

NOTE TECHNIQUE N°10

Comparaison des mesures de DCO par méthode classique et en tubes fermés

Ce document est diffusé à titre informatif et est basé sur des résultats et observations d'essais interlaboratoires d'A.G.L.A.E.

Septembre 2019

Association AGLAE
Parc des Pyramides
427 rue des Bourreliers
59320 Hallennes lez Haubourdin
☎ 03 20 16 91 40
contact@association-aglae.fr
www.association-aglae.fr

Rédacteur : Ronan Charpentier

RESUME

Depuis 2009, A.G.L.A.E. organise des essais interlaboratoires dans lesquels les participants peuvent rendre des résultats pour la ST-DCO (méthode petite échelle en tubes fermés) en plus de la DCO par méthode classique. Une première étude a été faite en 2013 pour comparer ces deux méthodes à partir des résultats obtenus lors de nos essais sur eaux naturelles et sur eaux résiduaires. Elle a été mise à jour en 2019 avec les données des essais effectués entre temps, soit au total une vingtaine d'essais sur eaux naturelles et une trentaine d'essais sur eaux résiduaires.

Les conclusions restent les mêmes, à savoir que les deux méthodes ne sont pas totalement équivalentes mais les écarts restent réduits :

- La ST-DCO donne des valeurs en moyenne plus élevées de 2% pour des niveaux de concentration supérieurs à 200 mg/L. Elle donne des résultats plus faibles d'environ 5,5 mg/L pour des teneurs inférieures à 200 mg/L.
- La fidélité des analyses de ST-DCO est légèrement moins bonne que celle de la méthode classique pour des teneurs supérieures à 100 mg/L.
- En revanche, la fidélité des analyses de la ST-DCO est meilleure que celle de la méthode classique pour les niveaux inférieurs à 100 mg/L, d'autant plus que le niveau de concentration diminue.

ABSTRACT

Since 2009, A.G.L.A.E. has organised interlaboratory tests in which the participants can report results for ST-COD (small scale sealed-tube method) in addition to classical COD. A first study was done in 2013 to compare these two methods from the results obtained during our tests on natural water and wastewater. It was updated in 2019 with data from the tests carried out in the meantime, i.e. a total of about twenty tests in natural waters and about thirty tests in waste waters. The conclusions remain the same, namely that the two methods are not totally equivalent but the differences remain small:

- ST-COD gives higher values of 2% for concentration levels above 200 mg/L. It gives lower results of about 5.5 mg/L for contents below 200 mg/L.
- The precision of ST-COD analyses is slightly lower than the classical method for contents above 100 mg/L.
- On the other hand, the precision of ST-COD analyses is better than classical method precision for levels below 100 mg/L, especially as the concentration level decreases.

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	4
2. DONNEES	5
Les essais concernés.....	5
Description des essais sur eaux résiduaires.....	5
Résultats obtenus sur eaux résiduaires.....	7
Description des essais sur eaux naturelles.....	8
Résultats obtenus sur eaux naturelles.....	9
3. RESULTATS & DISCUSSIONS	10
Rappel normatif.....	10
Comparaison des méthodes.....	11
Evolution du nombre de laboratoires mettant en œuvre la ST-DCO.....	12
Ecart entre les résultats de mesure.....	14
Comparaison des résultats de ST-DCO sur eaux résiduaires avec des Kits « bas niveaux » et des Kits « hauts niveaux » de concentration.....	15
Comparaison de la fidélité des deux méthodes.....	18
Comparaison des écarts au regard de l'incertitude des laboratoires.....	22
4. CONCLUSION	24

Table des illustrations

<i>Figure 1 : Box plot des teneurs moyennes observées en DCO et en ST-DCO sur les essais eaux résiduaires</i>	8
<i>Figure 2 : utilisation des méthodes DCO et ST-DCO sur les essais eaux résiduaires</i>	12
<i>Figure 3 : utilisation des méthodes DCO et ST-DCO sur les essais eaux naturelles</i>	13
<i>Figure 4 : écart relatif entre DCO et ST-DCO lors des essais interlaboratoires AGLAE de 2009 à 2018</i>	14
<i>Figure 5 : Régression linéaire entre les teneurs moyennes obtenues avec des kits de gammes à hauts niveaux de concentration et les teneurs moyennes obtenues avec les kits de gammes à bas niveaux de concentration</i>	16
<i>Figure 6 : comparaison des valeurs de reproductibilité entre la DCO et la ST-DCO lors des EIL AGLAE de 2009 à 2018</i>	18
<i>Figure 7 : écart entre CVR_{DCO} et CVR_{ST-DCO} lors des EIL AGLAE de 2009 à 2018</i>	19
<i>Figure 8 : comparaison des valeurs de répétabilité entre la DCO et la ST-DCO lors des EIL AGLAE de 2009 à 2018</i>	20
<i>Figure 9 : écart entre CVR_{DCO} et CVR_{ST-DCO} lors des EIL AGLAE de 2009 à 2018</i>	21
<i>Figure 10 : incertitude relative élargie ($k=2$) moyenne rendue par les participants pour la DCO en fonction du niveau de concentration</i>	22
<i>Figure 11 : incertitude relative élargie ($k=2$) moyenne rendue par les participants pour la ST-DCO en fonction du niveau de concentration</i>	23

Table des tableaux

<i>Tableau 1 : description des essais sur eaux résiduaires</i>	6
<i>Tableau 2 : résultats des essais sur eaux résiduaires</i>	7
<i>Tableau 3 : description des essais sur eaux naturelles</i>	9
<i>Tableau 4 : résultats des essais sur eaux naturelles</i>	10
<i>Tableau 5 : comparaison des méthodes</i>	11
<i>Tableau 6 : comparaison des kits de gammes basses (≤ 160 mg/L) et haute (≥ 1000 mg/L)</i>	15
<i>Tableau 7 : ratio des concentrations moyennes obtenues avec des kits de bas niveaux de concentration (≤ 160 mg/L) et de hauts niveaux (≥ 1000 mg/L) avec la DCO classique</i>	17

1. INTRODUCTION

En 2013, une première étude de comparaison des mesures de DCO par la méthode classique et en tubes fermés (ST-DCO) a été réalisée par AGLAE (voir schéma ci-après). Cette étude avait montré que les valeurs de DCO étaient plus grandes que celles de ST-DCO pour les eaux naturelles et à l'inverse la ST-DCO donnait des valeurs un peu plus élevées sur eaux résiduaires. Nous avons également montré que la ST-DCO donnait des résultats plus reproductibles notamment sur les eaux naturelles.

Conclusions de l'étude de 2013

	Eaux Naturelles	Eaux Résiduaires : MES < 100 mg/L , DCO < 200 mg d'O ₂ /L	Eaux Résiduaires : MES > 100 mg/L , DCO > 200 mg d'O ₂ /L
ECARTS ENTRE LES MESURES	La DCO donne des valeurs plus élevées que la ST-DCO	La DCO donne des valeurs légèrement plus élevées que la ST-DCO	La DCO donne des valeurs légèrement plus faibles que la ST-DCO
FIDELITE	La ST-DCO donne des résultats plus reproductibles et plus répétables	La ST-DCO donne des résultats légèrement plus reproductibles et plus répétables	La ST-DCO donne des résultats pratiquement équivalents, voire légèrement moins reproductibles et répétables

Actuellement, la question du remplacement de la DCO par la ST-DCO se pose de plus en plus. Notamment en vue de réduire l'utilisation de CrVI qui a été classé comme substance très préoccupante par le programme REACH. L'intérêt de mettre à jour l'étude de 2013 s'est donc fait ressentir.

Cette étude a été mise à jour en ajoutant les résultats des essais interlaboratoires qui ont été organisés depuis fin 2013 à fin 2018, c'est-à-dire 26 EIL, ce qui a doublé le nombre de données de l'étude. Nous avons également étudié l'impact de l'utilisation des kits de gammes de concentration différentes pour l'analyse de la ST-DCO sur les eaux résiduaires.

2. DONNEES

Les essais concernés

Les résultats obtenus lors des essais mis en œuvre sur eaux naturelles et sur eaux résiduaires depuis 2009 ont été utilisés pour réaliser cette étude. Les essais de 2013 à 2018 ont été ajoutés à l'étude précédente.

- Essais interlaboratoires sur eaux naturelles : **programme 1B**.
- Essais interlaboratoires sur eaux résiduaires : **programme 2**.

Sur eaux naturelles, 18 essais ont été mis en œuvre au cours desquels 24 matériaux ont été analysés par les participants (en moyenne 90 participants). Sur eaux résiduaires, 29 essais ont été effectués au cours desquels 30 matériaux ont été analysés par 115 participants en moyenne. Tous ont été réalisés sous accréditation COFRAC (la stabilité et l'homogénéité des matériaux ont été systématiquement vérifiées). Pour chacun de ces essais, les participants ont reçu 2 flacons issus du même lot et devaient réaliser 2 mesures sur chacun d'eux hormis pour les essais sur eaux naturelles de 2009 à 2011. Pour ces essais, les participants ont reçu 2 flacons issus de lots voisins (lots préparés à partir d'une même matrice) et devaient réaliser 2 mesures sur chacun d'eux.

Les tableaux pages suivantes décrivent les essais et regroupent les données recueillies pour les deux types de matrice. A noter que les valeurs de fidélité renseignées (valeurs de consensus, coefficients de variation de reproductibilité et de répétabilité) sont calculées selon des algorithmes de calcul robustes.

