Réunion Technique COT du 03/02/2017

Compte-rendu

Début de réunion : 10H00

Présents : voir liste d'émargement en annexe 1

Introduction :

L'exploitation statistique des résultats des essais interlaboratoires (EILs) AGLAE pour le dosage de COT sur des eaux chargées en MES met fréquemment en exergue des disparités qui soulèvent des questions sur la fiabilité de la mesure.

Les pratiques analytiques mises en œuvre semblent jouer un rôle majeur, certaines ne permettant apparemment pas de récupérer efficacement le carbone de la fraction insoluble de l'échantillon.

Pour tenter d'y voir plus clair, fin 2016 AGLAE a mis en œuvre un EIL sur un matériau représentatif et suffisamment bien maîtrisé pour que des valeurs théoriques fiables soient disponibles.

Cet essai (16M2B.2) a démontré qu'en présence de MES, c'est la population haute qui se situe « dans le vrai ». Lors de cet essai, les z-scores ont d'ailleurs été calculés sur la base de la population haute, conduisant à un nombre important de résultats jugés non satisfaisants ($|z| > 3$).

Par ailleurs, une corrélation partielle a pu être établie entre le mode d'oxydation et les populations de résultats observées. Les laboratoires ayant procédé par oxydation chimique ont, sauf exception, obtenus des résultats faibles. Les résultats élevés ont été majoritairement obtenus par des laboratoires qui ont procédé à une oxydation par voie thermique avec catalyseur. Cependant, il y a également une majorité des laboratoires qui utilisent ce mode d'oxydation qui ont obtenu des résultats bas. Ces exceptions laissent supposer que la situation ne peut pas être réduite au choix du mode d'oxydation.

Afin de discuter de tout cela et fixer les modalités d'exploitation des prochains essais interlaboratoires AGLAE, une réunion a été organisée. La première partie de cette réunion était consacrée à des exposés :

- Monsieur Charpentier (AGLAE) a fait une rétrospective des observations enregistrées lors des essais interlaboratoires de ces dernières années
- Monsieur Ewen (Dr. Marx GmbH) a présenté son expérience de la question
- Monsieur Moisan et Madame Souchal (SIAAP Colombes) ont présenté leur expérience spécifique sur eaux résiduaires urbaines
- Madame Strub (AQUAREF/INERIS) a traité des questions réglementaires (françaises et européennes), dans le contexte particulier de la recherche d'alternatives à la mesure de DCO
- Monsieur Ghestem (AQUAREF/BRGM) a dressé un état de la normalisation (NF et ISO)

Les diaporamas présentés en séance sont repris en annexe.
La seconde partie de la réunion était consacrée aux échanges.

A noter que le COFRAC et l'ANSES avaient été conviés à cette réunion. Pour des raisons de disponibilité ils n'étaient pas en mesure d'y assister. Des échanges préalables (retranscrits en séance) ont néanmoins eu lieu avec le COFRAC (Monsieur Boivin et Monsieur Di Grégorio).

Le présent compte-rendu reprend les éléments essentiels de cette réunion technique.

Partie 1	Exposés

Exposé de Monsieur Charpentier : synthèse des observations AGLAE et retour sur l'essai 16M2B.2

Voir diaporama en annexe 2.

L'historique des observations d'AGLAE sur le dosage de COT est important. Essentiellement sur eaux propres, mais également sur eaux plus ou moins chargées en MES (eaux de surface et eaux résiduaires).

Un constat récurrent : la reproductibilité du dosage de COT se dégrade avec l'augmentation de la charge en MES de l'échantillon. Cette augmentation de la dispersion des résultats à l'échelle interlaboratoires va jusqu'à l'apparition de populations multiples. Or, lorsqu'aucun consensus ne se dégage des résultats fixer une valeur de référence devient ambigu.

Dans cette situation, la logique veut que l'on investigue. C'est d'ailleurs un point de la norme ISO 17043 qui spécifie les exigences générales relatives à la compétence des organisateurs de programmes d'essais d'aptitude et à l'élaboration et à l'exécution des programmes d'essais d'aptitude. AGLAE a donc entrepris une démarche.

En premier lieu, les laboratoires ont été questionnés sur leurs pratiques afin de détecter le ou les facteurs influant. Quatre semblent avoir plus d'effet :

- l'acidification de la prise d'essai à pH 2,
- le traitement de la prise d'essai (et le type de matériel utilisé pour cela),
- le procédé d'oxydation,
- l'agitation régulière avant et pendant l'injection si l'appareil est équipé d'un passeur d'échantillons.

En second lieu, un essai spécifique a été organisé pour tenter de savoir quelle(s) population(s) de résultats se rapproche(nt) des valeurs théoriques connues par préparation du matériau d'essai.
Lors de cet essai, trois populations ont été mises en évidence (au moyen d'outils statistiques appropriés). Celle qui est la plus proche de la teneur théorique en COT est la population haute qui est essentiellement constituée de laboratoires travaillant par voie thermique. Mais :

- un laboratoire déclarant travailler par oxydation chimique présente des résultats dans la population haute,
- une majorité de laboratoires travaillant en thermique se situent dans la population basse.

Suite à la présentation de Monsieur Charpentier, deux questions ont été posées :

Question 1 : Cet écart entre procédés d'oxydation est-il observé de manière répétée et est-il toujours dans le même sens ?

Réponse : L'écart n'est pas toujours statistiquement significatif, mais dès qu'il y a des MES dans l'échantillon un écart est généralement perceptible ; et oui, l'écart est toujours dans

le même sens : les résultats les plus élevés sont majoritairement présentés par des laboratoires procédant par voie thermique.
A noter que les observations effectuées sont similaires, que les MES soient en cellulose calibrée (essai 16M2B.2) ou des MES naturelles comme pour les échantillons mis en œuvre habituellement. En particulier, d'un essai à l'autre les laboratoires se positionnent globalement dans la même population. C'est vrai également pour l'essai 16M2B.2.

Question 2 : Le matériel utilisé (marque du COT-mètre) est-il un facteur déterminant ?

Réponse : Au travers des essais interlaboratoires, nous ne voyons pas d'effet fournisseur significatif. Seule observation intéressante : les kits HACH présentent de manière constante des résultats systématiquement situés dans la population haute.

Exposé de Monsieur Ewen : détermination du COT dans les eaux résiduaires chargées en MES

Voir diaporama en annexe 3.

L'exposé de Monsieur Ewen commence par une présentation de son laboratoire et une présentation des EILs organisés en Allemagne. Ces derniers apparaissent différents de ceux organisés en France, en particulier quant à leur fréquence et quant à la représentativité des échantillons envoyés.

Confronté à des difficultés lors du dosage du COT sur des eaux chargées en MES, le laboratoire a mené des travaux successifs d'optimisation.

Premier point abordé : la préparation de l'échantillon.

Quatre moyens différents d'homogénéiser / disperser les particules ont été évalués. L'Ultra-Turrax est indéniablement le plus efficace. Mais curieusement il n'améliore pas significativement la récupération du carbone particulaire lors de la mesure.

Le laboratoire a tout de même opté pour l'Ultra-Turrax pour ses analyses de routine.

A noter que les EILs vont dans le même sens : pas d'effet significatif du moyen de préparation de l'échantillon. Il faut néanmoins être prudent dans l'interprétation de cette information. Objectivement, il est concevable que l'effet soit réel mais ne transparaisse pas au niveau des EILs.

Second point abordé : le problème de la prise d'échantillon.

Les modalités et les moyens d'agitation et de pipetage sont rapidement discutés.

L'idéal reste le transvasement.

Troisième point abordé : la sédimentation dans le passeur.

L'agitation dans le passeur semble indispensable.

En cas d'utilisation d'une grande seringue, il est important de la remplir et la vider complètement à chaque injection. En effet, les MES sédimentent aussi dans la seringue.

Au niveau des EILs, l'effet de la mise en œuvre d'une agitation dans le passeur est perceptible (clairement sur certains essais, moins voire pas du tout sur d'autres).

Quatrième point abordé : l'oxydation.

La situation en Allemagne est un peu différente de celle en France. En effet, un cadre réglementaire oblige les laboratoires travaillant sur eaux résiduaires à procéder par voie thermique.

Suite à la présentation de Monsieur Ewen, deux commentaires ont été faits et une question a été posée :

Commentaire 1 : A propos de la prise d'échantillon, un témoignage de la difficulté que le fractionnement représente a été fourni. Des essais réalisés au SIAAP sur eaux résiduaires démontrent qu'il faut être très vigilent dès lors que l'on veut réduire un prélèvement à un échantillon de volume plus limité. Suite à ces essais, imposer une procédure n'a pas été jugé pertinent. Mais vérifier l'efficacité de sa procédure de travail semble nécessaire.

Commentaire 2 : La vitesse d'agitation dans le passeur est un paramètre important. Si elle n'est pas assez élevée, les MES sédimentent. Mais si elle est trop élevée, il se crée un vortex. Dans les deux cas la représentativité de l'aliquote qui est injecté dans l'appareil est altérée.

Question 3 : La solution ne serait-elle pas de filtrer l'échantillon puis de doser le carbone séparément sur l'eau et les MES ?

Réponse : Le dosage de carbone sur matrices solides n'est actuellement pas très développé dans les laboratoires travaillant sur eaux résiduaires. Sans compter qu'il faut résoudre la question des carbonates. Il semble plus facile de s'en tenir aux techniques actuellement mise en œuvre, mais en veillant à l'efficacité des étapes clés.

Exposé de Madame Souchal et Monsieur Moisan : retour d'expérience du SIAAP sur l'analyse de COT

Voir diaporama en annexe 4.

Les constats faits par le SIAAP rejoignent ceux de Monsieur Ewen.

L'exposé commence par une présentation du laboratoire de Colombes et de son rôle au sein de la structure. Le cœur de métier du SIAAP est l'eau résiduaire, mais le laboratoire doit pouvoir également travailler sur eaux de surfaces.

Le laboratoire dispose des deux procédés : un COTmètre à oxydation thermique et un COTmètre à oxydation chimique.

L'acquisition du COTmètre à oxydation chimique découle de l'obligation réglementaire de pouvoir descendre à 0,3 $mg.L^{-1}$ (agrément environnement), là où le thermique descend difficilement en dessous de 3 $mg.L^{-1}$.

Assez rapidement, la question de la comparabilité des résultats en thermique et en chimique s'est posée pour le laboratoire. Il s'est avéré que :

- sur une solution de phtalate de potassium (composé facilement oxydable) il n'y a pas d'écart,
- sur une solution de phtalocyanine de cuivre (plus difficilement oxydable), il y a un écart si l'on n'augmente pas les quantités de réactifs chimiques,
- sur une suspension de cellulose, il n'y a pas équivalence ; avec des rendements de récupérations du carbone particulaire vraiment très faibles pour la méthode mise en œuvre au SIAAP.

D'où la stratégie mise en place selon la charge en particule (globalement : COTmètre à oxydation thermique pour les entrées de station et COTmètre à oxydation chimique pour les sorties).

La préparation des échantillons est assurée par une procédure mêlant homogénéisation / dispersion (broyage Ultra-Turrax à 10000 $tr.min^{-1}$ pendant 30s), acidification et congélation.

Malgré tout, le laboratoire est confronté de manière récurrente à des zéta-scores non satisfaisants. Après examen de la situation (incluant la reprise des travaux d'estimation de l'incertitude), le laboratoire a conclu que l'écart ne provenait pas d'un défaut de maîtrise du processus à leur niveau, mais de la pertinence des valeurs assignées aux matériaux d'essais lors des EILs. Les questionnements et les travaux menés par AGLAE pour améliorer la situation confirment cette interprétation du laboratoire.

Concernant la problématique du remplacement de la DCO par le COT, le laboratoire s'est livré à un suivi du rapport DCO / COT en entrée et en sortie de station. Il apparaît que la corrélation est loin d'être évidente, avec différentes explications possibles (notamment des aspects analytiques).

Suite à la présentation de Madame Souchal et Monsieur Moisan, plusieurs questions et commentaires :

Question 4 : Quel est le temps de réaction mis en œuvre pour la méthode par oxydation chimique ?

Réponse : 6 min. Le paramétrage des appareils est un travail à faire avec soin, le test à la phtalocyanine de cuivre permettant de statuer sur l'efficacité.

Question 5 : Pourquoi une congélation des échantillons ?

Réponse : Accessoirement pour leur conservation. Mais c'est aussi pour augmenter le cassage de grain. Attention : lors de la décongélation, il se produit généralement une ré-

agglutination. C'est pourquoi les échantillons sont systématiquement passés à l'Ultra-Turrax une seconde fois après décongélation.

Commentaire 3 : La limite de quantification (LQ) en oxydation thermique est annoncée à 3 $mg.L^{-1}$ dans l'exposé du SIAAP. Il semble que l'on puisse descendre un peu plus bas, mais il y a consensus des participants pour dire que ce n'est pas possible d'aller en dessous de 1 $mg.L^{-1}$.

Question 6 : La contrainte réglementaire d'atteindre 0,3 $mg.L^{-1}$ en eaux propres est indiscutablement à l'origine de l'utilisation large de la méthode par oxydation chimique en France. D'où vient cette valeur ?

Réponse : En séance, il n'a pas été possible de retrouver l'origine de cette valeur. Après la réunion, Madame Strub nous a remonté l'information. La définition de cette valeur de 0,3 $mg.L^{-1}$ pour la LQ du COT a été fixée par la Direction de l'Environnement et de la Biodiversité et par la Direction Générale de la Prévention des Risques. Elle repose sur un retour d'expérience de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau (RSDE phases I et II). Le site déclaratif RSDE http://www.ineris.fr/rsde/recherche/rechercher_laboratoire.php fait état des revendications de 30 laboratoires (dont 28 français) qui déclarent atteindre la LQ demandée de 0,3 $mg.L^{-1}$. Certains affirment même aller plus bas encore.

Commentaire 4 : Un peu en marge du sujet de la réunion, AGLAE a tenu à saluer le travail fait par le SIAAP sur ses zéta-scores. Cet indicateur est fourni aux laboratoires pour qu'ils vérifient leurs estimations d'incertitudes. Rares sont les exploitations aussi poussées.

Exposé de Madame Strub : révision de la DERU – travaux 2015-2016

Voir diaporama en annexe 5.

DERU = Directive Eaux Résiduaires Urbaines = Directive européenne n°91/271 du 21/05/91

C'est la volonté de la DG ENV (= Directorate-General for the Environment) de la Communauté Européenne de réviser cette directive qui est en grande partie à l'origine du focus actuel sur le dosage du COT.

Dans le sillage de la Directive Cadre sur l'Eau, l'Union Européenne a mis en place le groupe d'experts CIS (pour Common Implementation Strategy) dont l'un des objectifs est de traiter de l'impact des produits chimiques sur l'environnement. A ce titre, le CIS est à l'écoute de l'ECHA (European CHemical Agency) qui intervient dans le cadre de la réglementation REACH (sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques - en vigueur depuis le 1er juin 2007) en identifiant les substances jugées extrêmement préoccupantes pour l'environnement et la santé humaine. Ces substances sont classées SVHC (pour Substances of Very High Concern) et font l'objet de contraintes visant à garantir d'une part que les risques sont maîtrisés, d'autre part que ces substances seront progressivement remplacées par des produits de substitution appropriés.

Début 2015, l'oxydant utilisé pour la mesure de DCO, le Cr VI, était classé SVHC dans le cadre d'une liste préliminaire, avec une date de fin d'utilisation autorisée fixée à 2017. Devant cette épée de Damoclès menaçant les pratiques actuelles de surveillance des rejets, des réflexions ont été engagées par la Communauté Européenne (DG ENV).

Ces réflexions ont été menées par un groupe d'experts européens qui a rendu son avis au CIS le 26 mai 2016, après avoir intégré tous les tenants et aboutissants. Il a notamment été acté que :

- la DCO est un indice dont le résultat dépend directement de la méthode de mesure et n'est donc *sensu stricto* pas remplaçable, en particulier pour la prédiction de la préemption d'oxygène à long terme sur un milieu par un rejet,
- que cet indice est d'importance technique majeure pour le pilotage des processus d'assainissement,
- qu'il est d'usage généralisé en matière de contractualisation (dimensionnement des stations d'épuration, réception des travaux, garantie d'efficacité sur 20 ans),
- qu'il sert à la taxation.

Conclusion du groupe d'experts : le COT est la meilleure alternative à la DCO, mais il n'est pas rigoureusement équivalent. Par ailleurs, les coûts techniques et d'adaptation réglementaire engendrés par un changement sont importants.

Entre le début des travaux et la restitution au CIS, le statut REACH du Cr VI a été arbitré sur la base d'une dangerosité maitrisable. Cela ne supprime pas la nécessité de remplacement progressif, mais à un horizon plus lointain.

Au final, décision a été prise de ne pas réviser la DERU spécifiquement sur le point de l'utilisation de Cr VI, mais de mettre en œuvre une révision plus approfondie. Aucune modification n'est donc demandée à ce titre aux états membres. En France, la Direction de l'Environnement et de la Biodiversité du Ministère de l'écologie, de l'Environnement et de la Mer a opté pour un basculement de la DCO vers la ST-DCO et l'acquisition progressive de données appariées ST-DCO / COT. Il est bien acté que le passage à la ST-DCO induit un risque de sous-estimation qui peut être significative. Ce risque est accepté.

Suite à la présentation de Madame Strub, plusieurs questions et commentaires :

> *Question 7* : Sur le plan réglementaire, comment le passage DCO vers ST-DCO sera-t-il formalisé ? Et dans quels délais ?
>
> Réponse : Le basculement DCO vers ST-DCO sera officialisé dans la prochaine révision de l'arrêté du 7 juillet 2009 relatif aux modalités d'analyse dans l'air et dans l'eau dans les ICPE et aux normes de référence. Le calendrier de cette révision n'est pas publié à ce jour. Il est donc difficile de donner un délai.
>
> A noter qu'un élargissement de cet arrêté aux méthodes d'analyse des sols est en cours d'élaboration. C'est donc dans ce cadre que pourrait être spécifiée l'utilisation de la ST-DCO en lieu et place de la DCO.

Question 8 : Quid de l'acquisition de données appariées COT / ST-DCO ?

Réponse : La démarche sera organisée avec les Agences de l'Eau.

Question 9 : Se tenir informé des orientations et des évolutions de la réglementation est très compliqué ! Par quelle voie faut-il passer ?

Réponse : Les Agences de l'Eau doivent pouvoir être un bon vecteur d'informations. Il faut les questionner régulièrement. Le CIRCA (Communication & Information Resource Centre Administrator) est une source également intéressante. Adresse web : https://circa.health.fgov.be/Public/irc/environment/Home/main?f=login&referer=http%3A%2F%2Fcirca.health.fgov.be%2FMembers%2Firc%2Fenvironment%2FHome%2Fmain. Voir modalités d'accès dans le diaporama téléchargeable à l'adresse suivante : http://www.tcontas.pt/eventos/public_procurement/slides/manha01/6_CIRCA_HFehr.pdf.

Commentaire 5 : Madame Strub indique que des travaux intéressants sont disponibles sur les corrélations entre paramètres du fonctionnement des stations d'épuration, en particulier une étude allemande dont le rapport (en allemand) peut être téléchargé à l'adresse suivante : https://circabc.europa.eu/webdav/CircaBC/env/Water%20Industries/Library/URBAN%20WASTE%20WATER/C%20-%20Meetings%20and%20Workshops/1%20-%20Urban%20Waste%20Water%20Expert%20Group/4%20-%20COD%20replacement%20(working%20group)/CSB_TOC%20study%20DE%20LANUV.pdf

Commentaire 6 : Pour compléter les comparaisons DCO / ST-DCO / COT, il serait intéressant que les organisateurs d'EILs proposent les trois paramètres sur le même échantillon. AGLAE précise que c'est dorénavant le cas pour ses essais sur eaux résiduaires.

Exposé de Monsieur Ghestem : COT COD – point sur la normalisation

Voir diaporama en annexe 6.

Trois documents normatifs (norme ou projet de norme) portent sur le dosage du COT / COD :

- La norme NF EN 1484 est la principale norme utilisée en Europe et en France. Elle porte sur l'oxydation thermique et sur l'oxydation chimique. Elle date de 1997 et nécessiterait d'être révisée
- Les deux autres sont des normes ISO en cours d'élaboration :
    - l'ISO/CD 20236 (oxydation thermique uniquement) est à un stade avancé ; le vote DIS devrait bientôt avoir lieu
    - l'ISO/NP 21793 (oxydation radicalaire) vient tout juste d'être accepté en tant que nouveau projet (son contenu est donc encore très provisoire)

Au niveau CEN, il a été décidé d'attendre la parution de la norme ISO 20236 avant d'étudier sa reprise ou pas en norme EN et, en conséquence, d'étudier l'éventuel besoin de révision de la norme EN 1484. Ces discussions pourraient démarrer courant 2018 (délai correspondant à celui de la parution probable de l'ISO 20236). Si la norme ISO 20236 était reprise en norme EN,

il serait nécessaire de réviser la norme EN 1484 notamment en y conservant le principe d'oxydation chimique non décrit dans le projet ISO 20236.

