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

NOTE TECHNIQUE N°3

Indice agents de surface anioniques, comparaison des méthodes d'analyse globale (Spectrophotométrie avec ou sans flux)

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

Janvier 2015

Rédacteur :
Marie Le Gaillard

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

RESUME

La détermination de l'indice agents de surface anioniques selon différentes méthodes ne permet pas toujours aux laboratoires de doser la totalité des tensioactifs présents dans l'eau. Les deux techniques utilisées par les participants lors des essais interlaboratoires (EIL) d'AGLAE sont la spectrophotométrie directe et la spectrophotométrie avec utilisation du flux.
Nous observons que **les résultats des laboratoires qui analysent en flux ont tendance à être systématiquement plus bas que ceux des laboratoires qui procèdent par spectrophotométrie directe**. Ces écarts de justesse ont été étudiés sur plusieurs EIL (campagnes d'essais 2011 – 2014), à la fois sur eaux naturelles et sur eaux résiduaires. Ils ont pu être reliés, dans une certaine mesure, à la présence de matières en suspension dans les échantillons et au niveau de concentration en agents de surface.
Il apparait que sur **eaux résiduaires** les écarts entre méthodes sont d'autant plus importants que le taux de matières en suspension augmente. En effet, une part non négligeable de tensioactifs est susceptible de s'y adsorber. Une extraction insuffisante ainsi qu'une filtration des échantillons (dans le cas de l'analyse en flux notamment) peut induire une sous-estimation de l'indice.
Sur **eaux naturelles**, plus le niveau de concentration en agents de surface anioniques augmente, plus les résultats issus d'une analyse en flux sont faibles par rapport à l'autre méthode. Ceci est peut être lié au caractère amphiphile des tensioactifs.

SUMMARY

The determination of anionic surfactants index in accordance to different analytical methods does not always enable laboratories to quantify surfactants in water samples, to their entirity. During AGLAE's proficiency tests (PTs), participants usually use two analytical approaches: spectrophotometry with or without flow.
It has been found that **results from laboratories using the flow tend to be consistently lower than ones from laboratories which analyse without the flow**. These trueness deviations have been studied using several PTs (2011 – 2014 schemes), both on natural waters and waste waters. They could be linked, to a certain extent, to the presence of suspended matters in samples and to the concentration level of anionic surfactants.
It appears that in **waste waters,** deviations between the methods increased due to the content of suspended matters. Indeed, a significant part of surfactants is liable to be adsorbed. An insufficient extraction or a sample filtration (in particular with the method using flow) can lead to underestimate in the anionic surfactants index.
In comparison with the other methods, in **natural waters**, the higher the concentration of surfactants, the lower the results obtained using the flow method. This can be linked to the amphiphilic behaviour of surfactants.

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION 4

Références normatives 4

Avertissement 4

Abréviations 4

2. DONNEES 5

2.1 Choix des essais 5

2.2 Description des essais 5

2.3 Bilan sur l'utilisation des méthodes d'analyse 6

3. ETUDE DES ECARTS ENTRE METHODES 7

3.1. Préconisations normatives 7

3.2. Détermination des écarts entre techniques d'analyse 8

◇ Traitement des données 8

◇ Calcul des moyennes relatives 8

◇ Exploitation statistique 9

3.3. Résultats 9

◇ Moyennes relatives 9

◇ Significativité des écarts entre méthodes – spectrophotométrie avec et sans extraction 10

◇ Significativité des écarts entre méthodes – flux et spectrophotométrie 11

◇ Comparaison aux valeurs ciblées par dopage 11

4. INTERPRETATION DES ECARTS 13

4.1. Influence du taux de MES de la matrice 13

◇ Observations générales 13

◇ Cas particulier de l'essai 14M5B.1 14

4.2. Influence du niveau de concentration 15

◇ Valeur ciblée par dopage 15

◇ Evolution des écarts en fonction de la valeur ciblée par dopage 16

4.3. Interférences croisées 17

5. CONCLUSION 18

Synthèse des différentes observations 18

Interprétation des écarts entre méthodes 18

1. INTRODUCTION

Les méthodes d'analyse globale des tensioactifs sont largement utilisées pour le dosage des agents de surface anioniques. Lors de nos essais interlaboratoires, les participants mettent en place une analyse en flux (flux continu ou injection en flux) ou procèdent directement par spectrophotométrie. Nous observons régulièrement des écarts entre les résultats issus de ces deux méthodes, en effet, un dosage réalisé par une analyse en flux aura tendance à fournir un résultat plus faible.
Dans cette étude, nous avons quantifié les écarts entre méthodes relevés lors des essais interlaboratoires et nous les avons reliés à différents facteurs tels que la charge en matières en suspension et le niveau de dopage des matériaux.

Références normatives

ISO 16265 (2009) – Mesurage de l'indice des substances actives au bleu de méthylène (SABM) – Méthode par analyse en flux continu (CFA).
NF EN ISO 903 (1994) – Dosage des agents de surface anioniques par mesurage de l'indice au bleu de méthylène SABM.

Avertissement

Dans ce rapport, lorsqu'il est fait mention **d'écarts entre méthodes**, il s'agit d'écarts entre les moyennes des résultats de laboratoires ayant mis en œuvre des méthodes d'analyse différentes. Le fait que ces écarts entre résultats de laboratoires proviennent des techniques d'analyse est l'hypothèse la plus plausible, même s'il faut se méfier des facteurs cachés derrière ceux que l'on étudie.

Abréviations

AGLAE : Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement
CFA : analyse en flux continu
DCO : demande chimique en oxygène
EIL : essais interlaboratoires
FIA : analyse avec injection en flux
MES : matières en suspension

Le tableau 1 présente les correspondances entre les intitulés complets des méthodes d'analyse et les intitulés plus courts utilisés dans la présente note technique pour une meilleure lisibilité.