Description des essais sur eaux résiduaires

Le tableau ci-après détaille la matrice utilisée pour chaque essai avec la teneur en MEST. Le nombre de résultats rendus pour chaque méthode ainsi que le nombre de participants qui ont rendu un résultat pour les deux méthodes sont également indiqués.

Essai	Matrice	MEST (mg/L)	Nombre de participants		Nombre de participants ayant rendu un résultat de DCO et de ST-DCO
			DCO	ST-DCO	
09M2.1	Eau d'entrée de STEU	432	112	48	39
09M2.2	Eau d'entrée de STEU	162	116	46	32
09M2.3	Eau d'entrée de STEU diluée au 1/2 avec de l'eau décantée	131	108	52	35
10M2.1	Eau d'entrée de STEU	212	106	51	33
10M2.2	Eau d'entrée de STEU	160	109	66	48
10M2.3	Eau d'entrée de STEU décantée	48	110	69	53
11M2.1	Eau d'entrée de STEU	144	109	65	48
11M2.2	Eau d'entrée de STEU décantée	46	106	68	47
12M2.1	Eau d'entrée de STEU	240	111	76	54
12M2.2	Eau d'entrée de STEU	198	107	78	67
12M2.3	Eau d'entrée de STEU diluée au 2/3 avec de l'eau de ville	85	106	91	63

Essai	Matrice	MEST (mg/L)	Nombre de participants		Nombre de participants ayant rendu un résultat de DCO et de ST-DCO
			DCO	ST-DCO	
13M2.1	Eau d'entrée de STEU	172	131	110	72
13M2.2 (lot 1)	Eau d'entrée de STEU	187	121	113	67
13M2.2 (lot 2)	Eau d'entrée de STEU	244	121	113	67
13M2.3 ⁽¹⁾	Eau nitrifiée de STEU	4	65	61	43
14M2.1	Eau d'entrée de STEU	201	117	127	68
14M2.2	Eau d'entrée de STEU	198	120	130	72
14M2b.1 ⁽¹⁾	Eau nitrifiée de STEU	2	82	89	61
15M2.1	Eau d'entrée de STEU	212	115	125	69
15M2.2	Eau d'entrée de station d'épuration diluée au 4/5 avec de l'eau de distribution	234	109	139	63
15M2b.1 ⁽¹⁾	Eau nitrifiée de STEU dopée en hydrogénophthalate de Potassium	3	69	90	48
16M2B.1	Mélange de 50% d'eau d'entrée de STEU et de 50% d'eau de distribution	201	98	127	56
16M2B.2	Eau d'entrée de station d'épuration urbaine dopée en hydrogénophthalate de potassium	219	94	128	53
16M2C.1 ⁽¹⁾	Eau nitrifiée de STEU dopée en hydrogénophthalate de potassium	4	68	100	46
17M2B.1	Eau de sortie de STEU	111	90	131	48
17M2B.2	Eau d'entrée de station d'épuration urbaine dopée en en hydrogénophthalate de potassium	289	94	135	49
17M2C.1 ⁽¹⁾	Mélange de 50% d'eau nitrifiée de STEU et de 50% d'eau de distribution	2	33	100	48
18M2B.1	Eau d'entrée de station d'épuration urbaine dopée en hydrogénophthalate de potassium	130	89	133	46
18M2B.2	Mélange de 80% d'eau brute de station d'épuration urbaine et de 20% d'eau de distribution	208	76	130	40
18M2C.1 ⁽¹⁾	Mélange de 50% d'eau nitrifiée de STEU et de 50% d'eau de distribution dopé en hydrogénophthalate de potassium	2	58	93	40

⁽¹⁾ Essai à bas niveaux de concentration (<15LQ du MEDD)

Tableau 1 : description des essais sur eaux résiduaires

Concentration en chlorures dans l'eau résiduaire : ~ 80 mg/L

Les eaux utilisées présentaient des teneurs très variables en MEST (2 mg/L à 432 mg/L) et en DCO (10 mg/L à 775 mg/L – voir tableau 2 page 7). Ceci notamment en raison des essais à bas niveaux de concentration qui ont été mis en œuvre pour répondre à l'exigence du Ministère de l'Écologie et du Développement Durable de participer à un EIL par an sur un matériau présentant une teneur inférieure à 15 fois la limite de quantification du paramètre (article 3 de l'arrêté du 27 octobre 2011).

Résultats obtenus sur eaux résiduaires

Les teneurs moyennes observées selon les deux méthodes ainsi que les valeurs de fidélité (coefficients de variation de reproductibilité et de répétabilité) observées pour ces essais sont les suivantes :

Essais	DCO			ST-DCO		
	Valeur de consensus (en mg/L)	CV _r (%)	CV _R (%)	Valeur de consensus (en mg/L)	CV _r (%)	CV _R (%)
10M2.2	281	1,8	5,7	289	2,1	10,1
10M2.3	140	2,0	8,4	139	1,5	11,0
11M2.1	461	1,3	4,4	475	1,3	7,6
11M2.2	127	2,5	9,5	124	2,3	15,0
12M2.1	445	1,4	5,5	447	1,9	8,8
12M2.2	361	2,1	6,6	364	2,1	8,8
12M2.3	142	2,6	7,7	137	2,6	10,4
13M2.1	327	1,7	6,4	334	1,9	7,3
13M2.2	365	1,7	5,3	375	1,9	7,5
13M2.2	406	1,5	4,7	411	1,8	7,5
13M2.3	76	2,9	8,1	73	2,3	8,2
14M2.1	343	1,8	6,4	346	2,0	5,5
14M2.2	769	1,1	5,3	783	1,1	3,7
14M2b.1	74	3,2	8,9	70	1,8	5,8
15M2.1	414	1,6	5,5	426	2,7	8,0
15M2.2	422	1,7	6,0	438	1,9	5,8
15M2b.1	208	1,3	4,2	210	1,0	3,4
16M2B.1	238	2,3	4,7	242	2,6	7,3
16M2B.2	378	1,1	4,2	384	2,0	5,2
16M2C.1	65	2,7	12,9	62	2,1	6,4
17M2B.1	149	2,0	7,8	149	3,2	8,8
17M2B.2	616	1,2	5,0	628	1,6	5,1
17M2C.1	14	17,3	56,3	8	10,1	31,9
18M2B.1	428	1,2	4,3	433	1,2	4,8
18M2B.2	312	2,7	7,3	321	2,4	7,1
18M2C.1	80	1,7	10,1	80	1,6	5,5

Tableau 2 : résultats des essais sur eaux résiduaires

Le graphique de type « box plot » ci-après reprend les teneurs moyennes obtenues par la méthode classique DCO et la méthode en tube fermé « ST-DCO ».

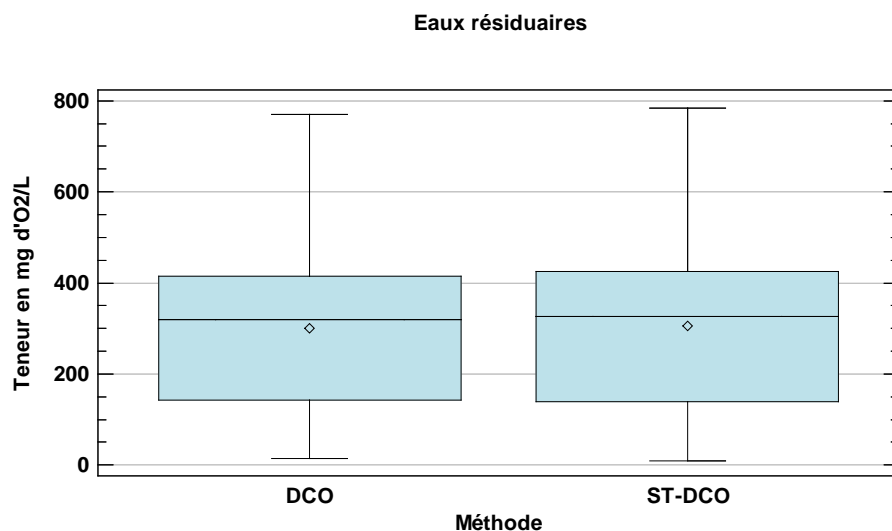


Figure 1 : Box plot des teneurs moyennes observées en DCO et en ST-DCO sur les essais eaux résiduaires

Description des essais sur eaux naturelles

Le tableau ci-après détaille le type de matrice utilisée, la teneur en MEST des échantillons, le nombre de participants ayant rendu des résultats pour chaque méthode ainsi que le nombre de laboratoires qui ont mis en œuvre les deux techniques.

