

NOTE TECHNIQUE N°15

Impact du catalyseur (Cu ou Se) sur l'exactitude de la mesure de l'azote total Kjeldahl dans les eaux résiduaires

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

Novembre 2023

Rédacteurs :
Philippe Guarini
Ronan Charpentier
Ivette Mora

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

RESUME

Le dosage de l'azote total Kjeldahl (NTK) est une méthode ancienne très largement pratiquée sur de nombreuses matrices. Le catalyseur Cu a été substitué par Se dans le passé pour diminuer le temps de réaction. Dans le domaine environnemental, et plus spécifiquement dans les eaux, la norme actuelle « NF EN 25663 (ISO 5663) 1994 Qualité de l'eau - Dosage de l'azote Kjeldahl - Méthode après minéralisation au sélénium » va être mise en réexamen en 2024. A l'occasion de ce réexamen, compte tenu de la toxicité du sélénium et des préoccupations actuelles d'hygiène et de sécurité au travail ainsi qu'environnementales, la question du remplacement du catalyseur Se par Cu se pose. Les données d'essais interlaboratoires d'AGLAE pour les eaux résiduaires ont été utilisées pour évaluer l'impact de cette modification dans la méthode sur l'exactitude de la mesure. Le passage de Se à Cu comme catalyseur augmente de 1% les résultats de NTK sur toute la gamme de concentrations étudiée, à savoir entre 35 et 90 mg de N/L. La dispersion des résultats obtenus uniquement avec Cu est similaire à celle des résultats obtenus uniquement avec Se dans la plupart des cas, et, ponctuellement, légèrement supérieure.

L'analyse statistique effectuée montre que l'utilisation de Cu n'aurait qu'un impact léger sur l'exactitude de la détermination de l'azote Kjeldahl dans les eaux résiduaires.

Il apparaît par ailleurs concevable que l'harmonisation (via la normalisation) des pratiques analytiques dans l'utilisation même de Cu comme catalyseur puisse permettre de réduire la dispersion observée des résultats. En effet, les conditions de son utilisation (volume de prise d'essai, température/temps de minéralisation, etc.) se révèlent hétérogènes.



SOMMAIRE

PRESENTATION ET COMMENTAIRES

1. INTRODUCTION	4
2. MATERIAUX ET METHODES	5
3. RESULTATS & DISCUSSIONS	8
4. CONCLUSIONS	15

1. INTRODUCTION

La norme NF EN 25663 « Dosage de l'azote Kjeldahl - Méthode après minéralisation au sélénium » est équivalente à la norme ISO 5663. Elle prévoit :

1/ la transformation des composés de l'azote, dosables par la méthode, en sulfate d'ammonium par minéralisation avec de l'acide sulfurique contenant une concentration élevée de sulfate de potassium (pour élever le point d'ébullition du mélange) en présence de Se comme catalyseur.

2/ la libération de l'ammoniac du sulfate d'ammonium par ajout d'une base, puis distillation dans une solution d'acide borique servant d'indicateur.

3/ le dosage des ions ammonium dans le distillat par titrimétrie par de l'acide titré (ou dosage direct de l'ammonium dans le minéralisé, par spectrométrie à 665 nm).

Pour mémoire, le catalyseur historique était Hg. Il a ensuite été remplacé par Cu, puis par Se dans les années 30, dans l'objectif de réduire le temps de minéralisation, et donc la productivité de la méthode. Dans le domaine de l'environnement, toute une variété de catalyseurs sont utilisés. Des mélanges référencés comme Devarda, Missouri ou Wieninger, qu'ils soient produits industriellement ou produits par les laboratoires, mais aussi des mélanges conçus et validés par les laboratoires eux-mêmes, à base de Se, Cu, Hg ou Ti.

Une prochaine révision de la norme NF EN 25663 est prévue en 2024. Compte tenu de la toxicité du sélénium, il pourrait être envisagé de le remplacer par un autre catalyseur. En conséquence, il est intéressant de déterminer si les résultats des mesures ont été conditionnés jusqu'à présent par l'utilisation de l'un ou l'autre des catalyseurs (Cu ou Se).

La norme ISO 5663 « Qualité de l'eau — Dosage de l'azote Kjeldahl — Méthode après minéralisation au sélénium » de 1984 a été adoptée par l'AFNOR en 1994 sous le nom « NF EN 25663 Dosage de l'azote Kjeldahl - Méthode après minéralisation au sélénium ». Des institutions comme EPA, AWWA, APHA, WEF utilisent depuis 1993 une méthode avec uniquement Cu.

Cette étude vise à établir quel serait l'impact sur les résultats de mesure de NTK sur les eaux résiduaires d'une analyse utilisant uniquement Cu comme catalyseur. L'objectif est d'apporter aux instances normatives des informations basées sur l'expérience issue des essais interlaboratoires organisés par AGLAE.