Une des principales évolutions des projets ISO par rapport à la norme NF EN 1484, concerne la prise en compte des particules pour le dosage du COT. Le test « cellulose » qui a un statut « informatif » dans la norme NF EN 1484 devient « normatif » dans les projets ISO. Cette évolution semble de nature à permettre un meilleur contrôle de la capacité des appareils et des méthodes à prendre en compte la phase particulaire de l'échantillon. Cette évolution devrait répondre en partie à la problématique soulevée par l'étude AGLAE.

Dans l'ISO/CD 20236, le test « cellulose » doit être réalisé dans chaque série analytique. Trois prises d'essai doivent être analysées. Le biais et la fidélité doivent être inférieurs ou égaux à 10%. Le niveau de concentration passe de 100 mg/l dans la NF EN 1484 à 10 mg/l (exemple) dans le projet ISO CD 20236. Il sera nécessaire de vérifier la faisabilité du test à un niveau aussi bas. Dans le cas contraire, des commentaires devront être faits pour corriger le document ISO (des retours d'expérience des laboratoires sont les bienvenus au sein de la commission T91B).

Concernant la capacité de minéralisation de la méthode, la phtalocyanine de cuivre (NF EN 1484) est remplacée dans le projet ISO 20236 par l'acide nicotinique. Sur ce même sujet, l'ISO 21793 présente une partie très intéressante en fin de document : une liste de substances plus ou moins oxydables et les rendements obtenus sur ces substances avec la méthode de la norme. Ces informations ont l'avantage de permettre une évaluation « objective » de la méthode sur une large gamme de substances. L'utilisation d'une telle liste dans les différentes normes d'analyse du COD faciliterait la comparaison entre ces normes reposant sur des principes différents. Pour les laboratoires, le choix d'une gamme élargie de « substances tests » (au-delà de la phtalocyanine ou de l'acide nicotinique) permettrait une évaluation interne plus complète des méthodes (choix par exemple de 3 ou 4 substances à utiliser comme contrôle interne de qualité et couvrant au mieux la gamme « d'oxydabilité »). Ceci permettrait sans doute également de répondre à une autre partie de la problématique soulevée par l'étude AGLAE.

Une telle approche pourrait également être particulièrement utile pour d'autres paramètres et pour les normes ou méthodes associées (ex : Phosphore, Cyanures, Azote, DBO, …).

Evidemment, cette liste ne couvre pas le particulaire.

Commentaires et questions suite à l'exposé de Monsieur Ghestem :

> *Question 10* : Il est impossible actuellement de se procurer la phtalocyanine de cuivre (rupture de stock chez tous les fournisseurs) ! Que faire ?
>
> Réponse : L'acide nicotinique est une alternative (cf ISO CD 20236).

Commentaire 7 : Le niveau de charge pour le test cellulose de l'ISO/CD 20236 (10 mg.L^{-1}) est jugé faible. Il est indiqué aux laboratoires qu'il est encore temps de faire des remontées d'informations à l'ISO, mais c'est le dernier moment (après il sera trop tard).
Ceci dit, l'obligation de faire le test dans chaque série va dans le bon sens.

Commentaire 8 : Un essai interlaboratoires de validation de la norme ISO 20236 est en cours. Il permettra d'évaluer la reproductibilité de la méthode. L'organisateur d'EILs allemand AQS est le maître d'œuvre de cet essai.

Partie 2	Discussions

Trois thématiques ont essentiellement été abordées :

1/ La difficulté repose-t-elle sur un écart entre la méthode par oxydation chimique et la méthode par voie thermique ?

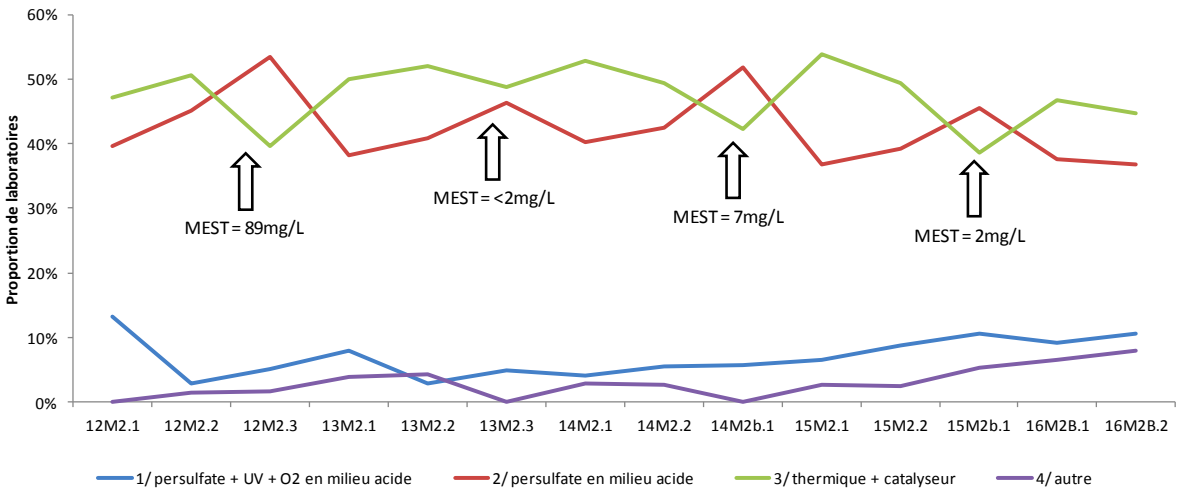
2/ Quels axes d'amélioration possible ?

3/ Quelle stratégie AGLAE doit elle adopter pour l'exploitation et l'interprétation des essais futurs ?

1/ oxydation chimique *versus* thermique

En France, les COTmètres par oxydation chimique sont très présents dans les laboratoires. Comme déjà vu lors des exposés, l'origine de ce choix technique vient de ce seuil à 0,3 $mg.L^{-1}$ présent dans la réglementation française sur l'environnement, qui ne peut pas être atteint en thermique.

Une petite proportion de laboratoires possèdent les deux appareils et peuvent utiliser l'un ou l'autre selon la nature de l'échantillon comme nous avons pu le voir lors des EIL AGLAE (la proportion de laboratoires utilisant l'oxydation thermique diminue sur les essais à bas niveau de concentration pour lesquels les eaux utilisées sont peu chargées en MES).



A l'opposé, en Allemagne les laboratoires sont essentiellement équipés en thermique.

Les disparités entre résultats dès lors qu'il y a des MES dans l'échantillon sont-elles liées à la méthode d'oxydation ? Clairement non, pas exclusivement.

Il semble plus facile d'atteindre la valeur cible lorsque l'on procède en thermique, mais procéder en thermique ne garantit pas le résultat. Et quelques résultats produits par oxydation

chimique sont dans la cible, suggérant que l'on peut travailler efficacement par oxydation chimique.

Des discussions en séance, il ressort que si l'on optimise efficacement la procédure de travail et le paramétrage du COTmètre, on doit pouvoir atteindre la cible en oxydation chimique. A cet égard, il semble important d'optimiser la vitesse d'agitation dans le passeur d'échantillons (agitation qui semble nécessaire), la nature de l'oxydant utilisé, et le temps de réaction (en lien avec l'oxydant utilisé).

Il est signalé par un participant à la réunion que certains résultats observés lors des EILs peuvent être le fait de laboratoires qui n'ont pas l'habitude de travailler sur eaux résiduaires pour le COT (et qui rendent des résultats malgré tout, pour se tester). Il pourrait être judicieux de poser la question dans le formulaire de résultats.

2/ axes d'amélioration possibles

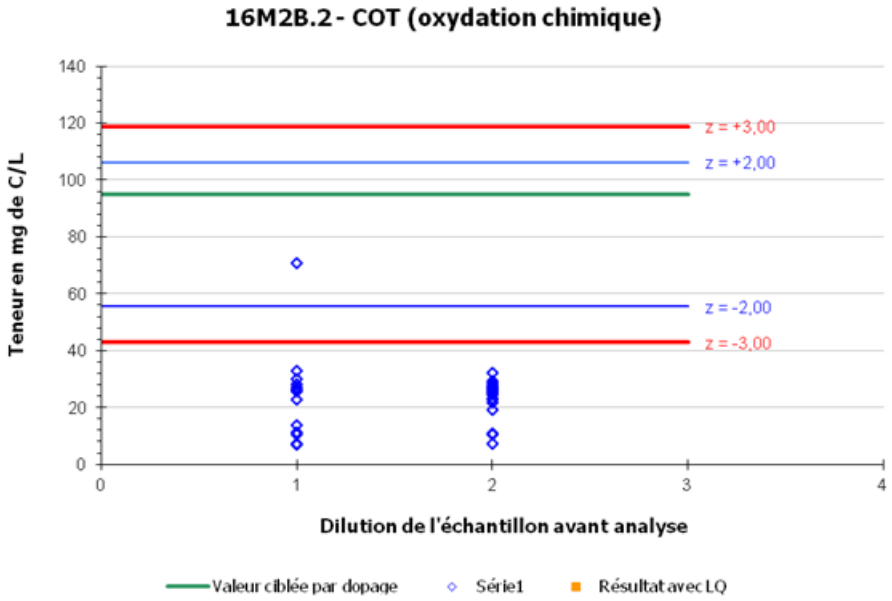
La première étape d'une action corrective semble être de refaire un test cellulose comme conseillé dans le point 3 de l'annexe C de la norme NF EN 1484. « Refaire » car il semble inconcevable à tous qu'un laboratoire puisse être accrédité sur eaux résiduaires sans avoir passé avec succès le test cellulose.

Ensuite, il faut sûrement regarder à l'agitation dans le passeur d'échantillons (attention à ne pas trop agiter notamment pour que l'aiguille ne se retrouvent pas au milieu du vortex). Le traitement de l'aliquot pour homogénéiser les MES dans la prise d'essai est également un facteur qui peut jouer, car toutes les MES n'ont pas une taille limitée à 100 µm alors que les aiguilles ont des diamètres limités. Une acidification permet également d'améliorer l'homogénéisation des MES pour la prise d'essai.

Faire également un test avec une substance plus difficilement oxydable (phtalocyanine de cuivre ou acide nicotinique par exemple).

La question des gammes de travail a ensuite été examinée. Le niveau de concentration de l'essai 16M2B.2 se situe dans la gamme haute de travail en oxydation chimique.
Question a été posée à AGLAE : tous les laboratoires diluent-ils ? Et voit-on un effet de la dilution ?
En d'autres termes, après dilution retrouve-t-on en oxydation chimique des résultats plus proches de ceux du thermique qu'en l'absence de dilution ?
Réponse d'AGLAE en séance : pas d'effet significatif observé.

Information complémentaire portée au présent compte-rendu :



en abscisse : 1 = sans dilution 2 = avec dilution

En première approche, il semble que l'on puisse écarter le défaut de linéarité de la méthode par oxydation chimique lorsque la concentration est élevée. Le travail sans dilution à des niveaux de concentration élevés semble satisfaisant.
En séance, il est néanmoins apparu intéressant de chercher à mesurer plus finement l'effet de la dilution en demandant aux participants à un EIL de diluer selon un facteur imposé.
Le SIAAP et le Laboratoire de la Métropole Européenne de Lille indiquent que diluer une eau contenant des MES est difficile, et qu'il y a une réelle nécessité à y travailler.

3/ stratégie d'AGLAE pour les prochains EILs

Monsieur Guarini souligne que cette situation rencontrée avec le COT pose une difficulté particulière à AGLAE.

En effet, devant une singularité technique comme celle-ci il appartient normalement à tout organisateur d'EILs d'explorer la question et de chercher à savoir qu'elle est le niveau de concentration le plus plausible (voir ISO 17043). Ceci pour évaluer correctement les performances des laboratoires, y compris en terme de justesse, et par là-même tirer la profession vers le haut.

C'est ce qu'AGLAE a fait, l'essai 16M2B.2 étant l'essai final permettant de vérifier les hypothèses.

Il en résulte que dorénavant, dès lors que deux populations se distinguent en présence de MES c'est la population haute qui devrait être prise pour référence. Avec pour conséquence un grand nombre de participants (en particulier ceux travaillant en oxydation chimique) recevant un z-score non satisfaisant.

Or, un z-score non satisfaisant n'est pas anodin pour un laboratoire. Pour éviter des difficultés, certains peuvent avoir le réflexe de se détourner d'AGLAE au profit d'un organisateur d'EILs moins regardant. Cela s'est déjà produit par le passé.

Préalablement à cette journée technique, un échange téléphonique a eu lieu avec le COFRAC (discussion entre Monsieur Charpentier et Monsieur Boivin). Le COFRAC rappelle que l'obtention de z-scores non satisfaisants ne peut pas servir à justifier un écart en audit. En cas de z-score non satisfaisant, c'est la manière de traiter la non-conformité qui compte.

Pour AGLAE, se pose néanmoins la question de l'orientation des futurs essais :

- faut-il détourner la difficulté en travaillant sur des matériaux présentant des teneurs suffisamment faibles en MES (sur lesquels on est sûr de ne pas voir deux populations) ?
- faut-il systématiser le travail sur des matériaux reconstitués (avec valeurs ciblées par dopage, séparément en carbone dissous et en particulaire, comme pour l'essai 16M2B.2) ?
- faut-il calculer les z-scores sous-population par sous-population ?

Après discussion, il est convenu que :

- il ne faut pas éluder la difficulté en veillant à rester dans une situation trop confortable
- il ne faut pas masquer les écarts observés

Décision a été prise de reprendre les essais sur matériaux naturels, en faisant varier les teneurs en MES dans la gamme rencontrée habituellement sur les matériaux analysés en routine.

Si un écart significatif est observé, durant toute l'année 2017 un double calcul de z-score sera effectué : un premier z-score sous-population par sous-population, qui sera le z-score officiel pour l'essai, et un second z-score établi par référence à la teneur la plus plausible (sur la population haute).

L'objectif est de laisser le temps aux laboratoires d'améliorer leur analyse. Dans cette optique AGLAE produira si possible dès le récapitulatif de résultats des z-scores selon les deux modes de calcul (population par population, et population haute en référence) pour que les laboratoires aient la possibilité de tester des actions correctives rapidement.

Les laboratoires auront également la possibilité de rendre des résultats supplémentaires avec une dilution de l'échantillon pour ceux qui veulent tester cette action corrective. AGLAE imposera le facteur de dilution pour pouvoir comparer les résultats et évaluer globalement l'efficacité de l'action. Il sera rappelé qu'il est conseillé de ne pas faire de dilution en utilisant une pipette mais plutôt un bécher.

Passée cette année de transition, seul le z-score établi par référence à la teneur la plus plausible sera calculé.

L'ensemble des laboratoires participants sera informé de cette stratégie qui vise à améliorer la situation sans pénaliser les laboratoires qui sauront anticiper.

Pour compléter cette incitation, la discussion sur le site Internet d'AGLAE initiée par Monsieur Ewen sera relancée.

Pour terminer, les questions posées dans le formulaire de résultats (qui constituent les métadonnées permettant l'interprétation) ont été passées en revue. Il a été décidé d'en enlever certaines ; pour d'autres, de les reformuler ; et des questions nouvelles ont été introduites. La liste exhaustive de ces changements n'est pas reprise dans le présent compte-rendu. Retenons :

- pour la question relative aux méthodes mises en œuvre, la modalité « Kit HACH » sera introduite
- deux questions sur l'agitation dans le passeur seront distinguées : « Agitation dans le passeur oui/non » et « Homogénéisation de l'échantillon pendant toute la durée du prélèvement oui/non »
- question sur le diamètre intérieur de l'aiguille de prélèvement plutôt que sur la taille maximale des particules que le système peut aspirer
- ajout d'une question « Avez-vous validé votre méthode avec le test cellulose : test réalisé ? oui/non avec succès ? oui/non »

Conclusion de la journée :

Question 11 : Des écarts similaires sont-ils observés pour d'autres paramètres (Ptotal, NTK, …) ?

Réponse : AGLAE ne voit pas de telles disparités pour d'autres paramètres au travers des EILs. Monsieur Moisan indique que le SIAAP a exploré cette question (en intralaboratoire) et confirme qu'il n'a pas rencontré d'autre situation similaire.

A noter que l'amélioration espérée de la justesse de ce dosage de COT va conduire à une augmentation des valeurs fournies aux clients. Il va falloir expliquer …

Remerciements :

L'équipe d'AGLAE organisatrice de cette journée remercie vivement l'ensemble des participants pour la qualité des échanges qui ont eu lieu.

Elle remercie tout particulièrement les intervenants pour la pertinence de leurs exposés : Madame Souchal, Madame Strub, Monsieur Charpentier, Monsieur Ewen, Monsieur Ghestem et Monsieur Moisan.

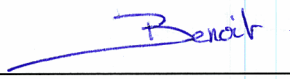
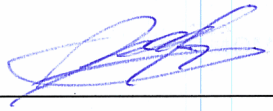
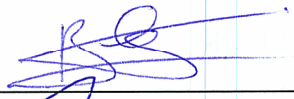
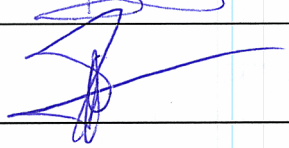
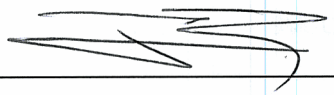
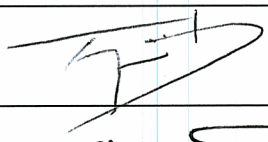
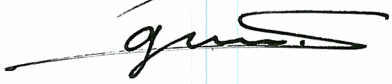
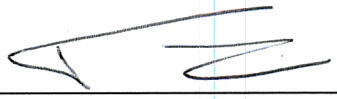
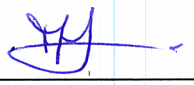
Fin de séance : 16H00

LISTE DE PRESENCE

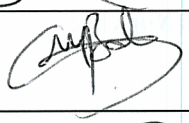
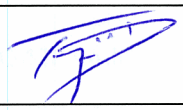
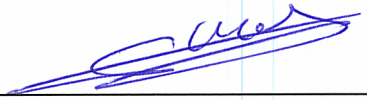
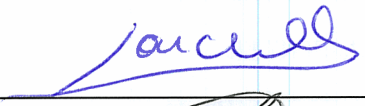
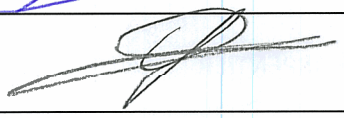
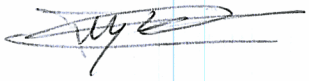
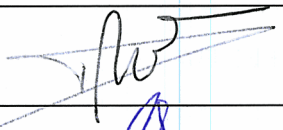
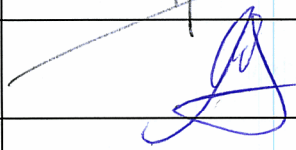
Réunion technique : COT sur eaux résiduaires

Date : vendredi 3 février 2017

Lieu : Bureaux Paris Nord Est, 14 rue de l'Aqueduc, 75010 Paris

Participant	Laboratoire	Emargement
Mme BENOIT	SGS MULTILAB	
Mr BERLAND	AREVA MINES	
Mr CAMPOS	EUROFINS HYDROLOGIE OUEST	
Mme CARPENTIER	LE LAB EAU	
Mr CHARPENTIER	AGLAE	
Mr EWEN	DR MARX Gmbh	
Mr GHESTEM	BRGM	
Mme GRANDJEAN	LDA 39	
Mr GUARINI	AGLAE	
Mr GUERIN	ARKEMA France	
Mme LACOSTE	AGLAE	
Mme ~~LAEUIL~~ HILT	CAR SAS - GROUPE CARSO	

LISTE DE PRESENCE

Mme LE GOFF	AVEYRON LABO	Excusée.
Mr MOISAN	SIAAP	
Mme NOURI	CARSO	
Mme PALE	LABORATOIRE DES PYRENEES	
Mr POINTILLART	AGLAE	envoié en retard P/o Ph Guerini 
Mme SAUNIER	METROPOLE EUROPEENNE DE LILLE	
Mr SIMON	ANALYTIK- JENA France	
Mme SOUCHAL	SIAAP	
Mme STRUB	INERIS	
Mr TEYSSEYRE	LABORATOIRE DES PYRENEES	
Mr TROUVE	LASAT	
CASTAREDE	CARSO	