Essai	Matrice	MEST	Nombre de participants		Nombre de participants ayant rendu un résultat de DCO et de ST-DCO
		(mg/L)	DCO	ST-DCO	
09M1B.1	Eau de rivière tamisée à 2 mm	8	98	50	42
09M1B.2	Eau de rivière tamisée à 2 mm	22	96	55	46
10M1B.1	Eau de rivière tamisée à 2 mm	10	94	59	49
10M1B.2	Eau de rivière tamisée à 2 mm	8	92	62	55
11M1B.1	Eau de rivière tamisée à 2 mm	7	88	60	53
11M1B.2	Eau de rivière tamisée à 2 mm	14	89	61	54
12M1B.1	Eau de rivière tamisée à 2mm (80%) + eau osmosée (20%) dopé en hydrogénophthalate de potassium	49	86	63	56
12M1B.2	Eau de rivière tamisée à 2 mm (66%) + eau osmosée (33%) dopé en hydrogénophthalate de potassium	12	88	60	68

Essai	Matrice	MEST	Nombre de participants		Nombre de participants ayant rendu un résultat de DCO et de ST-DCO
		(mg/L)	DCO	ST-DCO	
13M1B.1	Eau de rivière dopée en hydrogénéphthalate de potassium	77	85	66	55
13M1B.2	Eau de rivière tamisée à 2 mm et dopée en hydrogénéphthalate de potassium	25	68	83	55
14M1B.1	Eau de rivière tamisée à 2 mm et dopée en hydrogénéphthalate de potassium	17	86	105	52
14M1B.2	Eau de rivière tamisée à 2 mm et dopée en hydrogénéphthalate de potassium	17	78	70	52
16M1B.1	Eau de rivière tamisée à 2 mm et dopée en hydrogénéphthalate de potassium	21	71	80	48
16M1B.2	Eau de rivière tamisée à 2 mm et dopée en hydrogénéphthalate de potassium	5,1	68	86	44
17M1B.1	Mélange de 50% d'eau osmosée et de 50% d'eau de rivière tamisé à 2mm et dopée en hydrogénéphthalate de potassium	2,6	62	87	45
17M1B.2	Eau de rivière tamisée à 2 mm et dopée en hydrogénéphthalate de potassium	24	68	78	46
18M1B.1	Mélange de 50% d'eau osmosée et de 50% d'eau de rivière tamisé à 2mm et dopée en hydrogénéphthalate de potassium	4	55	83	38
18M1B.2	Eau de rivière tamisée à 2 mm et dopée en hydrogénéphthalate de potassium	14	57	84	36

Tableau 3 : description des essais sur eaux naturelles

Les teneurs en MEST et en DCO ont varié beaucoup moins que pour les eaux résiduaires. Les MEST vont de 2,6 mg/L à 77 mg/L et la DCO de 30 à 75 mg/L (Cf. tableau 4).

Résultats obtenus sur eaux naturelles

Les teneurs moyennes observées selon les deux méthodes ainsi que les valeurs de fidélité (coefficients de variation de reproductibilité et de répétabilité) observées pour ces essais sont les suivantes :

Essais	DCO			ST-DCO		
	Valeur de consensus (en mg/L)	CV _r (%)	CV _R (%)	Valeur de consensus (en mg/L)	CV _r (%)	CV _R (%)
09M1B.1	38	4,7	16,5	30	3,5	11,2
09M1B.1	36	3,9	20,2	33	2,7	8,4
09M1B.2	62	3,0	10,2	55	4,2	7,7
09M1B.2	64	2,8	11,1	59	1,6	8,5
10M1B.1	36	5,0	19,2	32	3,1	8,8
10M1B.1	36	5,3	20,5	32	2,7	9,9
10M1B.2	41	4,4	19,8	35	2,8	10,3
10M1B.2	42	4,1	18,2	35	2,5	9,6
11M1B.1	36	5,2	20,2	30	2,8	9,5
11M1B.1	37	5,0	19,3	31	2,9	8,2
11M1B.2	53	4,6	15,4	48	3,2	11,1
11M1B.2	53	4,8	15,7	48	2,2	11,5
12M1B.1	58	4,0	10,3	56	1,8	6,5
12M1B.2	80	2,7	8,2	72	2,3	6,0
13M1B.1	45	4,5	19,8	36	2,6	11,1
13M1B.2	39	4,5	14,3	31	3,5	10,0
14M1B.1	71	2,6	12,0	63	2,5	8,2
14M1B.2	65	2,9	12,0	57	2,2	11,5
16M1B.1	77	2,7	6,2	73	2,2	7,2
16M1B.2	60	2,8	13,0	52	2,8	7,9
17M1B.1	46	4,3	14,6	39	2,5	7,1
17M1B.2	77	2,2	12,5	65	1,7	6,2
18M1B.1	58	3,8	11,9	53	2,0	6,7
18M1B.2	63	2,9	10,6	56	2,1	9,6

Tableau 4 : résultats des essais sur eaux naturelles

Note : pour les essais de 2009 à 2011 la DCO et la ST-DCO étaient testées sur deux flacons issus de lots voisins, c'est pourquoi il y a pour chacun des essais deux valeurs de consensus sur chaque technique.

3. RESULTATS & DISCUSSIONS

Rappel normatif

Les normes très majoritairement utilisées par les participants pour la détermination de la demande chimique en oxygène sont la NF T90-101 (méthode classique) et la NF ISO 15705 (méthode en tubes fermés). Elles donnent quelques indications concernant les limites d'utilisation des deux méthodes et les interférences avec la présence d'autres substances.

- NF T90-101 « Qualité de l'eau – Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) »

Limites de la méthode : « la détermination en DCO selon cette norme est applicable pour les eaux dont la DCO est comprise entre 30 et 700 mg d'O₂/L et dont la concentration en chlorures est telle que [Cl⁻] < 2000 mg/L (l'oxydation du chlorure en chlore produit un écart positif). L'utilisation d'une verrerie propre est primordiale (nettoyage de l'appareillage par un reflux de solution de dichromate de potassium). Certaines substances organiques très volatiles peuvent s'évaporer durant l'oxydation. »

- NF ISO 15705 « Qualité de l'eau – Détermination de l'indice de demande chimique en oxygène (ST-DCO) »

Limites de la méthode : « si l'eau contient des composés azotés ou des hétérocycles difficilement oxydables en grande quantité, la valeur de la ST-DCO constitue une mauvaise approximation de la demande théorique en oxygène. La représentativité des échantillons d'un volume de 2mL est limitée surtout pour des échantillons à fort taux de matières en suspension. La détermination de la ST-DCO selon cette norme est applicable pour une valeur inférieure à 1000 mg d'O₂/L et dont la concentration en chlorures est telle que [Cl⁻] < 1000 mg/L. Certaines substances organiques volatiles peuvent s'évaporer durant l'oxydation. Les ions ammonium ne sont pas oxydés (ils proviennent de l'azote organique). »

Comparaison des méthodes

Les deux techniques présentent de nombreuses différences sur leur mise en œuvre (tableau 5) bien que leur principe soit similaire. Certaines peuvent être à l'origine des biais observés, que ce soit au niveau des écarts entre les résultats ou de la fidélité des mesures.

Etape de la méthode		DCO	ST-DCO
Digestion		Produits utilisés pour le reflux : - acide sulfurique - sulfate d'argent (catalyseur d'oxydation) - dichromate de potassium - sulfate de mercure II (élimination du chlore)	Le tube de digestion contient : - acide sulfurique - sulfate d'argent (catalyseur d'oxydation) - dichromate de potassium - sulfate de mercure II (élimination du chlore)
		Volume de prise : 10mL	Volume de prise : 2mL
		Digestion : 2h au reflux	Digestion : 2h à 150°C
		Compléter avec 75mL d'eau.	Centrifuger les tubes.
Détection	Photo-métrique	-	Transvaser les échantillons dans une cuve en verre si la mesure de l'absorption ne peut pas se faire directement dans le tube de digestion → valable pour des solutions peu turbides.
	Titrimétrique à l'aide d'un indicateur coloré	Titrer l'excès de dichromate avec une solution de sulfate de fer II et d'ammonium (indicateur : ferroïne).	Rincer le tube avec 1mL d'eau. Titrer avec une solution de sulfate de fer II et d'ammonium (indicateur : ferroïne).
	Titrimétrie par potentiométrie	Mesurer le potentiel d'oxydoréduction de la solution. Déduire le volume nécessaire du graphe potentiel d'oxydoréduction /volume de solution de sulfate de fer et d'ammonium.	-

Tableau 5 : comparaison des méthodes

Note : Lors des derniers essais de 2018, près de 100% des laboratoires ont réalisé leur détection par spectrophotométrie pour la ST-DCO. Pour la DCO, environ 55% des laboratoires font la détection par titrimétrie et 45% par potentiométrie.

Evolution du nombre de laboratoires mettant en œuvre la ST-DCO

De plus en plus de laboratoires mettent en œuvre une mesure par ST-DCO. Ce pourcentage est passé de 30% en 2009 à plus de 60% en 2018 (figures 1 (eaux résiduaires) et 2 (eaux naturelles)). La ST-DCO est devenue majoritaire fin 2013 - début 2014. A noter que 75% des résultats rendus lors de l'essai 17M2C.1 ont été mis en œuvre avec la méthode en tube fermé. Ceci étant certainement lié à la basse teneur en DCO (proche de 10 mg/L) pour cet essai à bas niveau de concentration sur eaux résiduaires. Lors de cet essai nous avons également pu observer que 4 laboratoires avaient rendu des résultats selon la norme NF T90-101 (01) avec une limite de quantification inférieure au domaine de la norme de 30 mg/L.

