

# Caractérisation de la teneur globale en matière organique

## DCO vs. ST-DCO



Peut-on utiliser indifféremment l'une ou l'autre des mesures pour caractériser un échantillon ?

## DCO

Paramètre dont la valeur correspond au **résultat de la mise en œuvre** de la norme NF T90-101

## ST-DCO

Paramètre dont la valeur correspond au **résultat de la mise en œuvre** de la norme NF ISO 15705

Équivalence des résultats ?

1. Comparer les protocoles
2. Comparer des données

## Comparaison des protocoles DCO & ST-DCO

### DCO

- Ébullition à reflux,
  - Pendant 2 heures,
  - 10 ml
  - milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,
  - en présence de dichromate de potassium,
  - sulfate d'argent (*catalyseur d'oxydation*)
  - sulfate de mercure (II) (*complexer Cl-*)
- Refroidissement
- Titrimétrie de l'excès de dichromate avec une solution titrée de sulfate de fer (II) et d'ammonium
  - Avec indicateur ou
  - Par potentiométrie.
- Calcul de la DCO à partir de la quantité de dichromate de potassium réduite.

### ST-DCO

- Ébullition à reflux,
    - 150 °C pendant 2 h  $\pm 10$  min,
    - 2,00 ml  $\pm 0,02$  ml
    - milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,
    - en présence de dichromate de potassium,
    - sulfate d'argent (*catalyseur d'oxydation*)
    - sulfate de mercure (II) (*complexer Cl-*)
  - Refroidissement
  - Mesure :
    - de l'absorbance à 600\* nm avec comparaison à étalonnage ou lecture directe
    - Titrimétrie avec indicateur
- \* Ou à 348 nm, ou à 440 nm

## Comparaison des protocoles DCO & ST-DCO



### DCO

Interférences / limitations :

- Réaction chimique :
  - $\text{Cl}^- > 3\text{g/L}$
  - Hydrocarbures aromatiques et pyridine
  - COV
  - **Chaines ramifiées**

### ST-DCO

Interférences / limitations :

- Réaction chimique :
  - $\text{Cl}^- > 1\text{g/L}$
  - Hydrocarbures aromatiques et pyridine
  - COV
- spectrométrie :
  - **Coloration de l'échantillon**
  - **Mn, suivant la gamme**
  - **Turbidité après digestion**

*« Des essais détaillés ont donné une bonne comparaison entre la présente méthode et la méthode de l'ISO 6060.*

*Cependant, on ne peut pas admettre que cette méthode est comparable, dans tous les cas, à la méthode de l'ISO 6060 sans effectuer des essais, en particulier lorsqu'il est difficile d'obtenir un échantillon représentatif de 2 ml (par exemple les échantillons à teneur élevée en matières en suspension) »*

# Sources exploitées

- Pratique Cemagref :
  - **Études ST-DCO CEMAGREF**
    - Duchène et Ridet (1994). Carbone et azote réfractaire à l'épuration biologique. Info technique 96 (6), 8 p.
    - Ridet, Deronzier, Derlet (2001). Mesure de la DCO d'un échantillon par la méthode dite « Micro », 4 p.
  - **Études ST-DCO Agence**
    - Adour-Garonne (1996). Evaluation d'une méthode commerciale d'analyse de la D.C.O, comparaison avec la méthode normalisée AFNOR, 31 p.
- AGLAE
  - **Essai 10M2.2**
    - eau brute de STEP urbaine MES 138 +/- 3, COT 46 +/- 5, COD 23 +/-2, DCO ~ 300 mg/l
  - **Essai 10M1B2**
    - Eau naturelle filtré à 2 mm valeur cible ~ 35 mg/L + exploitation des 4 années antérieures
- SGS
  - **Mise en œuvre simultanée dans le cadre d'échantillons RSDE**

# Études ST-DCO CEMAGREF

deux gammes testées (EUB):