2. MATERIAUX ET METHODES

Matériaux

AGLAE propose depuis des années l'azote Kjeldahl pour 4 types de matrices : sédiments, boues valorisables, eaux naturelles et eaux résiduaires. Depuis 5 ans le type de catalyseur utilisé par chaque laboratoire participant est systématiquement demandé. Pour les matrices solides, le nombre de données est réduit et n'est pas suffisant pour faire une exploitation statistique. Pour les eaux naturelles, il y a davantage de données, mais leur nombre reste trop réduit, notamment pour Cu, pour faire une exploitation statistique fiable. Finalement, nous avons réalisé l'étude sur les eaux résiduaires pour lesquelles près de 80% des résultats sont obtenus avec Se, suivi par Cu (entre 15% et 20%).

Les matériaux mis en œuvre pour ces essais étaient des eaux brutes de station d'épuration urbaine (STEU), parfois dopées et/ou diluées. La gamme des concentrations en NTK couverte allait de 35 à 90 mg de N/L (Tableau 1).

Tableau 1. Historique des teneurs en NTK lors de nos essais depuis 2017 (tous catalyseurs confondus) et description des eaux utilisées (matrices) lors des essais

Essai	NTK, mg de N/L	Matrice	Dopage éventuel
17M2B.2	41,20	Eau brute de station d'épuration	Dopée en KH_2PO_4
18M2B.1	82,08	Eau brute de station d'épuration	Dopée en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
18M2B.2	46,75	Eau brute de station d'épuration	Dopée en $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ et $\text{C}_8\text{H}_6\text{KO}_4$
19M2B.1	54,53	Eau brute de station d'épuration	Dopée en $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$
19M2B.2	57,71	Eau brute de station d'épuration	Sans dopage
20M2B.1	87,63	Eau brute de station d'épuration	Dopée en NH_4Cl
20M2B.2	38,71	Eau brute de station d'épuration (70%) diluée avec de l'eau de distribution (30%)	Dopée en NH_4Cl et KH_2PO_4
21M2B.1	64,38	Eau brute de station d'épuration (75%) diluée avec de l'eau de distribution (25%)	Dopée en NH_4Cl et KH_2PO_4
21M2B.2	36,91	Eau brute de station d'épuration	Sans dopage
22M2B.1	41,45	Eau brute de station d'épuration	Sans dopage
22M2B.2	65,66	Eau brute de station d'épuration	Dopée en NH_4Cl

Les conditions ont significativement varié d'un essai à l'autre :

- le temps (les essais se sont déroulés sur 5 ans),
- les participants (ce ne sont pas forcément les mêmes d'un essai à l'autre),
- les dopages (pour le NTK, mais aussi pour d'autres paramètres),
- les produits de dopage (chlorure ou sulfate d'ammonium, etc...).

Les essais ont été réalisés sur des matrices constituées à 100% d'eau d'entrée de STEU pour 9 des 11 essais utilisés pour l'étude (dilution avec de l'eau du réseau de distribution publique pour les deux restants). Ces matrices ont été caractérisées lors de chaque essai (Tableau 2).

Tableau 2. Les valeurs minimales et maximales des paramètres de caractérisation sont présentées ci-dessous

	pH, unité de pH	Conductivité, $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 25°C	Turbidité, NFU	COT, mg de C/L	MEST, mg/L	DCO, mg d'O ₂ /L
Valeurs de caractérisation des matrices	7,51 - 8,11	900 - 1267	60 - 187	57 - 168	99 - 282	250 - 619

Les essais sur lesquels nous nous sommes basés pour faire l'étude ont regroupé en moyenne 130 participants (105 pour Se et 25 pour Cu). A noter que la teneur en nitrates/nitrites est habituellement faible dans les eaux utilisées lors de ces essais.

Compte tenu de l'importance de ce paramètre dans la caractérisation de la qualité des eaux résiduaires et le suivi de l'efficacité des traitements de la STEU, mais aussi du fait que les teneurs en NTK sont généralement les plus élevées pour les eaux résiduaires, il est logique de considérer que cette étude recouvre l'essentiel des besoins en résultats de mesure de NTK, étant aussi *a priori* extrapolables aux eaux naturelles.

Méthodes

Lors de la plupart des essais interlaboratoires organisés par AGLAE, il est demandé aux participants de réaliser des mesures répétées sur les matériaux envoyés. Des estimations de la justesse ainsi que de la fidélité sont produites à chaque essai. Le tableau ci-dessous présente le plan statistique d'essais mis en œuvre pour la mesure de NTK (Tableau 3). Ceci implique l'analyse par chaque laboratoire d'un lot d'échantillons représenté par deux flacons ; ces flacons sont analysés dans des conditions de répétabilité par tous les participants. L'analyse répétée de deux flacons d'un même lot par chaque participant permet d'estimer l'hétérogénéité du lot d'échantillons préparé lors de l'essai. Ainsi, les valeurs de reproductibilité interlaboratoires estimées lors de l'essai ne sont pas entâchées de l'hétérogénéité de lot.

Tableau 3. Plan d'essai type lors des essais pour NTK dans les eaux résiduaires.