AGLAE - Le COT sur eaux résiduaires

Synthèse des observations effectuées sur le COT – Retour sur l'essai 16M2B.2

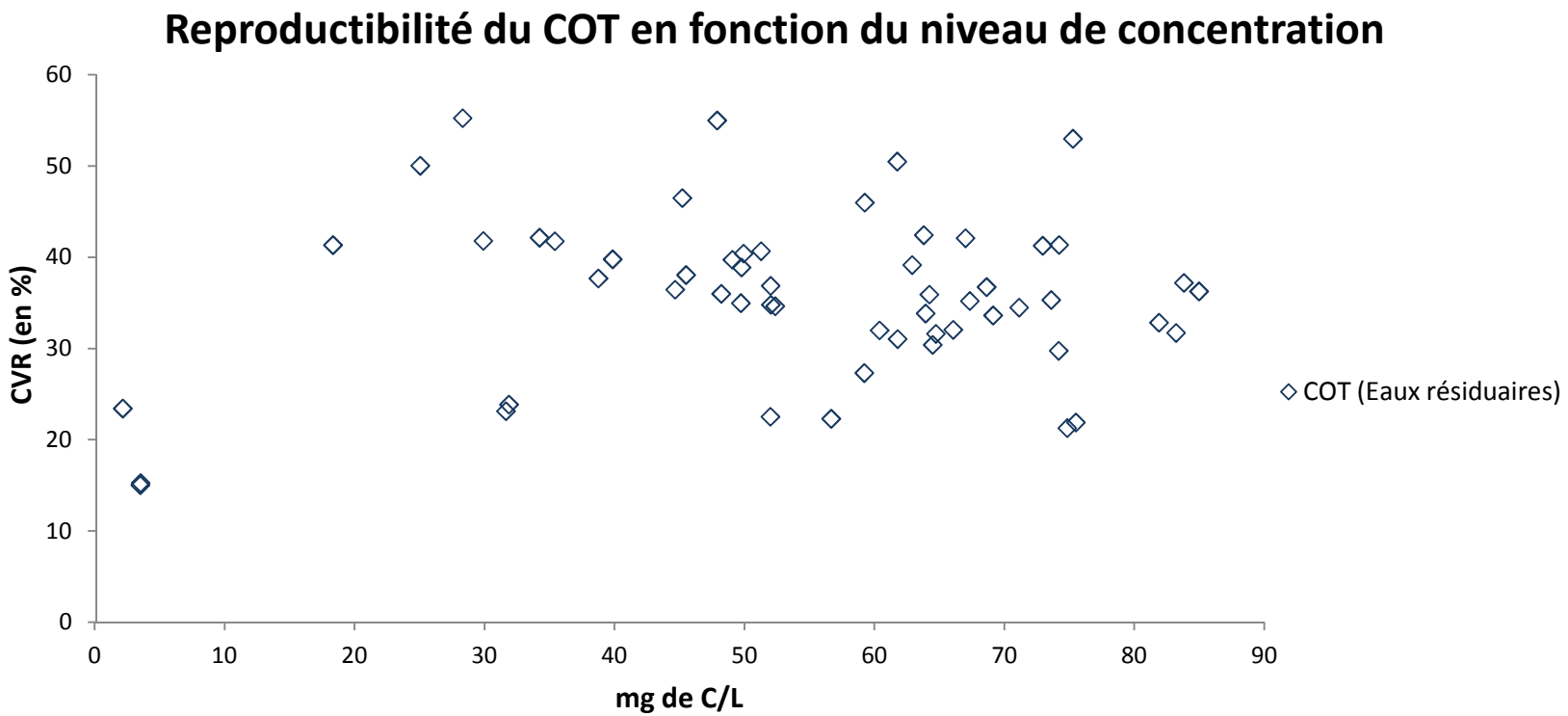


Le COT sur eaux résiduaires

- Paramètre mis en œuvre depuis 14 ans sur eaux résiduaires (environ 40 essais déjà réalisés)
- 80 participants lors du dernier essai
- Matrice généralement utilisée : eaux brutes de STEP, éventuellement diluée (MEST en moyenne à 155 mg/L), pas de dopage

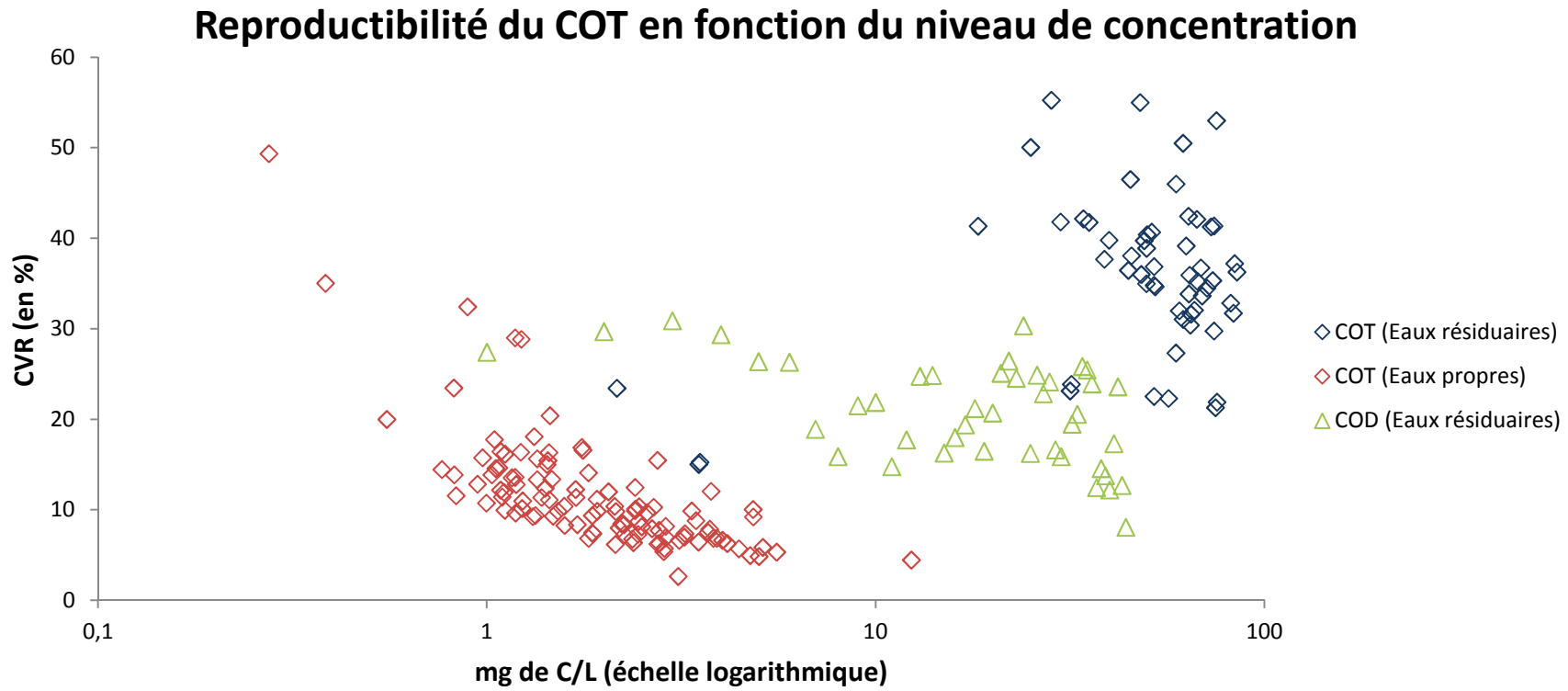
Dispersion des résultats

- Résultats peu reproductibles (CVR en moyenne à 35%)

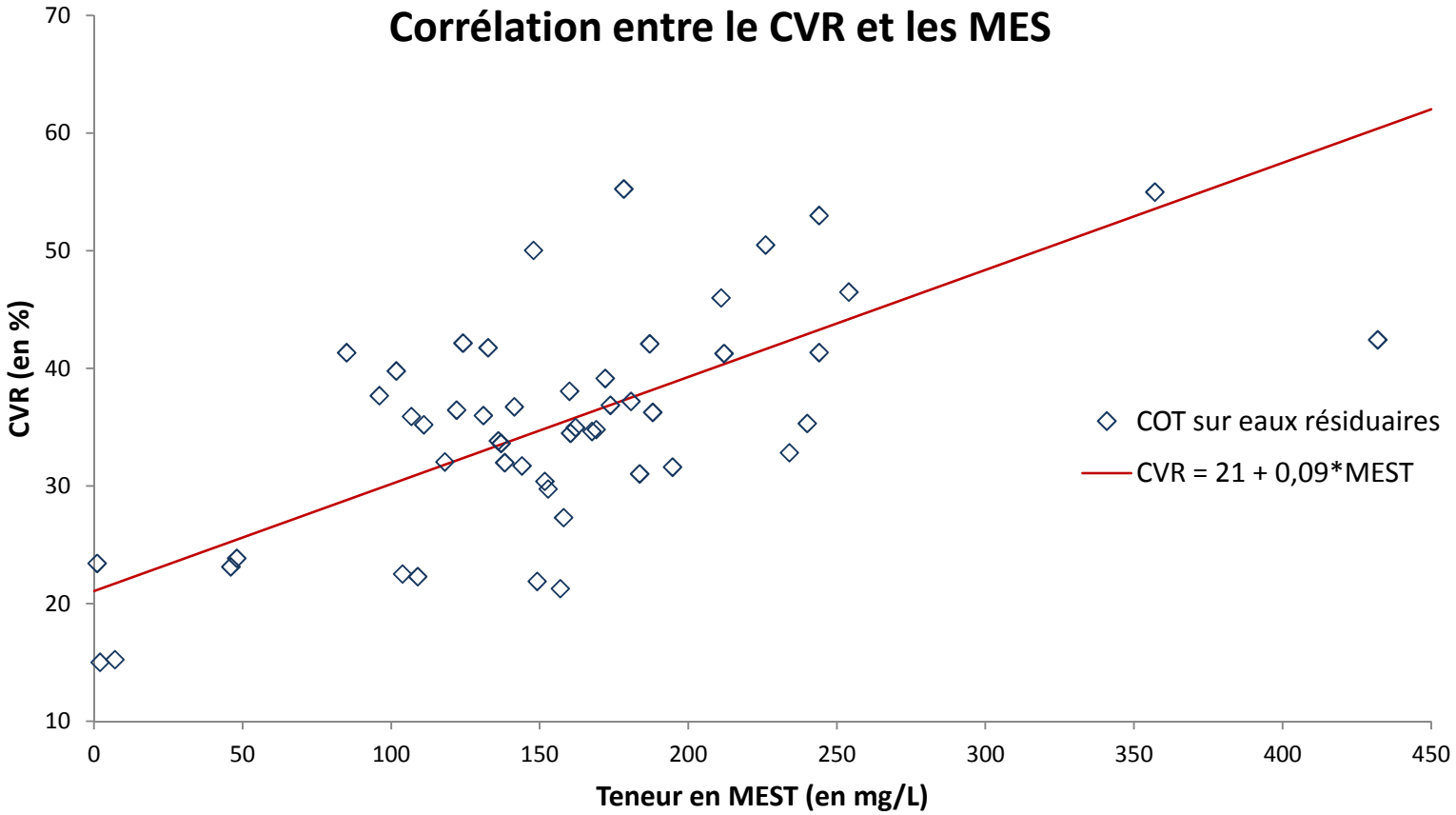


Dispersion des résultats

- Comparaison avec le COT sur eaux propres (CVR≈10%) et le COD (CVR≈20%)

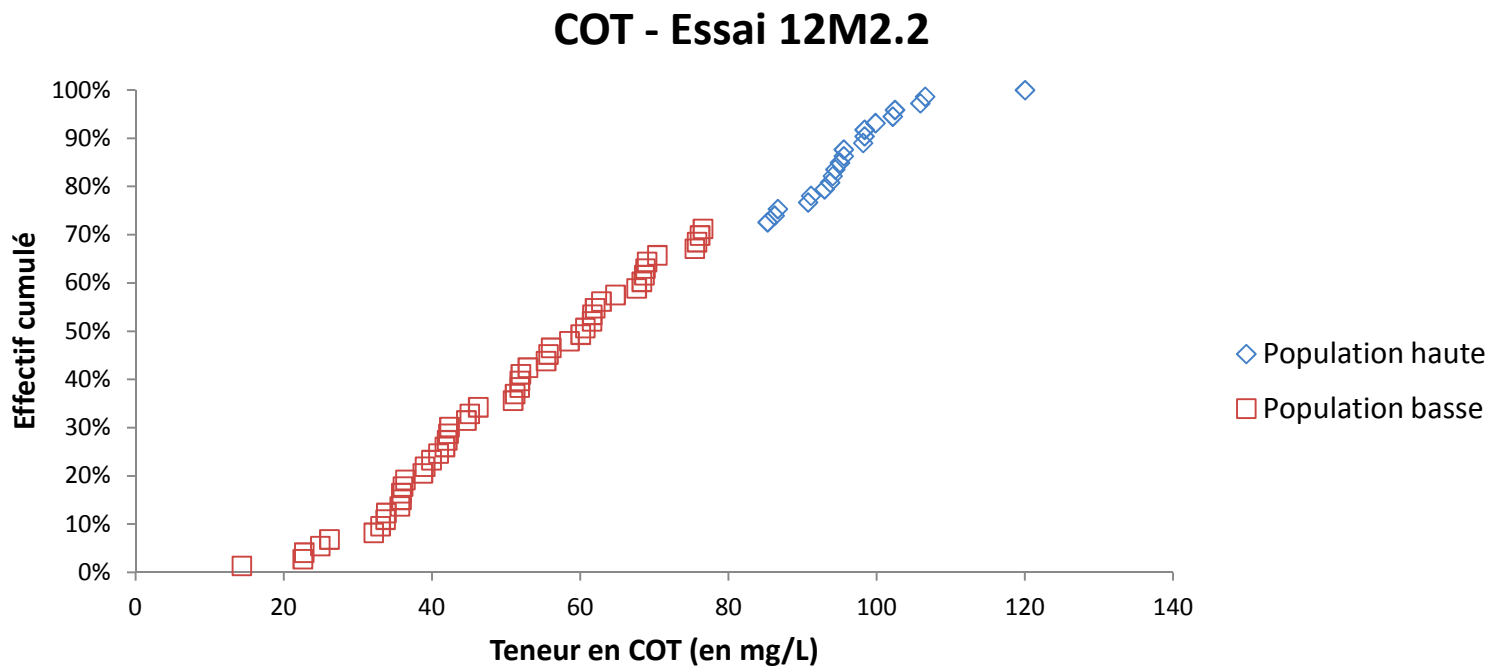


Dispersion liée aux MES



Populations multiples

- En 2012, utilisation d'un logiciel qui permet d'identifier des populations multiples de résultats.



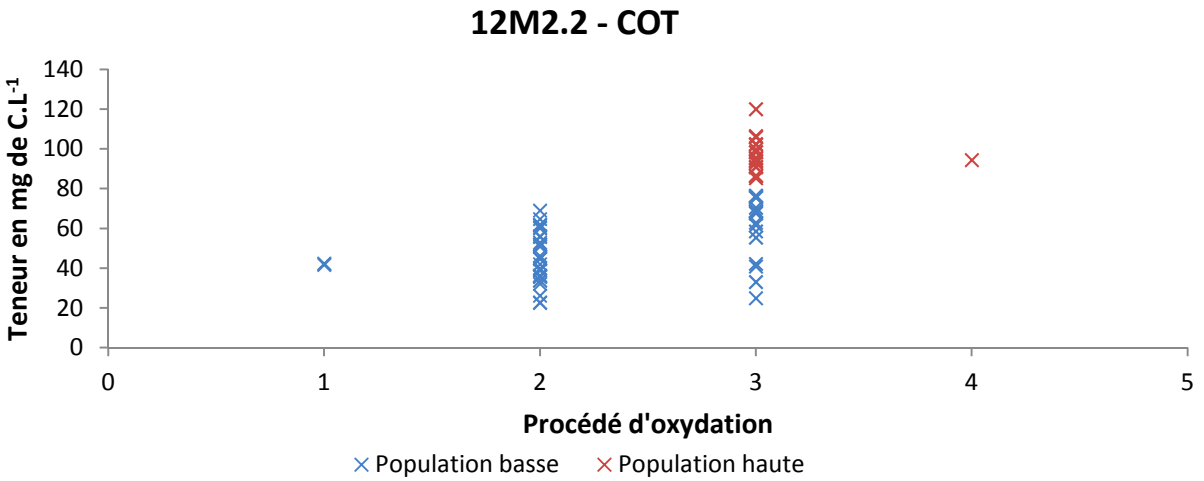
Populations multiples

- Observation quasi-systématique de populations multiples depuis.

Essai	Nombre de populations identifiées
12M2.2	2
14M2.1	2
14M2.2	3
15M2.1	3
15M2.2	2
16M2B.1	2
16M2B.2	3

Populations multiples

- Recherche d'écarts entre méthodes



Méthodes utilisées	
1/ persulfate + UV + O2 en milieu acide	2 laboratoires
2/ persulfate en milieu acide	32 laboratoires
3/ thermique + catalyseur	36 laboratoires
4/ autre	1 laboratoire



Populations multiples

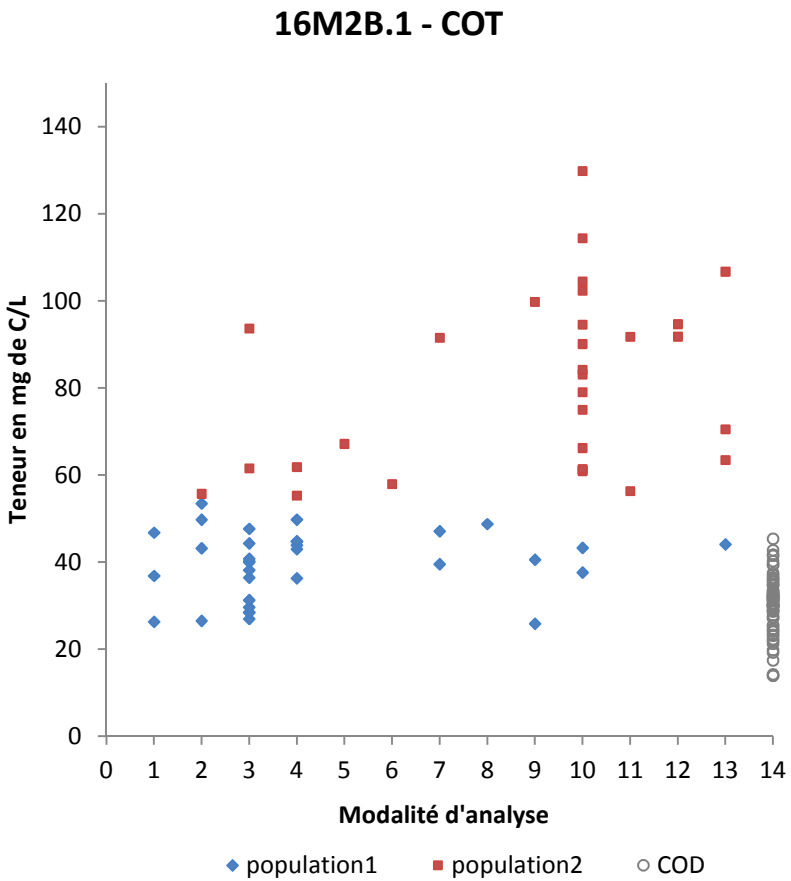
- Questionnaire approfondi
  - Congélation des échantillons
  - Acidification de la prise d'essai
  - Homogénéisation de l'échantillon avant la prise d'essai pour analyse
  - Matériel utilisé pour effectuer la prise d'essai
  - Traitement de la prise d'essai destinée à la mesure du COT et matériel utilisé (ultrason, disperseur...)
  - Mode de mesure du COT (COT = CT- CIT ou mesure directe)
  - Procédé d'oxydation (persulfate en milieu acide à chaud, thermique+ catalyseur, etc...)
  - Agitation régulière avant et pendant l'injection si l'appareil est équipé d'un passeur d'échantillon
  - Taille maximale des particules que le système d'injection peut aspirer (en mm)
  - Marque de l'appareil



Populations multiples

- 4 modalités semblent avoir plus d'effet sur les résultats
  - **Acidification de la prise d'essai à pH 2**
  - **Traitement de la prise d'essai destinée à la mesure du COT et matériel utilisé** (ultrason, disperseur...)
  - **Procédé d'oxydation** (persulfate en milieu acide à chaud, thermique+ catalyseur, etc...)
  - **Agitation régulière avant et pendant l'injection si l'appareil est équipé d'un passeur d'échantillon**
  - Taille maximale des particules que le système d'injection peut aspirer (en mm) => pas assez de réponses pour être exploitée

Populations multiples



Modalités analytiques	Effectif
1/ oxydation chimique sans traitement sans agitation sans acidification	3
2/ oxydation chimique sans traitement sans agitation avec acidification	5
3/oxydation chimique sans traitement avec agitation sans acidification	14
4/oxydation chimique sans traitement avec agitation avec acidification	8
5/oxydation chimique avec traitement avec agitation sans acidification	1
6/oxydation chimique avec traitement avec agitation avec acidification	1
7/oxydation thermique sans traitement sans agitation sans acidification	3
8/oxydation thermique sans traitement sans agitation avec acidification	1
9/oxydation thermique sans traitement avec agitation sans acidification	3
10/oxydation thermique sans traitement avec agitation avec acidification	16
11/ oxydation thermique avec traitement sans agitation avec acidification	2
12/oxydation thermique avec traitement avec agitation sans acidification	2
13/oxydation thermique avec traitement avec agitation avec acidification	4

On n'arrive pas à expliquer totalement les populations avec les modalités analytiques de notre questionnaire + Pas de référence externe => traitement séparé de chaque population



Essai 16M2B.2

- En septembre 2016, mise en œuvre d'un essai visant à montrer quelle population est dans « le vrai ».