Intitulé complet	Intitulé court
Flux continu (CFA) avec détection photométrique au bleu de méthylène	Flux continu
Injection en flux (FIA) avec détection photométrique au bleu de méthylène	Injection en flux
Spectrophotométrie au bleu de méthylène après extraction préalable de l'échantillon	Spectrophotométrie (directe) après extraction
Spectrophotométrie au bleu de méthylène sans extraction préalable de l'échantillon	Spectrophotométrie (directe) sans extraction

Tableau 1 : Correspondance entre les intitulés complets et les intitulés courts des méthodes

2. DONNEES

2.1 Choix des essais

Dans nos essais interlaboratoires, l'indice agents de surface anioniques présente des écarts entre les résultats issus de filières analytiques différentes, que ce soit sur des matrices de type « eaux naturelles » (programme 5A) ou pour des matrices de type « eaux résiduaires » (programme 5B). En effet, la majorité des laboratoires utilisent la spectrophotométrie au bleu de méthylène (avec ou sans extraction préalable de l'échantillon) mais un petit groupe de participants, analysant en flux continu ou par injection en flux, retrouvent fréquemment des résultats plus faibles. Par conséquent, nous avons repris les données des EIL des programmes 5A et 5B pour ce paramètre en particulier sur 4 campagnes successives afin d'étudier ces écarts. Les essais pour lesquels le nombre de résultats associés aux différentes méthodes est insuffisant n'ont pas été pris en compte. C'est notamment le cas pour les EIL antérieurs à 2011.

2.2 Description des essais

Un total de 11 essais interlaboratoires ont été exploités pour cette étude ; 6 d'entre eux ont été réalisés sur une matrice de type « eau naturelle », essentiellement une eau de rivière, et les 5 autres sur une matrice de type « eau résiduaire », c'est-à-dire un mélange d'eau d'entrée et d'eau de sortie de station d'épuration. Le nombre moyen de laboratoires participant aux essais est de 45 (en moyenne 42 sur eaux résiduaires, 47 sur eaux naturelles).
Pour chaque EIL, les caractéristiques de la matrice sont listées dans le tableau 2. La gamme d'étude de l'indice agents de surface anioniques s'étend de 85 à 170 µg de sel de sodium de l'acide dodécylbenzène sulfonique par litre sur eaux naturelles, et de 1400 à 7200 µg de sel de sodium de l'acide dodécylbenzène sulfonique par litre sur eaux résiduaires. Ces valeurs ont été obtenues par un dopage des échantillons.

Essai	DCO (mg d'O_2/L)	Taux de MES (mg/L)	Traitement	Stabilisation	Type de matrice *(STEP : station d'épuration)*
14M5A.1	pas d'information	pas d'information	tamisage à 2mm	$CHCl_3$ à saturation	Eau de rivière
14M5B.1	147,0	120,0	tamisage à 2mm	$CHCl_3$ à saturation	Eau d'entrée (50%) et eau de sortie (50%) de STEP
13M5A.1	<30	4,0	tamisage à 2mm	$CHCl_3$ à saturation	Eau de rivière
13M5A.2	<30	7,0	tamisage à 2mm	$CHCl_3$ à saturation	Eau de rivière
13M5B.1	88,0	45,0	tamisage à 2mm	$CHCl_3$ à saturation	Eau d'entrée (15%) et eau de sortie (85%) de STEP
13M5B.2	390,0	296,0	tamisage à 2mm	$CHCl_3$ à saturation	Eau d'entrée (15%) et eau de sortie (85%) de STEP
12M5A.2	15,0	7,0	tamisage à 2mm	$CHCl_3$ à saturation	Eau de rivière
12M5B.2	120	21	tamisage à 2mm	$CHCl_3$ à saturation	Eau d'entrée (10%) et eau de sortie (90%) de STEP
11M5A.1	15	6,0	tamisage à 2mm	$CHCl_3$ à saturation	Eau de rivière
11M5A.2	19	6,0	tamisage à 2mm	$CHCl_3$ à saturation	Eau de rivière
11M5B.1	75	28	tamisage à 2mm	$CHCl_3$ à saturation	Eau d'entrée (15%) et eau de sortie (85%) de STEP

Tableau 2 : Description des essais

Le produit dopant utilisé pour tous les essais est un standard de sel de sodium de l'acide dodécylbenzène sulfonique (CAS : 25155-30-0). Il réagit avec le bleu de méthylène pour former des sels colorés selon la réaction suivante :

