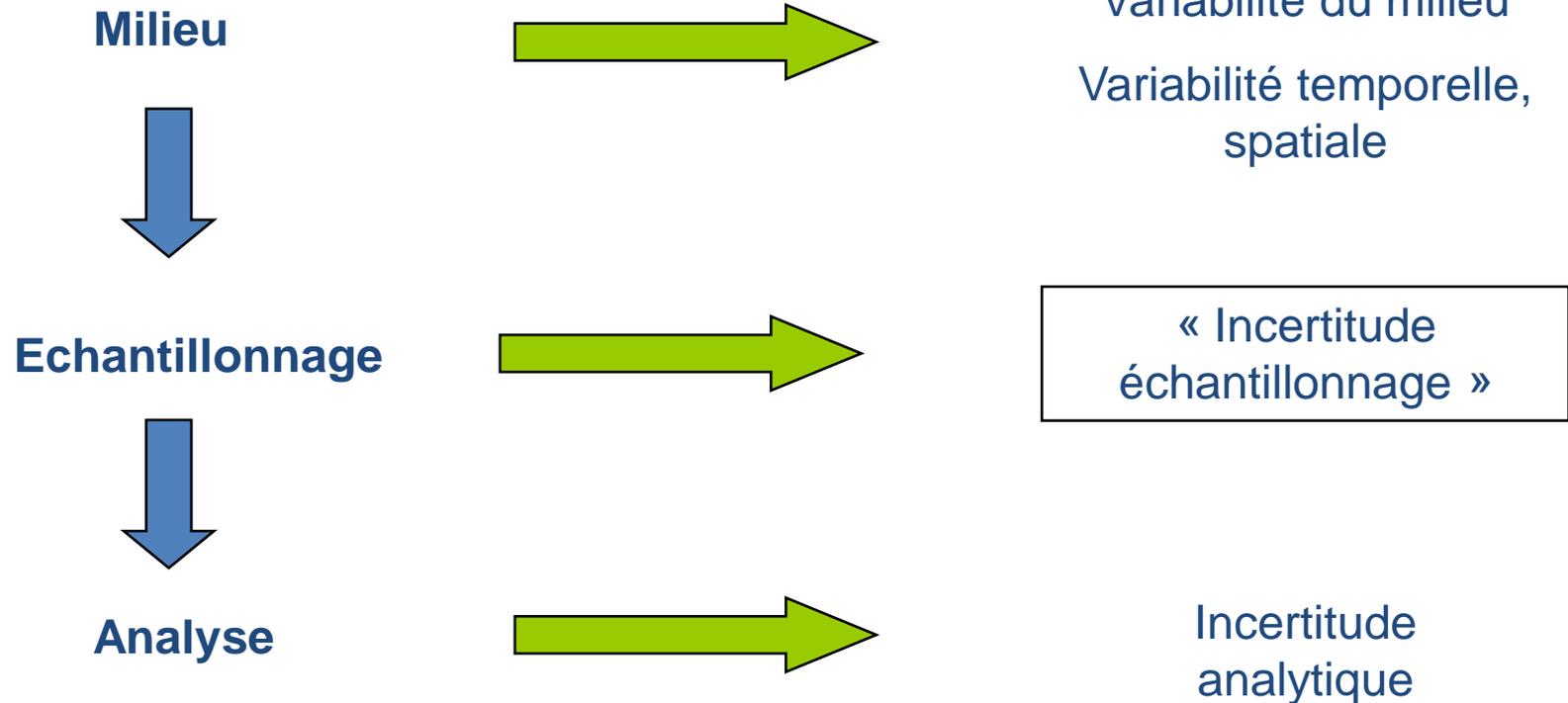
JP Ghestem - BRGM

Contexte



- Les incertitudes analytiques « commencent » à être connues
 - Des exigences réglementaires commencent à émerger sur ce point
- Très peu de données existent sur les incertitudes échantillonnage « eau » et variabilité milieu
- Du point de vue de la surveillance l'information essentielle/pertinente devra être :
 - L'incertitude sur la détermination de la concentration dans le milieu
 - et non l'incertitude sur la concentration dans le flacon fourni au laboratoire.