- Préparation d'un matériau avec une valeur de COT indépendante des résultats des participants, obtenue par dopage d'une matrice.



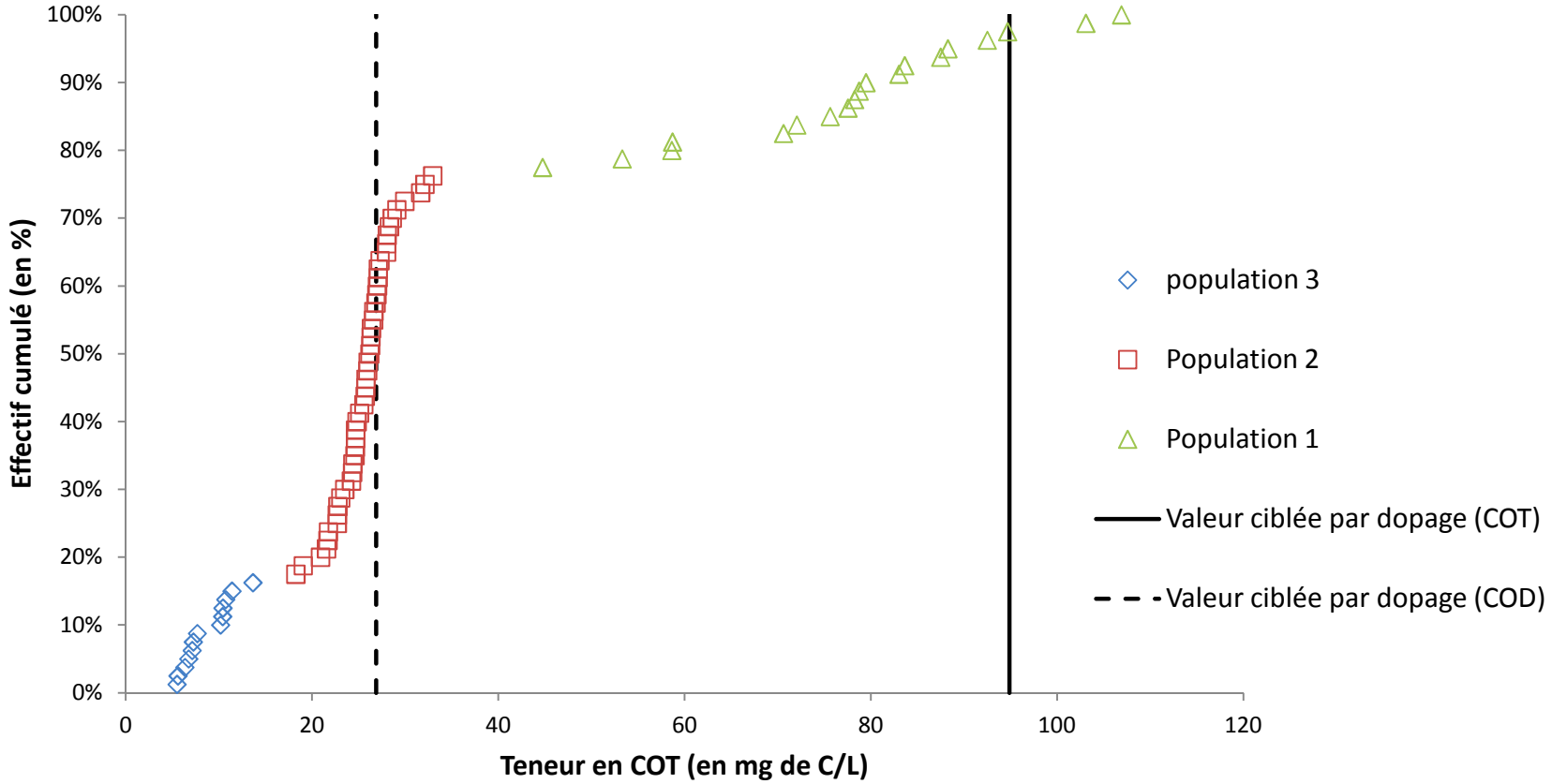
Essai 16M2B.2

- Utilisation d'une matrice avec peu de carbone organique (≈6 mg de C/L) et peu de MES (≈5 mg/L) : eau nitrifiée de station d'épuration urbaine
- Dopage en COD avec du phtalate de potassium ($C_8H_5KO_4$) à hauteur de 21 mg de C/L.
- Dopage en CO particulaire avec de la cellulose ($(C_6H_{10}O_5)n$) de taille 10-160µm à hauteur de 68 mg de C/L

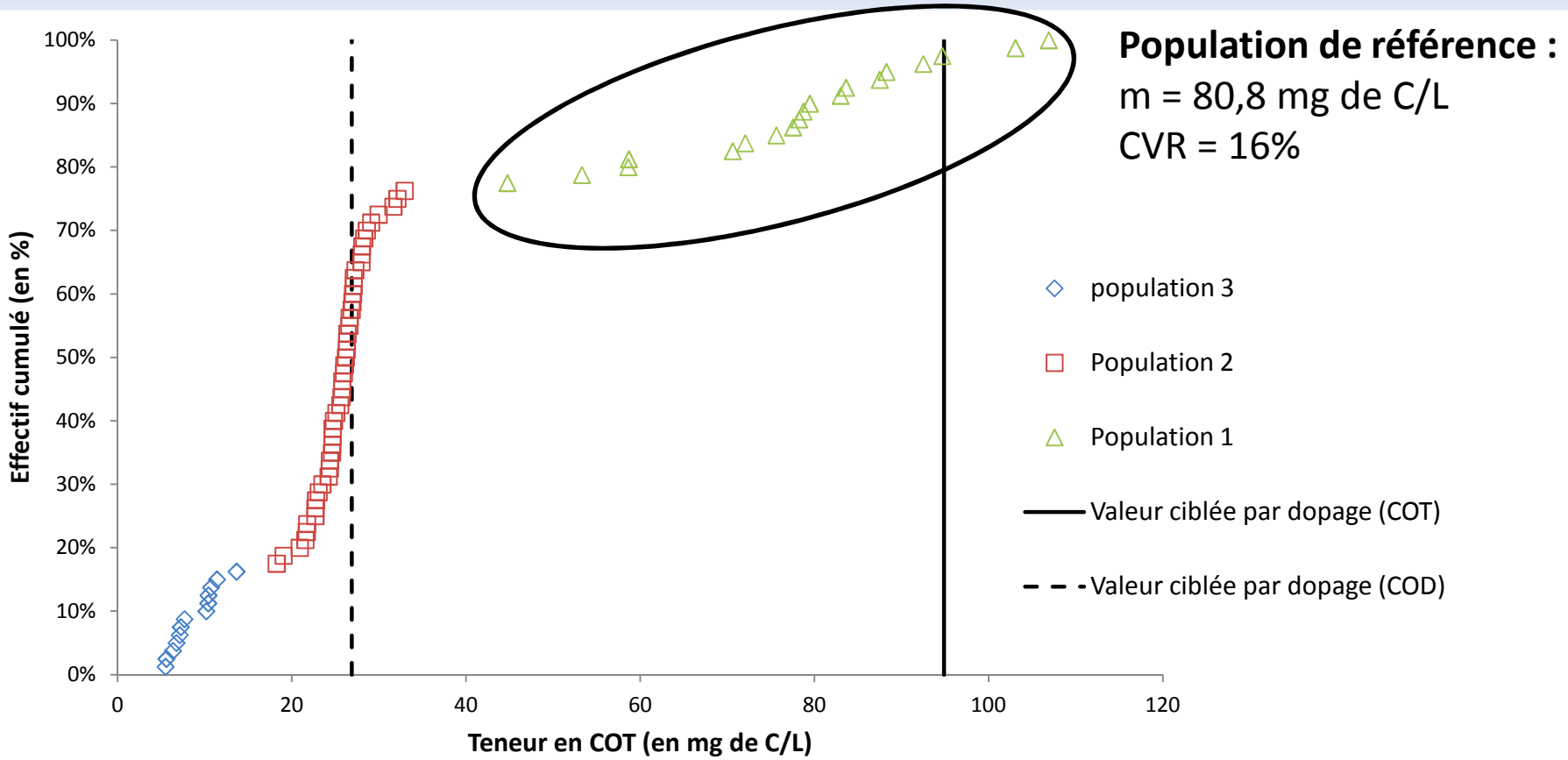
Valeur ciblée par dopage en COD : 27 mg de C/L

Valeur ciblée par dopage en COT : 95 mg de C/L

Essai 16M2B.2



Essai 16M2B.2



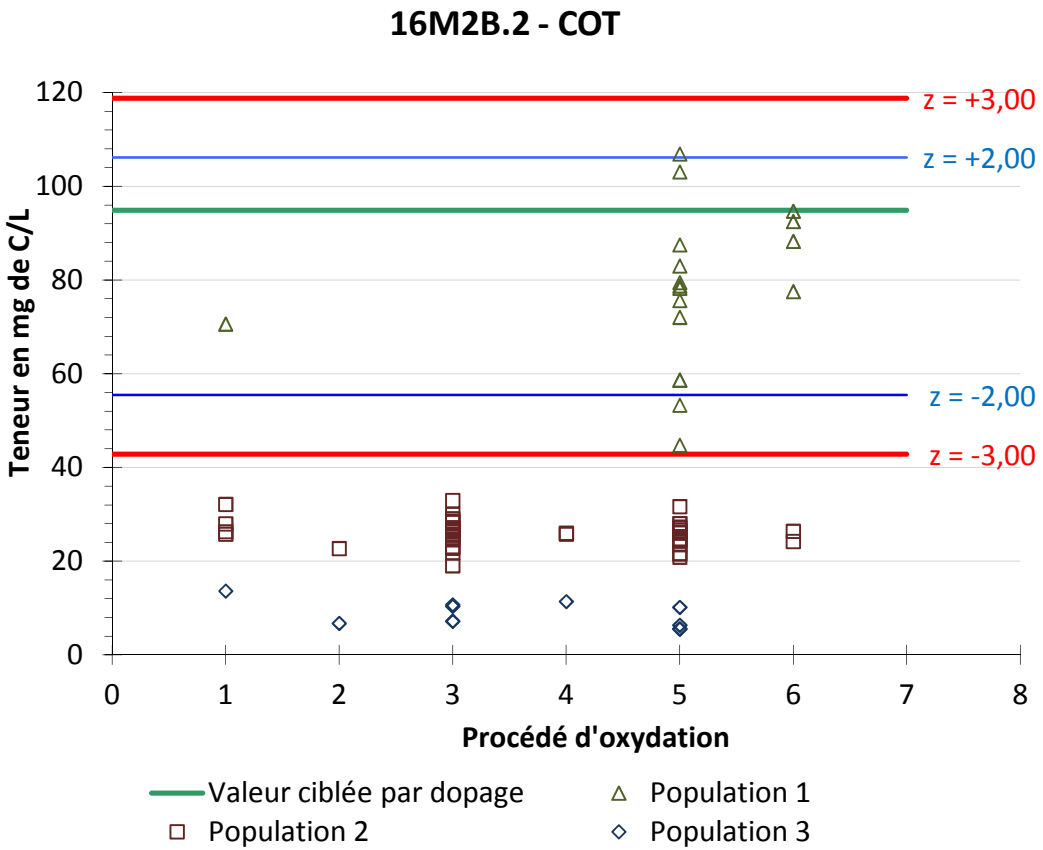
Population de référence :
m = 80,8 mg de C/L
CVR = 16%

Essai 16M2B.2

- 20% de laboratoires évalués en « satisfaisant »

	Nombre de z-scores (%)
|z|<2	**16** (20,0%)
2≤|z|<3	**3** (3,8%)
3≤|z|	**61** (76,3%)

Essai 16M2B.2



Procédé d'oxydation	Nombre de résultats
1/ persulfate + UV + O2 en milieu acide à chaud	6
2/ persulfate + UV + O2 en milieu acide à froid	2
3/ persulfate en milieu acide à chaud	25
4/ persulfate en milieu acide à froid	3
5/ thermique + catalyseur	34
6/ Autre	6
7/ Sans réponse	4



Merci pour votre attention

AGLAE réunion technique COT 2017

Détermination du COT dans

les eaux résiduaires

chargées en MES



AGLAE réunion technique COT 2017

Intervenant: Alfred Ewen

Responsable du département
« Analyses Chimiques »

Société: Dr. Marx GmbH

Gewerbepark 1

D 66583 Spiesen-Elversberg

Contact: Tel.: +49 / 68 21 / 97 18 - 26

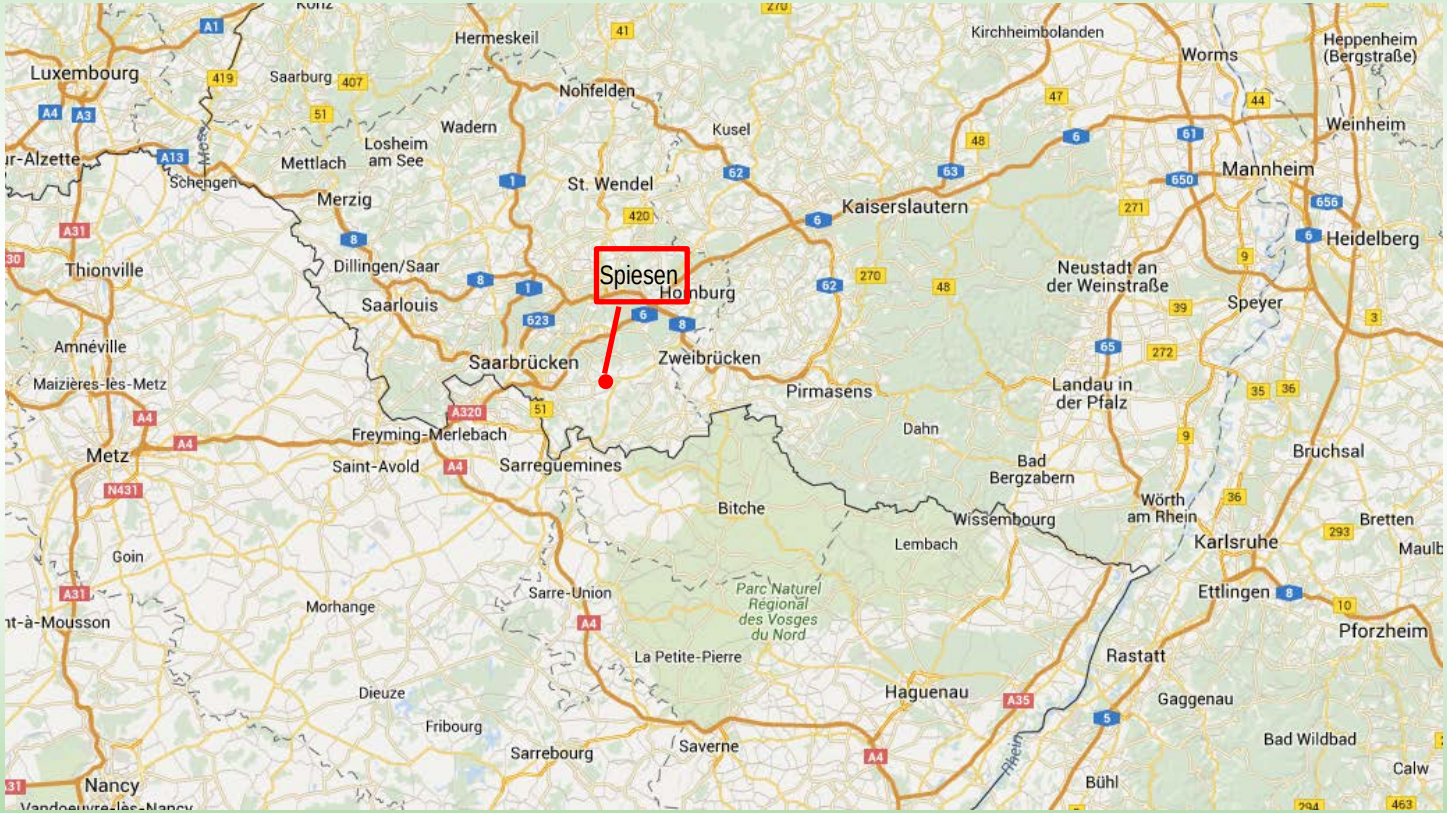
Fax: + 49 / 68 21 / 97 18 - 51

alfred.ewen@drmarxgmbh.de



AGLAE réunion technique COT 2017

Laboratoire allemand en Sarre près de la frontière française (à proximité de la Lorraine et de l'Alsace)

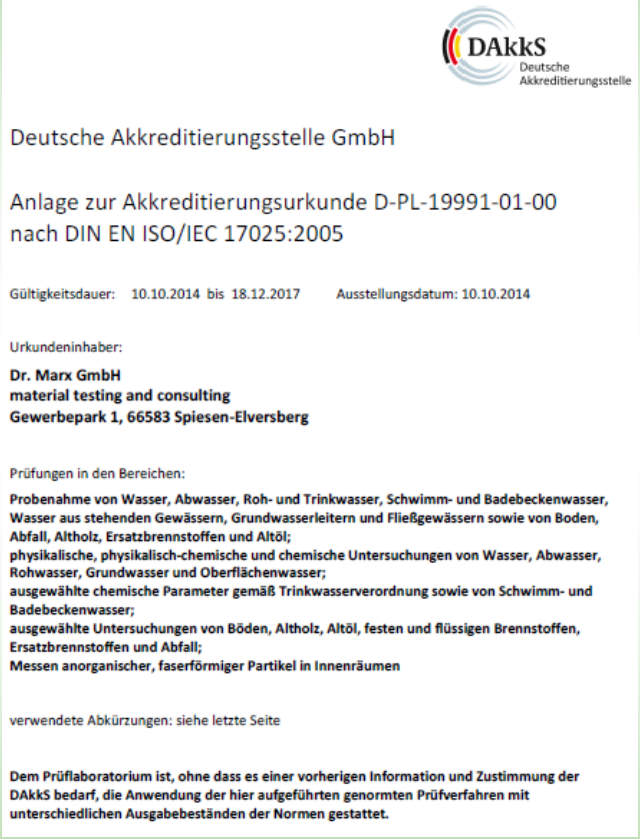


AGLAE réunion technique COT 2017

Département « Analyses Chimiques »

- Accrédité selon DIN EN ISO/IEC 17025
- Notifié en Allemagne pour les analyses d'eau *(correspond à l'agrément en France)*
- Agréé pour les analyses d'eau potables en Allemagne
- Agréé par le Ministère de l'Environnement en France pour eaux douces et résiduaires
- Agréé au Luxembourg

Participation aux EIL allemands et français (AGLAE)



DAkkS Deutsche Akkreditierungsstelle

Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH

Anlage zur Akkreditierungsurkunde D-PL-19991-01-00
nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005

Gültigkeitsdauer: 10.10.2014 bis 18.12.2017 Ausstellungsdatum: 10.10.2014

Urkundeninhaber:

Dr. Marx GmbH
material testing and consulting
Gewerbepark 1, 66583 Spiesen-Elversberg

Prüfungen in den Bereichen:

Probenahme von Wasser, Abwasser, Roh- und Trinkwasser, Schwimm- und Badebeckenwasser, Wasser aus stehenden Gewässern, Grundwasserleitern und Fließgewässern sowie von Boden, Abfall, Altholz, Ersatzbrennstoffen und Altöl;
physikalische, physikalisch-chemische und chemische Untersuchungen von Wasser, Abwasser, Rohwasser, Grundwasser und Oberflächenwasser;
ausgewählte chemische Parameter gemäß Trinkwasserverordnung sowie von Schwimm- und Badebeckenwasser;
ausgewählte Untersuchungen von Böden, Altholz, Altöl, festen und flüssigen Brennstoffen, Ersatzbrennstoffen und Abfall;
Messen anorganischer, faserförmiger Partikel in Innenräumen

verwendete Abkürzungen: siehe letzte Seite

Dem Prüflaboratorium ist, ohne dass es einer vorherigen Information und Zustimmung der DAkkS bedarf, die Anwendung der hier aufgeführten genormten Prüfverfahren mit unterschiedlichen Ausgabebeständen der Normen gestattet.