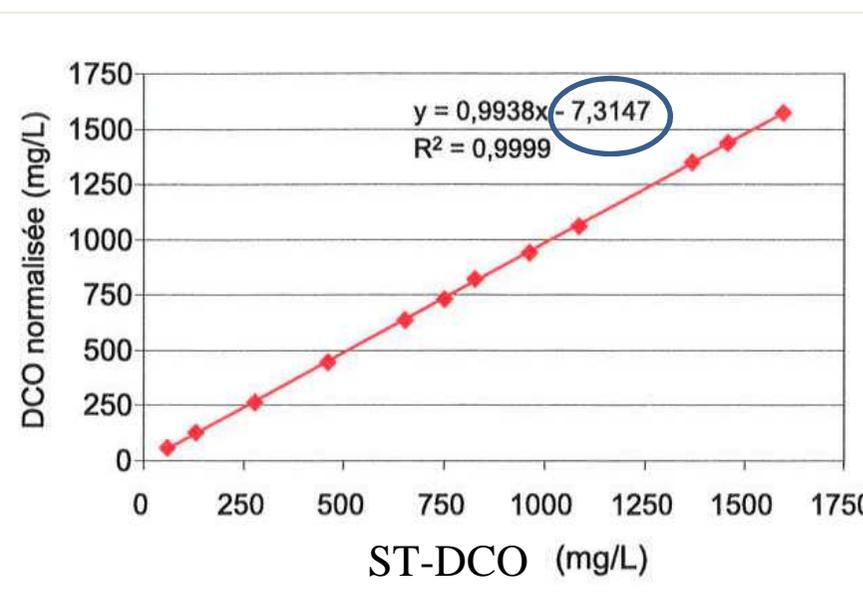
- 100-1 500 mg/L
- 20-150 mg/L

Étape indispensable = Broyage

- Turax ®
  - 30 s. à vitesse minimale,
- Mais contrepartie:
- perte de 2 à 3% de la DCO !

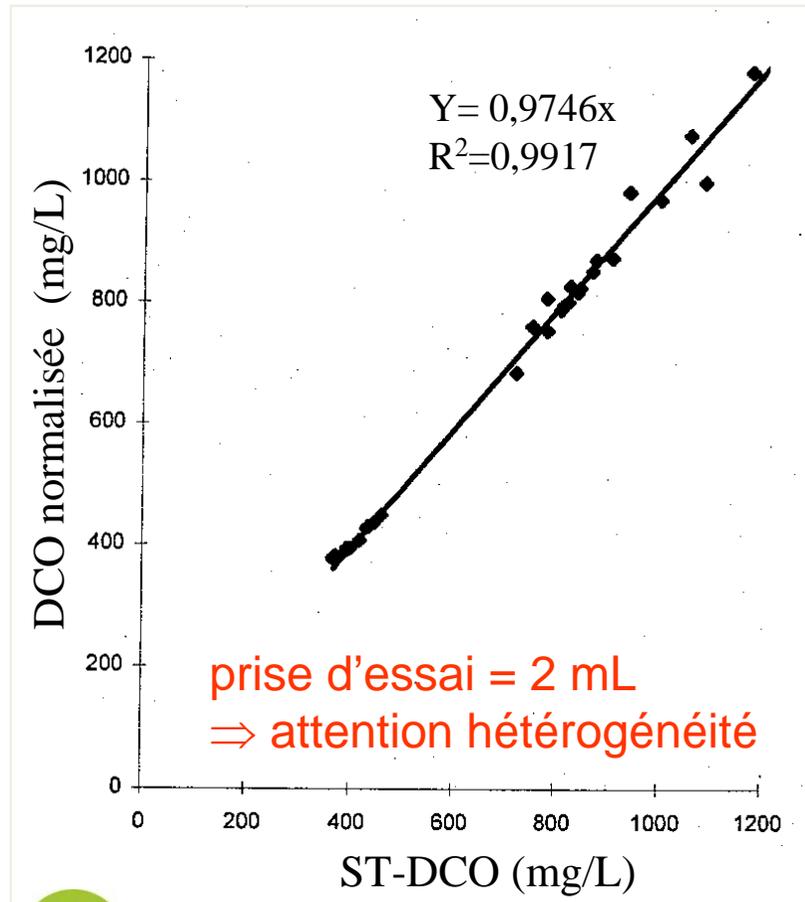
Respecter date péremption kit (§ cf. 6.7 norme ST-DCO) !