Contexte



Besoins

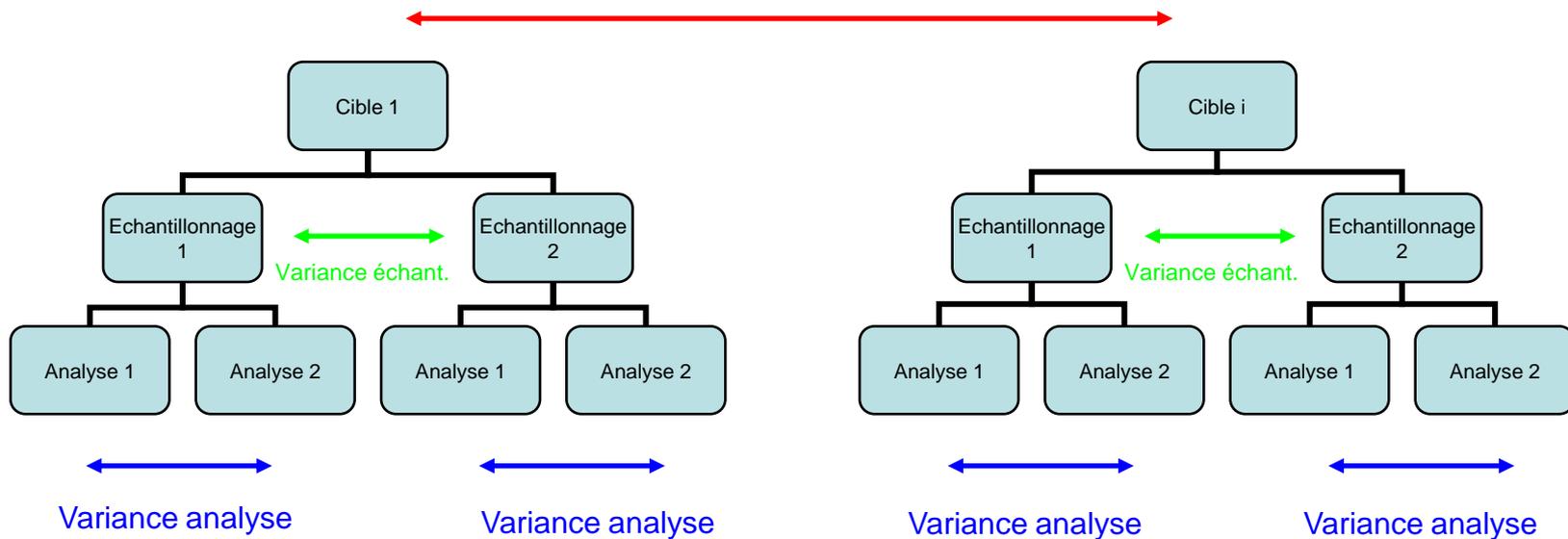


- Connaître la fiabilité / qualité de données à partir desquelles des décisions importantes peuvent être prises
 - Utilisation des incertitudes (comparaison NQE ? Détermination des tendances, des effets de plan de gestion ?)
- Connaissance part relative I_{labo} vs $I_{\text{échant}}$
 - Sur quel domaine faire porte l'effort d'amélioration des méthodes ?
- Connaissance de la variabilité du milieu
 - Spatiale, Temporelle
 - Nécessité de maîtriser les caractéristiques de l'étape élémentaire « d'échantillonnage »
- Amélioration de la qualité des opérations d'échantillonnage
 - Quantification de l'influence de tel ou tel facteur

Méthodologie



Variance inter cible



Site eau souterraine



- **Plan d'expérience mis en œuvre en parallèle de l'essai d'intercomparaison sur l'échantillonnage (Juin 2009)**
- **Opérateur unique (BRGM) - Une seule méthode d'échantillonnage**
- **Répétition des échantillonnage sur 5 jours – Deux échantillonnages par jour (matin-après midi)**
- **COV, Triazines, NO₃, Métaux**
- **Identification des variances**
 - « analyse » : répétabilité analytique (pas incertitude)
 - « échantillonnage » : répétition échantillonnage
 - « jour » : effet jour (hypothèse de stabilité du site)



Site eau souterraine



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

Site eau de surface



- **Site de la Durance aux Mees (avec l'appui AERMC)**
- **Test des différents protocoles et pratiques envisageables dans le respect des préconisations de la fiches station**
 - 3 méthodes d'échantillonnage : cours d'eau, pont, berge
 - Différents endroits sur le site
 - Essais sur une demi journée
- **Un opérateur unique (BRGM)**
- **Double prélèvement**
- **Double analyse sur chaque prélèvement**
- **3 COV, MES, Anions (dont NO₂), Métaux**
- **Episode orageux pendant la nuit**