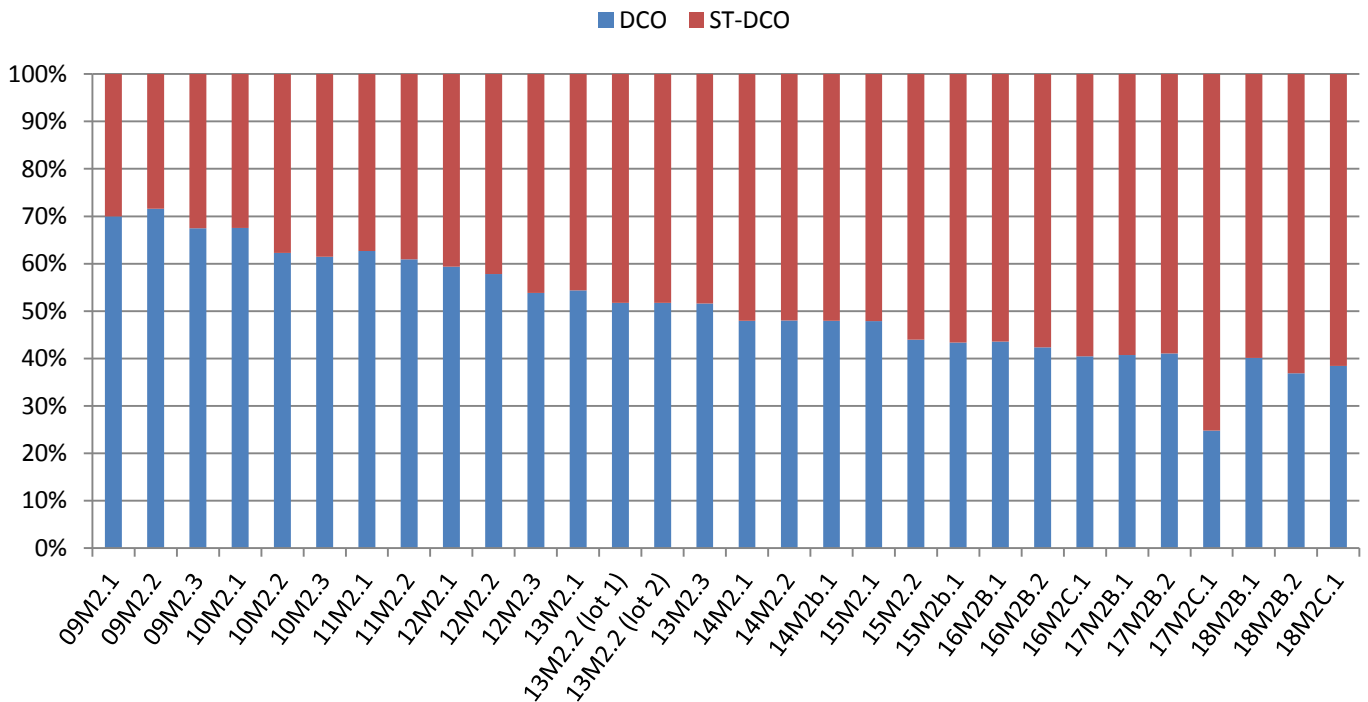


Figure 2 : utilisation des méthodes DCO et ST-DCO sur les essais eaux résiduaires

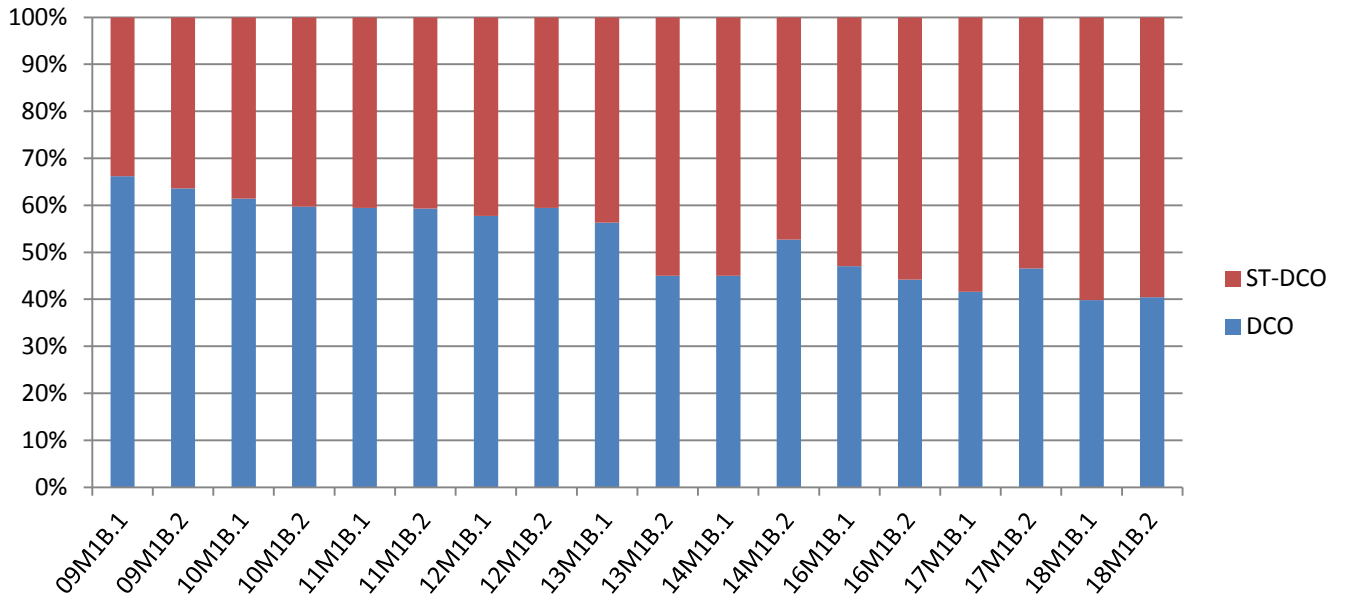


Figure 3 : utilisation des méthodes DCO et ST-DCO sur les essais eaux naturelles

Ecart entre les résultats de mesure

Pour chaque matériau d'essai, les teneurs observées par les participants ayant mis en œuvre la DCO « classique » ont été comparées aux teneurs observées avec la méthode en tube fermé ST-DCO en calculant l'écart relatif entre la DCO et la ST-DCO comparativement à la moyenne des deux valeurs.

Ces écarts ont été positionnés en fonction de la teneur en DCO (moyenne [DCO ; ST-DCO]) sur le graphique ci-après).

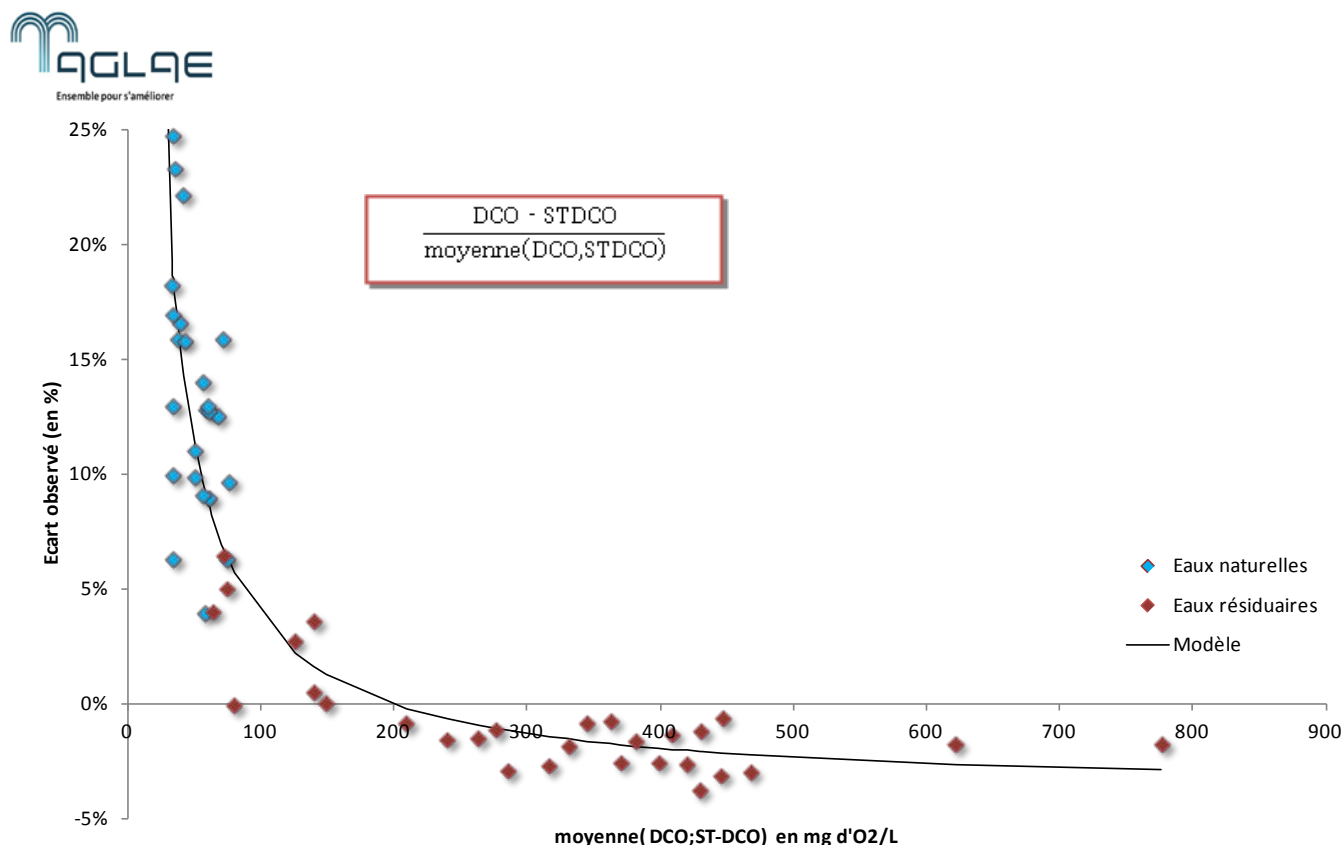


Figure 4 : écart relatif entre DCO et ST-DCO lors des essais interlaboratoires AGLAE de 2009 à 2018

Note : l'essai 17M2C.1 présentant un écart relatif de +52% entre DCO et ST-DCO pour une teneur de 11,4 mg/L n'a pas été représenté sur le graphique pour faciliter sa lecture.