Numéro de lot	Nom du flacon	Numéro de la réplique
Lot X	Flacon 1	A11
		A22
	Flacon 2	B11
		B22

L'historique des valeurs de répétabilité et de reproductibilité des mesures réalisées toutes méthodes confondues dont AGLAE dispose ont été utilisées lors de la présente étude.

Les résultats pour NTK (catalyseurs Cu et Se confondus) rendus lors des essais sur eaux résiduaires de ces 5 dernières années (Programme 2B « INDICATEURS SUR EAUX RESIDUAIRES ») ont été regroupés selon le catalyseur utilisé et retraités statistiquement. Ainsi, pour 11 essais, des nouvelles valeurs assignées (moyennes robustes « m ») et des estimations de la répétabilité et de la reproductibilité interlaboratoires ont été obtenues indépendamment pour les résultats des participants ayant utilisé uniquement Se comme catalyseur « NTK-Se » et uniquement Cu « NTK-Cu ». Ces valeurs sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4. Valeurs assignées, écarts-types de répétabilité et de reproductibilité pour NTK issues des traitements séparés selon le catalyseur utilisé.

Essai	NTK-Cu m, en mg de N/L	Nombre de données traitées	(mg de N/L)		NTK-Se m, en mg de N/L	Nombre de données traitées	(mg de N/L)	
			s _r	s _R			s _r	s _R
17M2B.2	41,44	9	0,6617	1,5271	41,29	81	0,3871	0,9357
18M2B.1	84,41	14	0,6627	5,8410	82,00	82	0,6539	1,6545
18M2B.2	46,86	13	0,4117	0,8818	46,76	86	0,4708	1,0314
19M2B.1	54,89	14	0,6565	0,9347	54,48	89	0,4053	1,4723
19M2B.2	57,97	14	0,3800	1,0352	57,74	91	0,4888	1,4066
20M2B.1	88,18	12	0,9735	4,4834	87,36	90	0,7471	2,1092
20M2B.2	39,07	13	0,4482	1,0792	38,77	84	0,3685	0,8879
21M2B.1	65,21	16	0,7641	1,7584	64,19	93	0,5204	1,4625
21M2B.2	37,77	18	0,3537	2,2625	36,92	87	0,4514	1,1395
22M2B.1	41,37	17	0,3832	1,4682	41,45	87	0,3239	1,1643
22M2B.2	65,90	14	0,7003	2,5423	65,66	84	0,5352	1,4852

Dans la moitié des cas, seuls les résultats des participants qui ont débuté le traitement de leurs échantillons jusqu'à deux jours après leur réception ont été pris en compte pour les calculs statistiques pour éviter une surdispersion en raison d'une instabilité des échantillons. Pour l'autre moitié des cas, l'ensemble des données a été pris en compte, toujours en sélectionnant le traitement qui conduisait à une meilleure estimation de l'erreur interlaboratoires et de la valeur assignée. Toutes ces valeurs ont été calculées avec une version améliorée de l'algorithme A de la norme ISO 13528, tel que cela a été fait pour les résultats NTK tous catalyseurs confondus. Des modèles de variation des valeurs de fidélité en fonction des teneurs ont également été calculés à partir de ces données. Les modèles utilisés pour établir ces barèmes de fidélité sont ceux de la norme ISO 5725.

3. RESULTATS & DISCUSSIONS

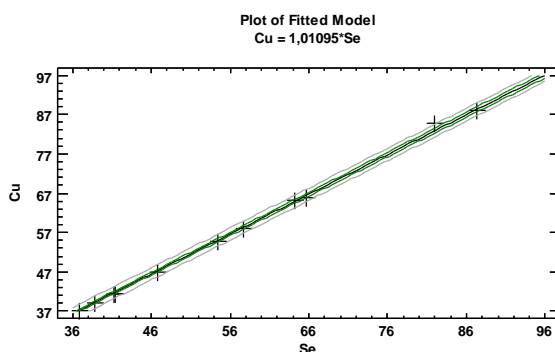
Justesse

Une régression linéaire a été faite dans le but d'identifier l'existence d'un biais systématique entre les mesures des deux méthodes (Cu-Se).

L'équation initialement trouvée était : $Cu = -1,08445 + 1,02875 * Se$.

Le test de Student réalisé pour déterminer la significativité des coefficients a montré que l'ordonnée à l'origine n'était pas significativement différente de zéro. La régression a été relancée pour estimer un modèle linéaire sans ordonnée à l'origine. Le modèle final retenu est : $Cu = 1,01095 * Se$.

Graphique 1. Régression linéaire entre les valeurs de NTK obtenues avec Se et celles obtenues avec Cu.



L'intervalle de confiance de la pente a été calculé selon la formule suivante :

$$\text{pente} \pm t_{(1-\alpha);p-1} \times \frac{S_b}{\sqrt{p}} \quad \text{où :}$$

S_b => erreur standard dans l'estimation de la pente et t => t de Student à 95% et 99% de confiance avec les 11 paires de données étudiées (p).

