



Amélioration de la représentativité lors du prélèvement d'échantillons de sols contaminés : description d'une méthode alternative d'échantillonnage

Jean-Philippe Boudreault, Jean-Sébastien Dubé et Mirela Sona
École de technologie supérieure, Montréal, Québec, Canada
 Éric Hardy
Qualitas-Quéformat, Longueuil, Québec, Canada

ABSTRACT

The representativeness of soil samples collected during the environmental characterization is most often ignored and overlooked. Current methods of sampling, principally grab sampling, are characterized by high bias and high variability (coefficient of variation calculated to nearly 40% in this study). It therefore becomes necessary to develop methods of representative sampling in order to avoid classification errors in the decision of contamination levels. The sampling method developed in this study has increased by 4 the degree of representativeness of the samples (coefficient of variation just under 20%).

RÉSUMÉ

La représentativité des échantillons de sol prélevés lors de la caractérisation environnementale est très souvent ignorée et laissée pour compte. Les méthodes actuelles d'échantillonnage ayant recours au grappillage sont caractérisées par un biais élevé et une forte variabilité (coefficient de variation de près de 40% obtenu dans la présente étude). Il devient donc inévitable, afin d'éviter les erreurs de classification lors de la prise de décision, de développer des méthodes d'échantillonnage plus représentatives. La méthode alternative développée dans le cadre de ce projet a permis de réduire par 4 la variance relative par rapport à l'échantillonnage conventionnel (coefficient de variation d'un peu moins de 20%).

1 INTRODUCTION

Il est reconnu que le développement durable des villes passe par la réhabilitation des sites urbains contaminés. Ces sites demeurent très difficiles à caractériser en raison de la présence de remblais, ou sols anthropiques, ceux-ci étant empreints d'une très forte hétérogénéité tant physique que chimique. En effet, ces remblais sont composés d'un mélange de sol naturel, de débris (brique, béton, métal, plastique) et de résidus industriels et domestiques (scories, mâchefers, cendre). En outre, la contamination de ces milieux est souvent mixte, principalement par des métaux lourds (plomb, cuivre, zinc, étain) et des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Cette très forte hétérogénéité de constitution des sols anthropiques rend ainsi leur échantillonnage très difficile et lui confère une forte incertitude.

Dans la pratique actuelle, l'échantillonnage des sols contaminés, appelé ici «échantillonnage conventionnel», consiste à prélever par grappillage un certain volume de sol dans le godet de l'excavatrice, directement sur la paroi de l'excavation ou dans une pile de sol excavé et généralement de forme conique. L'endroit de ce prélèvement est déterminé par le préleveur et est basé sur son jugement. La quantité d'incréments (parties distinctes) composant l'échantillon est également variable d'un préleveur à un autre. En général, le volume total de l'échantillon est de 250 ml et le nombre d'incréments ne dépasse pas 10 (généralement 1 à 6). Cette méthode

d'échantillonnage est dite «non probabiliste» étant donné qu'elle fait intervenir le jugement d'une personne lors de la sélection des incréments et est caractérisée par une forte incertitude et un grand biais (Gerlach et al. 2002; Gy, 2004; Petersen et al. 2004). Ce biais sur les données environnementales de la méthode actuelle d'échantillonnage engendre donc des conséquences critiques lors de la détermination du niveau de contamination des sols (classification par rapport aux critères génériques légaux), d'autant plus en présence de sol anthropiques urbains (de par leur forte hétérogénéité de constitution).

La qualité des données environnementales est ainsi compromise par la mauvaise qualité et le manque de représentativité des échantillons prélevés, caractéristique souvent laissée pour compte. Crumpling et al. (2003) mentionne que 95% de la variabilité des données environnementales provient des erreurs engendrées lors de l'échantillonnage.

La théorie de l'échantillonnage développée par Pierre Gy fait mention de ces erreurs et est décrite par de nombreux auteurs (Dubé et al. 2008; François-Bongarçon et al. 2002; Gerlach et al. 2003; Gy 1996; Minkinen 2004; Petersen 2005; Pitard 1993). Deux parties composent cette théorie: la partie qualitative et la partie quantitative. La première partie porte sur les moyens à prendre pour réduire les erreurs d'échantillonnage, notamment en utilisant des outils de prélèvement adéquats, en ayant recours au broyage des particules et en appliquant des techniques représentatives de

réduction de masse. La deuxième partie de cette théorie, la partie quantitative, permet d'estimer l'erreur totale d'échantillonnage pour toute stratégie d'échantillonnage.

