



Association **G**énérale des **L**aboratoires
d'**A**nalyses de l'**E**nvironnement

NOTE TECHNIQUE N°1

Comparaison des mesures de DCO par méthodes classiques et en tubes fermés

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

Décembre 2013

Rédacteurs :
Ronan Charpentier
Marie Le Gaillard

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



RESUME

Depuis 5 ans, A.G.L.A.E. organise des essais interlaboratoires sur des matrices de type eaux naturelles et eaux résiduaires pour les deux paramètres suivants : DCO (méthode classique) et ST-DCO (méthode petite échelle en tubes fermés). L'objectif de cette étude est de comparer ces deux méthodes à partir des résultats obtenus lors de ces essais interlaboratoires. Au total, 27 matériaux ont été analysés et pour chacun d'eux nous avons pu observer des écarts entre les résultats de mesure de ces deux techniques analytiques. En effet, sur eaux naturelles la DCO a tendance à donner des résultats plus élevés que l'analyse en ST-DCO alors que sur eaux résiduaires la tendance s'inverse. De même, il n'y a pas équivalence totale entre les valeurs de fidélité (coefficients de variation de reproductibilité et de répétabilité) des deux méthodes selon le type de matrice. Si la ST-DCO donne des résultats plus répétables et plus reproductibles que la DCO sur eaux naturelles, la fidélité des deux techniques devient similaire sur eaux résiduaires.

Les écarts observés semblent donc être liés au type de matrice utilisée pour les essais mais peuvent également être corrélés à d'autres facteurs tels que le taux de matières en suspension, la valeur de la demande chimique en oxygène et l'utilisation de méthodes de dosage différentes (influence du volume de prise d'essai et du mode de détection : photométrique, titrimétrique ou potentiométrique). Nous avons également retraité les données des essais en fonction de la marque de kit utilisé pour la mesure en ST-DCO mais cette étude n'a pas permis d'expliquer les écarts de fidélité et les écarts entre les résultats.

ABSTRACT

For 5 years, A.G.L.A.E. has been organising interlaboratory testing schemes in natural waters and waste waters for the two following parameters: COD (classical method) and ST-COD (small scale sealed-tube method). The aim of this study is to compare the two methods based on the results which were obtained during these proficiency tests. In total 27 materials were analysed and for each one we could observe deviations between measurement results of the two analytical techniques. Indeed, in natural waters the COD tends to give higher results than the ST-COD analysis whereas in waste waters the tendency is reversed. In the same way, there is no complete equivalence between precision values (variation coefficients of reproducibility and repeatability) of both methods according to the type of matrix. If the ST-COD gives more repeatable and more reproducible results than COD in natural waters, the precision of both methods tends to be similar in waste waters.

The observed deviations seem to be related to the type of matrix used for the proficiency testing scheme but can also be correlated to other factors like the content in suspended matters, the value of the chemical oxygen demand and the use of different analytical modalities (influence of the volume of the test sample and the detection method: photometric, titrimetric or potentiometric). We also processed data from the proficiency tests according to the brand of the kit used for the measurement of ST-COD but this study did not enable to explain deviations between measurement results and precision deviations.



SOMMAIRE

INTRODUCTION	3
Problématique	3
DONNEES	4
Essais concernés.....	4
Description des essais sur eaux résiduaires.....	4
Résultats obtenus sur eaux résiduaires.....	5
Description des essais sur eaux naturelles	6
Résultats obtenus sur eaux naturelles	7
RESULTATS & DISCUSSIONS	8
Ecart entre les mesures	8
Ecart de fidélité.....	12
Discussion	15
◇ Rappel normatif	15
◇ Comparaison des méthodes.....	15
◇ Etude des fournisseurs de kits utilisés pour la méthode ST-DCO	18
BILAN GLOBAL	19

INTRODUCTION

Problématique

Nous organisons depuis 2009 des essais interlaboratoires sur la ST-DCO (méthode à petite échelle en tubes fermés) en plus de la DCO, ceci sur eaux naturelles et sur eaux résiduaires. Lors de ces essais nous avons pu relever ponctuellement des écarts de fidélité et des différences entre les résultats des laboratoires pour chacune de ces deux méthodes.

Cette note technique a pour objectif de faire une comparaison des deux techniques à partir des résultats obtenus lors de nos EIL depuis 2009.



DONNEES

Essais concernés

Nous avons repris les résultats obtenus lors des essais mis en œuvre sur eaux naturelles et sur eaux résiduaires depuis 2009.

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

Sur eaux naturelles, 9 essais ont été mis en œuvre au cours desquels 15 matériaux ont été analysés par les participants. Sur eaux résiduaires, 12 essais ont été effectués avec à chaque fois un seul matériau analysé. Tous ont été réalisés sous accréditation COFRAC (la stabilité et l'homogénéité des matériaux ont été systématiquement vérifiées).

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

Pour chacun de ces essais, les participants ont reçu 2 flacons issus du même lot et devaient réaliser 2 mesures sur chacun d'eux. Les caractéristiques de la matrice sont détaillées dans le tableau 1 :

Essai	Matrice	MEST (mg/L)	Nombre de participants		Organisme en charge de la préparation des échantillons
			DCO	ST-DCO	
09M2.1	EB STEP	432	112	48	S.I.A.A.P.
09M2.2	EB STEP	162	116	46	
09M2.3	EB STEP diluée au 1/2 avec de l'eau décantée	131	108	52	
10M2.1	EB STEP	212	106	51	
10M2.2	EB STEP	160	109	66	
10M2.3	EB STEP décantée	48	110	69	
11M2.1	EB STEP	144	109	65	
11M2.2	EB STEP décantée	46	106	68	
12M2.1	EB STEP	240	111	76	
12M2.2	EB STEP	198	107	78	
12M2.3	EB STEP diluée au 2/3 avec de l'eau de ville	85	106	91	
13M2.1	EB STEP	172	131	110	

EB STEP : eau brute de station d'épuration

Concentration en chlorures dans l'eau résiduaire : ~ 150 mg/L

Tableau 1 : description des essais sur eaux résiduaires

Remarque : sur eaux résiduaires, de plus en plus de laboratoires mettent en œuvre une mesure par ST-DCO. Ce pourcentage est passé de 30% en 2009 à 55% en 2013 (figure 1).

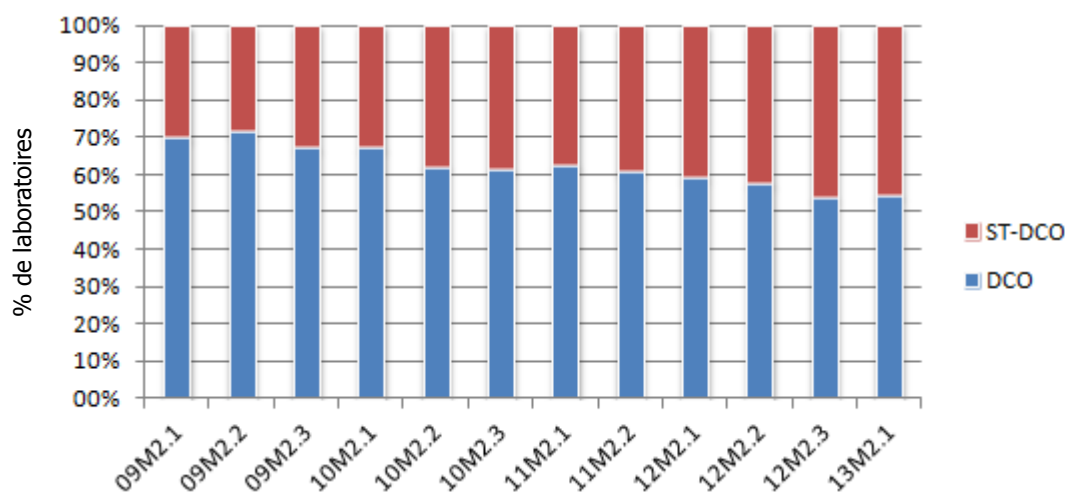


Figure 1 : utilisation des méthodes DCO et ST-DCO sur les essais eaux résiduaires