Pour les échantillons avec une DCO inférieure à 200 mg/L les résultats obtenus par ST-DCO sont plus faibles. Pour les échantillons avec une DCO supérieure à 200 mg/L les résultats obtenus par ST-DCO sont un peu plus élevés. Un modèle d'évolution de cet écart relatif en fonction de la teneur en DCO de l'échantillon a pu être calculé :

$$\frac{DCO - STDCO}{\text{moyenne}(DCO;STDCO)} = \left(\frac{7,652}{\text{moyenne}(DCO;STDCO)} - 0,03881 \right) \times 100$$

Comparaison des résultats de ST-DCO sur eaux résiduaires avec des kits « bas niveaux » et des kits « hauts niveaux » de concentration

Depuis fin 2013 nous demandons aux participants d'indiquer la gamme de concentration du kit qu'ils ont utilisé pour l'analyse de la ST-DCO. A de nombreuses reprises nous avons pu observer des écarts entre les résultats des laboratoires qui utilisaient des kits « bas niveaux » (avec une dilution au besoin) et les résultats de ceux qui utilisaient des kits « hauts niveaux ».

Pour avoir une vue d'ensemble de ces écarts nous avons repris les résultats de ces essais en traitant séparément les données obtenues avec des kits à bas niveaux de concentration, c'est-à-dire allant au maximum jusqu'à 160 mg/L, et les données obtenues avec des kits à hauts niveaux de concentration, soit au moins jusqu'à 1000 mg/L. Nous avons repris uniquement les données sur les eaux résiduaires car le domaine de concentration sur cette matrice varie beaucoup, de 60 mg/L à 750 mg/L, et à chaque essai il y a eu suffisamment de laboratoires qui ont utilisé des kits « bas niveaux » et des kits « hauts niveaux ». Sur les eaux naturelles, la très grande majorité des participants utilise uniquement des kits à bas niveaux de concentration.

Les laboratoires qui utilisent des kits avec une gamme de concentration inférieure à la teneur de l'échantillon diluent presque tous leur échantillon. Nous avons également pu observer que 80% des laboratoires utilisent un kit avec une gamme de concentration adaptée à la teneur de l'échantillon (bas niveau lorsque la teneur est inférieure à 160 mg/L et haut niveau lorsqu'elle est supérieure).

Le tableau ci-dessous indique les niveaux de concentration moyens mesurés par les laboratoires (avec leur intervalle de confiance à 95%) avec des kits de gammes bas niveaux et des kits de gammes hauts niveaux. Pour 10 essais sur 16, l'écart entre les moyennes est statistiquement significatif.

Unité en mg/L	Gammes bas niveaux (≤ 160 mg/L)			Gammes hauts niveaux (≥ 1000 mg/L)			Ecart significatif ?
	IC _{inf}	m _{gamme basse}	IC _{sup}	IC _{inf}	m _{gamme haute}	IC _{sup}	
ESSAI							
16M2C.1	60	61	63	64	67	69	OUI
14M2B.1	69	70	71	66	72	77	Non
13M2.3	69	71	72	76	80	83	OUI
18M2C.1	78	80	81	79	83	87	Non
17M2B.1	130	135	141	146	150	154	OUI
15M2B.1	202	206	210	210	212	214	OUI
16M2B.1	199	218	238	238	242	246	Non
18M2B.2	250	283	316	316	321	325	Non
14M2.1	294	312	330	343	348	353	OUI
16M2B.2	306	343	380	382	387	393	OUI
19M2B.1	332	370	408	395	402	409	Non
15M2.1	343	372	401	426	434	441	OUI
15M2.2	349	379	409	431	438	445	OUI
18M2B.1	393	418	444	436	443	449	Non
17M2B.2	532	567	603	628	634	641	OUI
14M2.2	683	729	774	777	784	791	OUI

Tableau 6 : comparaison des kits de gammes basses (≤ 160 mg/L) et haute (≥ 1000 mg/L)

En effectuant une régression linéaire entre les teneurs retrouvées avec des kits de gammes bas niveaux et celles retrouvées avec des kits de gammes hauts niveaux, il apparaît très clairement qu'il y a un écart constant de 10%. **Les résultats d'analyses effectuées avec des kits de gammes hauts niveaux sont donc 10% plus élevés quel que soit le niveau de concentration.** A noter que l'ordonnée à l'origine n'était pas significativement différente de zéro, il y a donc uniquement un biais proportionnel.

ST-DCO (en mg/L)

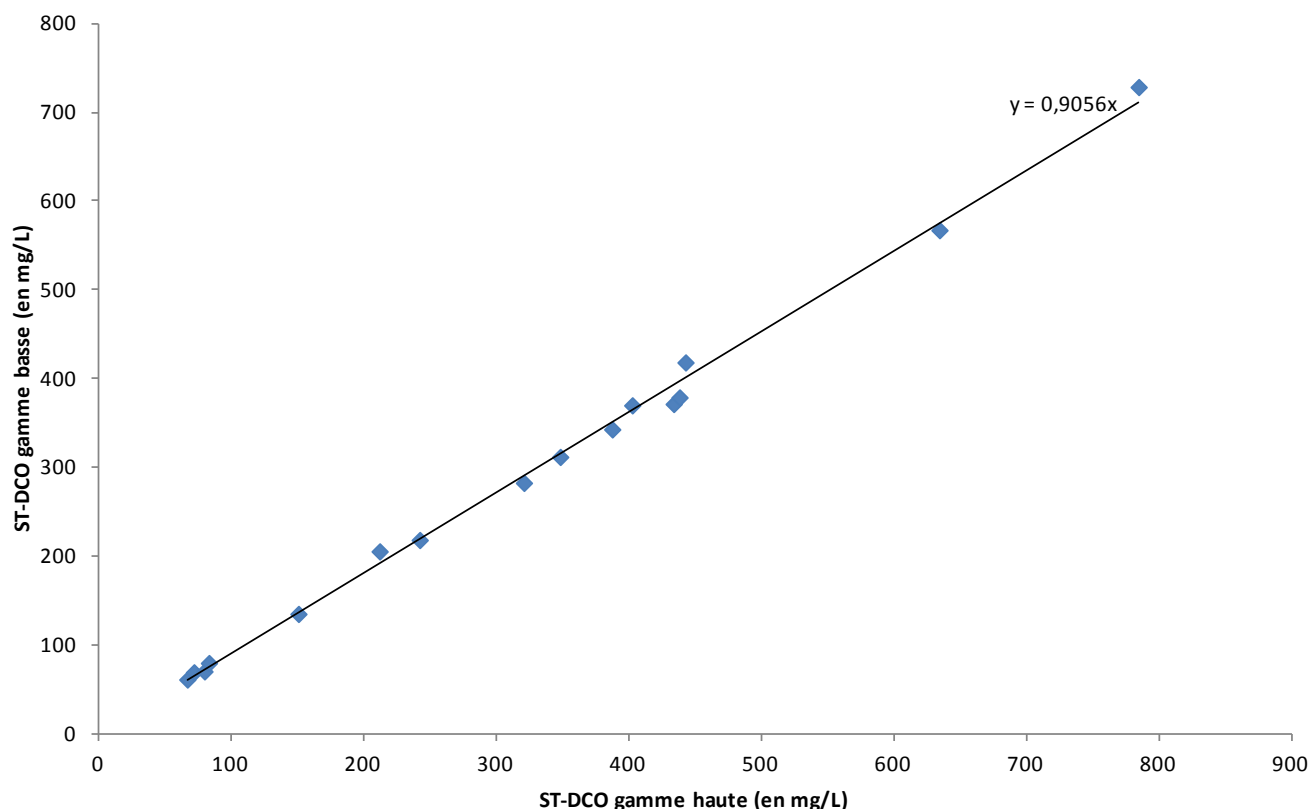


Figure 5 : Régression linéaire entre les teneurs moyennes obtenues avec des kits de gammes hauts niveaux de concentration et les teneurs moyennes obtenues avec les kits de gammes bas niveaux de concentration

Les ratios entre les concentrations moyennes mesurées avec les kits et la teneur moyenne obtenue avec la méthode classique ont également été calculés pour chaque essai, pour faire une comparaison avec la DCO.

ESSAI	Ratio avec DCO		m _{DCO} (en mg/L)
	m _{gamme basse} / m _{DCO}	m _{gamme haute} / m _{DCO}	
16M2C.1	95%	103%	65
14M2B.1	93%	96%	74
13M2.3	92%	104%	76
18M2C.1	100%	104%	80
17M2B.1	91%	101%	149
15M2B.1	99%	102%	208
16M2B.1	92%	102%	238
18M2B.2	91%	103%	312
14M2.1	91%	101%	343
16M2B.2	91%	103%	378
19M2B.1	95%	103%	389
15M2.1	90%	105%	414
15M2.2	90%	104%	422
18M2B.1	98%	103%	428
17M2B.2	92%	103%	616
14M2.2	95%	102%	769
Moyenne	93%	102%	

Tableau 7 : ratio des concentrations moyennes obtenues avec des kits de bas niveaux de concentration (≤ 160 mg/L) et de hauts niveaux (≥ 1000 mg/L), avec la DCO classique

Il apparaît que les kits de gammes à bas niveaux de concentration ont un ratio moyen de 93% avec la DCO contre un ratio de 102% pour les kits de gammes à hauts niveaux de concentration. Compte tenu du fait que la majorité des participants utilise un kit correspondant à la teneur de l'échantillon, cela rejoint en partie les observations réalisées au paragraphe précédent. Pour les niveaux de concentration de plus de 200 mg/L, les teneurs retrouvées en ST-DCO sont effectivement supérieures de 2,5% à la DCO.