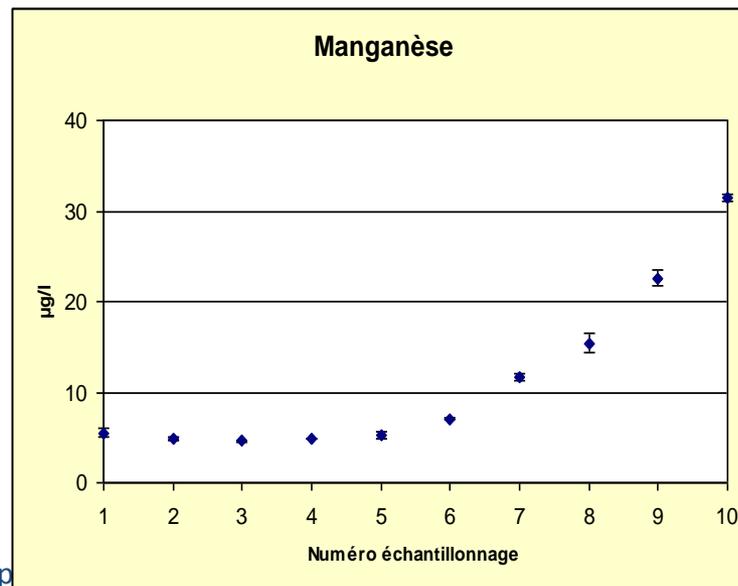
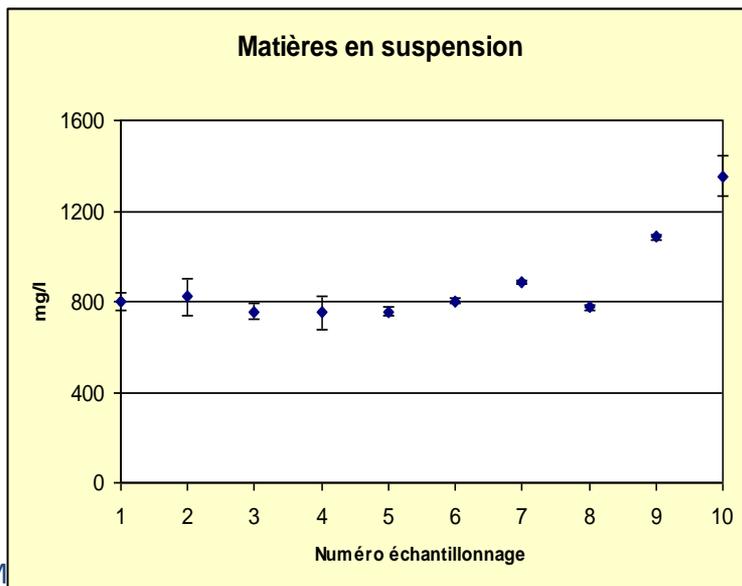
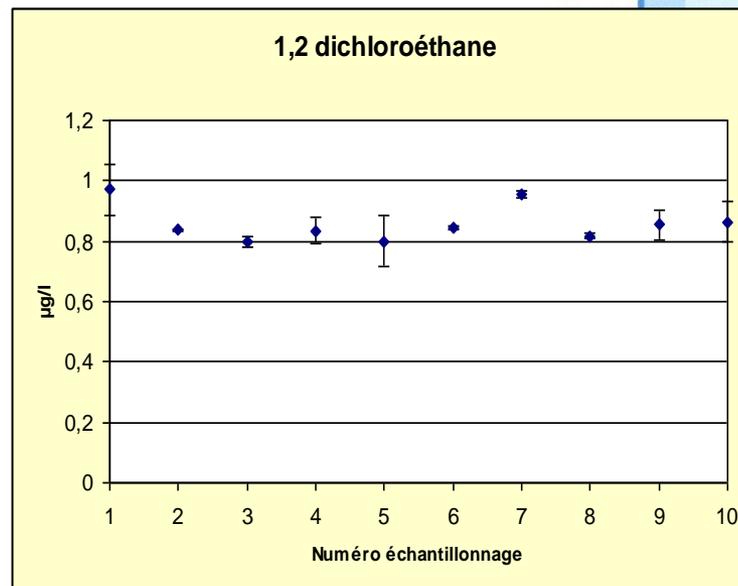
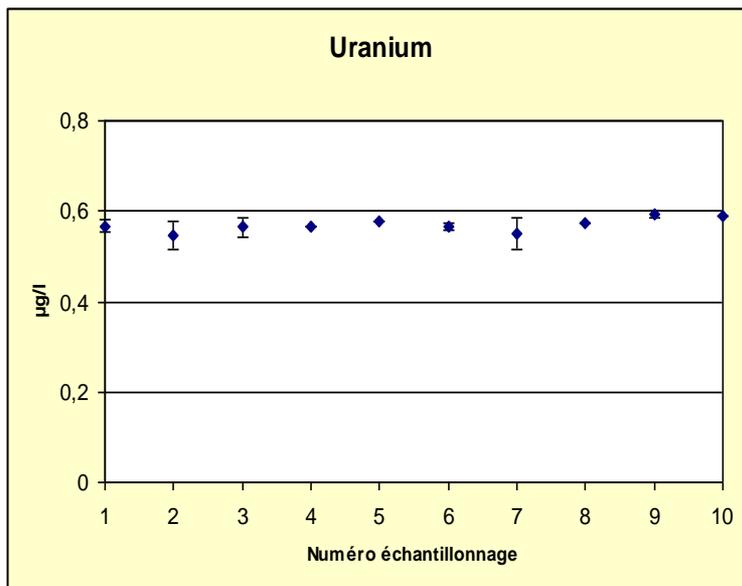