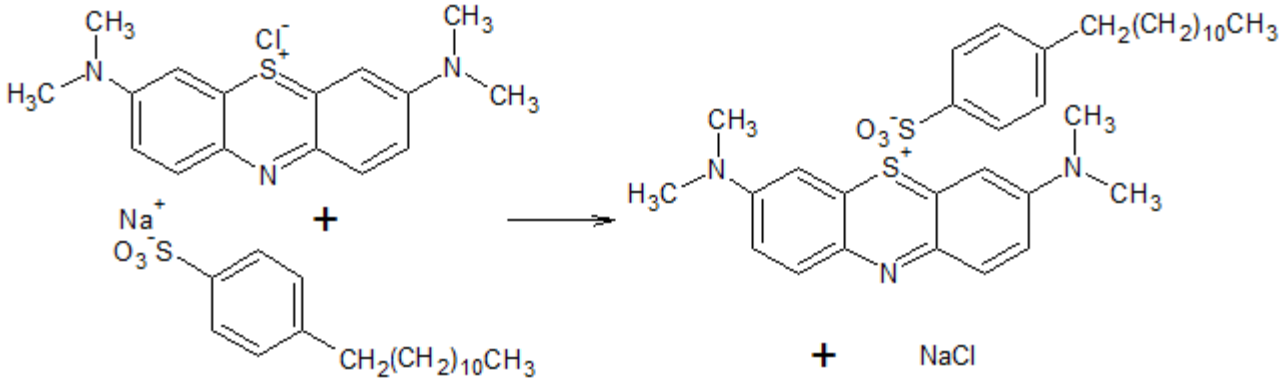


Figure 1 : Schéma réactionnel

2.3 Bilan sur l'utilisation des méthodes d'analyse

En examinant les techniques analytiques mises en œuvre par les participants, il apparait que plus de la moitié des participants procèdent directement par spectrophotométrie après une extraction préalable de l'échantillon – voir figure 2. Près de 25 % utilisent la même méthode mais ne réalisent pas d'extraction. Enfin, nous retrouvons les laboratoires qui analysent en flux continu (CFA) ou en injection de flux (FIA) en pourcentages beaucoup plus faibles. Ces chiffres sont équivalents pour les deux types de matrices.

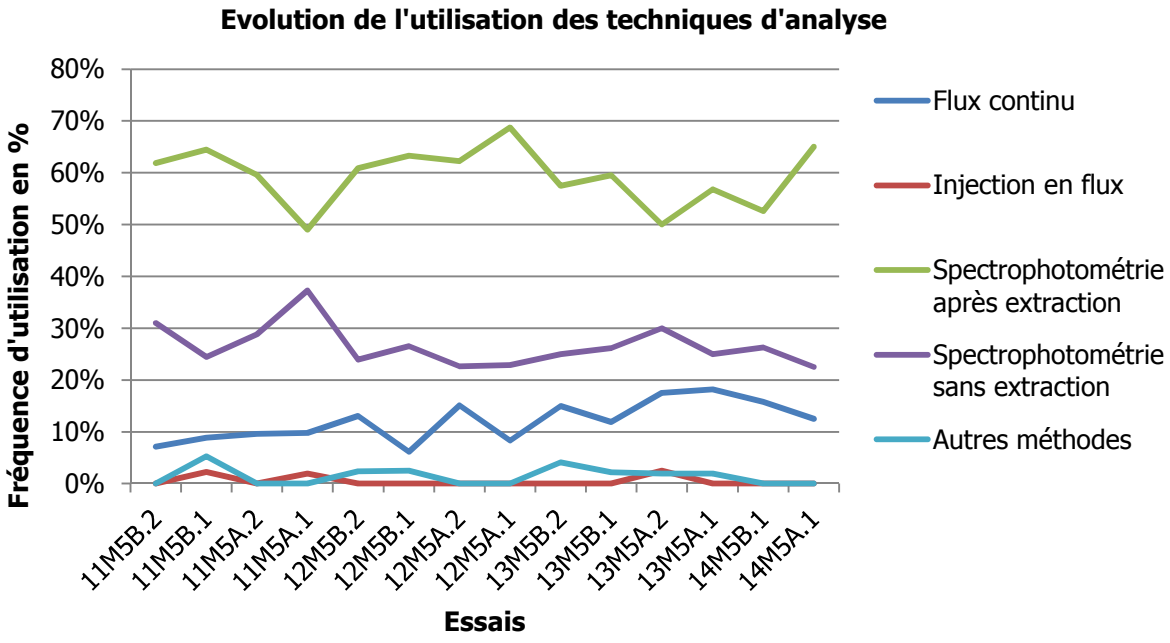


Figure 2 : Répartition des méthodes d'analyse utilisées

Compte tenu du faible nombre de résultats obtenus pour chacune des deux méthodes relatives à l'utilisation d'un flux, nous avons décidé pour cette étude de regrouper leurs résultats en une seule modalité intitulée « Flux ».

3. ETUDE DES ECARTS ENTRE METHODES

3.1. Préconisations normatives

ISO 16265 (2009) – Mesurage de l'indice des substances actives au bleu de méthylène (SABM) – Méthode par analyse en flux continu (CFA).

NF EN ISO 903 (1994) – Dosage des agents de surface anioniques par mesurage de l'indice au bleu de méthylène SABM.

Les deux normes les plus couramment utilisées, sur eaux naturelles et sur eaux résiduaires, sont la NF EN ISO 903 et l'ISO 16265 (2009) – voir tableau 3. Ce bilan a été réalisé sur les deux derniers essais interlaboratoires 14M5A.1 et 14M5B.1.

Norme	Eaux naturelles (14M5A.1)		Eaux résiduaires (14M5B.1)	
	Nombre de laboratoires	Effectif en %	Nombre de laboratoires	Effectif en %
NF EN ISO 16265 (2012)	**4**	**11%**	**5**	**13%**
ISO 16265 (09)	1	3%	1	3%
NF EN 903 (94)	**29**	**83%**	**32**	**84%**
ISO 7875-1 (96)	1	3%	0	0%

Tableau 3 : Bilan sur l'utilisation des normes

La norme NF EN ISO 16265 donne quelques indications quant aux différents prétraitements pouvant ou devant être effectués afin de ne pas endommager l'appareillage, mais précise aussi que de telles précautions engendrent des pertes en agents de surface anioniques :

- **§3** – « Une filtration de l'échantillon avant l'analyse est recommandée pour les échantillons contenant des particules dont la taille est supérieure à 100 µm. Sinon, les particules contenues dans l'échantillon peuvent obstruer les tubes de circulation. Si une filtration s'avère nécessaire, des pertes significatives d'agents de surface anioniques sont possibles par des effets d'adsorption. ».
- **§7** – « Il convient que les échantillons pour essai soient exempts de matières en suspension, qui peuvent être séparées par centrifugation. Toutefois, l'agent de surface adsorbé sur une matière en suspension ne sera pas dosé. ».