Tableau 5. Facteur de proportionnalité et son intervalle de confiance (à 5% et 1%) estimé entre les résultats Cu-Se pour NTK.

Borne inf 1%	Borne inf 5%	Valeur de la pente	Borne sup 5%	Borne sup 1%
1,0000	1,0033	1,01010	1,0186	1,0219

Cela signifie qu'il existe un biais proportionnel avec un facteur de proportionnalité égal à 1,01 entre les résultats obtenus avec Cu et Se. Autrement dit, la méthode avec Cu donne des résultats plus hauts de 1,01% par rapport aux résultats obtenus avec Se.

En conclusion, sur 11 essais sur eaux résiduaires présentant des teneurs entre 30 et 100 mg de N/L, l'étude a montré que les résultats obtenus avec Cu étaient supérieurs aux résultats obtenus avec Se d'un facteur compris entre 1 et 1,02. Ce biais est réduit mais statistiquement significatif.

Fidélité

D'un point de vue de la fidélité, le passage de Se à Cu ne dégraderait pas de manière importante la dispersion observée.

Pour comparer la dispersion des résultats obtenus avec Cu comme catalyseur à celle des résultats obtenus avec Se pour chaque essai, des intervalles de confiance (IC) sur les écarts-types de répétabilité et reproductibilité (sr et SR) ont été estimés. Le chevauchement des IC indique l'absence de différences significatives entre ces écart-types.

Tableau 6. Comparaison des intervalles de confiance à 1% et à 5% de risque d'erreur pour les écarts-types caractérisant la répétabilité (sr) et la reproductibilité (sR) des mesures par essai pour Cu et Se lors des traitements statistiques séparés.

		17M2B.2		18M2B.1		18M2B.2	
		sr	sR	sr	sR	sr	sR
à 5%	Cu>Se	o	o	o	Cu>Se	o	o
	à 1%	o	o	o	Cu>Se	o	o

		19M2B.1		19M2B.2		20M2B.1		20M2B.2	
		sr	sR	sr	sR	sr	sR	sr	sR
à 5%	Cu>Se	o	o	o	o	o	o	o	o
	à 1%	o	o	o	o	o	o	o	o

		21M2B.1		21M2B.2		22M2B.1		22M2B.2	
		sr	sR	sr	sR	sr	sR	sr	sR
à 5%	Cu>Se	o	o	o	o	o	o	o	o
	à 1%	o	o	o	o	o	o	o	o

'o' : écarts-types pas significativement différents

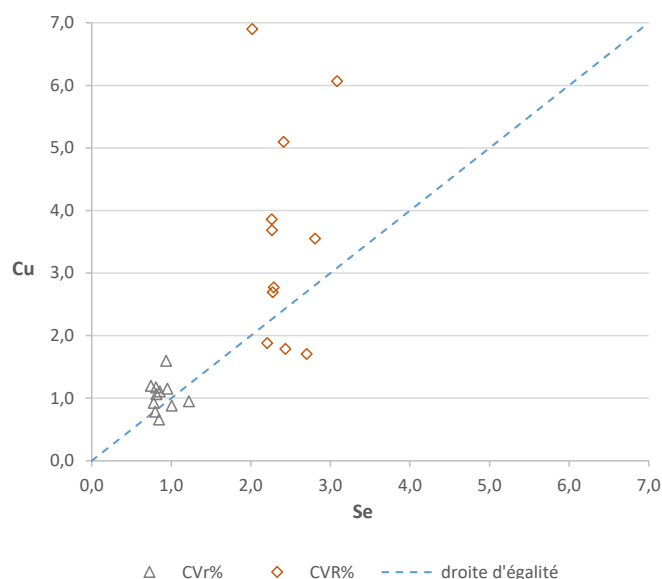
'Cu>Se' : écart-type avec Cu comme catalyseur significativement supérieur à l'écart-type avec Se comme catalyseur

Les écarts-types de répétabilité et de reproductibilité des mesures faites avec uniquement Se et uniquement Cu se sont révélés similaires dans la plupart des cas. Spécifiquement, sur le schéma de comparaison (11 essais x 2 niveaux de fidélité x 2 niveaux de confiance), des différences significatives ont été observées pour seulement 4 cas :

- Pour 3 essais, l'écart-type de la répétabilité des mesures avec Cu s'est révélé supérieur à celui avec Se avec un risque d'erreur de 5%
- Pour 1 essai, l'écart-type de la reproductibilité s'est avéré supérieur pour les mesures faites avec Cu au risque d'erreur de 1%.

Pour déterminer s'il y a une tendance globale à avoir des écarts-types plus grands avec Cu, ces valeurs ont également été comparées à l'aide de tests des données appariées. Ces tests n'ont pas détecté de différence significative entre les écarts-types (sr et sR) obtenus avec Cu et ceux obtenus avec Se, même si l'on observe qu'il y a plus d'essais avec des écarts-types relativement plus élevés avec Cu (voir graphique ci-dessous).