Pour les niveaux inférieurs à 200 mg/L, on retrouve bien les résultats de ST-DCO (obtenus donc majoritairement avec des kits à bas niveaux de concentration) plus bas que ceux obtenus en DCO. En revanche, on ne retrouve pas exactement le décalage systématique de 5,5 mg/L entre la ST-DCO et la DCO quand le niveau de concentration diminue.

Il semble toutefois, que l'écart entre les kits de gammes de concentrations différentes permette d'expliquer en partie l'écart observé entre la DCO et la ST-DCO.

Comparaison de la fidélité des deux méthodes

Au niveau de la reproductibilité, pour les niveaux de concentration supérieurs à 100 mg/L, la ST-DCO est un peu moins reproductible que la DCO avec un CVR plus élevé de seulement 2%. Pour les concentrations inférieures à 100 mg/L, la ST-DCO est plus reproductible, d'autant plus que le niveau de concentration est bas.

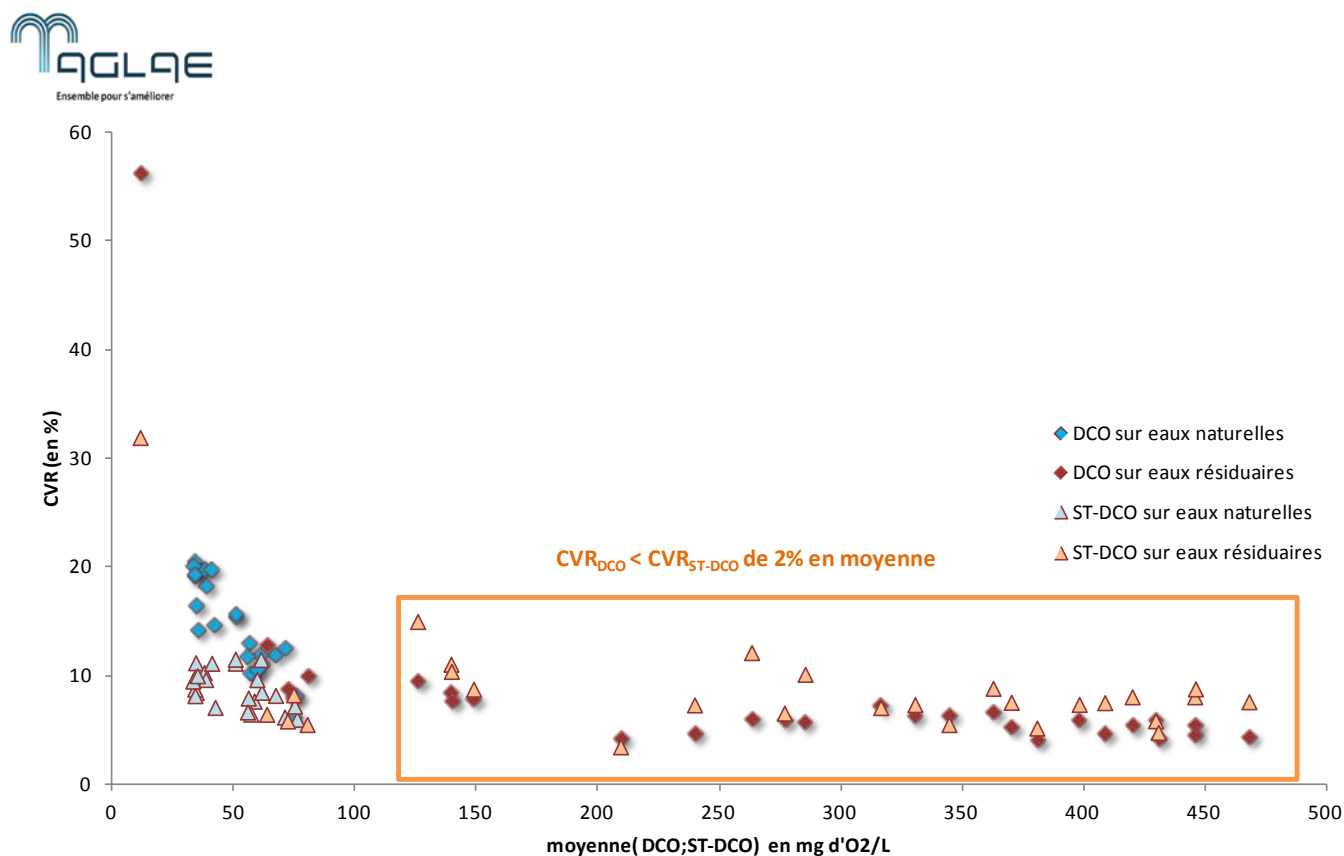


Figure 6 : comparaison des valeurs de reproductibilité entre la DCO et la ST-DCO lors des EIL AGLAE de 2009 à 2018

Ces différences de reproductibilité sont encore plus visibles sur le graphique ci-après, présentant l'écart entre la reproductibilité des résultats de la DCO et celle des résultats de la ST-DCO lors de chaque essai en fonction du niveau de concentration.

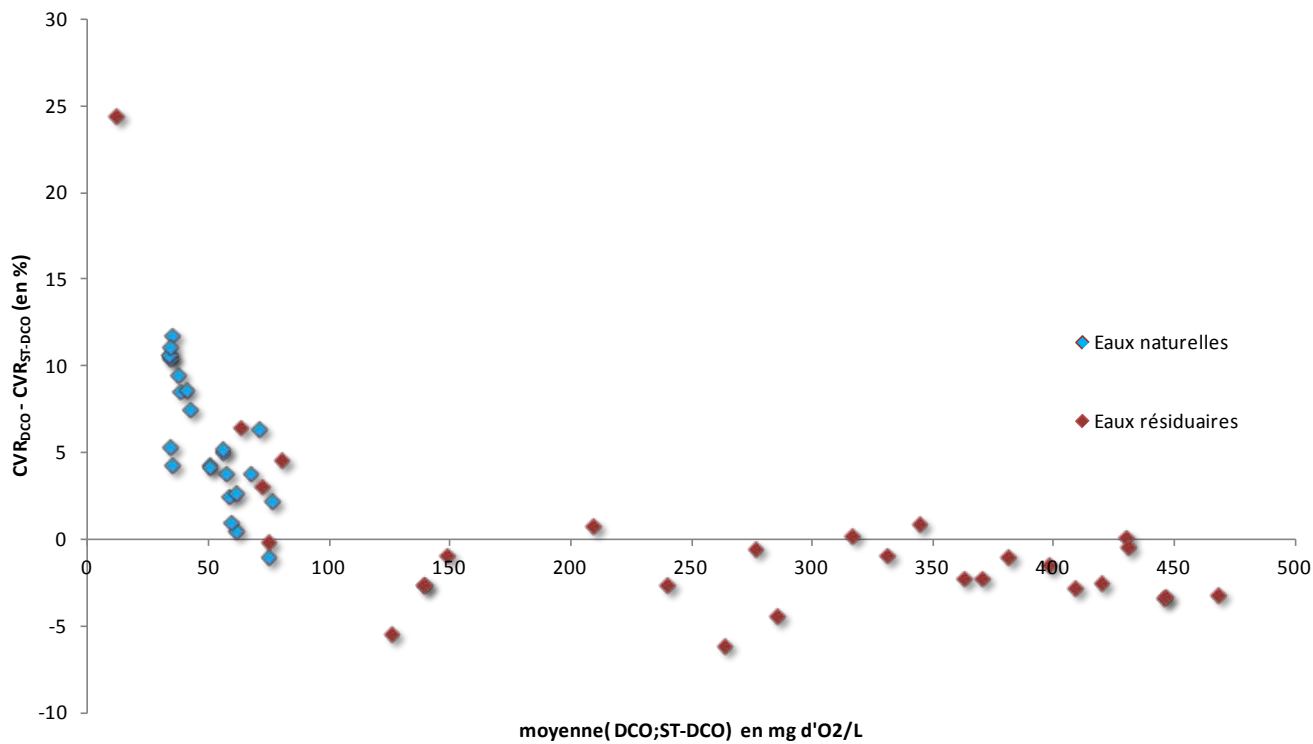


Figure 7 : écart entre CVR_{DCO} et CVR_{ST-DCO} lors des EIL AGLAE de 2009 à 2018

Les mêmes différences sont observées pour **la répétabilité**, avec une répétabilité un peu moins bonne de la ST-DCO sur les échantillons plus concentrés et à l'inverse une meilleure répétabilité de la ST-DCO pour les teneurs inférieures à 100 mg/L.