Dans la partie qualitative, il est question de broyage et techniques représentatives de réduction de masse. Le broyage des particules permet la réduction de l'hétérogénéité de constitution tandis que la réduction de masse représentative permet de minimiser l'hétérogénéité de distribution (liée entre autres à la ségrégation). Parmi les techniques de réduction de masse, la séparation séquentielle rotative s'est avérée être la plus représentative (Petersen 2004). Par contre, le grappillage, est reconnu comme étant la technique la plus variable et la plus biaisée au sens de la théorie.

Dans cette optique, les objectifs de la présente étude sont: 1) de développer une méthode alternative d'échantillonnage basée sur les principes de la théorie de Gy, 2) d'en évaluer sa représentativité, 3) de la comparer à la méthode d'échantillonnage conventionnelle.

2 SITE ÉTUDIÉ

Le site étudié est un remblai urbain situé au centre-ville de Montréal (Québec, Canada). Selon des rapports de caractérisation antérieurs, ce site est contaminé à la fois en métaux, en hydrocarbures aromatiques polycycliques et en hydrocarbures pétroliers, résultant des nombreuses activités industrielles ayant eu lieu dans le passé. De nombreux résidus industriels et domestiques ainsi que d'anciennes structures de fondations sont aussi présents dans le remblai.

L'échantillonnage a été limité à une portion du site représentant 1288 m² de ce site, soit une zone investiguée de 28 m par 46 m. Les travaux de terrain ont été réalisés au printemps 2007. Un total de 38 stations d'échantillonnage a été effectué sur cette zone, ce qui correspond à un intervalle d'environ 5 m entre les stations. La configuration des stations d'échantillonnage est présentée à la figure 1.

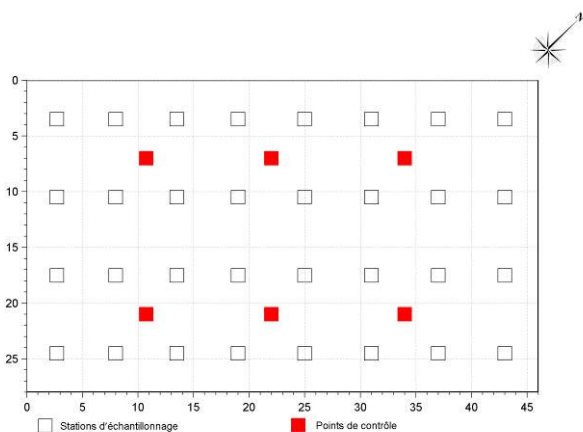


Figure 1. Localisation des 38 stations d'échantillonnage et des 12 points de contrôle

Les stations d'échantillonnage ont été effectuées à l'aide d'une mini-excavatrice (minipelle) sur chenilles. Basé sur le Guide de caractérisation des terrains du Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec (MDDEP, 2003), un point de prélèvement par 0,5 m de profondeur a été déterminé ou pour chaque strate de matériaux distincts rencontrés au droit de la tranchée (station d'échantillonnage).

Le prélèvement des échantillons s'est également limité à la profondeur du remblai (sol anthropique), dont la moyenne sur l'ensemble de la zone a été calculée à 1,8 m. Au total, 141 points de prélèvement ont été échantillonnés, soit de 3 à 5 points de prélèvement par station d'échantillonnage.

3 MÉTHODE

Afin d'évaluer la variabilité de la méthode alternative d'échantillonnage développée dans cette étude, 12 points de prélèvement ont été préalablement déterminés (appelés ci-après points de contrôle). À cette fin, 6 stations d'échantillonnage ont été choisies (identifiées par les carrés rouges à la figure 1) et pour chacune d'entre elles, 2 points de contrôle ont été déterminés: un premier dans une couche superficielle du remblai (entre 0 et 1 m de profondeur) et un deuxième dans une couche inférieure (entre 1 m de profondeur et la profondeur maximale du remblai).