Les mêmes recommandations sont listées dans la norme NF EN 903 : **§7.1** – « Les matières en suspension doivent être séparées par centrifugation, mais l'agent de surface adsorbé sur la matière en suspension ne sera pas alors dosé ».

Concernant l'étape d'extraction pour la mesure par spectrophotométrie, la norme NF EN 903 la conseille pour s'affranchir de certaines interférences : **§7.1** – « Dans les eaux de surface et les autres types d'eau dont les composés sont inconnus, ou connus comme interférents, les agents de surface doivent être préalablement séparés par extraction […]. L'extraction est également recommandée pour concentrer de petites quantités d'agents de surface à partir des échantillons d'eau ».

Enfin, les deux normes s'accordent pour dire qu'un sous-dosage peut survenir en présence de substances cationiques (NF EN ISO 16265, **§3** et NF EN 903, **§9**), formant ainsi des composés stables qui ne réagissent pas au bleu de méthylène en s'associant avec des agents de surface anioniques.

D'autres études montrent aussi que la présence d'interférents rend la mesure délicate [1] : « la méthode colorimétrique au bleu de méthylène […] est sensible à la présence de divers produits organiques. Si les sulfures peuvent être éliminés par addition d'eau oxygénée, il n'en est pas de même pour les sulfonates, sulfates, phosphates organiques, phénols, cyanates, thiocyanates, etc., qui réagissent avec le bleu de méthylène et qui contribuent à donner des résultats par excès. Les amines et d'autres substances chargées positivement telles que les protéines peuvent donner lieu à des résultats par défaut puisqu'elles entrent en compétition avec le bleu de méthylène pour la formation de paires d'ions avec les anioniques. ».

3.2. Détermination des écarts entre techniques d'analyse

◊ Traitement des données

Les résultats des EIL ont été traités méthode par méthode avec les mêmes outils statistiques que ceux employés lors de nos essais d'aptitude. Les moyennes et les écarts-types ont été calculés avec des algorithmes de calcul robustes (version améliorée des algorithmes A et S de la norme ISO 13528). Sauf exception, les résultats des laboratoires qui ont débuté leurs analyses 10 jours après la réception des échantillons n'ont pas été pris en compte dans les calculs pour ne pas intégrer l'effet d'une éventuelle instabilité. Dans quelques cas de figure nous avons pris en compte les résultats d'analyse obtenus à plus de 10 jours pour avoir davantage de données à exploiter. A chaque traitement, la stabilité et l'homogénéité des matériaux d'essai ont été vérifiées.

◊ Calcul des moyennes relatives

Nous disposons pour chaque paramètre et pour chaque essai d'une moyenne par méthode (m). La moyenne des moyennes de chaque méthode (M) a aussi été calculée pour chaque essai. Afin de s'affranchir des problèmes de variation des niveaux de concentration d'un essai à l'autre, nous avons travaillé sur la **moyenne relative de chaque méthode**, c'est-à-dire sur le rapport m/M de chaque technique. Le but étant que les écarts entre méthodes ne soient pas masqués par les différences de concentration d'un essai à l'autre.

Par exemple, pour l'essai 14M5A.1, nous avons les résultats suivants :

Essai	Méthode	Unité	Moyenne par méthode (m)	Moyenne toutes méthodes (M)	Moyenne relative (m/M)
14M5A.1	Flux	µg de sel de sodium de l'acide dodécylbenzène sulfonique par litre	66,19	83,15	79,6%
14M5A.1	Spectrophotométrie directe		100,10	83,15	120,4%

Tableau 4 : Exemple de calcul des moyennes relatives

Ainsi nous pouvons comparer et exploiter les résultats directement – dans l'exemple ci-dessus, les résultats obtenus par spectrophotométrie directe sont en moyenne plus élevés que les autres car leur moyenne relative est supérieure à 100 % - voir tableau 4.

[1] « Les tensio-actifs dans les eaux douces et marines – Analyse, comportement, écotoxicologie », Guy THOUMELIN, IFREMER, Repères Océan N°9-1995

Dans la suite du rapport nous travaillerons avec les écarts entre moyennes relatives qui se définissent selon :

$$\text{Ecart (\%)} = \left(\frac{m}{M}\right)_{\text{Spectrophotométrie directe}} - \left(\frac{m}{M}\right)_{\text{Flux}} = \frac{m_{\text{Spectrophotométrie directe}} - m_{\text{Flux}}}{M}$$

Dans l'exemple page précédente – voir tableau 4 – l'écart est égal à +40,8 %.

◊ Exploitation statistique

Les moyennes relatives calculées pour chaque paramètre et pour chaque essai, ont été traitées par une analyse de variance (ANOVA) avec des tests des étendues multiples (test LSD de Fischer et test de Bonferroni). Ce traitement permet de tester la significativité des écarts entre les moyennes relatives de chaque méthode. Les calculs ont été effectués avec le logiciel Statgraphics® en vérifiant au préalable l'homoscédasticité des variances (homogénéité des variances d'une technique d'analyse à l'autre) et la normalité des moyennes relatives de chaque méthode.

3.3. Résultats

Les résultats présentés dans ce paragraphe sont présentés tout type de matrice confondu.

◊ Moyennes relatives

Les moyennes relatives de chaque méthode sont présentées sur la figure 3 ci-dessous.