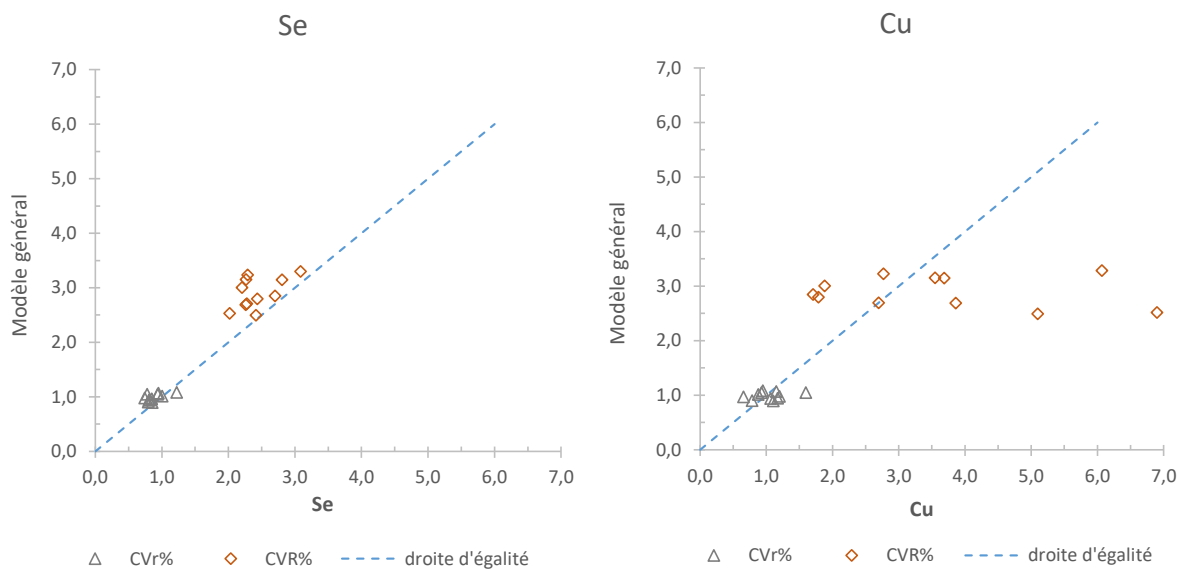
Graphique 2. Valeurs de dispersion de la répétabilité et de la reproductibilité issues des traitements séparés Cu et Se.



L'historique du barème de la dispersion pour les mesures de NTK dont AGLAE dispose contient les valeurs de répétabilité (CVr%) et de reproductibilité (CVR%) qui ont été observées depuis 1995. A partir de ces données, pour plus de 100 essais avec des teneurs entre 5 et 100 mg de N/L, un modèle mathématique général a été calculé. Les valeurs issues des traitements statistiques sur les résultats obtenus uniquement avec Se et uniquement avec Cu ont été comparées à celles issues du modèle général pour les mesures NTK (tous catalyseurs confondus).

Pour Se, les valeurs ont tendance à être inférieures à celles du modèle général (se trouvant en majorité au-dessous de la droite d'égalité). Ceci est assez logique, vu que la plupart des données du modèle général correspondent à des mesures faites avec Se, mais sans les valeurs de Cu qui présentent un léger biais. Pour Cu, tel qu'il avait été observé à l'échelle des 11 essais, la dispersion des résultats peut ponctuellement être supérieure à celle des valeurs issues du modèle général mais elle reste similaire dans la plupart des cas (voir graphique ci-dessous).