Pour chacun de ces 12 points de contrôle, un échantillonnage conventionnel a été accompli en parallèle à notre méthode alternative d'échantillonnage.

3.1 Échantillonnage conventionnel

Dans le cadre de ce projet, l'échantillonnage conventionnel a été réalisé par un technicien expérimenté. Les échantillons obtenus par grappillage (étape appelée «grappillage 1») ont été formés à partir de 6 incréments pour un volume total de 250 ml de sol prélevé, ce qui correspond à une masse approximative de sol humide de 300 g (ou une masse approximative de sol sec déterminée au laboratoire de 250 g).

Afin de quantifier la variabilité de cette méthode d'échantillonnage, 2 pots par point de contrôle ont été recueillis, soit un total de 24 pots. Ceux-ci ont été par la suite transportés au laboratoire de génie géoenvironnemental de l'École de technologie supérieure (ÉTS), séchés à l'étuve à une température de 60 °C et tamisés à 2 mm. En vue de l'analyse chimique, un second grappillage (étape appelée «grappillage 2») a été effectué sur le tamisat de chacun des pots, à raison de 6 échantillons de 1 g par pot. À cette étape, 144 échantillons de 1 g ont été préparés (6 échantillons par pot x 2 pots par point de contrôle x 12 points de contrôle). Un schéma de cette procédure de grappillage est présenté à la figure 2 (partie droite) pour un seul point de contrôle.