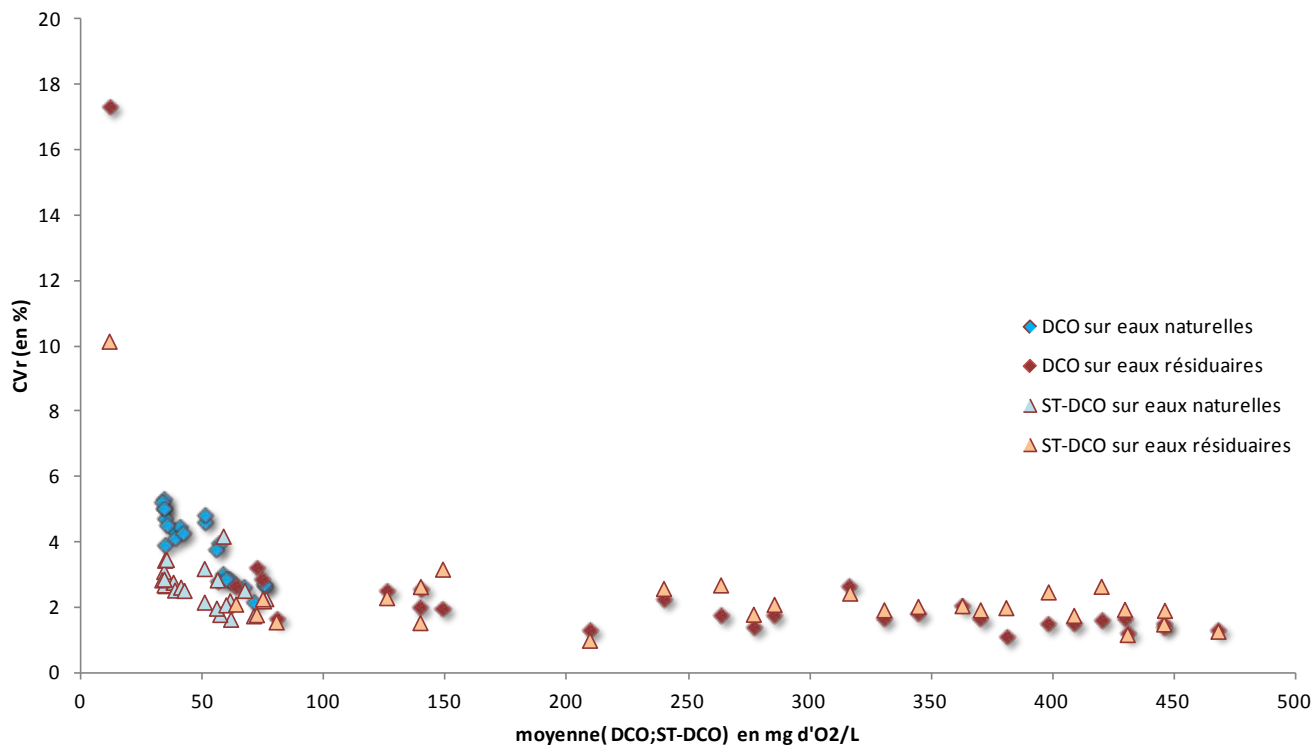


Figure 8 : comparaison des valeurs de répétabilité entre la DCO et la ST-DCO lors des EIL AGLAE de 2009 à 2018

Ceci est d'autant plus visible sur le graphique ci-après, présentant l'écart entre la répétabilité des résultats de la DCO et celle des résultats de la ST-DCO lors de chaque essai en fonction du niveau de concentration.

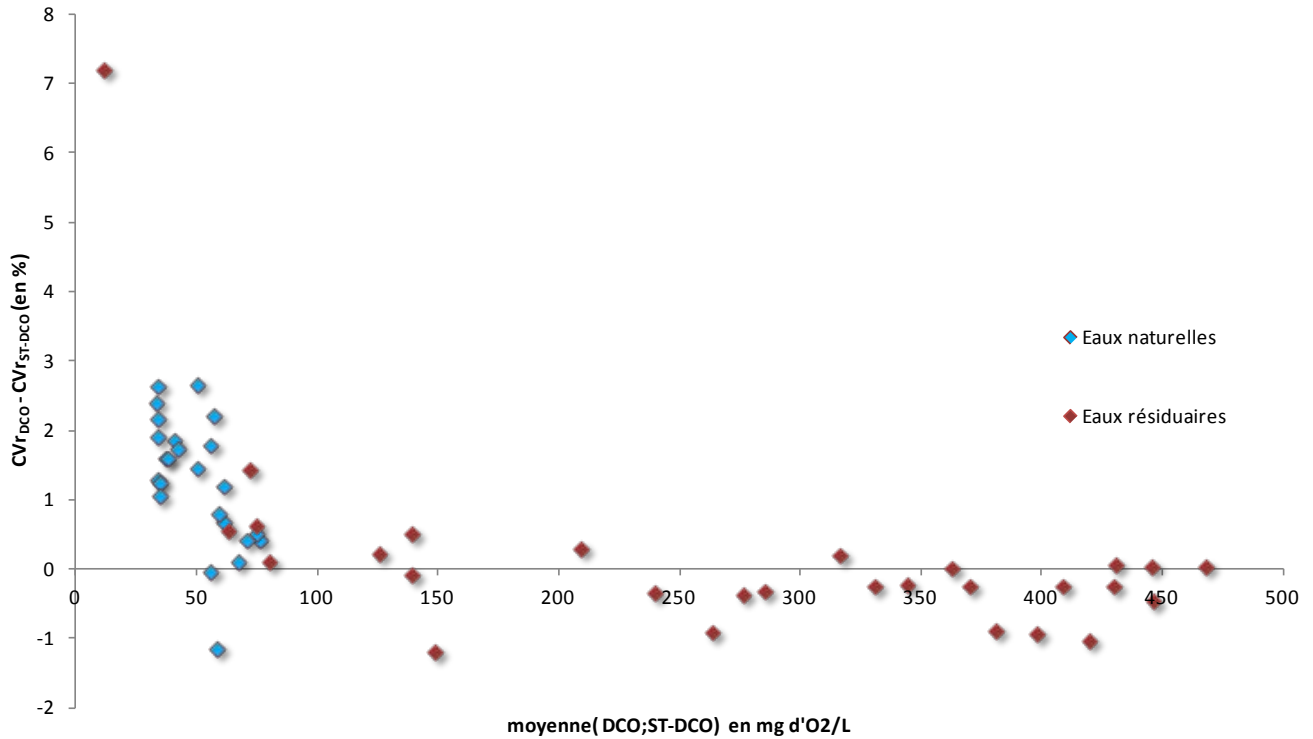


Figure 9 : écart entre CVr_{DCO} et CVr_{ST-DCO} lors des EIL AGLAE de 2009 à 2018

Note : lors de l'essai avec le niveau de concentration le plus bas (teneur à 10 mg/L de DCO environ) les résultats en ST-DCO étaient deux fois plus répétables que ceux obtenus selon la méthode classique. Ceci confirme la différence de limite de quantification des deux méthodes, avec une LQ à 15 mg/L en moyenne pour la ST-DCO et une LQ à 30 mg/L pour la méthode classique comme spécifié dans la norme NF T90-101.

La méthode classique sur des eaux présentant des DCO plus importantes et des teneurs en MEST plus élevées présente donc une meilleure fidélité. Ceci peut s'expliquer en théorie par le volume de prise d'essai plus important par rapport à la méthode en tubes fermés. Cependant, nous avons pu constater que la différence de fidélité entre les deux techniques varie surtout en fonction de la teneur en DCO et pas en fonction du taux de MEST.

En ce qui concerne la meilleure fidélité de la ST-DCO pour les teneurs inférieures à 100 mg/L, il est possible que **les différentes techniques de détection utilisées** d'une part en ST-DCO (spectrophotométrie) et d'autre part en DCO (potentiométrie et titrimétrie) soient directement à l'origine des différences de fidélité que nous avons observées. En effet, la spectrophotométrie est une méthode sensible à la présence de sédiments et de matières en suspension qui nécessite notamment de bien centrifuger les échantillons avant analyse, contrairement à la titrimétrie et à la potentiométrie. En revanche, en l'absence de particules on peut penser que c'est une méthode plus reproductible que la potentiométrie et la titrimétrie. Ceci expliquerait pourquoi sur les eaux naturelles peu chargées la ST-DCO donne des résultats plus reproductibles alors que sur les eaux résiduaires elle donne des résultats légèrement moins reproductibles.

Comparaison des écarts au regard de l'incertitude des laboratoires

Les écarts entre la ST-DCO et la DCO que nous avons observés ont été comparés à l'incertitude de mesure des laboratoires.

Pour cela, pour chaque essai, l'incertitude moyenne rendue par les laboratoires lors de nos essais a été calculée en fonction de la méthode et du niveau de concentration. Tout d'abord, nous avons examiné les incertitudes moyennes rendues lors de nos essais en fonction des niveaux de concentration.