Résultats obtenus sur eaux résiduaires

Les valeurs de fidélité (coefficient de variation de reproductibilité et de répétabilité) observées pour ces essais sont les suivantes :

Essais	DCO (mg d'O ₂ /L)			ST-DCO (mg d'O ₂ /L)		
	Valeur de consensus	CV _r (%)	CV _R (%)	Valeur de consensus	CV _r (%)	CV _R (%)
09M2.1	393,0	1,5	5,9	403,3	2,5	7,3
09M2.2	275,1	1,4	6,0	278,3	1,8	6,5
09M2.3	261,2	1,8	6,0	265,2	2,7	12,1
10M2.1	438,8	1,5	4,6	452,7	1,5	8,0
10M2.2	281,1	1,8	5,7	289,5	2,1	10,1
10M2.3	139,8	2,0	8,4	139,1	1,5	11,0
11M2.1	461,1	1,3	4,4	475,1	1,3	7,6
11M2.2	127,4	2,5	9,5	124,0	2,3	15,0
12M2.1	444,6	1,4	5,5	447,5	1,9	8,8
12M2.2	361,3	2,1	6,6	364,1	2,1	8,8
12M2.3	142,1	2,6	7,7	137,1	2,6	10,4
13M2.1	327,5	1,7	6,4	333,5	1,9	7,3

Tableau 2 : résultats des essais sur eaux résiduaires

Description des essais sur eaux naturelles

Pour les essais de 2009 à 2011, 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. Pour les essais de 2012 et 2013, ils devaient faire 2 mesures sur 2 flacons issus du même lot.

Les caractéristiques de la matrice sont détaillées dans le tableau 3 :

Essai	Matrice	MEST (mg/L)	Nombre de participants		Organisme en charge de la préparation des échantillons
			DCO	ST-DCO	
09M1B.1	ER tamisée à 2 mm	8	98	50	IPL Santé, Environnement Durables Nord
09M1B.2	ER tamisée à 2 mm	22	96	55	
10M1B.1	ER tamisée à 2 mm	10	94	59	
10M1B.2	ER tamisée à 2 mm	8	92	62	
11M1B.1	ER tamisée à 2 mm	7	88	60	
11M1B.2	ER tamisée à 2 mm	14	89	61	
12M1B.1	ER 80% + eau osmosée 20%	49	86	63	A.G.L.A.E.
12M1B.2	ER tamisée à 2 mm 66% + eau osmosée 33%	12	88	60	
13M1B.1	ER	77	85	66	

ER : Eau de rivière

Tableau 3 : description des essais sur eaux naturelles

Remarque : sur eaux naturelles, de plus en plus de laboratoires mettent en œuvre une mesure par ST-DCO. Ce pourcentage est passé de 34% en 2009 à 44% en 2013 (figure 2).

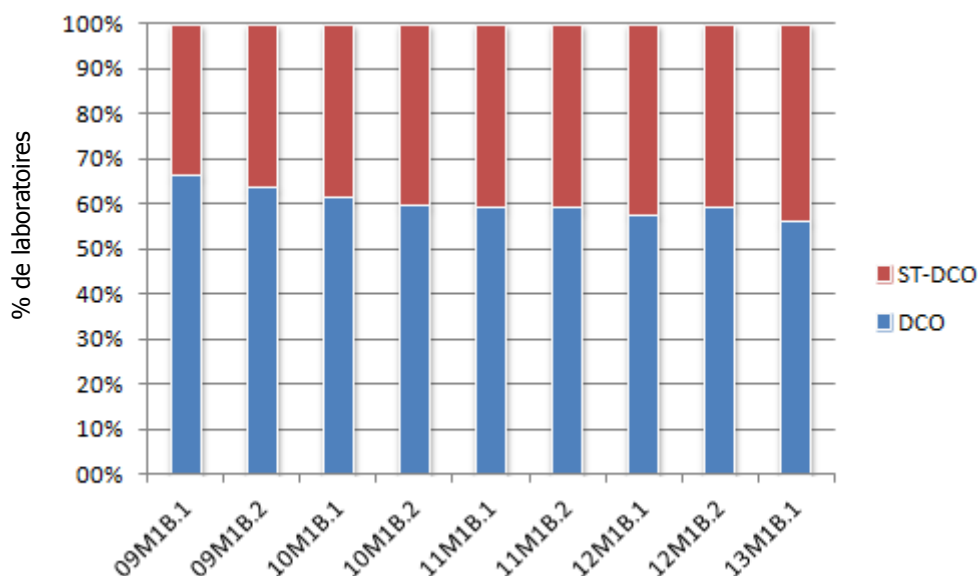


Figure 2 : utilisation des méthodes DCO et ST-DCO sur les essais eaux naturelles



Résultats obtenus sur eaux naturelles

Les valeurs de fidélité (coefficient de variation de reproductibilité et de répétabilité) observées pour ces essais sont les suivantes :

Essais	DCO (mg d'O ₂ /L)			ST-DCO (mg d'O ₂ /L)		
	Valeur de consensus	CV _r (%)	CV _R (%)	Valeur de consensus	CV _r (%)	CV _R (%)
09M1B.1	38,50	4,68	16,34	33,42	2,64	8,35
09M1B.1	35,59	3,87	19,96	30,02	3,41	11,07
09M1B.2	64,18	2,81	11,01	58,68	1,63	8,37
09M1B.2	62,07	3,02	10,08	54,62	4,14	7,57
10M1B.1	36,22	5,27	20,29	31,82	2,67	9,77
10M1B.1	35,56	4,97	18,98	32,21	3,07	8,67
10M1B.2	41,54	4,08	18,03	35,19	2,51	9,54
10M1B.2	40,74	4,34	19,60	34,76	2,75	10,17
11M1B.1	36,86	4,98	19,08	31,10	2,84	8,07
11M1B.1	36,11	5,19	19,96	30,09	2,82	9,39
11M1B.2	53,05	4,60	15,25	47,79	2,14	11,39
11M1B.2	53,36	4,77	15,56	48,07	3,16	11,03
12M1B.1	58,10	3,95	10,16	55,87	1,77	6,39
12M1B.2	79,59	2,66	8,12	72,27	2,25	5,92
13M1B.1	45,40	4,44	19,60	36,33	2,6	11,01

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 lot voisins, c'est pourquoi il y a pour chacun des essais deux valeurs de consensus sur chaque technique.

RESULTATS & DISCUSSIONS

Ecart entre les mesures

Des écarts entre les valeurs obtenues en DCO et en ST-DCO ont été observés. Ces écarts évoluent en fonction du type d'eau analysée, selon qu'elle a des teneurs en DCO et en MEST plus ou moins importantes.