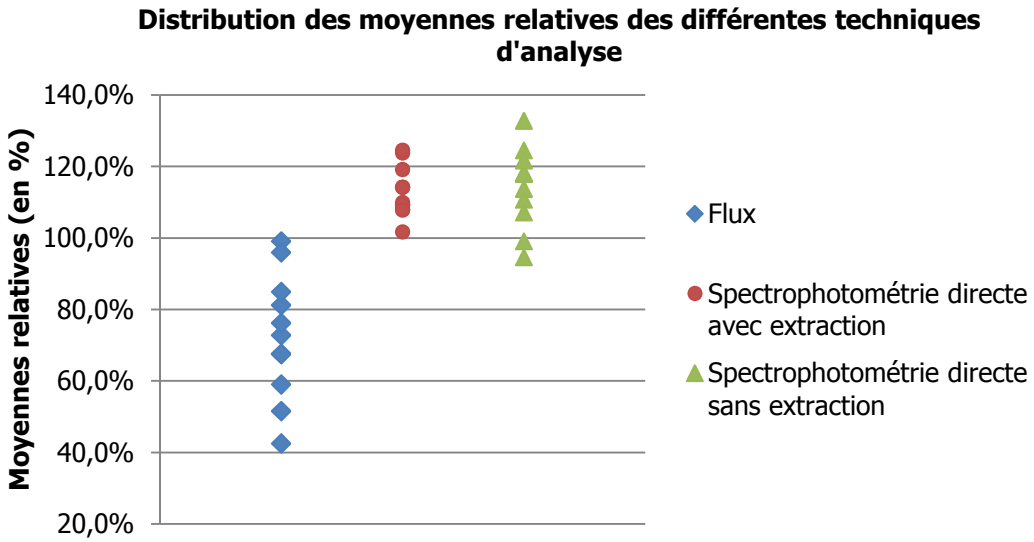


Figure 3 : Moyennes relatives des différentes méthodes

Les moyennes relatives pour l'indice agents de surface anioniques s'étendent de 40 à 100 % pour la méthode « Flux ». La spectrophotométrie directe a des moyennes relatives se situant globalement entre 100 et 130 %, elle donne des résultats systématiquement plus hauts que la méthode utilisant le flux. La spectrophotométrie avec extraction semble donner des résultats concordants avec la spectrophotométrie sans extraction, en tout cas sur nos échantillons.

◊ Significativité des écarts entre méthodes – spectrophotométrie avec et sans extraction

Des tests statistiques ont été effectués entre les résultats issus de la méthode « spectrophotométrie avec extraction préalable des échantillons » et ceux issus de la méthode « spectrophotométrie sans extraction » afin de conclure sur leur possible équivalence – voir figure 4.

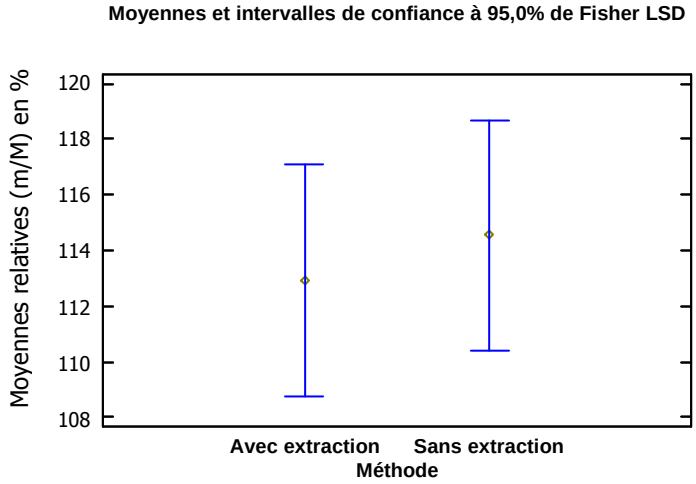
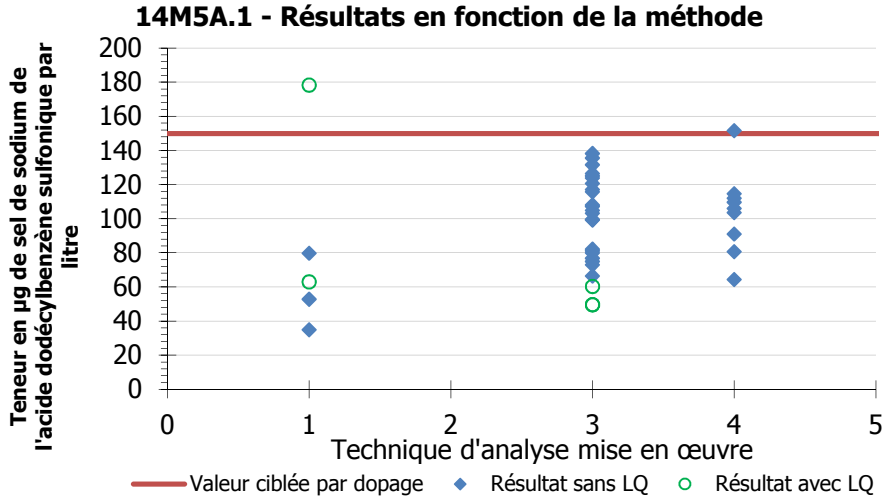


Figure 4 : Test des écarts entre méthodes pour la spectrophotométrie directe (avec/sans extraction)

Les écarts entre les deux méthodes ne sont pas statistiquement significatifs au risque d'erreur de 5%. L'extraction préalable des échantillons des EIL n'a, *a priori*, pas d'influence sur les résultats de l'analyse en spectrophotométrie directe. Par la suite, nous considèrerons ces deux méthodes indifféremment.

Attention : les écarts ne sont pas significatifs **en moyenne** mais il peut arriver qu'ils le soient **ponctuellement** sur certains essais. Nous ne remettons pas en cause l'efficacité et l'importance de cette étape de prétraitement, tout dépend de la présence ou non de composés interférents. D'ailleurs, lors de l'essai 14M5A.1, la spectrophotométrie directe avec extraction donnait globalement des résultats plus proches de la valeur ciblée par dopage que la méthode sans extraction – voir figure 5.