AGLAE réunion technique COT 2017

EIL en France et en Allemagne :



	D	F
Organisateurs	Etat	Organisateurs privés
	RFA et les „grands“ Laender	Associations à buts non lucratifs
	Pas de concurrence	Deux prestataires
Organisation	Activité annexe	Seule activité
Financement	Par les EIL, subventions croisées ?	Juste par les EIL, pas de subventions
Fréquence	Cadre réglementé : 1 x tous les 2,5 à 3 ans chaque paramètre (normalement 3 EIL par an)	Agrément: 2 EIL par matrice par an

AGLAE réunion technique COT 2017

Pas de soucis (?)



Avant 2014, nous avons participé tous les 2 à 3 ans aux EIL allemands « COT dans les eaux résiduaires» et ont obtenu des résultats satisfaisants sans nous poser trop de questions.

Nous ne nous imaginions pas qu'il puisse y avoir des problèmes jusqu'à ce que nous ayons pris connaissance des premiers résultats des EIL français.

Alors a commencé la recherche des causes ….

AGLAE réunion technique COT 2017

Comparaison des EIL « COT dans les eaux potables »

Allemagne	Moyenne [mg/l]	Coeff. variation [%]	France (AGLAE)	Moyenne [mg/l]	Coeff. variation [%]
NLGA 4/2010 nc	7,12	5,3	14M1A.1 (nc)	2,69	10,1
NLGA 9/2010 nc	4,56	9,0	14M1A.1 (pH < 2)	2,25	8,3
NLGA 1/2011 nc	3,92	5,6	14M1A.2 (nc)	3,77	11,9
NLGA 3/2011 nc	2,37	11,8	14M1A.2 (pH < 2)	2,46	10,2
NLGA 9/2011 nc	*7,69*	*21,6*	14M1Ab.1 (nc)	1,48	9,2
NLGA 4/2014 nc	3,77	11,9	14M1Ab.1 (pH<2)	0,833	11,4
NLGA 9/2014 nc	6,71	6,9	*15M1A.1 (nc)*	*1,11*	*15,9*
NLGA 6/2016 nc	4,26	9,0	15M1A.1 (pH <2)	1,59	8,1
NLGA 9/2016 nc	3,53	10,7	15M1A.2 (nc)	2,89	6,8
			15M1A.2 (pH < 2)	2,37	6,7
Gamme:	2,4 – 7,7	5,3 – 11,9	Gamme:	0,8 – 3,8	6,7 – 11,9

AGLAE réunion technique COT 2017

Nous avons commencé par étudier les

EIL « COT dans les eaux potables »



- Participation en Allemagne tous les 3 ans (3 essais par campagne)
- Participation en France chaque année (2 essais par campagne)
- Coefficients de variation comparables en Allemagne et en France (5,3 – 11,9 % comparé à 6,7 – 11,9 %)
- **Détermination du COT à faibles teneurs (< 7 mg/l) dans une matrice sans MES maîtrisée en France et en Allemagne**

Légende du tableau précédent: Moyenne générale (consensus), Coeff. Variation = Ecart-type de comparabilité divisé par moyenne générale en pourcent, nc = non conservé, pH < 2 = pH ajusté à une valeur entre 1 et 2 avec de l'acide sulfurique

AGLAE réunion technique COT 2017

Comparaison des EIL « COT dans les eaux résiduaires »

Allemagne	Moyenne [mg/l]	Coeff. variation [%]	France (AGLAE)	Moyenne [mg/l]	Coeff. variation [%]
AQS BW 5/2011	134	4,3	13M2.1	62,9	38,7
	189	3,4	13M2.2	74,2	40,9
	31,7	6,1		67,0	41,6
AQS BW 11/2013	31,0	6,1	13M2.3	2,16	23,1
	94,9	5,0	14M2.1	45,2	46,7
	231	5,3	14M2.2	47,9	54,7
AQS BW 11/2015	65,1	3,9	14M2b.1	3,53	15,0
	29,4	4,7	15M2.2	61,8	50,3
	177	4,6	*15M2.1 (exploitation de 3 popula-tions)*	*42,5*	*23,2*
				82,8	*19,4*
				133,4	*9,6*
Gamme:	31 - 231	3,4 – 6,1	Gamme:	3,5 - 133	15,0 – 54,7

AGLAE réunion technique COT 2017

Nous avons ensuite comparé les

EIL « COT dans les eaux résiduaires »



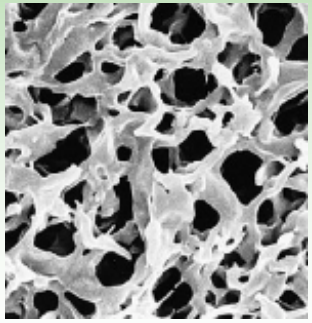
- Coefficients de variation en Allemagne encore plus bas que pour les eaux potables !!
- Coefficients de variation en France extrêmement élevés (parfois le zéro est dans la fourchette !!)

Résultats non comparables !

Puisque la norme, les appareils (?) et les compétences doivent être similaires en Allemagne et en France, nous avons étudié les échantillons …

AGLAE réunion technique COT 2017

Echantillons allemands :



- AQS Baden-Württemberg: Eau de sortie d'une STEP de recherche **filtrée à 1 µm**
- Il ne s'agit plus d'un COT, mais d'un **COD** (L'organisateur AQS: « pour éliminer toutes les MES »)
- Matrice presque aussi facile à traiter qu'une eau potable
- Puisque les teneurs sont plus élevées, les coefficients de variation baissent légèrement :

Eaux potables : 5,3 – 11,9 %, Eaux résiduaires : 3,4 – 6,1 %

Echantillons non réalistes mènent à une sous-estimation des incertitudes de mesure en Allemagne.

→ Personne ne connaît la performance des labos allemands !!

AGLAE réunion technique COT 2017

Petite parenthèse : Esclaves du système !



A posteriori, il est assez curieux que ne nous sommes jamais étonnés qu'une eau résiduaire allemande

- n'est que faiblement colorée,
- ne pue pas,
- et ne contient pas de MES !

Par contre, toute mon équipe était presque choquée lorsqu'on a ouvert le premier flacon d'un EIL AGLAE d'eau résiduaire (« Ça pue, c'est degeulasse, il y a des flocons dans l'échantillon, … »).

AGLAE réunion technique COT 2017

Echantillons français :



- Entrée de STEP ou mélange d'entrée et de sortie de STEP tamisé à 2 mm (rappel : en Allemagne 1 µm !)
- « Vrai » COT, puisqu'il y a des MES dans l'échantillon

Il ne faut pas être prophète pour pronostiquer que les MES sont à l'origine du problème !

AGLAE réunion technique COT 2017

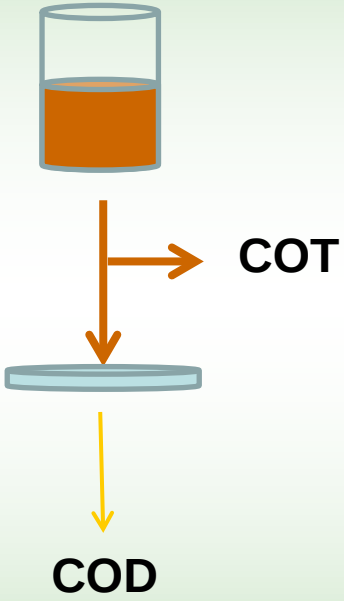
COD et COT dans les EIL AGLAE

COD	Moyenne [mg/l]	Coeff. var. [%]	COT	Moyenne [mg/l]	Coeff. var. [%]
13M2.1	31,5	20,4	13M2.1	62,9	38,7
13M2.2	31,3	25,2	13M2.2	74,2	40,9
	25,9	25,5		67,0	41,6
13M2.3	1,94	23,5	13M2.3	2,16	23,1
14M2.1	13,6	14,4	14M2.1	45,2	46,7
14M2.2	14,9	13,7	14M2.2	47,9	54,7
14M2b.1	3,35	12,3	14M2b.1	3,53	15,0
15M2.2	24,3	24,0	15M2.2	61,8	50,3
15M2.1	*24,2*	*17,2*	*15M2.1*	*42,5*	*23,2*
				82,8	*19,4*
				133,4	*9,6*
Gamme	1,9 – 31,5	12,3 – 25,5	Gamme:	3,5 - 133	15,0 – 54,7

AGLAE réunion technique COT 2017

Influence des MES: COD et COT dans le même échantillon

- COD: Coefficient de variation de 12 à 26% relativement élevé mais nettement mieux que pour le COT (15 – 55 %)
- En absence de MES (DOC ≅ TOC) les coefficients de variation sont pratiquement identiques (résultats surlignés en jaune)
- La différence COT – COD est due au MES



AGLAE réunion technique COT 2017

Confirmation



Résultats de tests en collaboration avec AGLAE :

En septembre 2014, analyse de 4 flacons de l'EIL en cours

Après homogénéisation, dosage et caractérisation des MES d'une taille

> 100 à 160 µm

NF EN 1484, annexe C « Dosage des échantillons contenant des particules » :
C.1 Conditions supplémentaires
Il convient que les caractéristiques instrumentales pour le mesurage du COT permettent au moins le mesurage de particules de 100 µm (convention).

AGLAE réunion technique COT 2017

Tests en collaboration avec AGLAE

Extrait du rapport:

Tab. 3: Volume massique et composition des particules retenues sur filtre de porosité 1 dans les échantillons homogénéisés

	Agitateur magnétique	Agitateur à grande vitesse	Homogénéisateur rotor-stator	Homogénéisateur à ultrason
Masse creuset filtrant vide [mg]	49.297,59	49.349,76	48.861,25	49.787,35
Volume filtré [ml]	500	500	500	500
Masse creuset filtrant et résidu [mg]	49.346,49	49.390,14	48.893,81	49.833,30
Masse particules > 100-160 µm [mg/l]	**97,8**	**80,8**	**65,1**	**91,9**
Masse creuset après calcination [mg]	49.30211	49.35171	48.86144	49.30211
Perte au feu [% ms]	**90,8**	**95,2**	**99,4**	**90,8**

Conclusion : Les MES sont de nature organique à plus de 90 %. Chaque analyse qui n'en tient pas compte sous-estime le COT

AGLAE réunion technique COT 2017

Problème 1: Préparation

- En septembre 2014, proposition à AGLAE de tester différentes méthodes lors d'un EIL :

- NF EN 1484

  7.2 : Préparation de l'échantillon d'eau

  « Si, en raison d'une non-homogénéité, l'échantillonnage d'un échantillon représentatif n'est pas possible, même après l'avoir soigneusement agité, homogénéiser l'échantillon avec l'aide des appareillages décrits en 6.2. »

  6.2 : Dispositif d'homogénéisation, par exemple, agitateur magnétique de performance suffisante pour homogénéiser les matières dispersées, un appareil à ultrasons approprié ou un agitateur à grande vitesse.

AGLAE réunion technique COT 2017

Problème 1: Préparation (suite)

- AGLAE nous a envoyé plusieurs échantillons de l'EIL14M2.2
- Nous avons testé les appareillages cités par la norme NF EN 1484
- En plus, nous avons testé un homogénéisateur stator-rotor (« Ultra-Turrax »)

Agitateur mangétique
© Heidolph



Homogénéisateur à ultrasons
© Bandelin



Agitateur à grande vitesse
© IKA



Stator-rotor
© IKA



AGLAE réunion technique COT 2017

Problème 1: Préparation (suite)

Appareillage et conditions :

	Agitateur magnétique	Agitateur à grande vitesse	Homogénéisateur à ultrasons	Homogénéisateur rotor-stator
Fabriquant	Heidolph	IKA	Bandelin	IKA
Modèle	MR Hei Standard	Eurostar 20	GM / UW 2200	Ultra-Turrax T25
Outil	△13 mm / 53 mm	R1402 Dissolver	SH 213 G / KE 76	S 25 N – 25 F
Récipient (Prise d'essai)	Bécher 1 l (500 ml)	Bécher 1 l (500ml)	Cellule rosette RZ 4 (330 ml)	Bécher 1 l (500 ml)
Conditions	550 tours/min (> 550 barreau saute)	4.000 tours/min (> 4.000 Ec htl déborde)	65 % amplitude, en continu (Recommandation Bandelin)	13.000 tours/min (> 13.000 Echtl déborde)
Durée	5 min	5 min	5 min	5 min
Origine	Labor Dr. Marx	Prêt IKA	Prêt Bandelin	Labor Dr. Marx

AGLAE réunion technique COT 2017

Problème 1: Préparation (suite)

- NF EN 1484 annexe C, paragraphe C.1

  Il convient que les caractéristique instrumentales pour le mesurage du COT permettent au moins le mesurage de particules de 100 µm (convention)
- Echantillons AGLAE : 2 mm
- Homogénéisation et filtration porosité 1 (pores de 100 µm – 160 µm)

	Agitateur magnét.	Agitateur à grande vitesse	Homogénéisat. à ultrasons	Homogénéisat. rotor-stator
Prise d'essai	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml
Teneur en particules >(100–160) µm après homogénéisation	**97,8 mg/l**	**80,8 mg/l**	**91,9 mg/l**	**65,1 mg/l**
Perte au feu des particules > (100 – 160) µm	*90,8 %*	*95,2 %*	*90,8 %*	*99,4 %*

AGLAE réunion technique COT 2017

Problème 1: Préparation (suite)

- Meilleure réduction de taille par l'homogénéisateur rotor-stator
- Est-ce que cela influence les résultats de COT ?
- Echantillons homogénéisés, chaque fois trois flacons, analyse quadruple

	Agitateur magnétique	Agitateur à grande vitesse	Homogénéisa-teur à ultrasons	Homogénéisa-teur rotor-stator
Nombre de mesures	10 *(12)*	11	12	12
Moyenne (mg/l)	**92,6 *(98,1)***	**101,4**	**100,8**	**100,4**
Coefficient de variation (%)	5,4 *(14,0)*	9,7	5,5	6,8

Deux valeurs exceptionnelles pour l'agitateur magnétique (131,0 et 120,1 mg/l). Les résultats entre parenthèses tiennent compte de ces deux valeurs, les autres non. Même si le test Grubbs ne les classe pas en valeurs aberrantes, j'aurais tendance à les écarter. Dans ce cas là, la différence comparée aux trois autres appareils serait significative, sinon non significative.
Incertitude de mesure du COT-mètre environ 2 mg/l.

AGLAE réunion technique COT 2017

Problème 1: Préparation (suite)

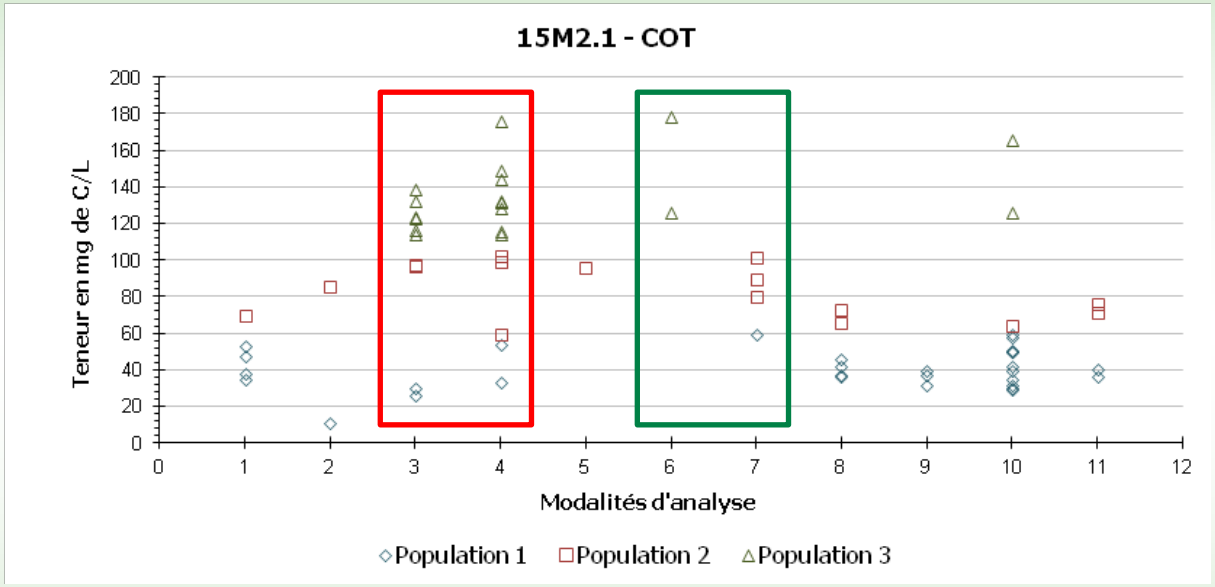


- Pas de différence entre les quatre appareils : quelle est donc l'influence de la préparation ?
- Avant d'homogénéiser l'échantillon, nous avons réalisé une première mesure du COT pour avoir une idée de la gamme d'étalonnage : Résultat environ 100 mg/l COT

  → Même résultat qu'après homogénéisation !!
- L'exploitation statistique de EIL ne donne pas un résultat claire non plus.

AGLAE réunion technique COT 2017

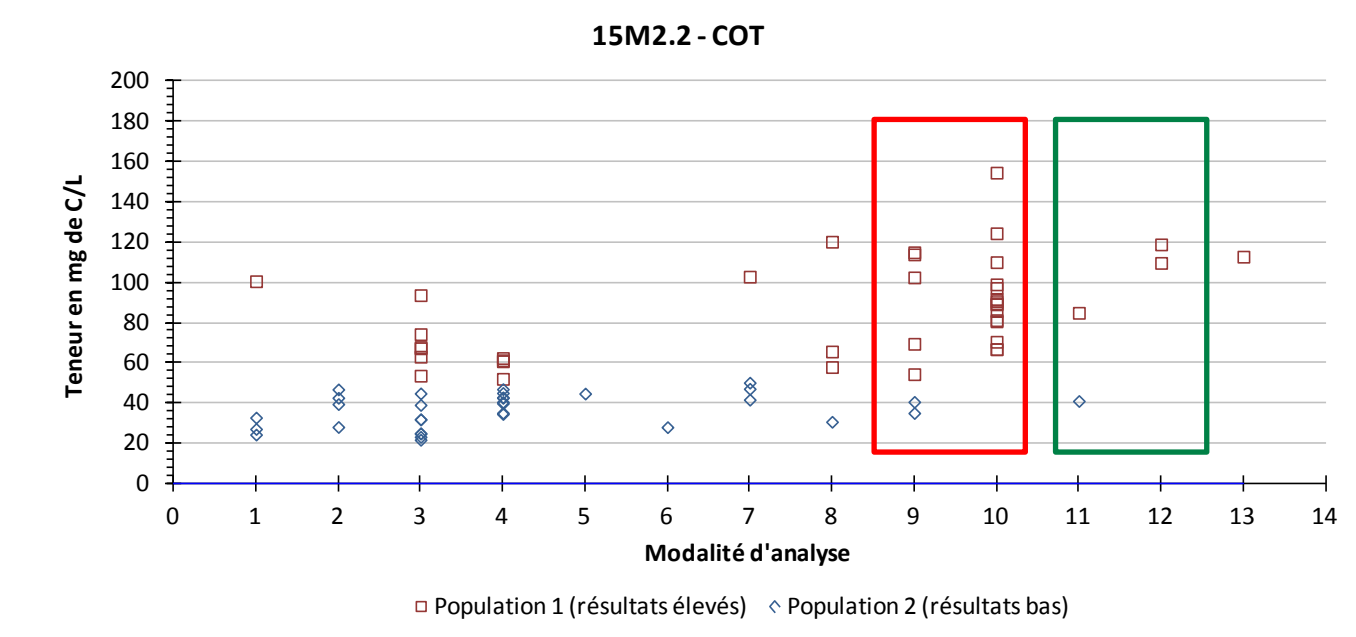
Problème 1: Préparation (suite)



3/Oxydation thermique sans traitement, avec agitation, sans acidification de la prise d'essai
4/Oxydation thermique sans traitement, avec agitation, avec acidification de la prise d'essai
6/Oxydation thermique avec traitement, avec agitation, sans acidification de la prise d'essai
7/Oxydation thermique avec traitement, avec agitation, avec acidification de la prise d'essai