◇ D'une manière générale, sur une **matrice de type eau résiduaire** la différence entre DCO et ST-DCO est négative. C'est-à-dire que les valeurs observées en ST-DCO sont légèrement plus élevées que celles qui sont observées pour la DCO. Cependant, cet écart reste mineur : il varie entre -3 et 4% de la moyenne des valeurs de consensus en ST-DCO et DCO (tableau 5 et figure 3).

Essais (eaux résiduaires)	DCO (mg d'O ₂ /L)	ST-DCO (mg d'O ₂ /L)	Ecart (mg d'O ₂ /L)	Ecart relatif
09M2.1	393,0	403,3	-10,3	-2,6%
09M2.2	275,1	278,3	-3,2	-1,2%
09M2.3	261,2	265,2	-4,0	-1,5%
10M2.1	438,8	452,7	-13,9	-3,1%
10M2.2	281,1	289,5	-8,4	-2,9%
10M2.3	139,8	139,1	0,7	0,5%
11M2.1	461,1	475,1	-14,0	-3,0%
11M2.2	127,4	124,0	3,4	2,7%
12M2.1	444,6	447,5	-2,9	-0,6%
12M2.2	361,3	364,1	-2,7	-0,8%
12M2.3	142,1	137,1	5,0	3,6%
13M2.1	327,5	333,5	-6,0	-1,8%

Tableau 5 : écarts entre les résultats sur eaux résiduaires

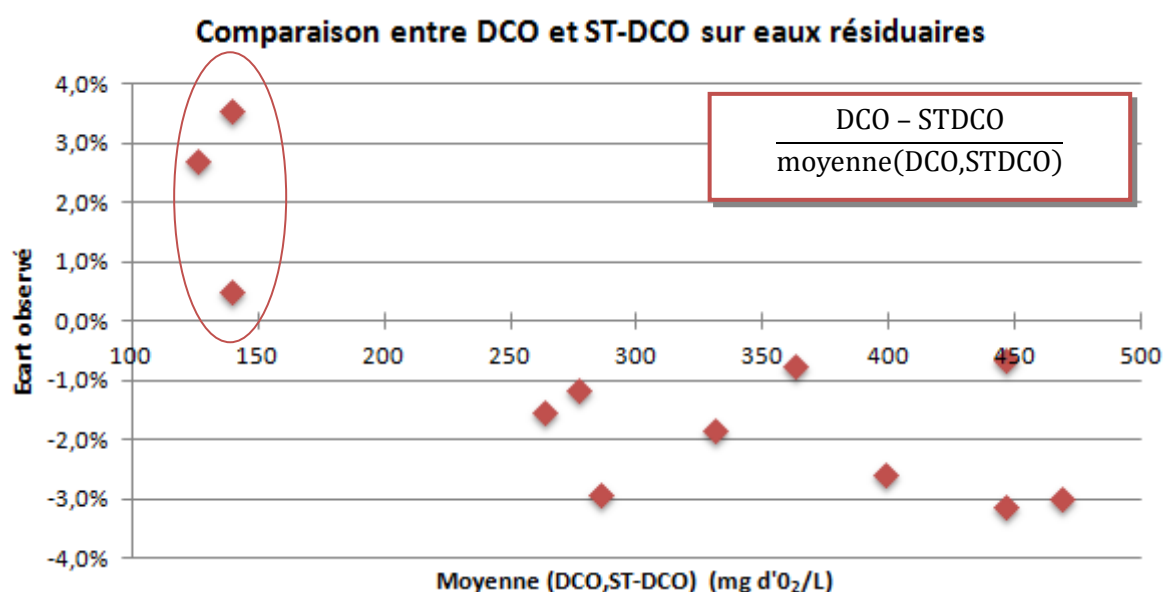


Figure 3 : écarts entre les résultats sur eaux résiduaires (écart relatif)

Pour trois essais (10M2.3, 11M2.2 et 12M2.3), la valeur en DCO est supérieure à la valeur en ST-DCO. Cette observation semble liée au type de matrice. En effet, l'eau utilisée était une eau de station d'épuration décantée avec une teneur en MES et une valeur de DCO beaucoup plus faibles que sur les autres essais. L'écart observé entre les valeurs de DCO et de ST-DCO est relativement constant sur l'ensemble du domaine de travail allant de 250 à 500 mg d'O₂/L (sans la prise en compte des essais 10M2.3, 11M2.2 et 12M2.3) et est de l'ordre de -4,1 mg d'O₂/L comme le montre la régression linéaire ci-dessous (figure 4).

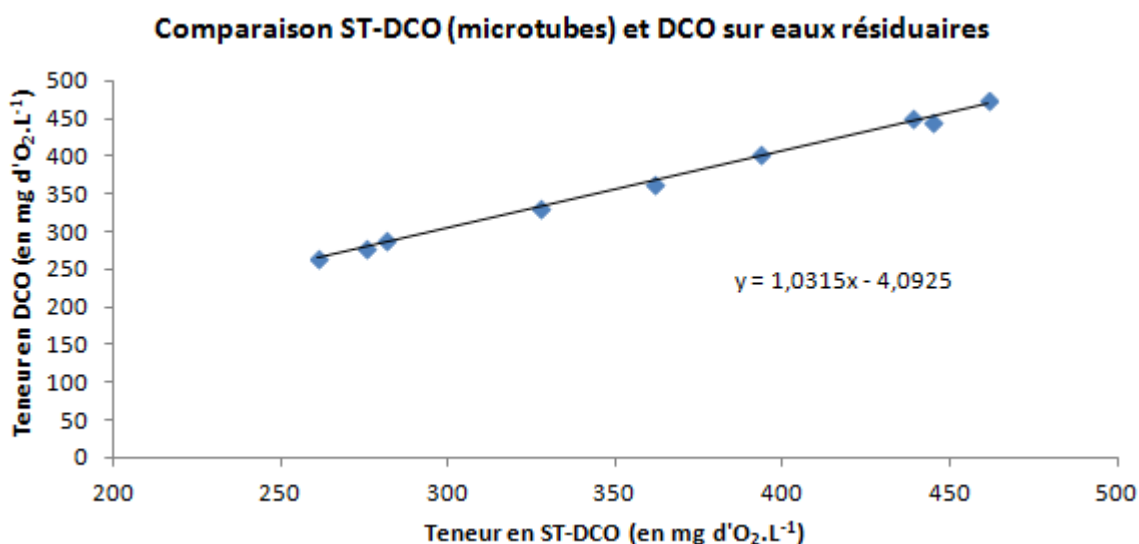


Figure 4 : régression linéaire – comparaison des valeurs de DCO et de ST-DCO

◇ Sur une **matrice de type eau naturelle**, à l'inverse des essais sur eaux résiduaires, les valeurs observées en ST-DCO sont plus faibles que celles qui sont observées pour la DCO. Cet écart varie entre 4 et 22% par rapport à la moyenne des valeurs de consensus en ST-DCO et DCO (tableau 6 et figure 5).