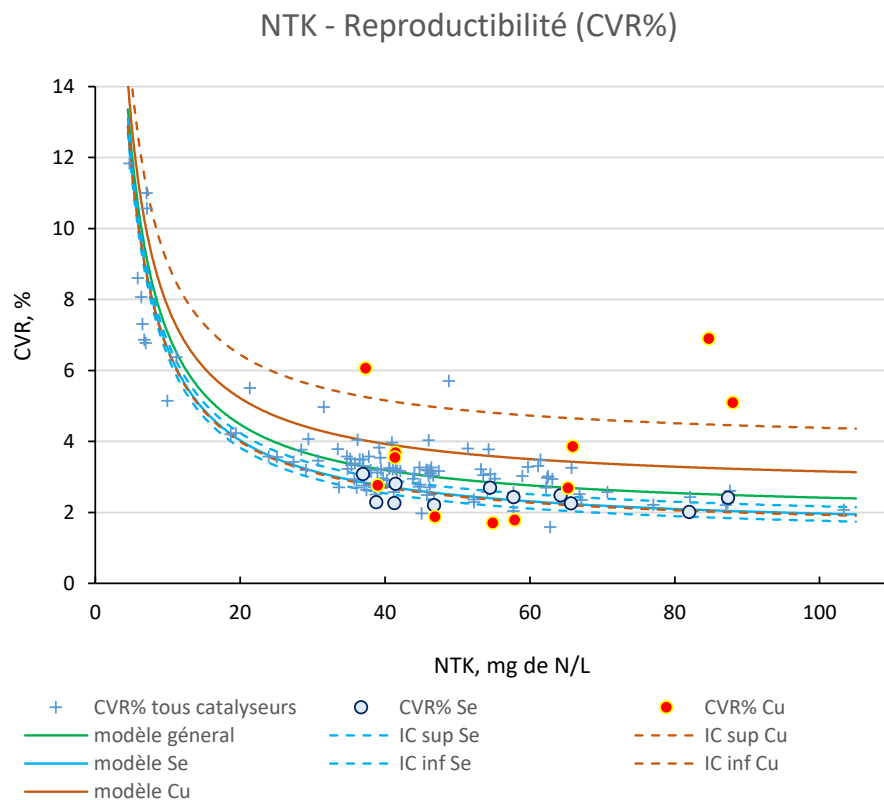
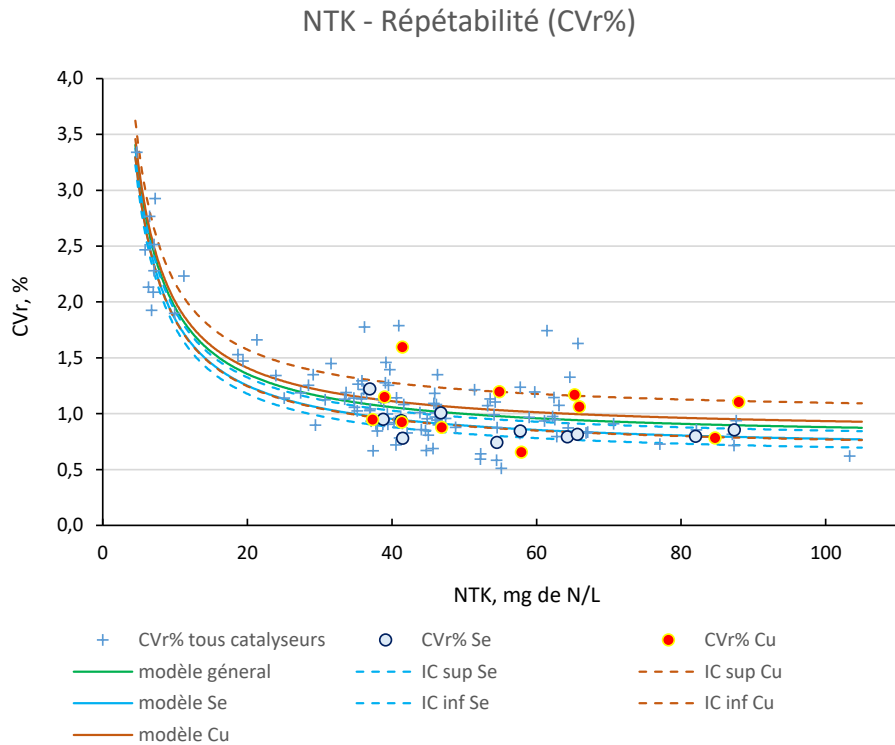
Graphique 3. Valeurs de répétabilité (CVr%) et de reproductibilité (CVR%), issues des traitements séparés Cu et Se, comparées aux valeurs issues du modèle général (tous catalyseurs confondus)



Néanmoins, il faut noter que la moyenne des différences entre les valeurs de CVR% obtenues lors des essais « tous catalyseurs confondus » et les valeurs issues de nos traitements séparés s'est avérée non significativement différente de zéro pour Cu (de même pour les valeurs CVr%). Les bornes inférieures et supérieures de l'intervalle de confiance pour la-dite moyenne ont été utilisées pour représenter le modèle mathématique qui caractériserait ce qu'on aurait obtenu si toutes les mesures avaient été effectuées uniquement avec Cu comme catalyseur (modèle Cu). Le modèle pour représenter les résultats si les mesures avaient été effectuées uniquement avec Se a été aussi calculé (modèle Se).

Les graphiques ci-dessous permettent de visualiser les valeurs de répétabilité et de reproductibilité obtenues tous catalyseurs confondus ainsi que pour Cu et Se uniquement, ceci en fonction de la teneur en NTK. Nous avons également représenté les modèles de variation de CVr% et de CVR% en fonction des teneurs et leurs intervalles de confiance à 95% tous catalyseurs confondus (modèle général) ainsi que pour Se et Cu uniquement (respectivement modèle Se et modèle Cu).

Graphique 4. Valeurs de reproductibilité et répétabilité pour NTK tous catalyseurs confondus (modèle général - trait vert), pour les résultats avec Se uniquement (modèle Se - trait bleu) et pour les résultats avec Cu uniquement (modèle Cu – trait orange).





Il y a un bon accord entre les valeurs de répétabilité obtenues avec Cu, avec Se et le modèle général de répétabilité ; tous les modèles et intervalles de confiance restant près du CVr de 1% à partir de 30 mg de N/L.