Légende pour les techniques d'analyse :

1 : Flux continu (CFA)
2 : Injection en flux (FIA)
3 : Spectrophotométrie directe avec extraction
4 : Spectrophotométrie directe sans extraction

Figure 5 : Répartition des résultats des laboratoires pour l'essai 14M5A.1 en fonction des méthodes

◊ Significativité des écarts entre méthodes – flux et spectrophotométrie

Les écarts entre les résultats obtenus par utilisation d'un flux et ceux obtenus par spectrophotométrie directe sont statistiquement significatifs, les intervalles de confiance des moyennes relatives de chacune des méthodes ne se recoupent pas – voir figure 6. Les résultats issus d'une analyse spectrophotométrique sans flux sont effectivement globalement plus hauts.

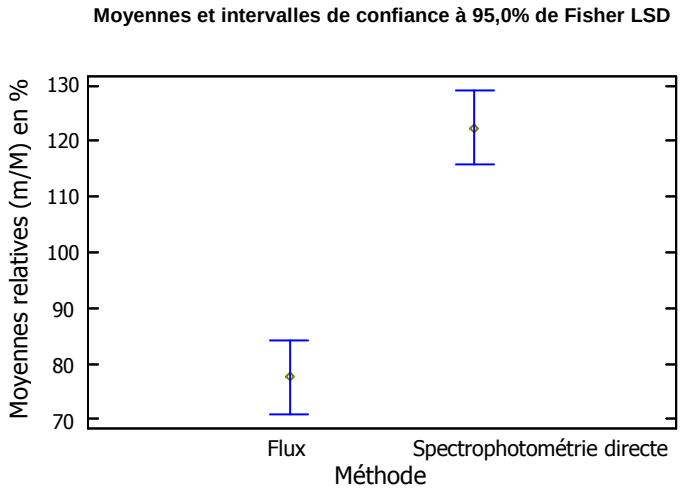
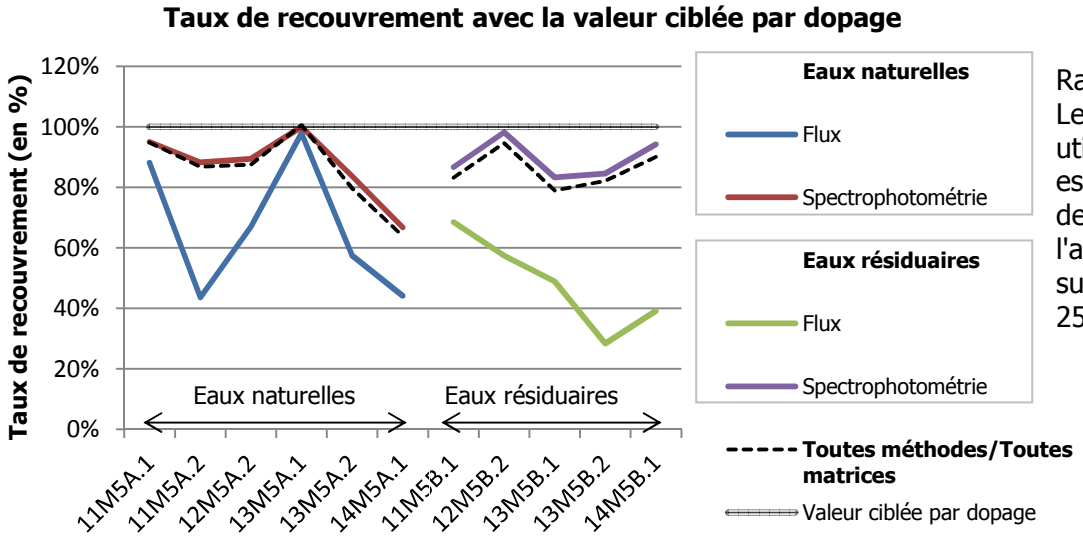


Figure 6 : Test des écarts entre méthodes pour le flux et la spectrophotométrie directe

Quantitativement, l'écart entre les deux méthodes est de 45 % ± 13 %.

◊ Comparaison aux valeurs ciblées par dopage

Bien qu'il s'agisse d'un indice, il peut être intéressant de savoir si l'une des deux méthodes se rapproche davantage de la valeur ciblée par dopage. Sur eaux naturelles comme sur eaux résiduaires la valeur ciblée par dopage est nettement mieux retrouvée avec la spectrophotométrie directe – voir figure 7 et tableau 5.



Rappel :
Le produit dopant utilisé pour tous les essais est un standard de sel de sodium de l'acide dodécylbenzène sulfonique (CAS : 25155-30-0).

Figure 7 : Ecarts aux valeurs ciblées par dopage

Graphiquement, nous voyons que l'utilisation du flux ne permet pas de récupérer autant d'agents de surface anioniques que la spectrophotométrie directe.

	Essais	Valeur ciblée par dopage *	Flux Taux de recouvrement	Spectrophotométrie Taux de recouvrement
Eaux naturelles	11M5A.1	104,94	88%	95%
	11M5A.2	195,40	44%	88%
	12M5A.2	144,5	67%	89%
	13M5A.1	85,1	98%	100%
	13M5A.2	155	57%	84%
	14M5A.1	149,8	44%	67%
Eaux résiduaires	11M5B.1	4000	68%	87%
	12M5B.2	2670	57%	98%
	13M5B.1	9002	49%	83%
	13M5B.2	1820	28%	85%
	14M5B.1	7744	39%	94%

*** unité : µg de sel de sodium de l'acide dodécylbenzène sulfonique par litre**

Tableau 5 : Etude du taux de recouvrement

En moyenne sur eaux naturelles, le taux de recouvrement de la méthode utilisant le flux est de 66 % (entre 44 % et 98 %) et celui de la méthode spectrophotométrie directe est de 87 % (67 % - 100 %) – voir tableau 5. Ces valeurs passent à 48 % (28 % - 68 %) et 89% (83 % - 98 %) respectivement sur eaux résiduaires.