Essais (eaux naturelles)	DCO (mg d'O ₂ /L)	ST-DCO (mg d'O ₂ /L)	Ecart (mg d'O ₂ /L)	Ecart relatif
09M1B.1	35,59	30,02	5,57	17,0%
09M1B.1	38,50	33,42	5,08	14,1%
09M1B.2	62,07	54,62	7,45	12,8%
09M1B.2	64,18	58,68	5,50	9,0%
10M1B.1	35,56	32,21	3,36	9,9%
10M1B.1	36,22	31,82	4,40	12,9%
10M1B.2	40,74	34,76	5,98	15,8%
10M1B.2	41,54	35,19	6,35	16,6%
11M1B.1	36,11	30,09	6,02	18,2%
11M1B.1	36,86	31,10	5,76	17,0%
11M1B.2	53,05	47,79	5,26	10,4%
11M1B.2	53,36	48,07	5,29	10,4%
12M1B.1	58,10	55,87	2,23	3,9%
12M1B.2	79,59	72,27	7,33	9,6%
13M1B.1	45,40	36,33	9,06	22,2%

Tableau 6 : écarts entre les résultats sur eaux naturelles

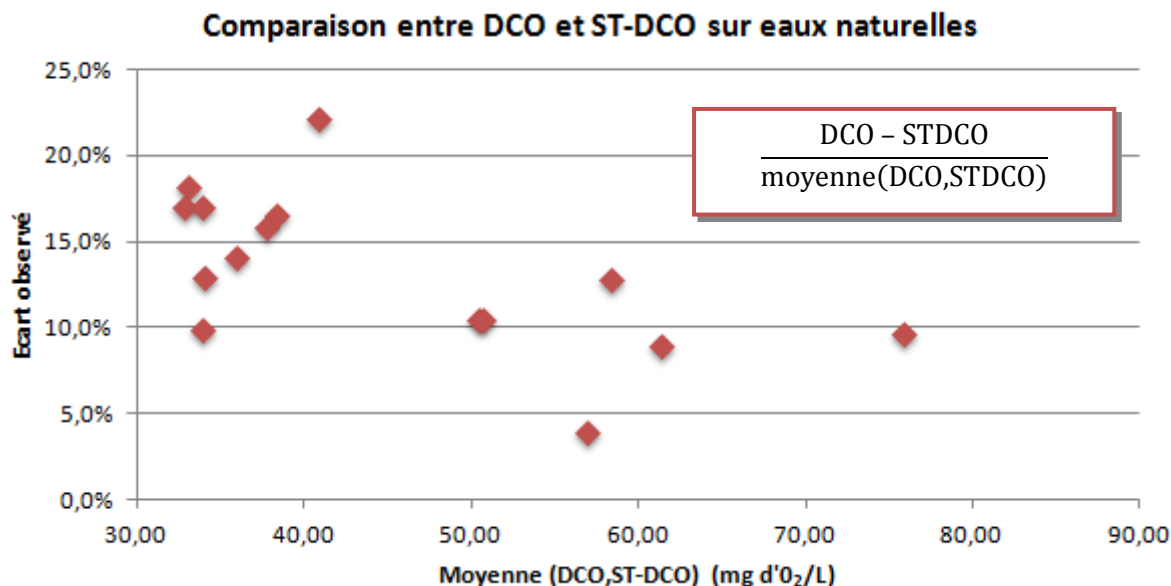


Figure 5 : écarts entre les résultats sur eaux naturelles (écart relatif)

Pour des demandes chimiques en oxygène comprises entre 35 et 80 mg d'O₂/L (taux de MES relativement bas), il n'y a pas de corrélation directe entre la valeur de DCO et l'importance de l'écart (relatif) entre les deux techniques bien que les écarts les plus grands soient surtout obtenus pour les valeurs de DCO et ST-DCO les plus basses.

L'écart (absolu) observé entre les valeurs de DCO et de ST-DCO est relativement constant sur l'ensemble du domaine de travail allant de 30 à 80 mg d'O₂/L et est de l'ordre de 4,5 mg d'O₂/L comme le montre la régression linéaire ci-dessous (figure 6) :

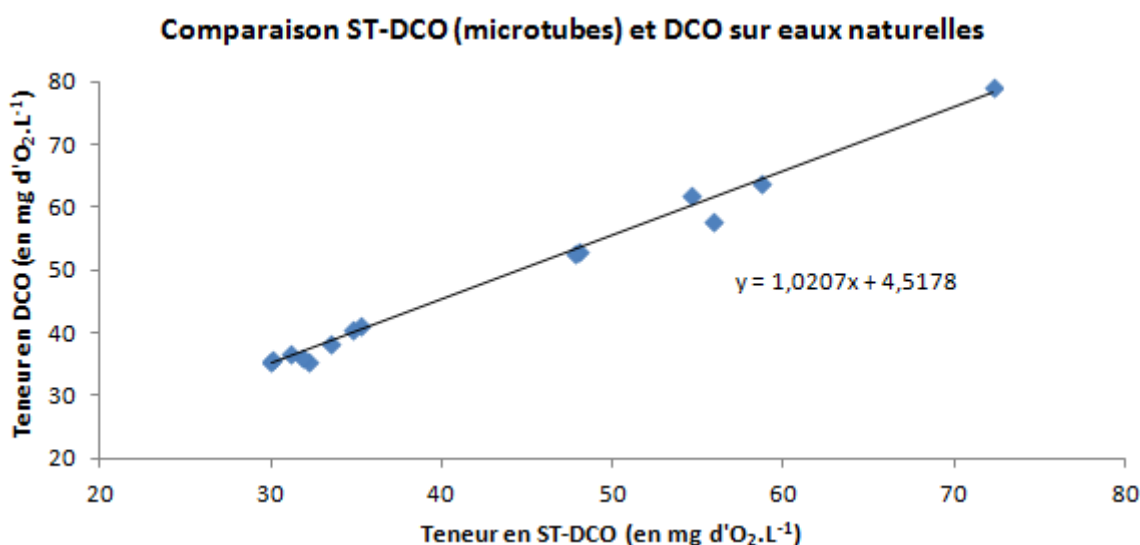


Figure 6: régression linéaire – comparaison des valeurs de DCO et de ST-DCO

◇ Bilan toutes matrices confondues.

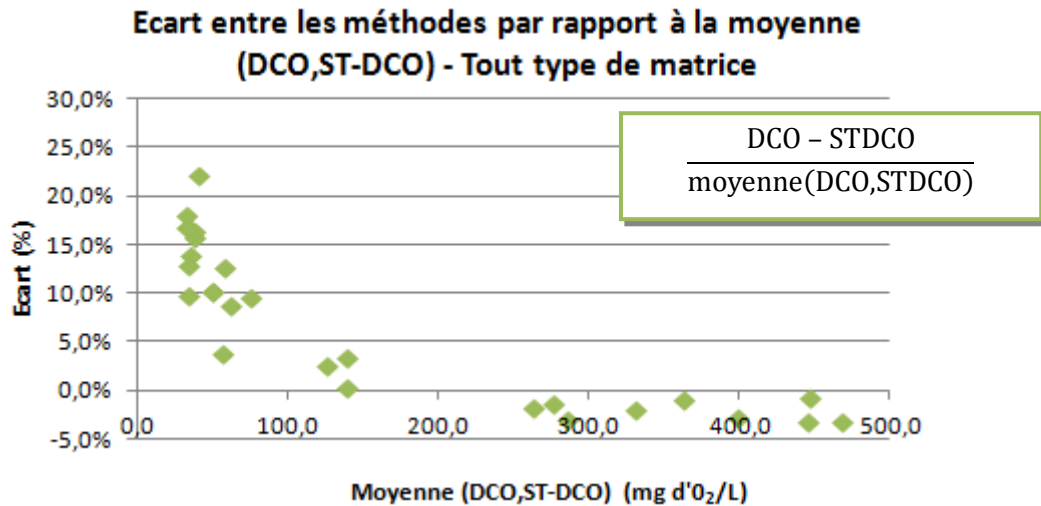


Figure 7 : comparaison des valeurs de DCO et de ST-DCO par rapport à la valeur de demande chimique en oxygène