AGLAE réunion technique COT 2017

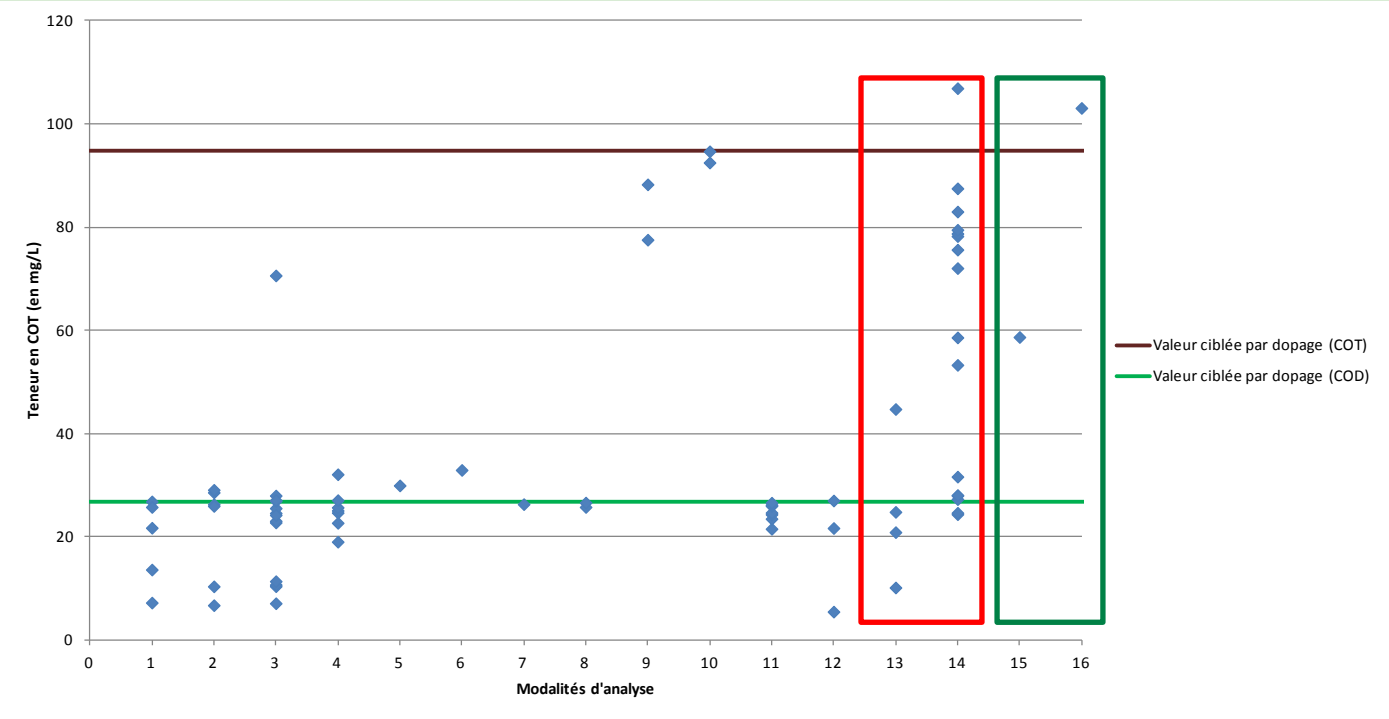
Problème 1: Préparation (suite)



9/ Oxydation thermique sans traitement, avec agitation, sans acidification de la prise d'essai	7
10/ Oxydation thermique sans traitement, avec agitation, avec acidification de la prise d'essai	15
12/ Oxydation thermique avec traitement, avec agitation, sans acidification de la prise d'essai	2
13/ Oxydation thermique avec traitement, avec agitation, avec acidification de la prise d'essai	1

AGLAE réunion technique COT 2017

Problème 1: Préparation (suite)



13/oxydation thermique sans traitement avec agitation sans acidification	4
14/oxydation thermique sans traitement avec agitation avec acidification	16
15/ oxydation thermique avec traitement sans agitation sans acidification	1
16/oxydation thermique avec traitement avec agitation avec acidification	1

AGLAE réunion technique COT 2017

Problème 1: Préparation (suite)

CONCLUSION

- Ni nos essais en collaboration avec AGLAE ni l'exploitation statistique des EIL n'ont montré un avantage de la préparation d'échantillon (appareillages selon 6.2 et rotor-stator).
- Pour « passer avec succès » un EIL AGLAE, le prétraitement ne semble pas nécessaire.

AGLAE réunion technique COT 2017

Problème 1: Préparation (suite)

Mais il subsiste des interrogations :

- Les meilleurs COT-mètres ont des orifices de 0,8 mm. Comment peuvent passer des particules de 2 mm ?
- Par contre, la « vraie » granulométrie des MES n'est pas connue. Est-ce qu'il y a des particules > 0,8 mm en quantité non négligeable ?

Même si on me reproche d'être alchimiste, je préfère passer les échantillons très chargés à l'Ultra-Turrax. Cela ne gêne pas.

De plus, les échantillons AGLAE sont filtrés à 2 mm et ne représentent certainement pas toute la gamme d'eaux résiduaires possibles (pas de fibres, …).

AGLAE réunion technique COT 2017

Problème n° 2: Prise d'échantillon

Pour vous montrer les difficultés, je parle d'abord du COD :

- Pour la détermination du COD, une partie de l'échantillon doit être filtrée à 0,45 µm
- Il faut bien homogénéiser l'échantillon et le transvaser rapidement dans le dispositif de filtration (pour éviter une sédimentation)
- Ceci ne paraît pas tout à fait anodin, car les coefficients de variation sont beaucoup plus élevés que pour les eaux potables (matrice sans MES)

  Eaux potables (COT sans MES): 5,3 bis 11,9 %

  Eaux résiduaires (COD): 12,3 bis 25,6 %



Remarque: même les échantillons prétraités montrent très vite und sédimenation (cf problème 3) !

Problème n° 2: Prise d’échantillon (suite)



Le même problème se pose pour la prise d’essai COT !

Je me permets de citer une norme allemande :

- DIN 38402-A30 (Prétraitement, homogénéisation et division d‘échantillons d’eau hétérogènes)

Division :

En général, l’homogénéisation doit être réalisée en agitant ou en remuant l’échantillon. …..

Une agitation manuelle n’est tolérée que si une bonne homogénéité peut être garantie pendant la prise de l’aliquot.

Problème n° 2: Prise d'échantillon (suite)

A part du problème de la sédimentation rapide des MES :

Faire attention à la discrimination de particules !

Si la prise d'essai est effectuée avec une pipette, veiller à ce que la pointe ait une ouverture assez large.

Sinon : transvaser l'échantillon dans la mesure du possible



Discrimination de particules de grande taille

AGLAE réunion technique COT 2017

Problème n° 3: Sédimentation dans le passeur



- Même après homogénéisation de l'échantillon, l'agitation dans le passeur d'échantillons est **indispensable** !
- Injections sans agitation mènent à des pertes énormes (**14 % à 27 %**) même pour des échantillons homogénéisés !!

Remarque: Moyenne avec agitation dans le passeur = 101 mg/l

	Agitateur magnétique	Agitateur à haute vitesse	„Ultra-Turrax“	Homogénéisateur à ultrasons
Moyenne [mg/l] :	77,9	74,4	86,8	81,9
Ecart-type [mg/l] :	4,82	5,10	7,14	3,34
Coefficient de variation :	6,2%	6,9%	8,2%	4,1%
Nombre de mesures :	12 (10)	11	12	12
Perte (sous-estimation):	**16% (21%)**	**27%**	**14%**	**19 %**

Problème n° 3: Sédimentation dans le passeur (suite)

- La norme NF EN 1484 **propose** en annexe C.3 d'agiter pendant le test « de la capacité de traitement de particules »!
  (Si l'on utilise un échantillonneur automatique, il convient de mélanger les aliquotes dans leurs récipients.)
- Cela me paraît **trop flou** vu les pertes sans agitation. Je pense que l'agitation devrait être **obligatoire**.

Je me permets de citer encore une fois la norme DIN 38402-A30 :

« Lors de l'utilisation d'un passeur d'échantillons, les échantillons dans les flacons du passeur doivent être maintenu homogènes avant et pendant la prise de l'aliquote en agitant ou en barbotant un gaz inerte. »

Problème n° 3: Sédimentation dans le passeur (suite)

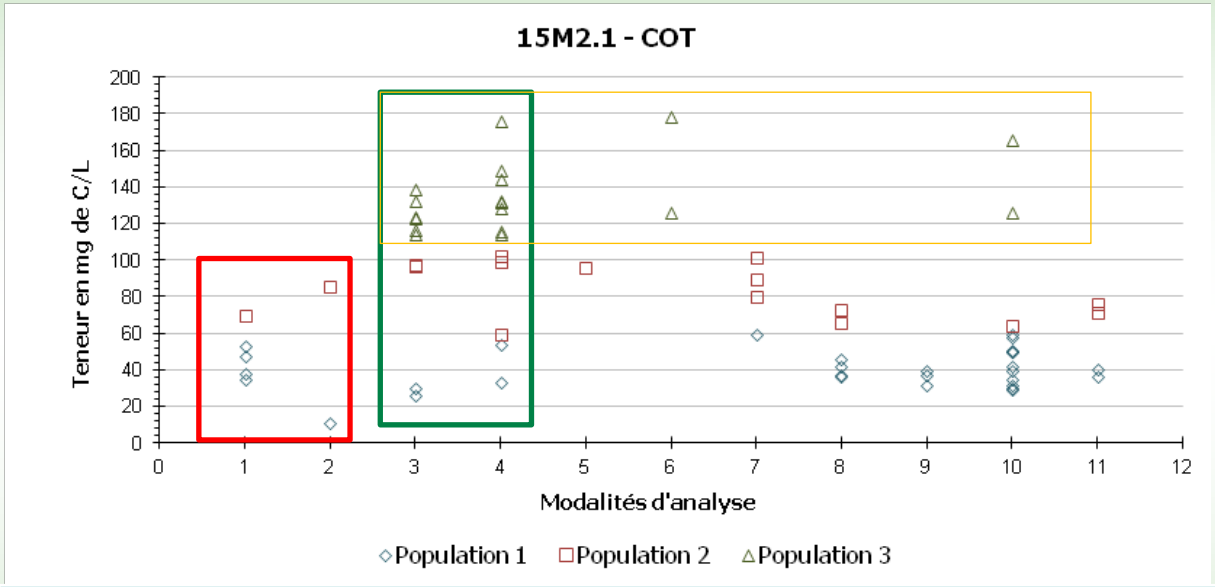
Attention :

Si l'on utilise un appareil avec une grande seringue (SHIMADZU TOC V, ….), il ne suffit pas de la remplir une fois et de faire trois injections (analyses en triple), puisqu'il y a une sédimentation dans la seringue ! Les concentrations sont susceptibles de baisser avec chaque injection.

Il vaut mieux faire trois « vraies » analyses, c'est-à-dire remplir trois fois la seringue et ne faire qu'une injection par remplissage.

AGLAE réunion technique COT 2017

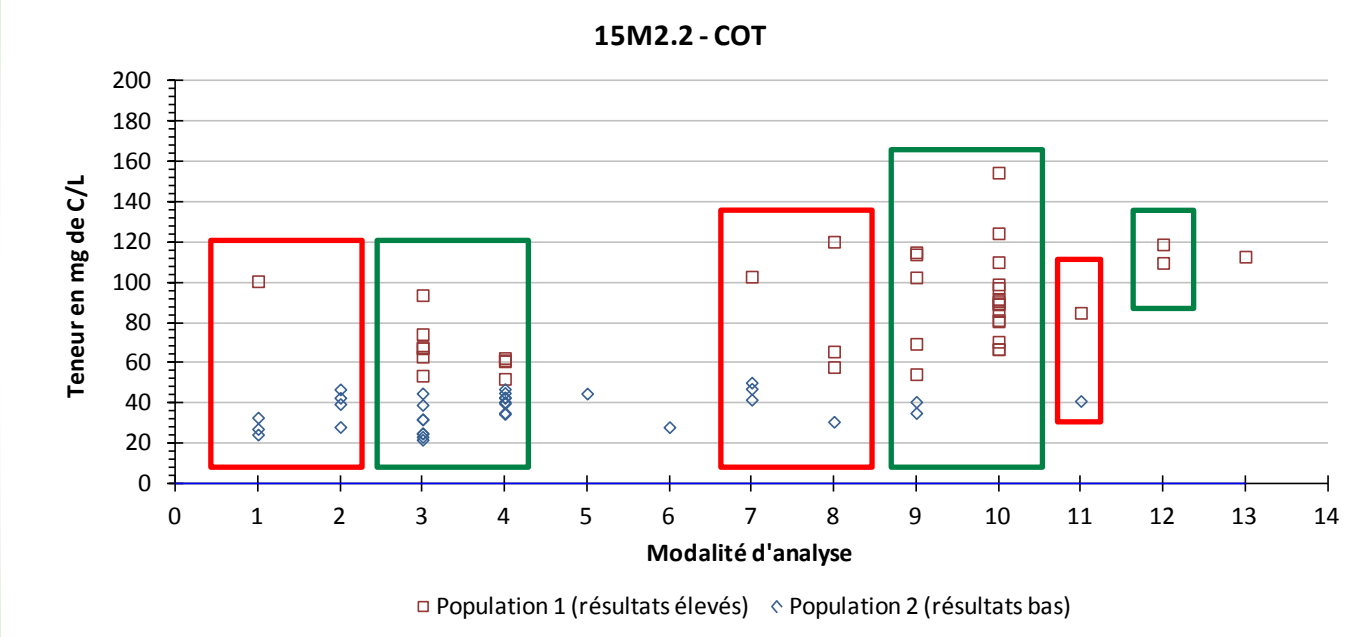
Problème n° 3: Sédimentation dans le passeur (suite)



Toutes les valeurs de la population 3 ont été obtenues en agitant dans le passeur (méthodes 3, 4, 6 et 10)

1/Oxydation thermique sans traitement, sans agitation, sans acidification de la prise d'essai
2/Oxydation thermique sans traitement, sans agitation, avec acidification de la prise d'essai
3/Oxydation thermique sans traitement, avec agitation, sans acidification de la prise d'essai
4/Oxydation thermique sans traitement, avec agitation, avec acidification de la prise d'essai

Problème n° 3: Sédimentation dans le passeur (suite)



Moins clair, différence surtout pour l'oxydation chimique (1, 2, 3 et 4). **Avec agitation** plus de valeurs dans la population 1, **sans agitation** 1 seule valeur.

AGLAE réunion technique COT 2017

CONCLUSION

- Nos essais en collaboration avec l'AGLAE ont clairement démontré qu'il est nécessaire d'agiter dans le passeur d'échantillons (sinon les pertes sont entre 14 % et 27 %).
- Les exploitations statistiques des EIL sont moins claires en raison de la multitude de paramètres qui ont une influence sur le résultat, mais il me semble qu'on peut voir la même tendance.

Problème n° 4: Oxydation

Pour ne pas anticiper les discussions, je ne vais pas présenter mon opinion mais juste quelques indications :

- NF EN 1484 paragraphe 4 « Principe »:

  « La méthode aux UV utilisant l'oxygène comme unique oxydant est limitée aux eaux peu polluées contenant de faibles concentrations de carbone. »

- NF EN 1484 annexe C.1

  « Les systèmes basés sur une oxydation aux UV ne conviennent pas pour la détermination de la micro cellulose comme exemple d'échantillon contenant des MES »

AGLAE réunion technique COT 2017

Problème n° 4: Oxydation

- Cadre réglementé en Allemagne :

  L'arrêté concernant les eaux résiduaires (Abwasserverord-nung) prescrit l'oxydation thermique à > 670 °C

- ISO/CD 20236 Water quality - Determination of total organic carbon (TOC), dissolved organic carbon (DOC) and bound nitrogen (TN_b) after oxidative high temperature combustion

  Nous participerons au EIL de validation de ce projet de norme. Le NGL (TN_b) commence à remplacer le Kjeldahl (en Alle-magne), et si la DCO était remplacée par le COT, cette norme permettrait de se passer de deux méthodes fastidieuses : DCO et NTK.

AGLAE réunion technique COT 2017



Je vous remercie de votre attention.....



... et reste à votre disposition pour toute question.

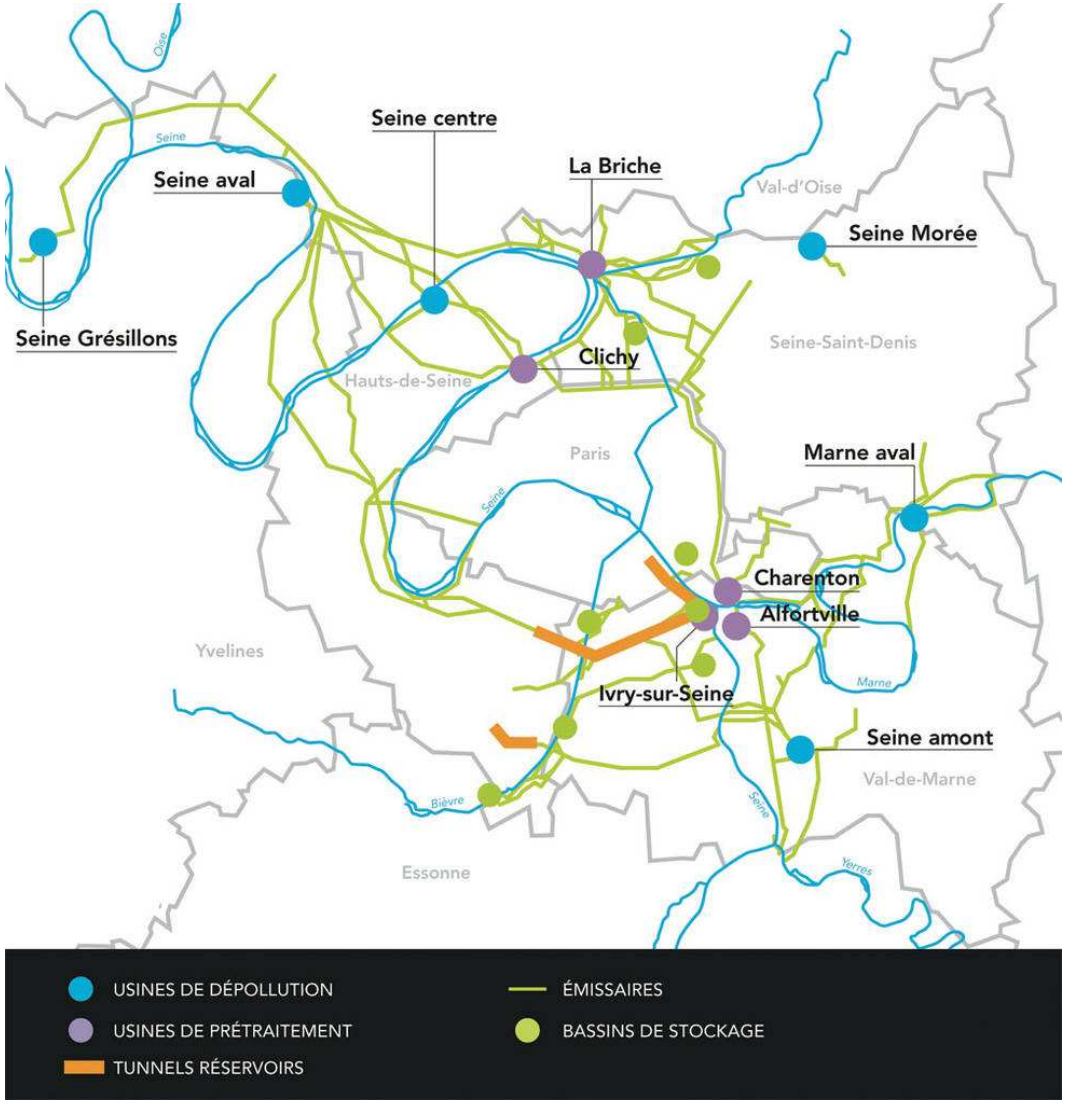
RETOUR D'EXPERIENCE DU SIAAP SUR L'ANALYSE DU COT

Réunion technique sur le COT dans les eaux résiduaires
Vendredi 3 février 2017
Présentation faite par M. MOISAN et Mlle SOUCHAL

SIAAP
Service public de l'assainissement francilien
www.siaap.fr

SIAAP
Service public de l'assainissement francilien

LE SIAAP



- **2,5 millions de m³** d'eaux usées traitées chaque jour
- **440 km d'émissaires**
- **6 usines d'épuration**
- **1 700** agents de la Fonction publique territoriale
- **1 800 km²** de territoire de collecte
- **9 millions d'usagers** franciliens concernés
- **Budget annuel du SIAAP :**
- **1,3 milliard d'€**

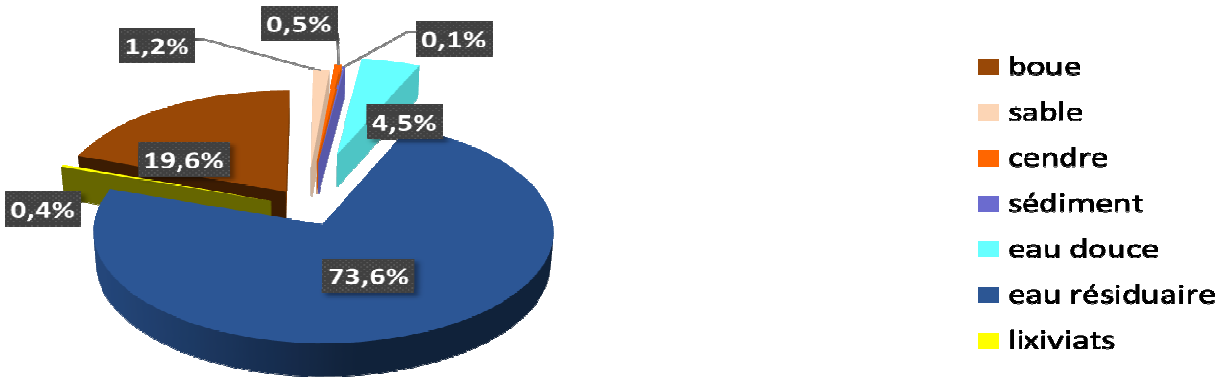
Le Laboratoire d'Analyses et Prélèvements (LAP) du SIAAP