## DOMESTIQUE



# Études ST-DCO AE-AG

## PAPETERIE

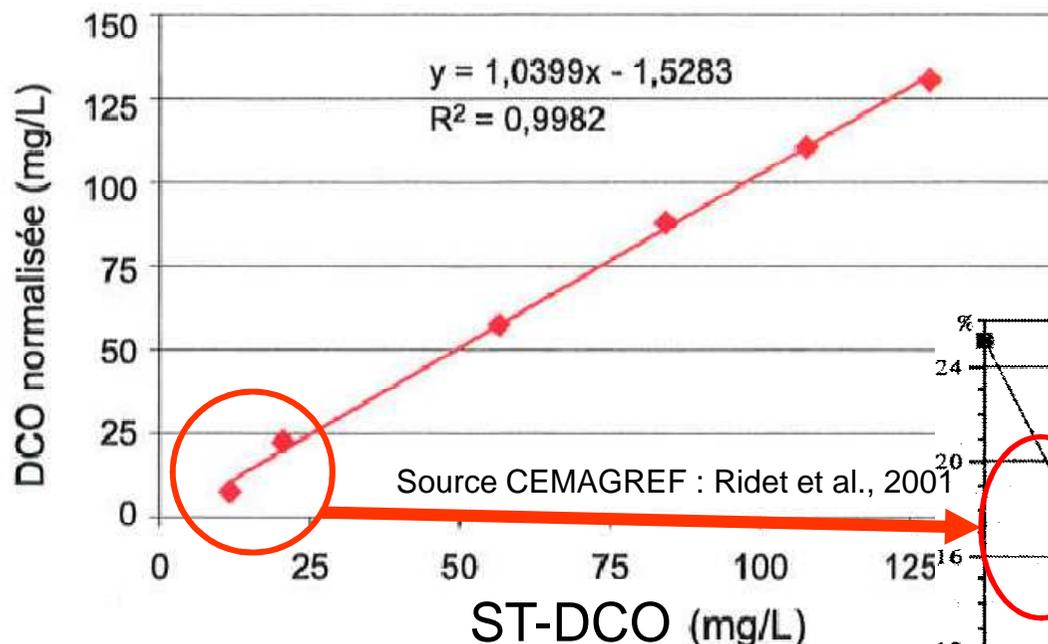


- Papeterie : 100 -4000 mg/L
- Pâte à papier : 250-500 mg/L
- Laiterie : 200 – 1500 mg/L
- Fromagerie : 30-3500 mg/L
- Agro : 30-1200 mg/L
- Tannerie : 1000-6000 mg/L
- Blanchisserie 30-1500 mg/L
- STEP urbaine : 34 à 2300 mg/L