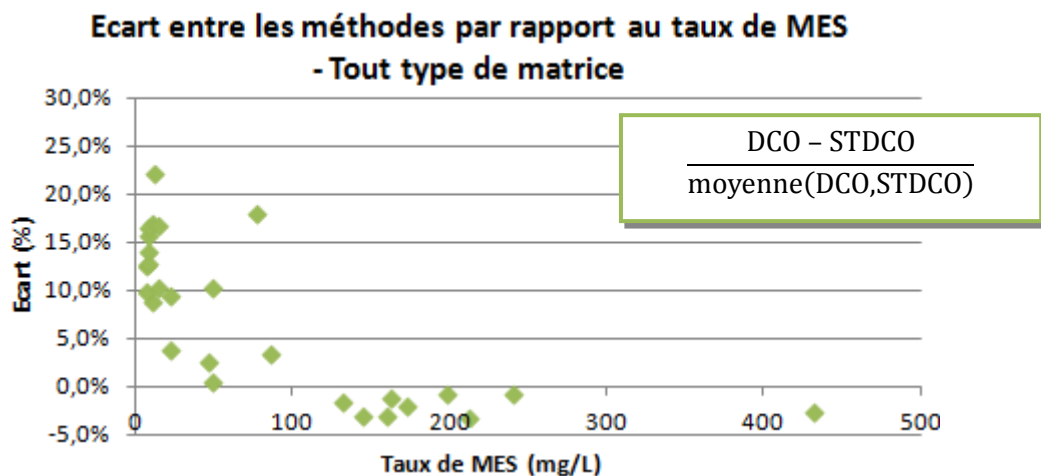


Figure 8 : comparaison des valeurs de DCO et de ST-DCO par rapport au taux de MES

Conclusion sur les écarts entre les résultats (figures 7 et 8)

Il apparait que pour un taux de matières en suspension inférieur à 100mg/L, correspondant à une demande chimique en oxygène inférieure à 200mg d'O₂/L, les mesures en ST-DCO donnent des valeurs plus basses qu'en DCO. L'écart entre les deux techniques augmente jusqu'à atteindre 10-15% quand le niveau de concentration (en matières en suspension et en demande chimique en oxygène) diminue.

Lorsque le niveau de concentration en matières en suspension est supérieur à 100mg/L (demande chimique en oxygène supérieure à 200mg d'O₂/L), les mesures de ST-DCO donnent des valeurs globalement plus élevées mais l'écart est réduit : autour de -2,5%.

Ecarts de fidélité

◇ Nous avons noté des écarts plus importants sur les valeurs de fidélité (coefficients de variation de reproductibilité et de répétabilité) observées lors des essais interlaboratoires. C'est notamment le cas pour des **matrices de type eaux naturelles** : les coefficients de variation sont nettement plus élevés pour la DCO que pour la ST-DCO (figures 9 et 10).