Pour la méthode en spectrophotométrie directe, le taux de recouvrement moyen est semblable sur eaux naturelles et sur eaux résiduaires. En revanche, pour l'analyse en flux le taux de recouvrement sur eaux résiduaires est en moyenne 20 % plus faible que sur eaux naturelles. Pour l'analyse en flux, on remarque également que la fluctuation du taux de recouvrement est importante sur eaux naturelles. Pour les essais 11M5A.1 et 13M5A.1 (valeur ciblée par dopage parmi les valeurs les plus basses), il est proche de 90-100 % alors que pour les EIL 11M5A.2 et 14M5A.1 il est de 45 % (valeurs ciblées par dopage plus élevées).

4. INTERPRETATION DES ECARTS

Dans ce paragraphe, nous avons étudié l'influence de deux facteurs pouvant être à l'origine des écarts entre méthodes : le taux de matières en suspension et le niveau de concentration de nos échantillons.
Note : « l'écart entre moyennes relatives » se définit comme la différence entre la moyenne relative de la spectrophotométrie directe et la moyenne relative de la méthode en flux (voir paragraphe 3.2. pour sa détermination).

4.1. Influence du taux de MES de la matrice

◇ Observations générales

Les agents de surface anioniques ont tendance à pouvoir s'adsorber sur les matières en suspension, nous avons voulu vérifier si le taux de MES avait effectivement une influence sur les écarts observés dans notre situation.

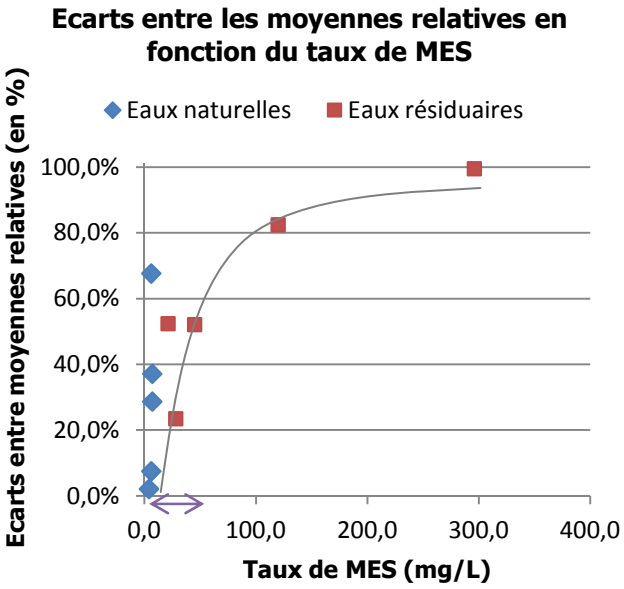


Figure 8 : Evolution des écarts entre méthodes par rapport au taux de MES (0-400 mg/L)

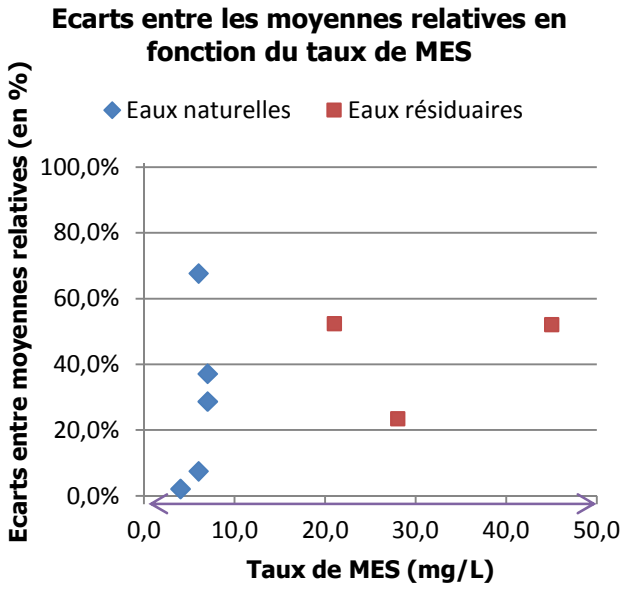


Figure 9 : Evolution des écarts entre méthodes par rapport au taux de MES (0-50 mg/L)

Sur **eaux naturelles**, aucune tendance n'est visible – voir figure 9. En effet, la gamme de concentration en matière en suspension est relativement réduite : 4 à 7 mg/L. Sur **eaux résiduaires** en revanche, il semble que plus le taux de MES augmente, plus les écarts entre les moyennes relatives sont importants – voir figure 8. C'est-à-dire, pour une matrice très chargée en MES l'analyse en flux donnera des résultats très inférieurs par rapport à ceux d'une analyse par spectrophotométrie directe. **Ceci confirme le rôle des matières en suspension dans les écarts entre méthodes observés lorsqu'elles sont en concentrations non négligeables** (au-dessus de 50 mg/L).

◊ Cas particulier de l'essai 14M5B.1

Nous nous sommes intéressés au type de traitement (centrifugation, filtration, …) appliqué aux échantillons de l'essai 14M5B.1 (matrice de type « eaux résiduaires »). Un des participants (code laboratoire 33) ayant utilisé le flux retrouve des résultats proches de ceux qui ont analysé directement par spectrophotométrie avec ou sans extraction – voir figure 10.