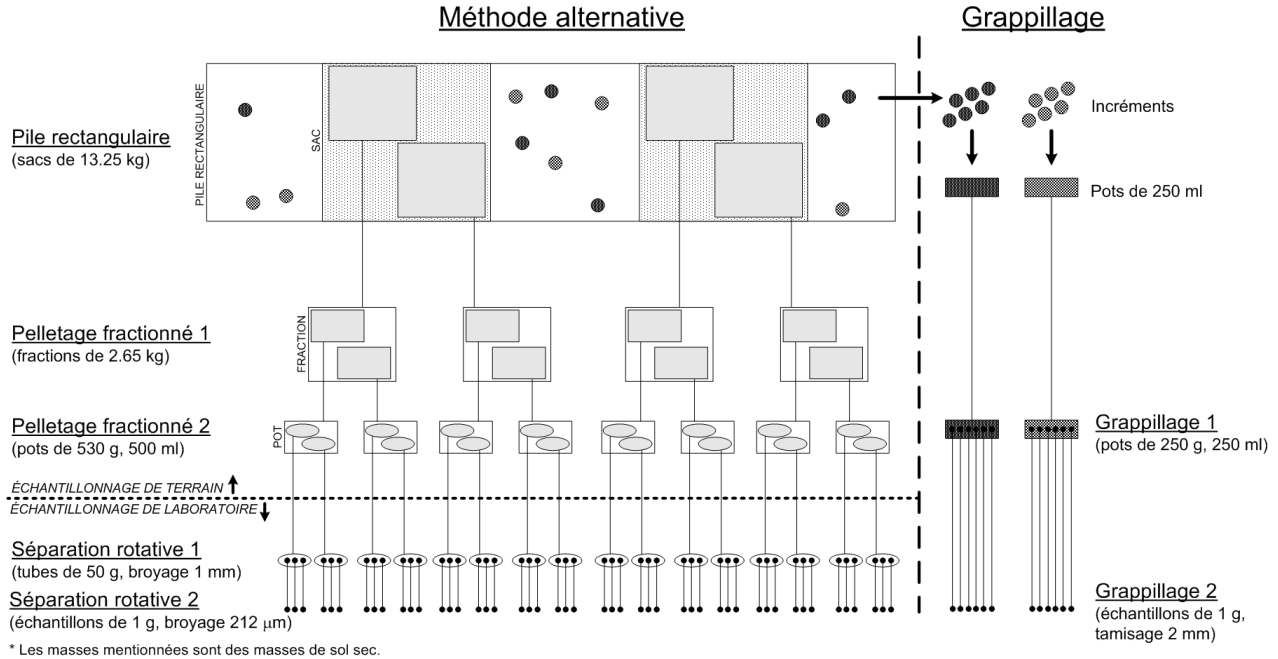


Figure 2. Schématisation des 5 étapes pour la méthode alternative d'échantillonnage et les 2 étapes du grappillage. Méthode alternative: 1) prélèvement de 2 sacs de 13,25 kg, 2) réduction par pelletage fractionné en 5 et retenue de 2 fractions de 2,65 kg, 3) réduction par pelletage fractionné en 5 et retenue de 2 pots de 530 g, 4) broyage à 1 mm et réduction en 8 puis retenue de 2 tubes de 50 g, 5) broyage à 0,212 mm et réduction en 8 puis retenue de 3 échantillons de 1 g. Grappillage: 1) prélèvement dans la pile de 2 pots de 250 g, 2) prélèvement de 6 échantillons de 1 g par pot.

3.2 Échantillonnage alternatif

La méthode d'échantillonnage développée s'est déroulée en 2 phases distinctes : une première sur le terrain et une deuxième en laboratoire.

3.2.1 Échantillonnage de terrain

La première étape de la méthode d'échantillonnage alternative consiste à disposer le sol excavé en des piles linéaires (rectangulaires). L'excavation s'effectue en minces couches de sol de 100 à 150 mm d'épaisseur étendues les unes sur les autres à la surface du sol jusqu'à concurrence d'une excavation de 0,5 m de profondeur ou d'un changement de matériaux. Le but de ces minces couches de sol est de reproduire l'hétérogénéité verticale présente dans le sol non remanié au sein d'une même strate identifiée. Cette hétérogénéité verticale en strate est due en grande partie à la ségrégation naturelle des particules de sol de différentes tailles et de densités variées. Pour chaque couche excavée de 100 à 150 mm, l'excavatrice étend, sur toute la longueur de la pile rectangulaire, le contenu de son godet.

Par la suite, deux incréments sont prélevés de façon transversale à la pile rectangulaire et dont la position est choisie aléatoirement le long de la celle-ci (étape appelée «pile rectangulaire»). Dans un cas idéal, l'incrément devrait traverser complètement la largeur de la pile. Par contre, dans le présent projet, afin de s'en tenir à une

masse facilement transportable par une personne, chaque incrément a été limité à une demi-largeur de la pile. Ces deux incréments ont été recueillis avec une pelle à fond plat en aluminium dans un même sac de polyéthylène.

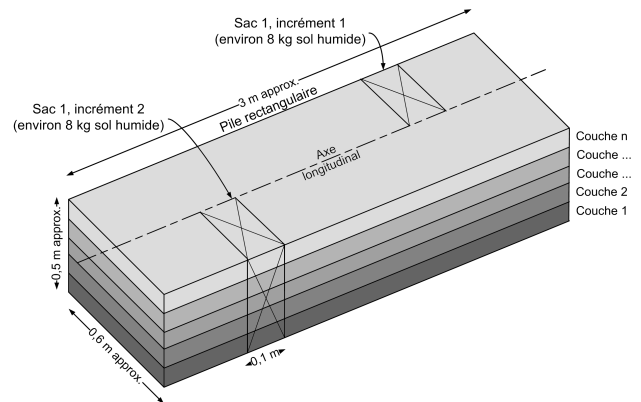


Figure 3. Schéma d'une pile rectangulaire : Les deux incréments d'un même sac sont représentés par un X. Chaque couche teintée en gris représente les minces couches de 100 à 150 mm excavées avec la minipelle dans un même matériau identifié (strate du remblai). La couche 1 (en gris foncé) est étalée en premier sur la surface du sol puis la couche 2 (en gris moins foncé) et ainsi de suite jusqu'à un changement de matériau ou une profondeur d'excavation de 0,5 m.

La masse moyenne des sacs prélevés durant le projet a été de 13,25 kg de sol sec (environ 16 kg de sol humide). Deux sacs ont été prélevés par pile rectangulaire et ce, pour les 12 points de contrôle. La figure 3 présente une schématisation de la pile rectangulaire. La figure 4 présente des photographies prises lors des travaux de terrain.