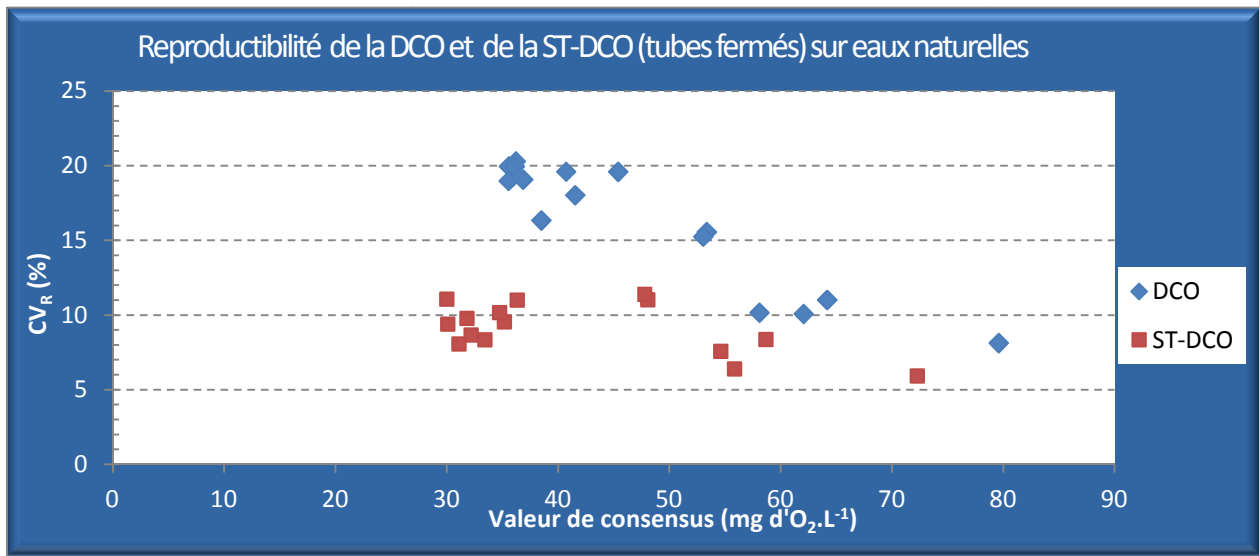


Figure 9 : valeurs de reproductibilité (CV_R%) sur eaux naturelles

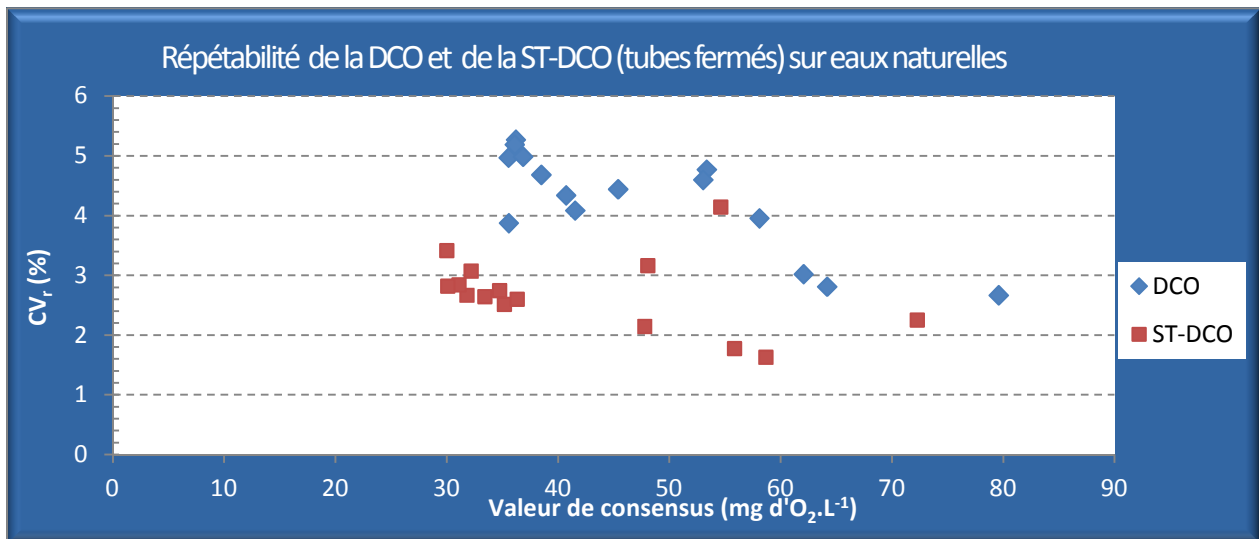


Figure 10 : valeurs de répétabilité (CV_r%) sur eaux naturelles

◇ Sur les **eaux résiduaires**, ces écarts entre DCO et ST-DCO sont globalement moins importants (figures 11 et 12). Pour de fortes valeurs de demande chimique en oxygène (supérieures à 250 mg d'O₂/L) nous observons que ce sont les coefficients de variation de la ST-DCO qui sont légèrement supérieurs à ceux que donne la DCO (CV_R% autour de 10% pour DCO, contre 6% pour ST-DCO). En revanche, pour des teneurs plus faibles, il n'y a pas d'écart. Ces faibles valeurs correspondent aux essais pour lesquels l'eau résiduaire avait été décantée (taux de MES très bas, comme sur les eaux propres), nous ne pouvons donc pas exclure qu'il puisse s'agir d'un effet « matrice ».

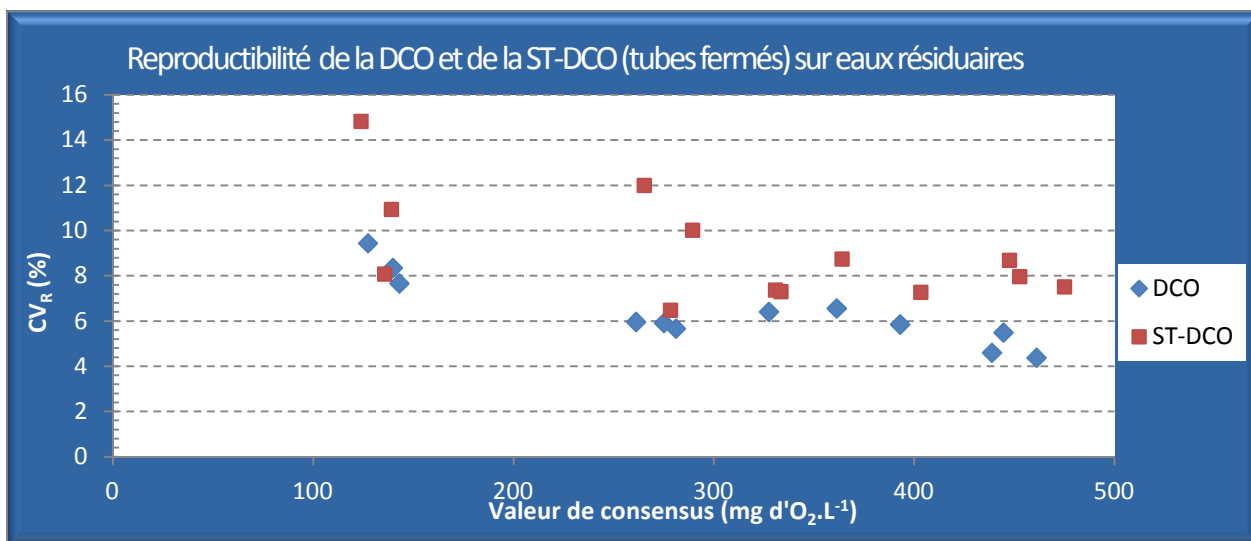


Figure 11 : valeurs de reproductibilité (CV_R%) sur eaux résiduaires

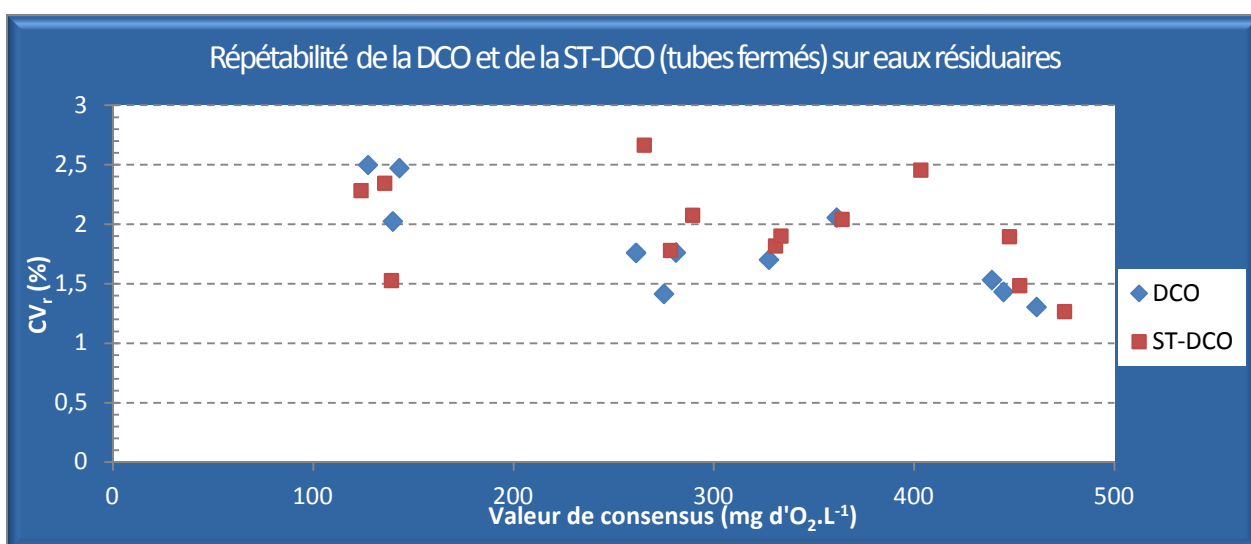


Figure 12 : valeurs de répétabilité (CV_r%) sur eaux résiduaires

◇ Bilan toutes matrices confondues.

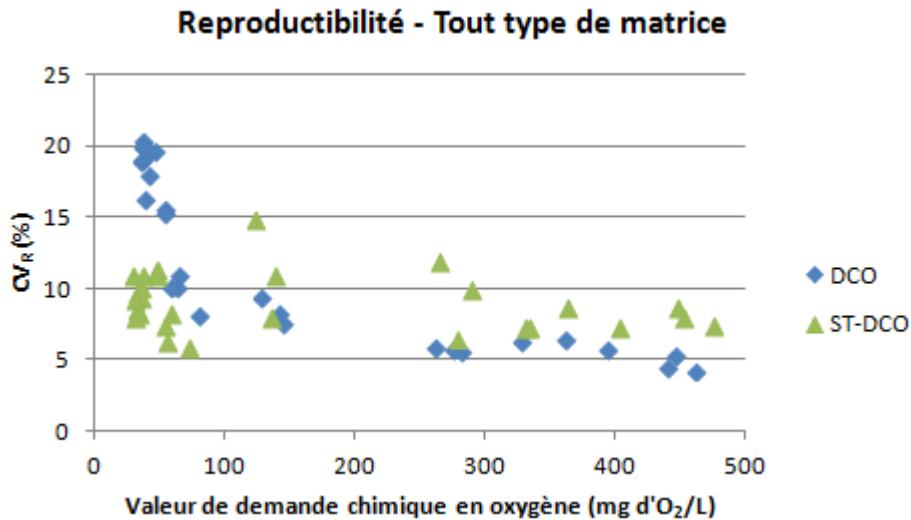


Figure 13 : valeurs de reproductibilité (CV_R%) sur eaux résiduaires et sur eaux naturelles