Quant à la reproductibilité, pour le « modèle Se », les bornes de l'intervalle de confiance sont assez étroites, ce qui est logique compte tenu du nombre important de données qui ont été utilisées pour l'estimation (80% - 90% des données).

Le « modèle Se » est assez près du « modèle général » et se place en dessous de lui (la reproductibilité est meilleure). La majorité des participants utilisant Se comme catalyseur, les données utilisées pour calculer les modèles « Se » et « tous catalyseurs confondus » sont donc majoritairement les mêmes, mais le fait de ne pas avoir les résultats obtenus avec Cu qui présentent un léger biais, fait que la dispersion des données est moindre.

Pour le « modèle Cu », les bornes de l'intervalle de confiance deviennent plus larges car il y a moins de résultats de mesures par point pour l'estimation du modèle. Néanmoins, on voit que les bornes englobent le « modèle général ». La reproductibilité n'apparaît donc pas significativement différente. Mais on ne peut pas exclure le risque que la reproductibilité soit en réalité moins bonne et proche de la borne supérieure de l'intervalle de confiance. Pour ne pas être trop optimiste, on prendra par la suite comme point de référence les estimations faites pour le cas qui sera considéré désormais comme « le pire » des scénarios pour le passage à Cu (borne haute du modèle Cu), même si c'est le modèle (trait continu pour Cu) qui représente la situation la plus probable.

Approche de l'exactitude

L'analyse de plusieurs scénarios possibles (pour différents teneurs en NTK) est représentée dans le graphique ci-dessous (Graphique 5) en prenant en compte à la fois le biais et la reproductibilité estimés précédemment.

Ce graphique, avec en abscisse le niveau de concentration en NTK et en ordonnée la densité de probabilité associée à la dispersion inter laboratoires des résultats observés pour NTK, montre l'effet en terme d'exactitude qui pourrait être observé lors du passage de Se à Cu.

La distribution des valeurs attendues compte tenu de la dispersion observée lors d'un EIL avec uniquement des utilisateurs de Se comme catalyseur est représentée ci-dessous avec une courbe bleue, ceci sur trois matériaux couvrant la gamme de concentrations d'intérêt dont la teneur en NTK serait de 10, 50 et 100 mg de N/L. Les traits en noir et rouge correspondent aux résultats issus d'un éventuel passage au Cu pour le cas « le plus probable » (courbe en noir) et pour « le pire des cas » (courbe en rouge).

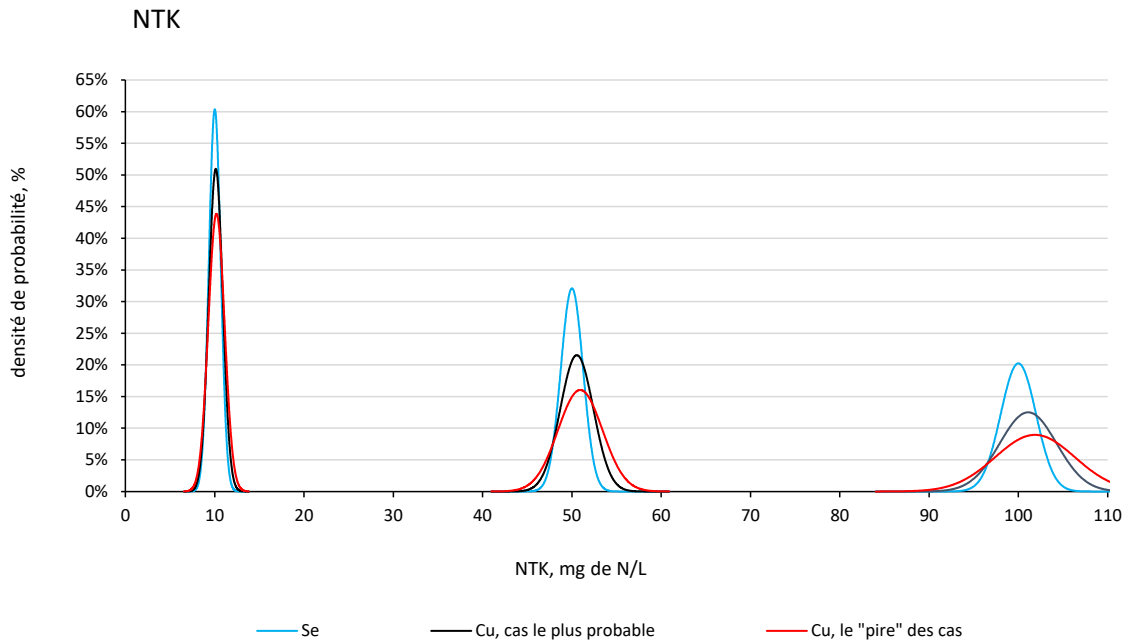
Pour tracer ces courbes nous avons calculé la distribution normale de la moyenne m égale à 10, 50 ou 100 mg de N/L, et l'écart-type « sR » trouvé dans les graphiques précédents pour 10, 50 et 100 mg de N/L.