Figure 4. Photographies prises durant l'échantillonnage de terrain

Une fois le sac prélevé, celui-ci a été soumis à un pelletage fractionné qui consiste à réduire la masse du sol prélevé en un nombre déterminé de fractions similaires. Cette étape (appelée «pelletage fractionné 1») a été accomplie avec une petite pelle en aluminium sur une table recouverte d'une tôle en aluminium. Le lot (le sac de 13,25 kg) a été divisé en 5 fractions d'environ 2,65 kg de sol sec et ce, en composant chaque fraction de 20 à 30 pelletées (incrément). La figure 5 présente une photographie prise lors de l'étape du pelletage fractionné effectué sur le site.

Par la suite, 2 fractions ont été retenues aléatoirement (avec un dé) et divisées à leur tour de la même façon que l'étape précédente. À la fin de cette 2^e étape de pelletage fractionné (appelée «pelletage fractionné 2»), 2 sous-fractions par fractions retenues à l'étape précédente ont été une fois de plus choisies aléatoirement et ont été ensuite disposées dans des pots de 500 ml (masse approximative de sol sec de 530 g). Ces pots ont été finalement transportés au laboratoire de l'ÉTS. Pour l'ensemble des points de contrôle, un total de 96 pots (2 pots par fraction x 2 fractions par sac x 2 sacs par pile rectangulaire x 12 points de contrôle) a été conservé.

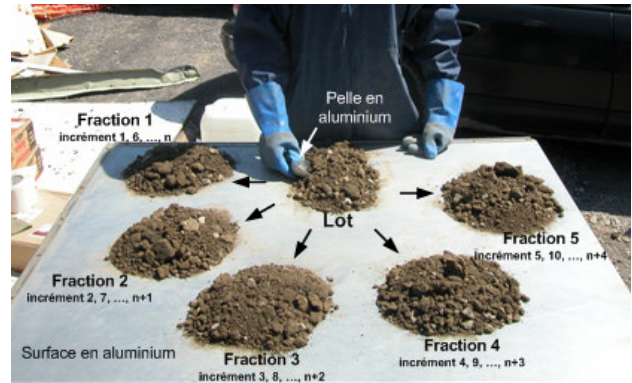


Figure 5. Pelletage fractionné d'un lot en 5 fractions

3.2.2 Échantillonnage de laboratoire

Dès leur réception au laboratoire, les pots ont été séchés à l'étuve à une température de 60 °C. Par la suite, chaque pot a été tamisé au 10 mm et les particules grossières ont été rejetées. Le taux moyen de refus sur le tamis 10 mm a été établi à 10%.

Le tamisat a été par la suite broyé dans un bol en agate avec un broyeur planétaire jusqu'à ce que l'on atteigne 95% de passant sur le tamis 1 mm. Il est à noter que tous les tamis utilisés étaient en plastique afin d'éviter la contamination en métaux. Le tamisat a été séparé en 8 au séparateur rotatif (appareil construit au laboratoire de l'ÉTS et fabriqué en aluminium anodisé) et 2 tubes d'environ 50 g ont été choisis aléatoirement (étape appelée «séparation rotative 1»). La figure 6 présente le séparateur rotatif utilisé lors de la réduction de masse en laboratoire.

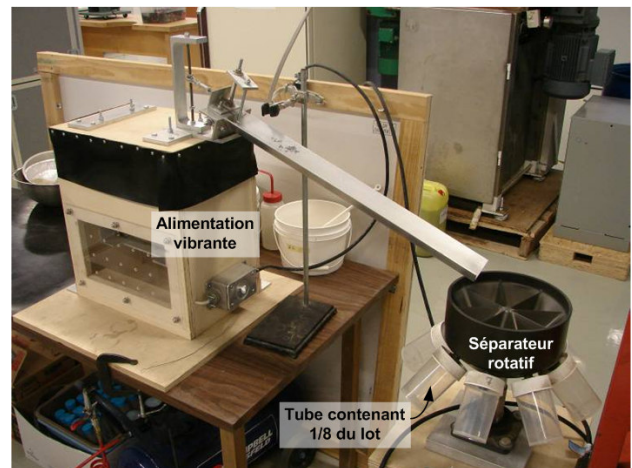


Figure 6. Photographie du séparateur rotatif utilisé pour la réduction de masse : Les particules de sol sont placées dans un entonnoir de l'alimentation vibrante et tombent graduellement dans le séparateur rotatif tournant à une vitesse de 90 rpm. Le lot est ainsi séparé en 8 et chaque fraction résultante est retenue dans un tube de plastique.