Site eau de surface



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

Site eau de surface



Site eau de surface



Elément	Concentration échantillon 1	Concentration échantillon 10	Ecart-type « Analyse » (en %)	Ecart-type « Echant » (en %)	Ecart-type « Préleveur » (en %)	Ecart-type global (en %)	Incertitude analytique en % (k=1)
Nitrites	0.025 mg/l	0.026 mg/l	1.5	2.7	4.3	5.3	10
Nitrates	1.38 mg/l	1.46 mg/l	0.7	0.9	2.0	2.3	5
Sulfates	106.0 mg/l	108.5 mg/l	0.3	0.1	0.8	0.8	7.5
MES	800 mg/l	1350 mg/l	2.7	6.2	9.5	11.7	7.5
1-2 dichloroéthane	0.97 µg/l	0.86 µg/l	5.4	5.0	3.0	8.0	12.5
Uranium	0.57 µg/l	0.59 µg/l	1.9	2.4	2.2	3.8	7.5
Manganèse	5.5 µg/l	31.4 µg/l	4.0	3.4	74.7	74.9	5
Zinc	0.24 µg/l	0.25 µg/l	6.3	22.3	12.4	26.3	20

Conclusion



- **Méthodologie à appliquer dans le cas d'études spécifiques**
 - Pas en routine
- **Incertitudes échantillonnage :**
 - Faibles pour la plupart des paramètres étudiés (dans les conditions des essais)
 - Principaux facteurs significatifs de variabilité observé
 - variabilité temporelle en eau de surface
 - Variabilité liée à la contamination des échantillons (métaux, phtalates, ...)

Perspectives



- **Autres paramètres, autres types de site, autres matrices (sédiments)**
- **Utilisation de ce type de plans d'expérience pour quantifier des variabilités spatiales, temporelles ?**
- **Utilité de ces données d'incertitude dans l'objectif d'évaluation de tendances ? (notamment si très faible quantité de données)**
- **Responsabiliser chacun des acteurs de la chaîne de mesure pour faire l'acquisition d'informations sur les incertitudes globales sur la donnée ?**
 - **Les laboratoires : incertitude analyse**
 - **Les préleveurs : incertitude « échantillonnage » (maîtrise des contrôles qualité, répétition des opérations d'échantillonnage)**
 - **Les donneurs d'ordre : variabilité milieu (espace, temps)**
 - Ex : dans les programmes de surveillance introduction de quelques échantillonnages de contrôle (« doubles prélèvement ») à cibler en fonction des doutes, des enjeux,...
 - AQUAREF pourrait se charger de la méthodologie et remontée d'information de ce type de contrôle.