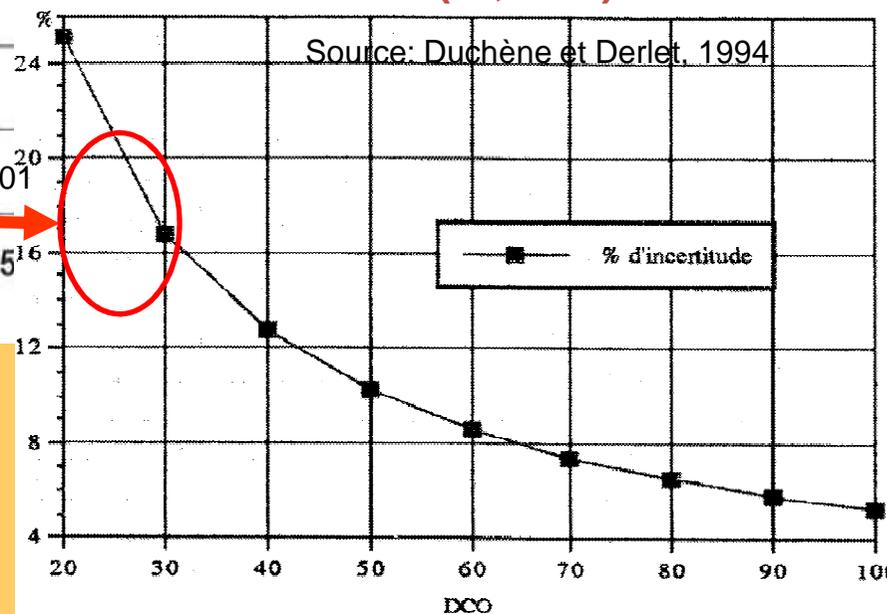
- DCO <100 :
    - écart < 10% pour 65% des mesures,
    - < 20 % pour 85% des mesures (cumulé)
  - DCO >100 :
    - écart < 10% pour 88 % des mesures
  - STEP urbaine : écart de 0 à ± 24 % d'écart
- EIL MEDD (1994, abs. MES, synth): corrélation

bonne corrélation au dessus de 100 mg/L  
plus aléatoire en dessous  
« conseils à respecter »  
nécessaire formation des agents

# Étude Cemagref – eaux traitées



**Incertitude (% , k=1)**



Valeur < 30 mg/L affichée par spectro :  
 réellement pertinente ?  
 → À remplacer par mesure du carbone  
 organique dissous ?

Idem date péremption kits à respecter !

- Pourcentage d'incertitude en fonction de la DCO

# Étude AGLAE –eaux brutes

- **Essai 10M2.2 :**

- eau brute de STEP urbaine 143 participants

- MES  $138 \pm 3$ , COT  $46 \pm 5$ , COD  $23 \pm 2$

- DCO :  $281 \pm 4$  (étendue : 217 à 319 IC<sub>99</sub> : 235-325) R% =5,5

- ST DCO :  $289 \pm 10$  (étendue : 145 à 380, IC<sub>99</sub> : 200-380) R%=10

- 18 « couple AA » /143 participants

# Étude AGLAE –eau naturelle

- **Essai 10M1B2 :**

- Eau naturelle filtré à 2 mm, valeur cible ~ 35 mg/L
- $CV_R DCO = 2 \times CV_R ST\text{-}DCO$  : indique que on est plus près de la LQ pour la DCO que pour la ST-DCO
- NF T90-101 : Potentiométrie plus répétable
- 4 essais précédents : gamme 35-65 mg/L, ST-DCO systématiquement < DCO
- Pas de corrélation sur EN (même lot, même labo) sur une eau de valeur typique 40 (35 pour ST)

# Dans le cadre du RSDE : étude **SGS**

Résultats comparables si:

- kits spécifiques selon la matrice traitée
  - Eaux dites propres : 10-150 mg O<sub>2</sub>/l
  - Eaux faiblement polluées : 15-300 mg O<sub>2</sub>/l
  - Eaux chargées et/ou Industrielles : 300-3 500 mg O<sub>2</sub>/l
- norme NF T90-101 pour effluents très chargés en MeS et/ou présentant une coloration interférente à la photométrie

## Dans le cadre du RDSE...

### DCO

- Réalisée sur eau traitée – corrélation moindre
- Assurer la représentativité de fonctionnement de l'installation
  - Méthode/RSDE  $\equiv$  méthode/autosurveillance

**Aucune** exploitation des données DCO  
(hors représentativité du prélèvement),

**ni** sur un secteur d'activité,

**ni** sur une zone géographique

# Aller plus loin ?

## Sur le plan technique

- Dans le cadre des commissions AFNOR T91B, ISO TC147, à partir des données collectées auprès de volontaires

## Sur le plan réglementaire

- NF ISO 15705 autorisée en auto-surveillance avec recalage périodique vs. NF T90-101
- Évolution vers le COT ou le COD ?