Ces tubes ont été resoumis à une phase de broyage afin d'obtenir 95% des particules passant le tamis 0,212 mm. Ensuite, chacun de ces tubes a été redivisé jusqu'à l'obtention d'échantillons de 1 g. À cette étape (appelée «séparation rotative 2»), 3 échantillons de 1 g ont été retenus par tube (toujours de manière aléatoire) afin de les analyser pour leur contenu en métaux. Pour l'ensemble des points de contrôle, un total de 576 échantillons de 1 g a été obtenu (96 pots x 2 tubes par pot x 3 échantillons de 1 g par tube).

3.3 Analyse en laboratoire

Tous les échantillons de 1 g ont été soumis à une digestion acide avec de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique conformément au protocole MA. 200 Mét. 1.1 (section métaux extractibles dans les sols) développé par le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ, 2008). Le produit de la digestion a été filtré et soumis à une analyse spectrométrique à l'aide d'un spectromètre d'émission atomique au plasma d'argon (ICP-OES). Les métaux analysés ont été le cadmium (Cd), le cobalt (Co), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le manganèse (Mn), le plomb (Pb) et le zinc (Zn). Il est à noter que seuls les métaux ont été analysés dans ces échantillons.

3.4 Définitions des termes statistiques utilisées

La représentativité d'un échantillon est la qualité de celui-ci à reproduire les caractéristiques de la population, qui est, dans le contexte des sites contaminés, le sol environnant au point de prélèvement. La représentativité se définit statistiquement par la somme du carré du biais relatif (carré de la moyenne des erreurs relatives) et de la variance relative. L'équation 1 représente cette relation.

$$r^2(ETE) = m^2(ETE) + s^2(ETE) \quad [1]$$

où ETE est l'erreur totale d'échantillonnage, $r^2(ETE)$ est la représentativité, $m^2(ETE)$ est le carré du biais relatif et $s^2(ETE)$ est la variance relative. Étant donné que la concentration réelle est rarement connue, le biais ne peut ainsi être connu. Dans le présent projet, nous avons fait abstraction du biais en considérant que la représentativité est fonction seulement de la variance relative.

La variance relative est définie par l'équation 2. Elle est égale à la variance divisée par le carré de la moyenne.

$$s^2(ETE) = s_{rel}^2 = \frac{s^2}{\bar{x}^2} \quad [2]$$

L'écart-type relatif (ou coefficient de variation: CV) est égale à l'écart-type divisé par la moyenne ou tout simplement la racine carrée de la variance relative. Cette relation est donnée par l'équation 3.

$$s_{rel} = CV = \sqrt{s_{rel}^2} = \frac{s}{\bar{x}} \quad [3]$$

4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Afin de comparer la méthode alternative développée avec l'échantillonnage conventionnel (le grappillage), une comparaison de deux paramètres a été réalisée: 1) une comparaison de la représentativité par contaminant pour chacune des méthodes (par la comparaison des variances relatives respectives), 2) une comparaison des moyennes par contaminant pour chacune des méthodes.

4.1 Représentativité de l'échantillonnage

La variance relative moyenne pour les 12 points de contrôle a été calculée pour chaque métal. Ces résultats sont présentés à la figure 7 et au tableau 1. Un deuxième axe vertical a été ajouté à la figure 7 : l'écart-type relatif (CV).

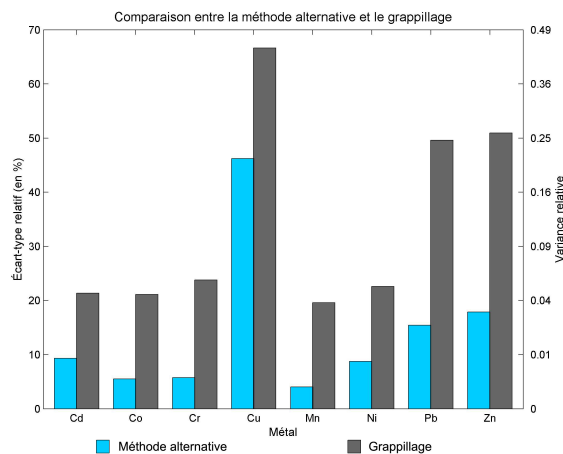


Figure 7. Variances relatives classées par métal pour la méthode alternative (en bleu) et le grappillage (en gris)

Pour la totalité des métaux, la variance relative est plus grande pour le grappillage que pour la méthode alternative développée. Le cuivre s'avère être le métal ayant le plus fort coefficient de variation, suivi du zinc et du plomb. Le CV moyen résultant pour la méthode alternative est de 19,2% tandis que pour le grappillage, ce CV moyen est de 38,5%.