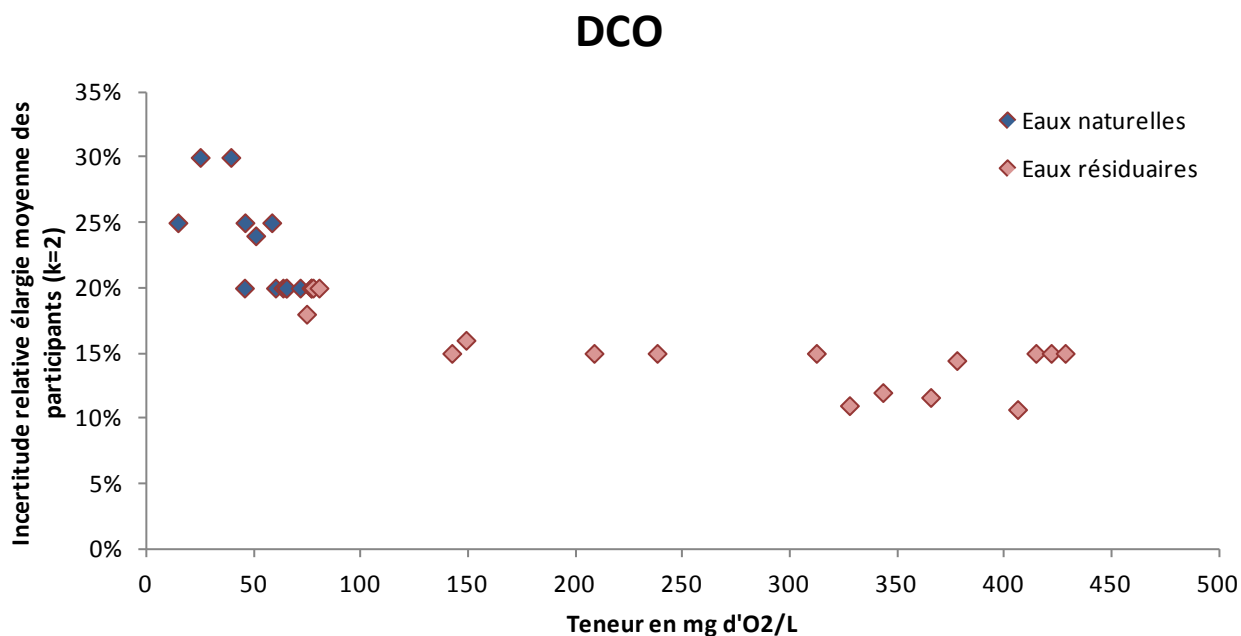


Figure 10 : incertitude relative élargie (k=2) moyenne rendue par les participants pour la DCO en fonction du niveau de concentration

Logiquement on retrouve une augmentation des incertitudes lorsque le niveau de concentration diminue. Il apparaît que comme pour les valeurs de fidélité il y a un seuil à 100 mg/L (un seuil à 300 mg/L aurait pu être rajouté mais nous avons préféré ne pas complexifier les choses).

La même tendance est observée sur la figure 11 pour la ST-DCO.

ST-DCO

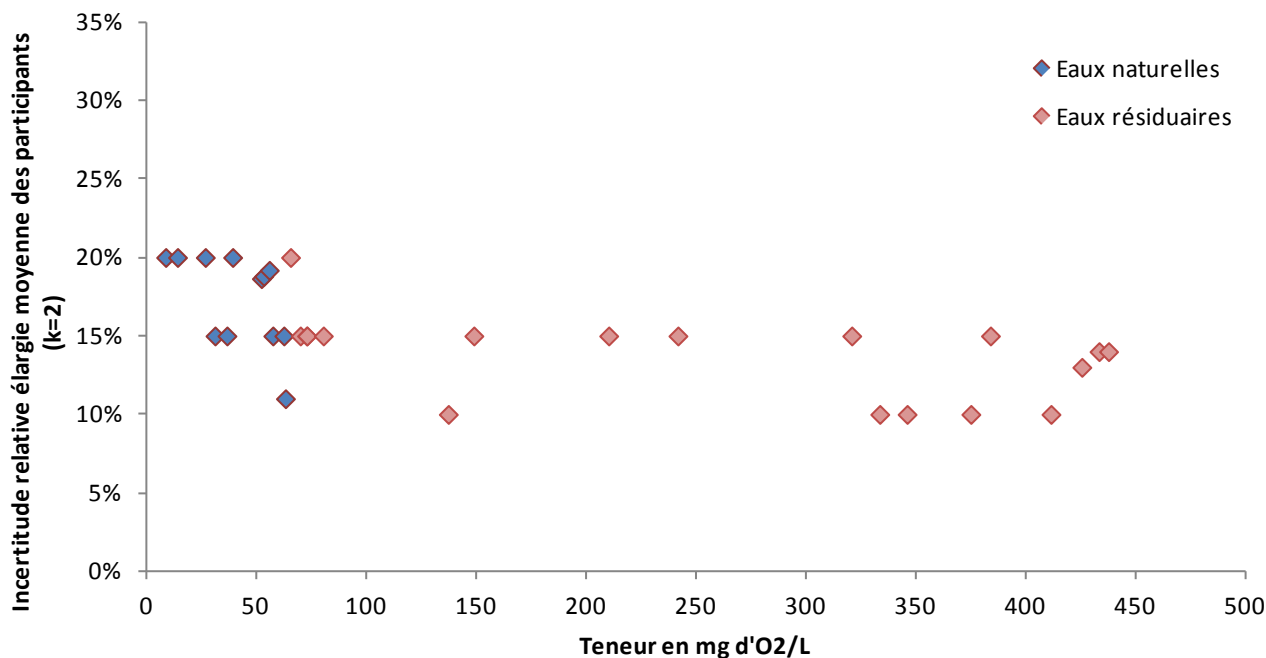


Figure 11 : incertitude relative élargie (k=2) moyenne rendue par les participants pour la ST-DCO en fonction du niveau de concentration

Nous avons ensuite calculé les incertitudes selon les deux méthodes et le niveau de concentration :

- Incertitude moyenne DCO <100 mg/L = 22%
- Incertitude moyenne DCO >100 mg/L = 14%
- Incertitude moyenne ST-DCO <100 mg/L = 17%
- Incertitude moyenne ST-DCO >100 mg/L = 13%

On retrouve la même tendance que sur la fidélité des résultats d'analyse, à savoir des incertitudes plus réduites en ST-DCO pour les teneurs plus faibles.

Les écarts relatifs moyens observés en dessous et au dessus de 100 mg/L sont :

- Ecart relatif moyen entre la DCO et la ST-DCO pour une teneur < 100 mg/L = 13%
- Ecart relatif moyen entre la DCO et la ST-DCO pour une teneur > 100 mg/L = -1%

Pour les teneurs supérieures à 100 mg/L, les écarts observés sont tout à faits négligeables devant l'incertitude des laboratoires. Pour les teneurs inférieures à 100 mg/L, les écarts ne sont plus négligeables par rapport à l'incertitude.

4. CONCLUSION

Les principales observations faites sur nos essais sont listées ci-dessous.

- **Utilisation des techniques par les laboratoires** : la ST-DCO est aujourd'hui la technique majoritairement utilisée par les laboratoires lors de nos EIL (60%).
- **Justesse** : la ST-DCO donne des valeurs légèrement plus élevées que la méthode classique (en moyenne 2%) pour les niveaux de concentration supérieurs à 200 mg/L. Elle donne des résultats plus faibles d'environ 5,5 mg/L pour les teneurs inférieures à 200 mg/L. Ces écarts peuvent s'expliquer en partie par le fait que les kits de gammes de concentrations élevées (≥ 1000 mg/L) donnent des résultats plus élevés de 10% que les kits de gammes de faibles concentrations (≤ 160 mg/L) ; les participants utilisant pour la majorité d'entre eux des kits bas niveaux pour les faibles concentrations, et hauts niveaux pour les concentrations élevées.
- **Fidélité** : la fidélité des analyses en ST-DCO est légèrement moins bonne que celle de la méthode classique pour des teneurs supérieures à 100 mg/L. En revanche, la fidélité de la ST-DCO est meilleure que celle de la méthode classique pour les niveaux inférieurs à 100 mg/L, d'autant plus que le niveau de concentration diminue. Nous avons d'ailleurs pu observer lors d'un essai à bas niveau de concentration (DCO ≈ 10 mg/L) que la répétabilité des analyses par ST-DCO était deux fois meilleure que celle de la méthode « classique ». On retrouve cette tendance également au niveau de la limite de quantification des méthodes avec une LQ moyenne à 15 mg/L pour la ST-DCO contre une LQ à 30 mg/L en moyenne pour la DCO. Enfin, nous avons également pu observer que le nombre de laboratoires qui utilisent la ST-DCO en plus de la DCO lors de nos essais est plus important pour les essais à bas niveaux de concentration ; preuve que cette technique semble plus adaptée aux bas niveaux de concentration.

En conclusion, les écarts observés entre les mesures effectuées selon les deux techniques restent très réduits, notamment pour les hauts niveaux de concentration (> 200 mg/L). Les écarts observés à des teneurs plus basses peuvent être relativement importants et ne sont plus négligeables par rapport aux incertitudes des laboratoires. Ceci s'explique en partie par le fait que les kits de gammes de concentrations ne dépassant pas les 160 mg/L ont tendance à donner des résultats plus faibles. Par contre, la fidélité des analyses par ST-DCO est meilleure à bas niveaux de concentration, avec notamment une limite de quantification de 15 mg/L en moyenne.

Concrètement, sur la question de l'utilisation de la ST-DCO à la place de la DCO, on peut retenir que sur les matrices que nous avons testées, à savoir des eaux de station d'épurations urbaines, la DCO et les ST-DCO présentent des écarts réduits.

Une des plus-values de l'utilisation de la ST-DCO est à bas niveau de concentration : la fidélité des résultats (répétabilité et reproductibilité interlaboratoires) est meilleure avec une LQ plus basse que la DCO. Attention néanmoins, la ST-DCO présente tout de même des résultats systématiquement inférieurs d'environ 5,5 mg/L à la DCO en dessous de 200 mg/L.