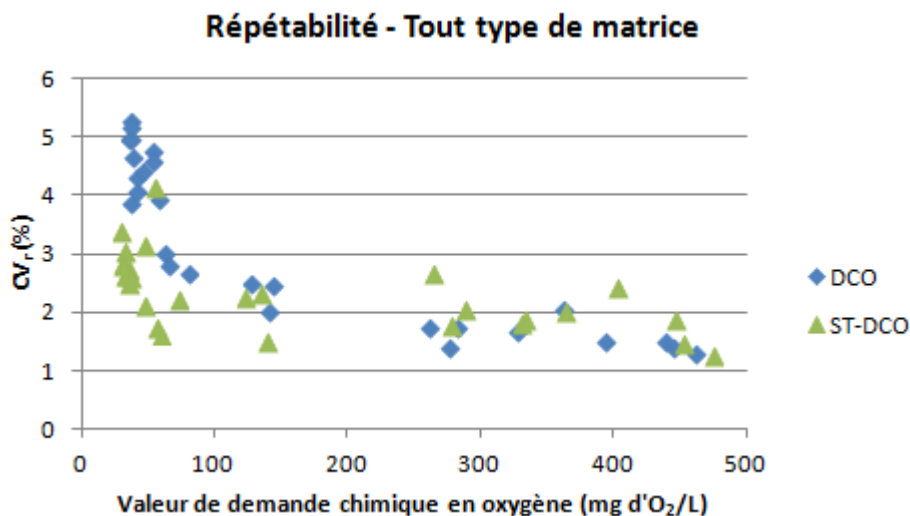


Figure 14 : valeurs de répétabilité (CV_r%) sur eaux résiduaires et sur eaux naturelles

Conclusion sur les écarts de fidélité (figures 13 et 14)

Comme pour tout paramètre, il apparaît que la reproductibilité de la mesure de demande chimique en oxygène se dégrade quand la concentration diminue. Au dessus de 100mg d'O₂/L, ST-DCO et DCO présentent des reproductibilités (CV_R%) voisines se situant autour de 8% (6% pour DCO et 10% pour ST-DCO). En revanche, en dessous de 100mg d'O₂/L on constate que la reproductibilité de la DCO se dégrade significativement et atteint 20%.

Quant à la répétabilité, elle suit la même tendance avec des valeurs 3 à 4 fois moindres ($\frac{CV_R\%}{CV_r\%} = 3 \text{ à } 4$).

Les tests statistiques appliqués aux écarts entre les coefficients de variations obtenus par les 2 techniques apparaissent comme significatifs au risque d'erreur de 5%.



Discussion

◇ Rappel normatif

Les normes les plus utilisées par les participants pour la détermination de la demande chimique en oxygène sont la NF T90-101 et la NF ISO 15705. 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). »

Dans nos essais, la demande chimique en oxygène est comprise entre 30 et 500 mg d'O₂/L, le domaine de travail est donc en adéquation avec les spécifications des normes NF T90-101 et NF ISO 15705 même si sur eaux naturelles, les valeurs de consensus sont parfois proches de la limite inférieure. Nous avons d'ailleurs pu constater que les valeurs de fidélité sur eaux naturelles, avec des DCO proches de 30 mg d'O₂/L, sont les moins satisfaisantes (tout en restant acceptables). Ce qui est normal car on sait que l'incertitude de mesure augmente pour les teneurs les plus faibles. A noter que les ions chlorures restent en concentrations suffisamment faibles pour ne pas interférer dans les méthodes.

◇ Comparaison des méthodes

◇ Principes généraux

Les deux techniques présentent de nombreuses différences sur leur mise en œuvre (tableau 7) bien que leur principe soit similaire. Certaines peuvent être à l'origine des biais que nous observons, que ce soit au niveau des écarts entre les résultats ou de la fidélité des mesures.

Etape	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)

Etape		DCO	ST-DCO
		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	photométrique	-	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	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).
	potentiométrique	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 7 : comparaison des méthodes

◇ Volume de prise d'essai

Le volume de prise est plus faible avec la ST-DCO (2mL) qu'avec la DCO (10mL). L'obtention d'une prise d'essai représentative peut être plus difficile notamment lorsqu'il y a un fort taux de MES dans les échantillons. En effet, sur eaux naturelles la ST-DCO donne de meilleures valeurs de fidélité, et notamment de répétabilité, que la DCO alors que sur eaux résiduaires la tendance s'inverse ou devient très faible. Un prétraitement des échantillons visant à dissoudre une partie des particules avant la prise d'essai (par exemple avec une acidification) peut permettre de limiter l'impact d'une prise d'essai de volume réduit sur la fidélité des analyses.

◇ Méthode de détection

En ST-DCO, la presque totalité des laboratoires utilise une seule et même technique : la spectrophotométrie. Pour la DCO, deux méthodes sont principalement utilisées : la titrimétrie et la potentiométrie. L'emploi de plusieurs méthodes de détection pour déterminer la demande chimique en oxygène peut avoir une influence sur les valeurs de fidélité.

En effet, si une méthode donne des résultats légèrement plus faibles qu'une autre, la distribution de l'ensemble des données est influencée par la dispersion des résultats de chaque méthode prise séparément mais aussi par l'écart qu'il y a entre eux, pouvant créer une sur-dispersion.

Nous avons donc étudié l'influence des méthodes de détection utilisées par les participants sur les valeurs de fidélité lors des derniers essais (13M2.1 et 13M1B.1). L'essai 13M2.1 est considéré comme étant un essai à fort taux de matières en suspension, c'est-à-dire, comme étant suffisamment représentatif des matrices de type « eaux résiduaires ». L'essai 13M1B.1 quant à lui a été préparé avec une eau de rivière non diluée, non tamisée.

Des écarts entre les résultats obtenus par des méthodes de détection différentes ont été détectés statistiquement pour les matrices d'eau naturelle (figure 15).