En moyenne (tous les métaux confondus), la méthode alternative est 4 fois plus représentative (voir ratio moyen du tableau 1). Ce ratio varie entre 2 et 24 selon le métal. Le gain en représentativité est ainsi significatif (basé sur les résultats d'une ANOVA à deux facteurs, $p = 0,0004 < 0.05$) en ayant recours à la méthode alternative d'échantillonnage développée.

Tableau 1. Sommaire des variances relatives pour chaque méthode

Métal	Méthode alternative : variance relative	Grappillage : variance relative	Ratio des variances relatives
Cadmium	0,009	0,046	5,2
Cobalt	0,003	0,045	14,7
Chrome	0,003	0,057	17,1
Cuivre	0,214	0,444	2,1
Manganèse	0,002	0,038	23,9
Nickel	0,008	0,051	6,6
Plomb	0,024	0,246	10,3
Zinc	0,032	0,260	8,1
Moyenne	0,037	0,148	4,0

4.2 Comparaison des concentrations moyennes

La comparaison des concentrations moyennes par méthode d'échantillonnage a été également accomplie. Les concentrations moyennes (en mg/kg ou ppm) pour les 12 points de contrôle ont été calculées pour chaque métal. Ces résultats sont présentés à la figure 8.

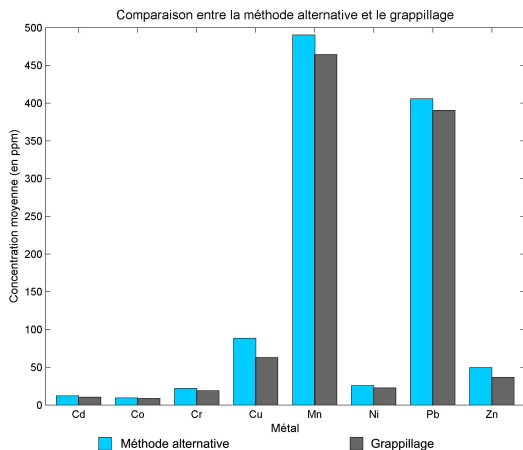


Figure 8. Concentrations moyennes classées par métal pour la méthode alternative (en bleu) et le grappillage (en gris)

Pour l'ensemble des métaux, la concentration moyenne est légèrement plus élevée pour la méthode alternative que pour le grappillage. Les différences relatives ont été calculées conformément à l'équation 4 et sont regroupées dans le tableau 2.

$$\Delta_{rel} = \frac{C_{alt} - C_{grap}}{C_{alt}} \quad [4]$$

où Δ_{rel} est la différence relative, C_{alt} est la concentration moyenne de la méthode alternative et C_{grap} est la concentration moyenne de la méthode par grappillage.

La différence relative moyenne pour les huit métaux est de 11,5%. Une ANOVA à deux facteurs (points de contrôle et métaux) a révélé que les concentrations ne sont pas significativement différentes ($p = 0,56 > 0,05$).

Tableau 2. Sommaire des concentrations moyennes pour chaque méthode

Métal	Méthode alternative : concentration moyenne (C_{alt} en ppm)	Grappillage : concentration moyenne (C_{grap} en ppm)	Différence relative (Δ_{rel} en %)
Cadmium	11,9	10,5	12,1%
Cobalt	9,4	8,6	8,2%
Chrome	21,8	18,8	14,2%
Cuivre	88,4	62,8	29,0%
Manganèse	490,1	464,3	5,3%
Nickel	25,6	22,5	12,0%
Plomb	405,8	390,6	3,7%
Zinc	300,1	278,1	7,3%
Moyenne			11,5%

5 CONCLUSIONS

La représentativité des échantillons de sol prélevés lors de la caractérisation environnementale est très souvent ignorée et laissée pour compte. Des données environnementales non représentatives peuvent entraîner des conséquences critiques lors de la prise de décision: 1) laisser en place une zone contaminée qui aurait dû être décontaminée (conséquence environnementale) et 2) décontaminer une zone qui est en réalité propre (conséquence monétaire).