Deux éléments doivent être pris en compte pour l'interprétation de ce graphique 5 :

1/ Les courbes à 10 et 100 mg de N/L sont des extrapolations. Pour cette étude, il n'y a pas de points de comparaison expérimentaux en dessous de 30 mg de N/L ni au-dessus de 90 mg de N/L.

2/ Proportionnellement, la dispersion est moins importante à 100 qu'à 10 mg de N/L. La dispersion à 100 mg de N/L est, par exemple, de ± 5 mg de N/L pour Se, alors qu'elle est de ± 2 mg de N/L à 10 mg de N/L. Autrement dit, à 100 mg de N/L c'est de $\pm 5\%$ et à 10 mg de N/L de $\pm 20\%$.

Graphique 5. Impact sur les résultats des mesures de NTK lorsque Cu est utilisé uniquement comme catalyseur.



Si un matériau ayant une teneur en azote Kjeldhal de 50 mg de N/L (mesuré avec Se comme catalyseur uniquement – courbe en bleu du graphique 5, centrée sur 50) est analysé avec Cu comme catalyseur, la teneur moyenne observée devient 50,55 mg de N/L, 95% des résultats se situant entre 46,84 et 54,25 mg de N/L. De la même façon, si le matériau a une teneur de 100 mg de N/L (mesurée avec Se comme catalyseur uniquement), avec Cu comme catalyseur la teneur moyenne observée devient 101,10 mg de N/L avec 95% des résultats entre 94,71 et 107,47 mg de N/L.

De façon complémentaire, on peut réfléchir à l'interprétation des conséquences de ce changement de catalyseur en termes d'incertitude. Il est estimé que l'augmentation de l'incertitude relative élargie (U) provoquée par le passage au Cu est de l'ordre de 5% dans le pire des cas (biais inclus). Cette dégradation peut être considérée comme légère, étant seulement égale à la moitié de la valeur d'incertitude la plus fréquemment annoncée par les laboratoires lors de nos essais (11%).

De plus, l'erreur interlaboratoires supplémentaire pourrait être gommée avec une harmonisation des pratiques analytiques. Une enquête menée auprès des participants aux essais du programme 2B a révélé que les pratiques analytiques des laboratoires utilisant Cu sont assez différentes entre elles.

Certains laboratoires déclarent suivre la norme NF EN 25663 : 1993 en changeant le catalyseur (substitution du catalyseur au Se par un catalyseur au Cu, sans Se) et en adaptant d'autres points de la norme ; d'autres suivent la norme NF EN 25663: 1993 en changeant seulement le catalyseur (substitution du catalyseur au Se par un catalyseur au Cu, sans Se) mais en respectant le reste des exigences de la norme. D'autres ont développé une méthode analytique en interne.



Dans les trois cas, les conditions analytiques décrites sont assez différentes :

- Volumes de la prise d'essai de 100, 250 et 400 ml.
- Températures de minéralisation de 345°C, 520°C et des rampes de 290 à 330°C .
- Temps de minéralisation : 2h, 150 min - 185 min, 215 min.
- Proportion sel/acide pour le réactif de minéralisation (en g de sel de Cu / mL d'acide H₂SO₄ concentré) : ¼ ; ¾.
- Mise en place des contrôles avec de l'acide nicotinique pour déterminer l'efficacité de la digestion : certains oui, d'autres non. Ceux qui ne le font pas, utilisent par exemple l'acétamide ou l'acide L-Glutamique.
- Utilisation de NH₄Cl pour le suivi des pertes d'azote : certains oui, d'autres non.

L'harmonisation de ces pratiques analytiques utilisant Cu comme catalyseur permettrait certainement de diminuer l'erreur interlaboratoires que nous avons observée lors de nos essais. Au final, le passage à ce catalyseur moins polluant pour l'environnement permettrait d'avoir une incertitude de mesure comparable à celle actuelle.

4. CONCLUSIONS

L'exploitation des données issues des essais inter laboratoires sur eaux résiduaires pour des matrices assez diverses en temps, nature et dopage montre que les valeurs de NTK qui ont été estimées par des laboratoires ayant utilisé Cu comme catalyseur (sans Se) sont seulement de 1% plus élevées que les résultats des laboratoires qui ont employé Se. Ce biais, réduit mais significatif, pourrait être accompagné d'une dispersion un peu plus importante des résultats avec l'utilisation de Cu mais l'incertitude de mesure supplémentaire resterait au final limitée par rapport à l'incertitude médiane rapportée par les laboratoires actuellement pour cette analyse.

A noter que cette étude ne traite pas des aspects techniques (changement du temps et température de réaction, entre autres) forcément liés au changement de catalyseur, qui doivent aussi être pris en compte pour une approche plus complète du sujet, sachant qu'initialement le passage de Cu à Se avait été motivé pour des raisons de productivité (analyse plus rapide).