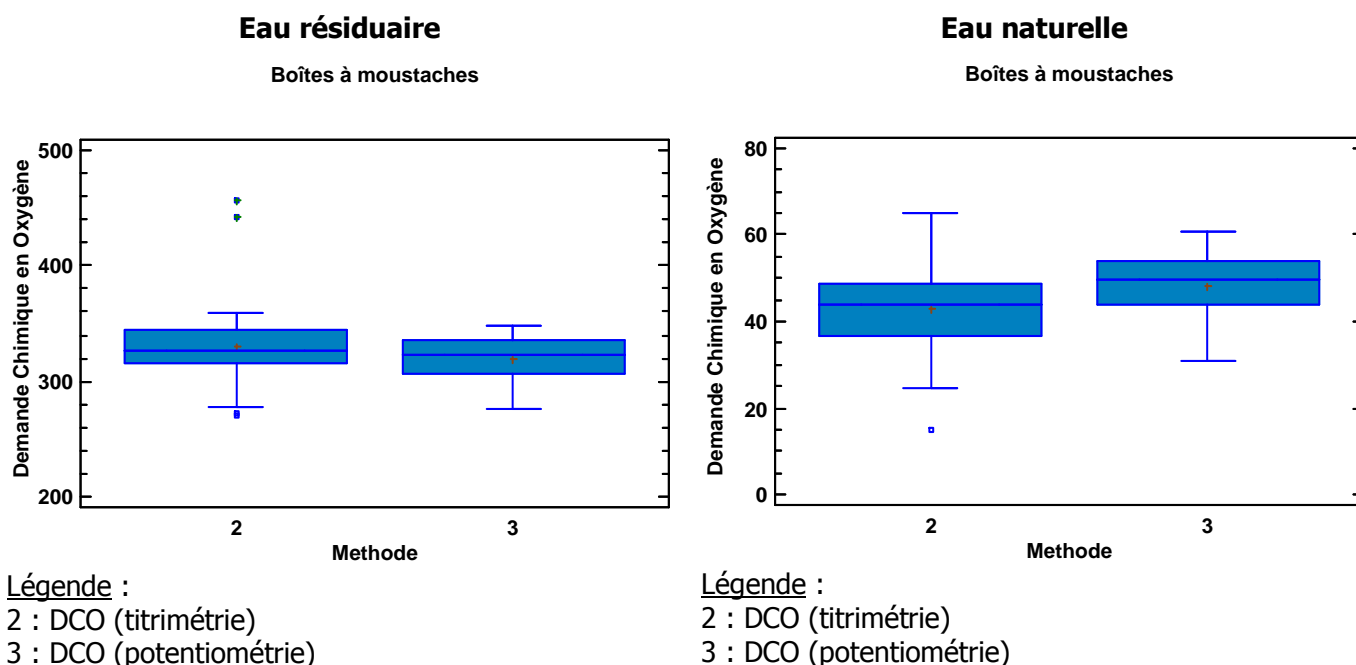


Figure 15 : écarts entre méthodes

Sur **eau naturelle** (13M1B.1), la répétabilité des mesures pour chaque méthode prise séparément est de l'ordre de 3% sauf pour la titrimétrie pour laquelle le CV_r% est autour de 5,5. Le coefficient de variation de répétabilité toutes méthodes confondues en DCO (4,4%) est donc influencé par la répétabilité de la méthode titrimétrique. Cela peut en partie expliquer l'écart entre le CV_r% de la ST-DCO et le CV_r% de la DCO. En revanche, un traitement méthode par méthode ne permet pas d'expliquer les écarts de reproductibilité entre DCO et ST-DCO malgré l'écart entre les moyennes des laboratoires (m). En effet, même si les techniques sont prises séparément pour la DCO, leur CV_R% (autour de 17%) est toujours plus élevé que celui de la technique spectrophotométrique de la ST-DCO (11%).

Technique de détection	% de laboratoires	Valeur de consensus			CV _r %	CV _R %
		IC _{inf}	m	IC _{sup}		
ST-DCO						
Spectrophotométrie	97%	34,9	36,33	37,6	2,60	11,01
DCO						
Titrimétrie	55%	39,9	43,03	46,0	5,50	17,00
Potentiométrie	42%	44,3	47,88	51,4	3,00	16,50
Toutes méthodes	100%	42,7	45,40	48,0	4,44	19,60

Tableau 8 : comparaison des techniques de dosage sur eaux naturelles

Sur **eau résiduaire** (13M2.1) la dispersion des résultats et la répétabilité des mesures sont sensiblement équivalentes en DCO et en ST-DCO : les $CV_r\%$ sont du même ordre de grandeur et les $CV_R\%$ n'ont que 1% d'écart. Il n'y a donc pas d'effet dû au choix de la méthode de détection.

Technique de détection	% de laboratoires	Valeur de consensus			$CV_r\%$	$CV_R\%$
		IC_{inf}	m	IC_{sup}		
ST-DCO						
Spectrophotométrie	> 98%	324,7	333,5	342,3	1,9	7,3
DCO						
Titrimétrie	57%	322,9	331,7	340,4	1,7	6,3
Potentiométrie	36%	316,1	325,7	335,2	1,6	5,5
Toutes méthodes	100%	321,0	327,5	334,0	1,7	6,4

Tableau 9 : comparaison des techniques de dosage sur eaux résiduaires

Note : 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.

◆ Etude des fournisseurs de kits utilisés pour la méthode ST-DCO

De même que pour étudier l'influence des méthodes de détection, nous avons exploité les données de l'essai 13M2.1 (matrice de type eau résiduaire) pour voir si la marque des kits utilisés par les laboratoires pouvait avoir une influence sur les écarts d'exactitude ou de fidélité.

Nous avons traité séparément les données obtenues selon les fournisseurs de kits et nous n'avons pas noté d'écart statistiquement significatif entre les résultats. La marque de kit utilisée ne semble pas jouer de rôle majeur ; les moyennes et les valeurs de fidélité sont très proches (tableau 10 et figure 16).

	ST-DCO (Fournisseur 1)	ST-DCO (Fournisseur 2)	ST-DCO (Fournisseur 3)
IC_{inf}	319,4	311,6	312,9
m	330,2	334,0	345,5
IC_{sup}	340,9	356,5	378,2
$CV_r\%$	2,5	1,5	1,5
$CV_R\%$	6,5	8,5	8,0
Effectif	27	12	7

Tableau 10 : comparaison des fournisseurs de kits pour la ST-DCO

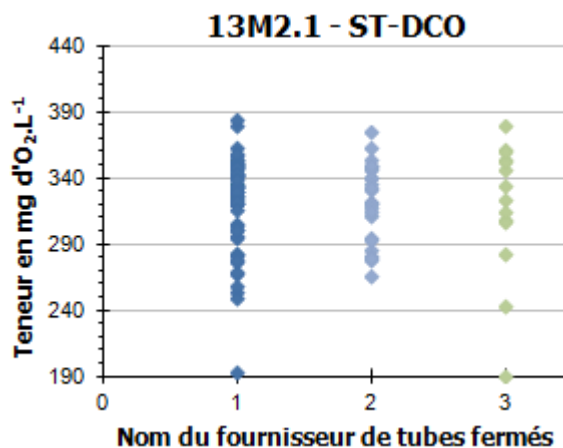


Figure 16 : écarts entre les fournisseurs de kits

BILAN GLOBAL

Les principales observations faites sur nos essais sont résumées dans le tableau suivant :

	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 ou légèrement plus hauts en termes de fidélité

Les écarts de fidélité et les différences entre les résultats observés lors de nos essais peuvent en partie s'expliquer par :

- **Le volume de prise d'essai** qui est beaucoup plus faible en ST-DCO et qui peut conduire à une augmentation du coefficient de variation de répétabilité dans le cas des essais sur eaux résiduaires (fort taux de MES) : le CV_r% devient équivalent voire plus haut que le CV_r% obtenu en DCO alors que sur eaux naturelles il était nettement plus bas.
- **L'utilisation de méthodes de détection différentes** en DCO peut expliquer en partie la dispersion des résultats plus importante pour cette méthode sur eaux naturelles.

Il est très difficile dans l'immédiat de cerner l'ampleur de l'effet de ces facteurs, notamment en lien avec la charge en matières en suspension.

A noter également que si les laboratoires utilisent des tubes de gamme différente cela peut conduire notamment à une augmentation du coefficient de variation de reproductibilité (CV_R%) mais surtout à des écarts relativement importants entre les mesures. Nous n'avons toutefois pas encore pu vérifier cette hypothèse et allons l'explorer lors des essais 2014.

La marque des kits utilisés pour les analyses en ST-DCO ne semble pas avoir d'influence sur les écarts de fidélité ou sur les écarts entre les mesures.