La non représentativité des échantillons est directement liée aux erreurs d'échantillonnage. Il est donc nécessaire d'améliorer les techniques d'échantillonnage actuelles afin d'éviter ces conséquences néfastes découlant d'une mauvaise classification de la contamination.

L'objectif de la présente étude était donc de développer une méthode alternative d'échantillonnage qui améliorerait la qualité des échantillons de sol prélevés.

La méthode développée, basée sur les principes fondamentaux de la théorie de Gy et ayant recours à des étapes successives de réduction de masse et de broyage, a permis d'augmenter par un facteur de 4 la représentativité des échantillons en comparaison avec un échantillonnage conventionnel, c'est-à-dire par grappillage. Le coefficient de variation de la méthode développée a été de 19,2% par rapport à 38,5% pour le grappillage.

Cependant, aucune différence significative n'a été mesurée entre les concentrations moyennes des métaux

mesurées dans les échantillons produits par la méthode alternative et ceux produit par le grappillage.

En conclusion, les erreurs d'échantillonnage se répercutent sur les prises de décision de tout projet de réhabilitation environnementale. Il est donc primordial d'appliquer des méthodes d'échantillonnage dites représentatives et ce, du prélèvement primaire sur le terrain jusqu'à l'analyse finale en laboratoire.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier le Conseil de recherche en sciences naturelles et génie du Canada (CRSNG) pour leur support financier à travers le Programme de subventions de recherche et développement coopérative (RDC) accordé au professeur J.-S. Dubé. Les auteurs remercient également Qualitas-Quéformat pour leur support financier et leur expertise lors de la description des tranchées de même que R. Bost lors des travaux réduction de masse sur le terrain.

RÉFÉRENCES

- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec - CEAEQ. 2008. *Détermination des métaux : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon*. MA. 200 – Mét 1.1, Rév. 4, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec.
- Crumbling, D.M., Griffith, J., Powell, D.M. 2003. Improving decision quality: Making the case for adopting next-generation site characterization practices. *Remediation Journal*, 13(2), 91-111.
- Dubé, J.-S., Boudreault, J.-P., Bost, R., Hardy, É., 2008. Laboratory sampling of urban anthropogenic soil. *CSCE 2008 Annual General Meeting and Conference, 10th Environmental Specialty Conference*, Quebec, QC, Canada.
- François-Bongarçon, D. and Gy, P. 2002. The most common error in applying 'Gy's formula' in the theory of mineral sampling, and the history of the liberation factor. *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 102: 475-479.
- Gerlach, R.W., Nocerino, J.M., Ramsey, C.A., Venner, B.C. 2003 Gy sampling theory in environmental studies: 2. Subsampling error estimates. *Analytica Chimica Acta*, 490: 159-168.
- Gerlach, R.W., Dobb, D.E., Raab, G.A., Nocerino, J.N. 2002. Gy Sampling theory in environmental studies I: Assessing soil splitting protocols. *Journal of Chemometrics*, 16: 871-878.
- Gy, P.M., 2004. Sampling of discrete materials – a new introduction to the theory of sampling 1. Qualitative Approach. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 74: 7-24.
- Gy, P.M. 1996. *L'échantillonnage des lots de matière en vue de leur analyse*. Masson, Paris.
- Minkinen P. 2004. Practical applications of sampling theory. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 74: 85-94.
- Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec - MDDEP. 2003. *Guide de caractérisation des terrains*. Sainte-Foy: Les Publications du Québec.
- Petersen L, Minkinen P, Esbensen K.H. 2005. Representative sampling for reliable data analysis: Theory of Sampling. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 77: 261-277.
- Petersen L, Casper K.D., Esbensen K.H. 2004. Representative mass reduction in sampling – a critical survey of techniques and hardware. *Chemometrics And Intelligent Laboratory Systems*, 74: 95-114.
- Pitard, F.R. 1993. *Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice: Heterogeneity, Sampling Correctness, and Statistical Process Control*. Second Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, USA.