- 3 ingénieurs et 30 techniciens de laboratoire

- Accrédité et agréé par MEEM → (LAB GTA5 / LAB GTA23 / ex Programme 156 (boues) et déchets)

- Majorité des analyses sur des eaux résiduaires → autosurveillance des STEP
- Suivi de la qualité de la Seine et de la Marne → autosurveillance du milieu naturel

- **En 2016**: 18 300 échantillons -10 000 prélèvements - 145 000 déterminations



L'origine du COT au SIAAP

- Arrêté de rejet préfectoral de la STEP de Colombes(92) → analyse du COT 365 jours /an

- Suivi du COT en entrée et sortie de STEP depuis 2004

CARTES D'IDENTITES EAUX RESIDUAIRES
(Teneur moyenne annuelle)

	Entrée de STEP	Sortie de STEP
MES (mg/L)	200	3
DCO (mg/L O2)	450	25
DBO (mg/L O2)	200	4
NTK (mg/L N)	40	2
PT (mg/L P)	5	0,4
COT (mg/L C)	130	7



- Décision en 2008 → reprise en interne des analyses COT

→ Analyse du COT depuis 2008 par le LAP suivant la norme NF EN 1434

Type d'analyseur COT :Thermique

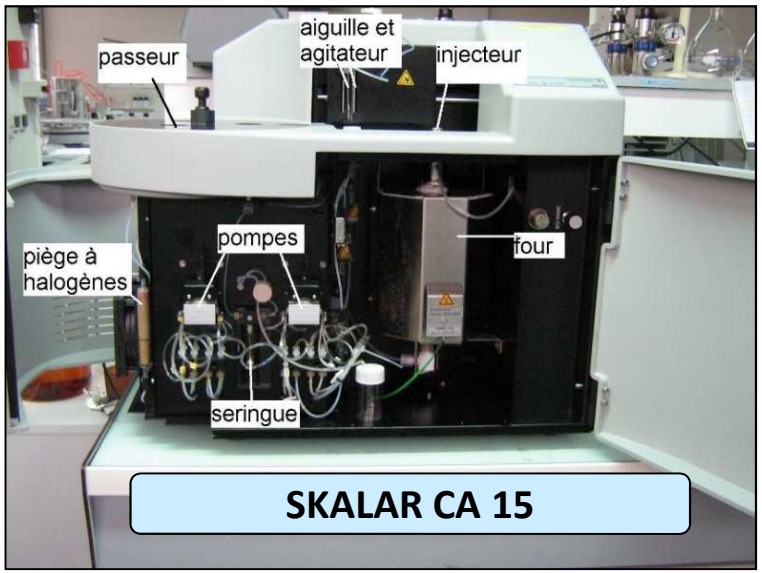
	COT thermique
mise en service	Mars 2008
minéralisation	minéralisation à 900°C catalyseur : CeO_2 (25%) /Co, Cr (75%)
méthode de dosage	élimination du Carbone Inorganique par purge avec HCl 4N puis dosage du COT
détection	CO_2 par infra -rouge
volume d'injection	200 µL
diamètre interne de l'aiguille	0,5 mm
LQ (mg/L C)	3
domaine de gamme (mg/L C)	[3-100]
matrice	eaux résiduaires (entrée de STEP)
accréditation	eaux résiduaires et eaux de surfaces

COT/COD : 3100 analyses en 2016

11 études réalisées depuis 2008

Obligation pour l'agrément d'avoir une limite quantification à 0,3 mg/L C

→ achat d'un COT chimique en 2013

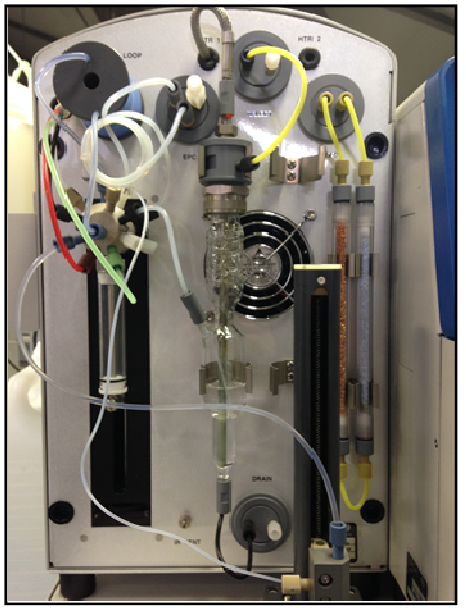


SKALAR CA 15

Type d'analyseur COT :Chimique

	COT chimique "minéralisation douce"	COT chimique "minéralisation forte "
mise en service	Décembre 2013	
minéralisation	acide phosphorique (70°C) 4 min30 et peroxodisulfate (98 °C) 6 minutes	
concentration des réactifs	acide phosphorique (5%) et peroxodisulfate (100 g/L)	acide phosphorique (5%) et peroxodisulfate (200 g/L)
volume des réactifs	acide phosphorique: 0,75 mL et peroxodisulfate : 2 mL	acide phosphorique: 3 mL et peroxodisulfate : 3,5 mL
méthode de dosage	purge à chaud par barbotage air comprimé en présence H_3PO_4: dosage du CI oxydation des molécules organiques par ajout de peroxodisulfate : dosage du COT	
détection	CO_2 par infra -rouge	
volume d'injection	7 mL	3 mL
diamètre interne de l'aiguille	1,6 mm	
LQ (mg C/L)	0,3	
domaine de gamme (mg C/L)	[0,3-20]	[0,3-40]
matrice	eaux résiduaires (sortie des STEP) et eaux de surfaces	
accréditation	eaux résiduaires et eaux de surfaces	
agrément MEEM	eaux résiduaires et eaux de surfaces	

BIORITECH 1030W TOC



COT/COD : 1700 analyses en 2016

7 études réalisées depuis 2013

→ **Nos deux analyseurs rendent-ils des résultats comparables ?**

SIAAP
Service public de l'assainissement francilien

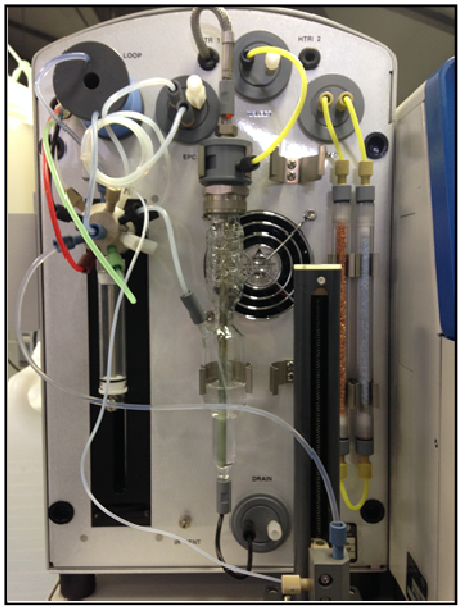
Type d'analyseur COT :Chimique

	COT chimique "minéralisation douce"	COT chimique "minéralisation forte "
mise en service	Décembre 2013	
minéralisation	acide phosphorique (70°C) 4 min30 et peroxodisulfate (98 °C) 6 minutes	
concentration des réactifs	acide phosphorique (5%) et peroxodisulfate (100 g/L)	acide phosphorique (5%) et peroxodisulfate (200 g/L)
volume des réactifs	acide phosphorique: 0,75 mL et peroxodisulfate : 2 mL	acide phosphorique: 3 mL et peroxodisulfate : 3,5 mL
méthode de dosage	purge à chaud par barbotage air comprimé en présence H_3PO_4: dosage du CI oxydation des molécules organiques par ajout de peroxodisulfate : dosage du COT	
détection	CO_2 par infra -rouge	
volume d'injection	7 mL	3 mL
diamètre interne de l'aiguille	1,6 mm	
LQ (mg C/L)	0,3	
domaine de gamme (mg C/L)	[0,3-20]	[0,3-40]
matrice	eaux résiduaires (sortie des STEP) et eaux de surfaces	
accréditation	eaux résiduaires et eaux de surfaces	
agrément MEEM	eaux résiduaires et eaux de surfaces	

Type d'analyseur COT :Chimique

	COT chimique "minéralisation douce"	COT chimique "minéralisation forte "
mise en service	Décembre 2013	
minéralisation	acide phosphorique (70°C) 4 min30 et peroxodisulfate (98 °C) 6 minutes	
concentration des réactifs	acide phosphorique (5%) et peroxodisulfate (100 g/L)	acide phosphorique (5%) et peroxodisulfate (200 g/L)
volume des réactifs	acide phosphorique: 0,75 mL et peroxodisulfate : 2 mL	acide phosphorique: 3 mL et peroxodisulfate : 3,5 mL
méthode de dosage	purge à chaud par barbotage air comprimé en présence H_3PO_4: dosage du CI oxydation des molécules organiques par ajout de peroxodisulfate : dosage du COT	
détection	CO_2 par infra -rouge	
volume d'injection	7 mL	3 mL
diamètre interne de l'aiguille	1,6 mm	
LQ (mg C/L)	0,3	
domaine de gamme (mg C/L)	[0,3-20]	[0,3-40]
matrice	eaux résiduaires (sortie des STEP) et eaux de surfaces	
accréditation	eaux résiduaires et eaux de surfaces	
agrément MEEM	eaux résiduaires et eaux de surfaces	

BIORITECH 1030W TOC



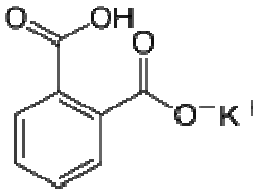
COT/COD : 1700 analyses en 2016

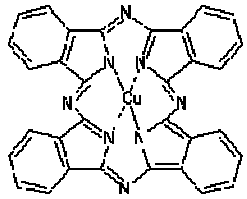
7 études réalisées depuis 2013

→ **Nos deux analyseurs rendent-ils des résultats comparables ?**

Comparaison des performances pour l'oxydation du COT dissous

	valeur cible (mg/ L C)	valeur moyenne (mg/L C)	CV (%)	RDT d'oxydation (%)	rendement satisfaisant?
	PHTALATE DE POTASSIUM				
COT thermique	50	51	5	102	OUI
COT chimique "miné douce"	10	10	2	100	OUI
COT chimique "miné forte "	20	23	1	115	OUI
	PHTALOCYANINE DE CUIVRE				
COT thermique	50	65	4	130	OUI
COT chimique "miné douce"	5	1,8	8	36	NON
COT chimique "miné forte "	50	54		108	OUI



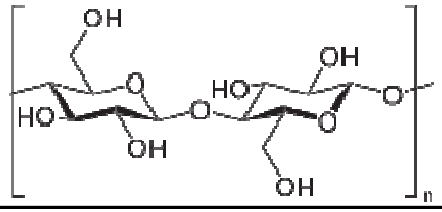


Grande influence de la minéralisation sur les résultats en COT dissous

- **Phtalate de potassium** → composé facilement oxydable: pas d'influence de la méthode de minéralisation.
- **Phtalocyanine de cuivre** → molécule difficilement oxydable →forte influence des conditions de minéralisations

→ Et le particulaire … ?

Comparaison des performances pour l'oxydation du COT particulaire

	valeur cible (mg/ L C)	valeur moyenne (mg/L C)	CV (%)	RDT d'oxydation (%)	rendement satisfaisant?
	CELLULOSE				
COT thermique	100	92	6	92	OUI
COT chimique "miné douce"	10	0,1	2	1	NON
COT chimique "miné forte "	10	0,1	2	1	NON

Grande influence de la minéralisation sur les résultats en COT particulaire

- COT thermique → résultats satisfaisants
- COT chimique → résultats non satisfaisants

→ Quel est l'impact de la minéralisation sur les résultats COT de nos échantillons… ?



Politique SIAAP sur le COT

	COT Thermique	COT Chimique "miné forte"		COT Chimique "miné douce"	
	COT (mg C/L)	COT (mg C/L)	écart	COT (mg C/L)	écart
ENTREE DE STEP	135	75	-45%	30	-80%
SORTIE DE STEP		9	+ 30%	7	

→ **Confirmation des différents pouvoir d'oxydation des analyseurs sur nos échantillons**

→ **Avons-nous bien choisi le type de minéralisation pour nos échantillons?**

	COT (mg C/L)	COD (mg C/L)	COT dissous	COT particulaire
ENTREE DE STEP	130	33	25%	75%
SORTIE DE STEP	6,4	6,1	95%	5%

Politique SIAAP :

- Échantillon contenant du particulaire → COT thermique
- Échantillon contenant peu de particulaire → COT chimique



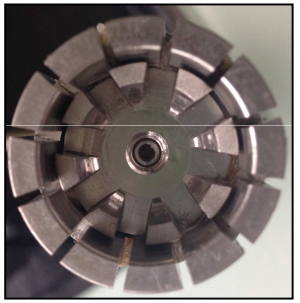
→ **Information des clients sur l'influence de la minéralisation**

Amélioration continue

- **Entre 2008 et 2012→ trop de réanalyses non confirmées**
- 24 fiches de progrès concernent l'amélioration du protocole de prétraitement et de conservation des échantillons → **7 études réalisées**

Protocole actuel pour le prétraitement et la conservation:

1. **Homogénéisation** de l'échantillon par agitation manuelle
2. filtration à 0.45µm avant congélation (pour COD)
3. Si eau d'entrée de STEP → **broyage**
4. **Acidification** l'échantillon à pH<2 avec de l'acide sulfurique
5. Congélation (1 mois maximum)





Protocole de prétraitement après congélation:

1. Décongélation
2. Pour une eau brute → **deuxième broyage** après décongélation et **dilution ½**

→Depuis 2012, pratiquement plus aucune réanalyses non confirmées



Malgré tout, des Zêta-scores mauvais..?!

- Participation au CIL obligatoire pour l'accréditation
- **21 fiches de progrès pour majoritairement des Zêta-scores mauvais** malgré la prise en compte depuis 2014 du type de minéralisation dans les traitements statistiques d'AGLAE

→ Avons-nous bien estimé nos incertitudes ?

- Nouvelle évaluation de nos incertitudes suivant la norme **NF EN ISO 11352**

Pour le COT par oxydation thermique dans les eaux résiduaires

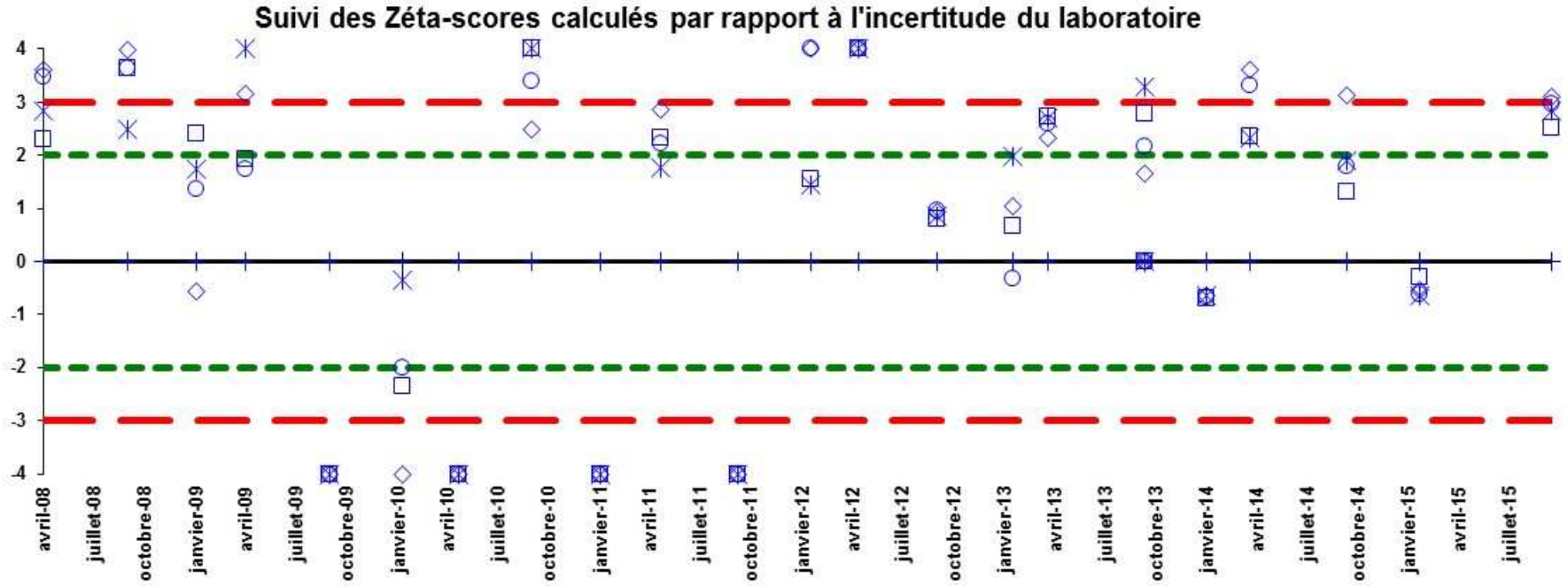
Domaine d'application (mg C/L)	incertitude élargie à (k=2)
3 - 12	60%
12 - ∞	15%

→Vérifications de nos nouveaux Zêta-Zscores…



Validation de nos nouvelles incertitudes ?

Validation des incertitudes avec les zêta-scores:



Pour avoir des zêta-scores corrects → 40 % d'incertitudes après le niveau spécifié de 12 mg C/L

→ **Avons-nous oublié une ou plusieurs sources d'incertitudes ?**

Recherche de sources d'incertitudes négligées…?

- **Février 2016 → trois nouvelles études pour déterminer d'autres sources d'incertitudes possibles et vérifier la pertinence de nos incertitudes**

1. Etude sur la répétabilité et la reproductibilité de l'analyseur COT thermique

2. Etude sur la nécessité ou non de prélever l'échantillon pendant le broyage

3. Etude sur la différence entre la conservation au congélateur ou au réfrigérateur.

Conclusions :

→ Estimation de nos incertitudes cohérentes avec les résultats des études

→ Zêta scores incorrects : Désaccord sur la valeur de consensus des CIL provenant de l'hétérogénéité des prétraitements et des minéralisations des laboratoires

→Décision du SIAAP : conservation de nos pratiques analytiques



Suggestion d'une piste d'amélioration …

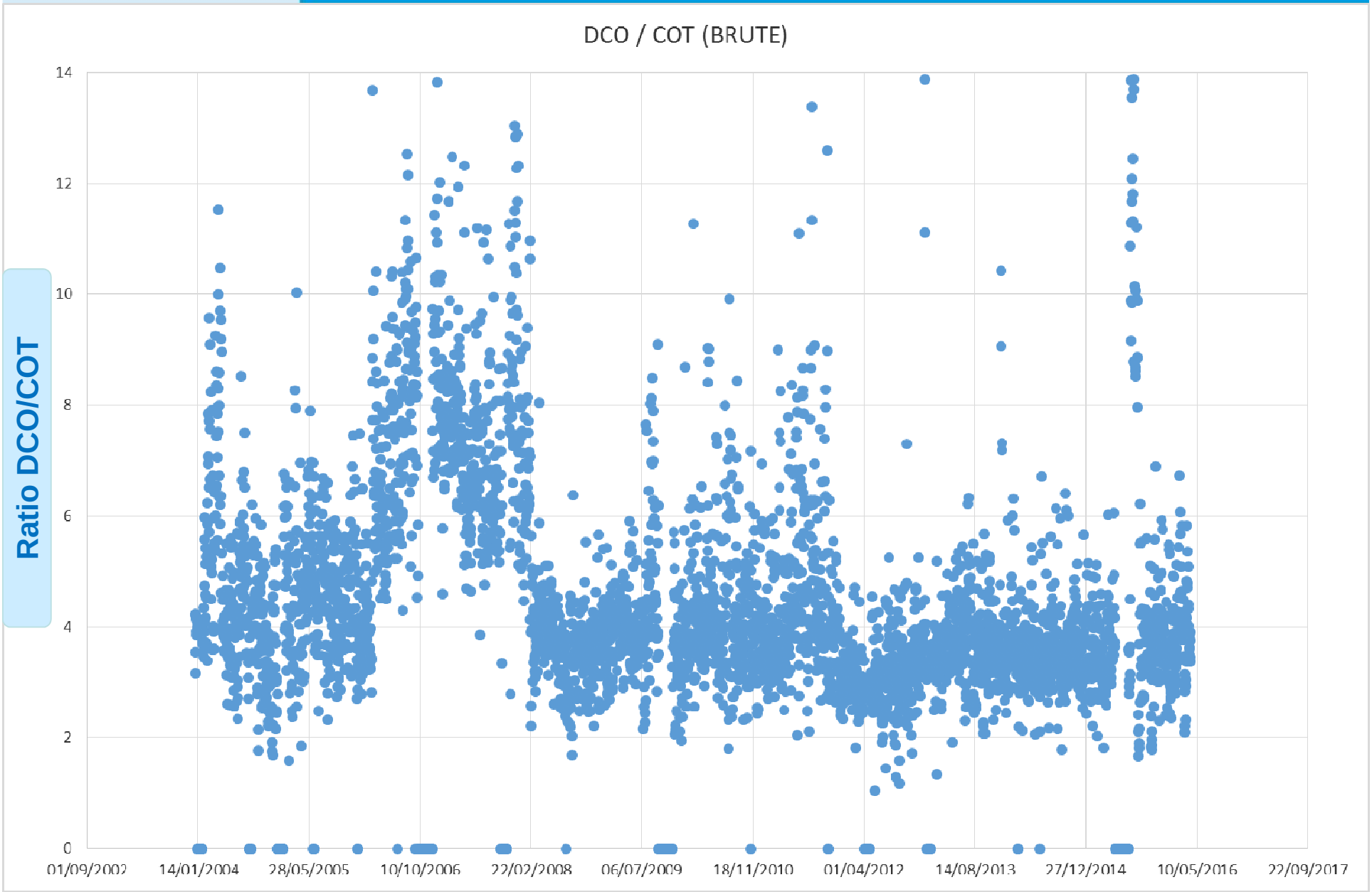
Besoin d'une norme précisant les modalités de traitements des échantillons et les spécifications techniques des appareils.

<u>Objectif:</u> Avoir un consensus en COT dans les eaux résiduaires pour les Comparaisons InterLaboratoires.



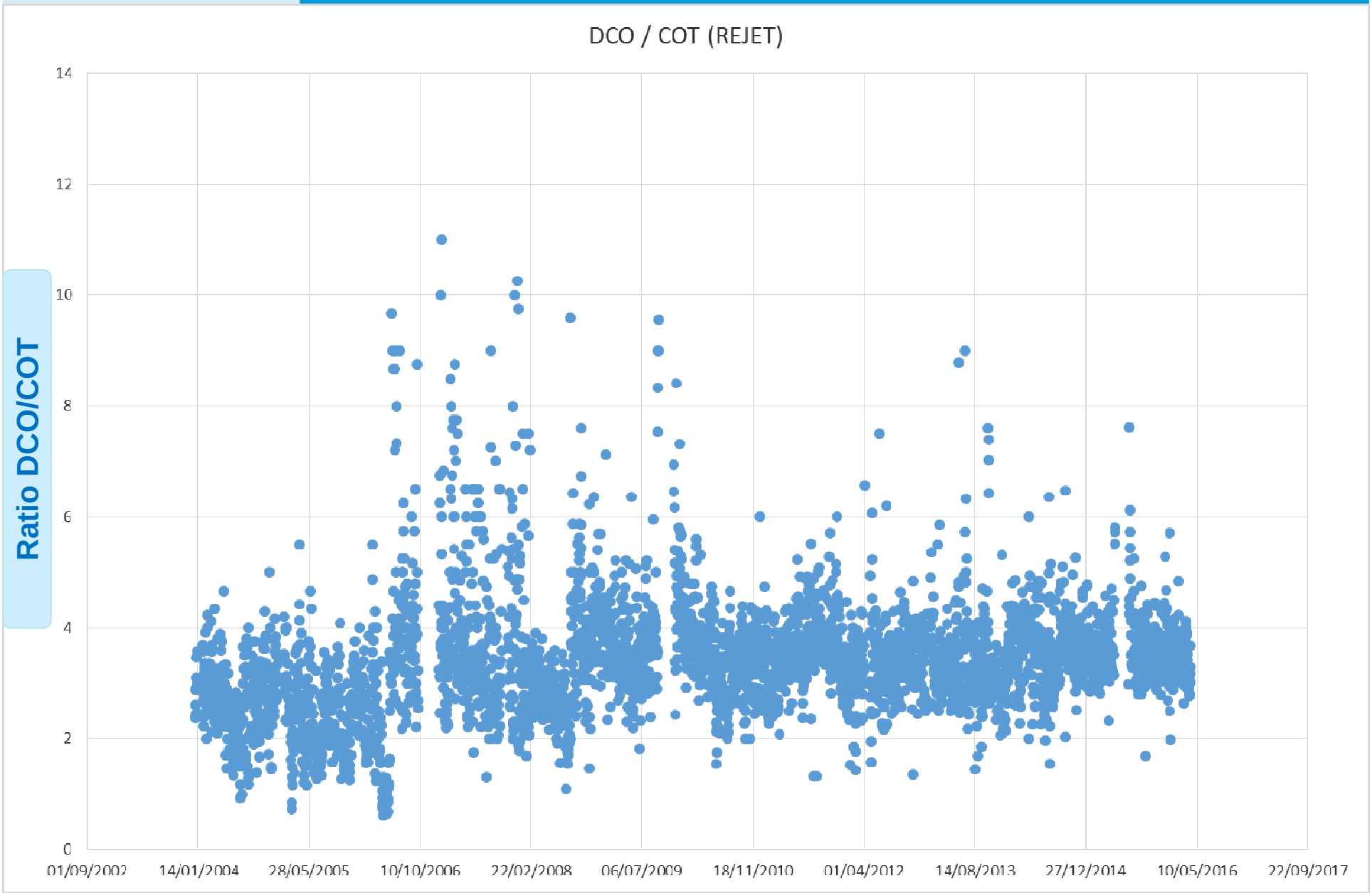
SIAAP
Service public de l'assainissement francilien

Évolution du ratio DCO/COT en entrée de STEP de 2004 à 2016



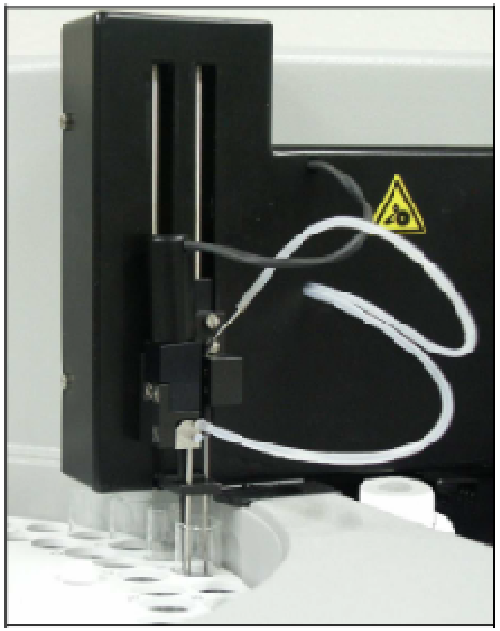
SIAAP
Service public de l'assainissement francilien

Évolution du ratio DCO/COT en sortie de STEP de 2004 à 2016



Grande variabilité du ratio DCO/COT en entrée et sortie de STEP → causes possible ?

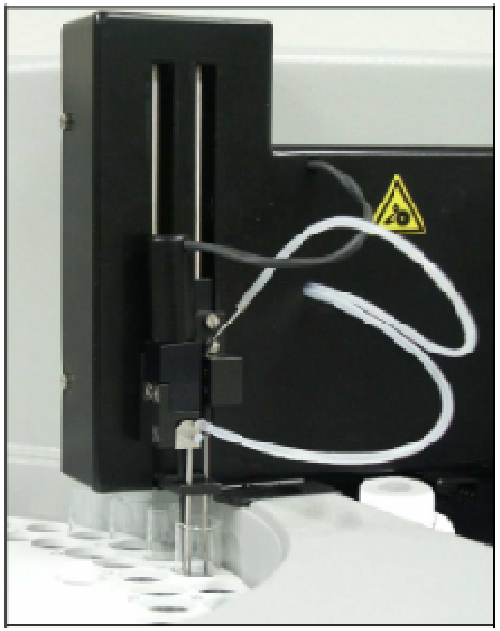
	COT	DCO
Espèces quantifiées	Carbone organique	Carbone organique Substances réductrices (sulfures, Fer ferreux, chlorure, nitrites…)
Prise d'essai	0,2ml à 7 ml	10ml
oxydation (particulaire et dissous)	Dépendance forte de la minéralisation selon l'appareil utilisé	Minéralisation bien cadrée par la norme et « vigoureuse »





Grande variabilité du ratio DCO/COT en entrée et sortie de STEP → causes possible ?

	COT	DCO
Espèces quantifiées	Carbone organique	Carbone organique Substances réductrices (sulfures, Fer ferreux, chlorure, nitrites…)
Prise d'essai	0,2ml à 7 ml	10ml
oxydation (particulaire et dissous)	Dépendance forte de la minéralisation selon l'appareil utilisé	Minéralisation bien cadrée par la norme et « vigoureuse »





MERCI DE VOTRE ATTENTION

SIAAP

Service public de l'assainissement francilien

www.siaap.fr

Révision de la DERU

Travaux 2015-2016

Marie-Pierre Strub

AGLAE - Journée COT

DCO ???

•Demande chimique en oxygène

•Paramètre réglementaire

•Résultat de l'application de NF T90-101 depuis 1971

•(Résultat de l'application de ISO 6060)

~~•Résultat de l'application de ISO 15705~~

« Indice » = paramètre dont la valeur mesurée est méthodo-dépendante

La DCO au-delà des mots

consommation d'O_2

nécessaire pour oxyder les substances organiques et minérales d'un échantillon d'eau

à l'aide d'un oxydant chimique fort, le Cr VI.

Elle permet :

- D' « évaluer la charge polluante des eaux usées »,
- **De prévoir la préemption d'O_2 dans le milieu naturel lors d'un rejet.**

Elle tient compte de la charge en matière organique du rejet.

Elle **n'est pas** équivalente à la charge en matière organique du rejet

La DCO au-delà des mots

Elle est utilisée :

Pour évaluer l'impact **ultime** d'un rejet sur l'environnement,

- Appuyer la réglementation STEU
  - Appuyer la réglementation ICPE
    - » Calculer les taxes associées
- Dimensionner les installations
  - Réceptionner les nouvelles installations
  - Garantir leur fonctionnement sur la durée contractuelle
  - Piloter leur fonctionnement au quotidien

La DCO : plus qu'une habitude

évaluer l'impact ultime d'un rejet sur l'environnement,

Appuyer la réglementation STEU

Appuyer la réglementation ICPE

Calculer les taxes associées

Dimensionner les installations

Réceptionner les nouvelles installations

Garantir leur fonctionnement sur la durée contractuelle

Piloter leur fonctionnement

45 ans de chroniques : plus qu'une habitude !

Le dichromate de potassium et REACH

Situation début 2015 :

- Identifié comme une substance très préoccupante (SVHC), en raison de propriétés cancérogènes, mutagènes et reprotoxiques (cat 1B)
- Classé dans la «liste d'autorisations»:
  Autorisation de mise sur le marché pour une utilisation seule, dans un mélange ou incorporation dans un article
  « Sunset date » (sans autorisation) : 21 sept. 2017
  demandes d'autorisation à soumettre avant le
  21 mars 2016

Le dichromate de potassium et REACH

Situation début 2015 :

- Identifié comme une substance très préoccupante (SVHC), en raison de propriétés cancérogènes, mutagènes et reprotoxiques (cat 1B)
- Classé dans la «liste soumise à autorisations»: Autorisation de mise sur le marché pour une utilisation seule, dans un mélange ou incorporation dans un article « Sunset date » (sans autorisation) : 21 sept. 2017 demandes d'autorisation à soumettre avant le 21 mars 2016

Le dichromate de potassium et REACH

L'exigence d'autorisation ne s'applique pas (Exemption XXVIII) :

- Utilisation de substances dans la recherche et le développement scientifiques:
  - Expérimentation scientifique, analyse ou recherche chimique
    - Réalisé dans des conditions contrôlées
    - Dans un volume inférieur à 1 tonne par an / entité juridique

FAQ (site web de l'ECHA):

- peut également couvrir - sous certaines conditions:
  - Des activités analytiques telles que la surveillance et le contrôle de la qualité, des tests de routine (Q & A [585])
  - Les étapes du cycle de vie (telles que la formulation) précédant l'utilisation finale dans la recherche scientifique et le développement (Q & A [1030])

Objectif ultime : substitution

Travaux 2015-2016

- Sous l'égide et en présence de la DG ENV,
- Groupe expert support :
  - Coordonné par WRC
  - Représentants :
    - Flemish Environment Agency (BE)
    - AQUAREF INERIS (BRGM) nommés par la DEB (FR)
    - Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW (GE)
    - Rijkswaterstaat Centrale Informatievoorziening (NL)
    - Swedish Environmental Protection Agency (SE)
    - Anglian Water (UK)

Travaux 2015-2016

- 4 réunions entre le 17 décembre 2015 et le 4 mai 2016
  - Parties prenantes françaises consultées : AE, industriels, collectivités territoriales, OCILs
- Conclusions présentées au CIS le 26 mai 2016 :
  - Synthèse des avantages et difficultés résultant de la suppression éventuelle de la DCO ;
  - Identification des alternatives , ranking de la quantité de Cr-VI par opération unitaire
  - Revue des appareils disponibles et de leur applicabilité sur site

Travaux 2015-2016

6 possibilités d'évolution de la DERU :

1. n'apporter aucune modification et laisser l'initiative individuelle aux États membres d'utiliser un autre paramètre choisi de manière non coordonnée une autre méthode de mesure (Mn, …)
2. Imposer aux États membres de l'UE une méthode normalisée différente, prescrite par la DERU, pour la mesure de la DCO;
3. modifier la DERU et remplacer la DCO par le Carbone Organique Total (COT) ;
4. établir un lien entre les différents paramètres actuels représentatifs de l'abattement et la DCO, de manière globale ou pour chaque installation ;
5. modifier la DERU par le remplacement simultané des MES et de la DCO -Cr VI par un unique paramètre intégrateur (*déjà présent*), la DBO ;
6. Retirer uniquement la DCO de DERU, sans remplacement.

Travaux 2015-2016

Conclusions :

- Le COT est la meilleure alternative environnementale
- Le COT ne rend qu'une partie des services de la DCO :
  - Pas de corrélation DCO/COT, acquisition de chroniques au cas par cas
  - Pas de prédictivité
  - Pas de prise en compte des éléments minéraux oxydables (préemption O_2)
  - Quid du rapport DCO/DBO ?
  - Basculement réglementaire vers le COT n'empêche pas l'usage de la DCO
- Fourchettes de prix : très larges ,
  - utilisation du COT en contrôle réglementaire : -5% /DCO,
  - autocontrôle : **cout** d'exploitation de l'**autocontrôle X 1,5** i.e. + 28 M€ à l'échelle européenne.
  - coût de **mise à jour des arrêtés d'exploitation** évalué à **115 M€.**

Conclusion CIS

- Sujet du remplacement du Cr VI : modification des données d'entrée REACH début 2016
  - Autorisation avec processus de remplacement progressif
- Retrait de la DCO de la DERU :
  - sujet environnemental plus complexe que la caractérisation extemporanée du rejet,
  - Sujet industriel nécessitant un accompagnement de la transition

Révision de fond de la DERU

au-delà de la substitution du CR VI

À programmer dans le cadre des révisions des directives UE

En France et ailleurs en Europe

- AU : maintient de la DCO ∀ la décision UE
- FR : basculement DCO vers ST-DCO (risques de sous estimation acceptés) – acquisition progressive de chroniques COT
- GE : période de concomitance (→ fin 2017) :
    1. COT
    2. Calcul DCO/COT,
    3. comparaison à la fourchette [2,5 – 4]
    4. Si DCO/COT > 4, mesure de la DCO
- BE (Vlanders) : COT + MES+ NH_4^+ + P_{tot}
- NL, CY : COT
- SE : utilisation différenciée de différents paramètres

Merci de votre attention

Inquiétudes sur le statut du CrVI

=

Recherche d'une alternative à la DCO

⇓

Meilleure alternative possible = COT

⇓

Actualité normative sur le COT (T91B)

COT COD
Point sur la normalisation

Journée AGLAE

3 Février 2017

Jean Philippe GHESTEM

AQUAREF-BRGM

3 documents

- NF EN 1484
  - Lignes directrices pour le dosage du carbone organique total et du carbone organique dissous

- *ISO/CD 20236*
  - *Dosage du carbone organique total (COT), carbone organique (COD), azote lié total(TNb) et azote lié dissous (DNb) après combustion oxydatif à haute température*

- *ISO/NP 21793*
  - *Qualité de l'eau -- Détermination du carbone organique total, azote total et phosphore total après oxydation par radical hydroxyle et ozone catalysé*

	NF EN 1484	ISO CD 20236	ISO NWIP 21793
Publication	1997	so	so
Principe	Non précisé (générique)	Combustion	Oxydation radicalaire
Domaine d'application	EP, ESU, ESO, EM, EU	EP, ESU, ESO, EM, EU	EP, ESU, ESO, EM, eaux de process, EU et EU industrielles. La méthode est applicable pour particules <2mm
Etalon	Hydrogénophtalate	Hydrogénophtalate	Hydrogénophtalate
Interférence		Présence de MES peut entrainer une baisse de qualité des résultats - Si dispersion de résultats sup à 10%, mesure fiable impossible	Présence de MES peut entrainer une baisse de qualité des résultats. Si particules >2mm,utiliser tamis ou dispositif d'homogénéisation (magnétique, US, agitateur grande vitesse)

	NF EN 1484	ISO CD 20236	ISO NWIP 21793
Rendement	Phtalocyanine de cuivre (substances difficilement oxydables)	Acide nicotinique (+/- 5% V Th)	néant
Appareillage	Dispositif d'homogénéisation : par exemple agitateur magnétique , un appareil à US ou un agitateur à grande vitesse	Dispositif d'homogénéisation par exemple un appareil à ultrasons ou un homogénéisateur rotor / stator si nécessaire.	
Préparation	Homogénéité peut être vérifiée en analysant couche supérieure/inférieure du flacon. Si non homogénéité : utiliser dispositif spécifique	Homogénéiser l'échantillon en utilisant un dispositif efficace	

	NF EN 1484	ISO CD 20236	ISO NWIP 21793
Test Particules	Annexe informative : appareils permettant au moins le mesurage de particules de 100µm (convention) Test cellulose 100µm - Justesse (>90%) et répétabilité (inf à 10%) . Oxydation UV indiquée comme insuffisante pour oxyder les particules de cellulose.	Test suspension cellulose (normatif) : rendement +/-10% V th et répétabilité inf 10% si dispersion sur ech avec particules sup à 10% analyse impossible	

Pistes de progrès ?

Liste de substances « tests » (pour C mais aussi pour P, N) dans ISO 21793

Ce type de liste (réduite !)

- Permettrait au laboratoire un meilleur contrôle interne de sa méthode
- Permettrait une comparaison plus « objective » des méthodes entre elles (cf profusion de méthodes normatives « instrumentales ») – A insérer dans les annexes des normes plus régulièrement ?
- Ex : COD, P, N, CN, DBO, DCO
- Ne traite pas le pb des particules !

Adipic acid	(100 ± 1) %	Propylene glycol	(100 ± 1) %
Benzoquinone	(100 ± 1) %	Sodium oxalate	(100 ± 1) %
Butyric acid	(100 ± 1) %	Acetonitrile	88 % to 92 %
Copper phthalocyanine	98 % to 100 %	Aminoantipyrene	98 % to 99 %
Epichlorohydrin	93 % to 98 %	Caffeine	85 % to 87 %
Ethanol	(100 ± 1) %	Dimethylacetamide	90 % to 95 %
Ethylene glycol	98 % to 99 %	Ethylenediamine	98 % to 100 %
Glucose	(100 ± 1) %	Ethylenediamine tetraacetic acid	97 % to 98 %
Glycerol	(100 ± 1) %	Glutamic acid	98 % to 100 %
Hexanoic acid	98 % to 100 %	Histidine	98 % to 99 %
Humic acid	93 % to 98 %	Paranitrophenol	98 % to 100 %
Lactic acid	(100 ± 1) %	Tetramethyl ammonium hydroxide	99 % to 100 %
Lignin alkali	98 % to 100 %	Urea	99 % to 100 %
Methanol	(100 ± 1) %	Valine	99 % to 100 %
Phenol	(100 ± 1) %	Glycerol phosphate	98 % to 100 %
Potassium hydrogen phthalate	(100 ± 1) %	Methylphosphonic acid	98 % to 99 %
Propanoic acid	97 % to 99 %	Phosphonobutanetricarboxylic acid	98 % to 100 %

Evolutions

- La norme ISO 20236 pourrait être reprise en norme EN (à confirmer)
  - Evolution de la norme 1484 ? Conservation uniquement d'une référence aux méthodes par oxydation chimique ?
  - Norme NF EN 1484 citée dans la directive Eau Potable

- Discussion de tous ces projets en T91B
- Importance de commenter les projets !!

Merci de votre attention