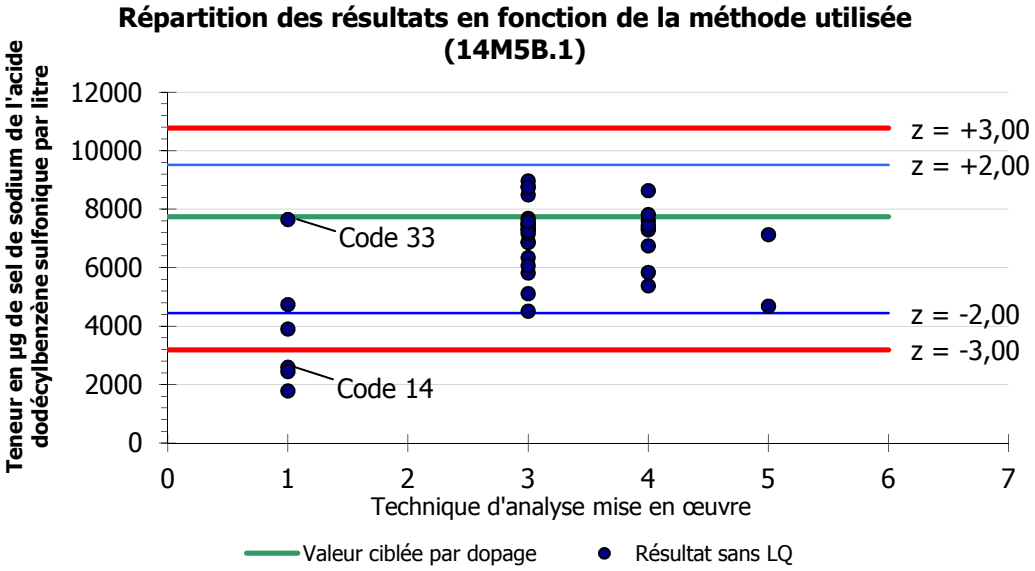


Figure 10 : Utilisation des méthodes

Technique d'analyse	Effectif
1/ Flux continu	6
2/ Injection en flux	0
3/ Spectrophotométrie (directe) après extraction	20
4/ Spectrophotométrie (directe) sans extraction	10
5/ Autre	2

Tableau 6 : Légende du graphe de la figure 10

Le laboratoire 33 a indiqué n'avoir réalisé aucun traitement de type filtration ou centrifugation. Les matières en suspension n'ont pas été éliminées, la perte en agents de surface a donc pu être réduite par rapport aux autres laboratoires qui ont utilisé le flux. Cependant, un autre participant a indiqué n'avoir effectué aucun traitement (code 14) et son résultat est dans les valeurs les plus basses, il y aurait donc d'autres facteurs encore inconnus qui influent sur les écarts entre méthodes. A noter que le nombre de laboratoires dans ce cas de figure est très faible (seulement 2), par conséquent, il n'est pas possible d'emmètre d'hypothèses suffisamment solides.

4.2. Influence du niveau de concentration

◊ Valeur ciblée par dopage

La valeur ciblée par dopage est la somme de la concentration initiale de la matrice mesurée avant dopage par spectrophotométrie directe et de la valeur de dopage déterminée par le calcul. Elle correspond au niveau de concentration que les laboratoires peuvent, en théorie, atteindre lors de leur dosage. A noter que le dopage a été effectué par ajout de sodium dodécylbenzènesulfonate (CAS : 25155-30-0).

En moyenne, la concentration initiale représente moins de 35 % de la valeur ciblée par dopage – voir figure 11. Pour les essais sur eaux naturelles, exception faite du 14M5A.1, la concentration initiale était inférieure à la LQ du laboratoire en charge des analyses (LQ=50µg/L).

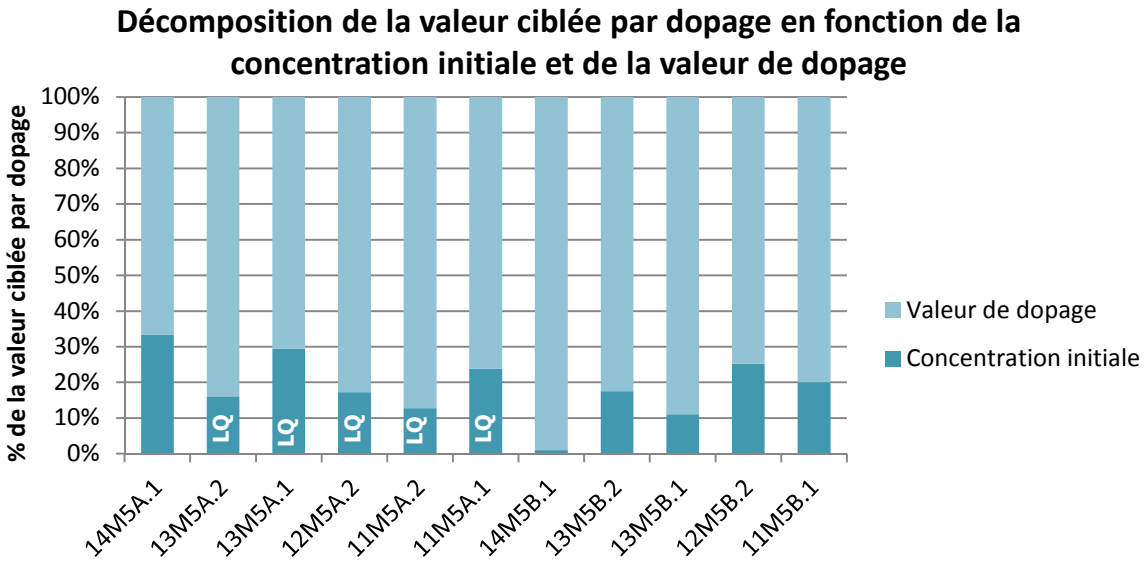


Figure 11 : Décomposition de la valeur ciblée par dopage

◇ Evolution des écarts en fonction de la valeur ciblée par dopage

Les figures 12 et 13 présentent l'évolution des écarts entre les résultats des deux méthodes pour chaque essai et sur chaque type de matrice en fonction de la valeur ciblée par dopage.

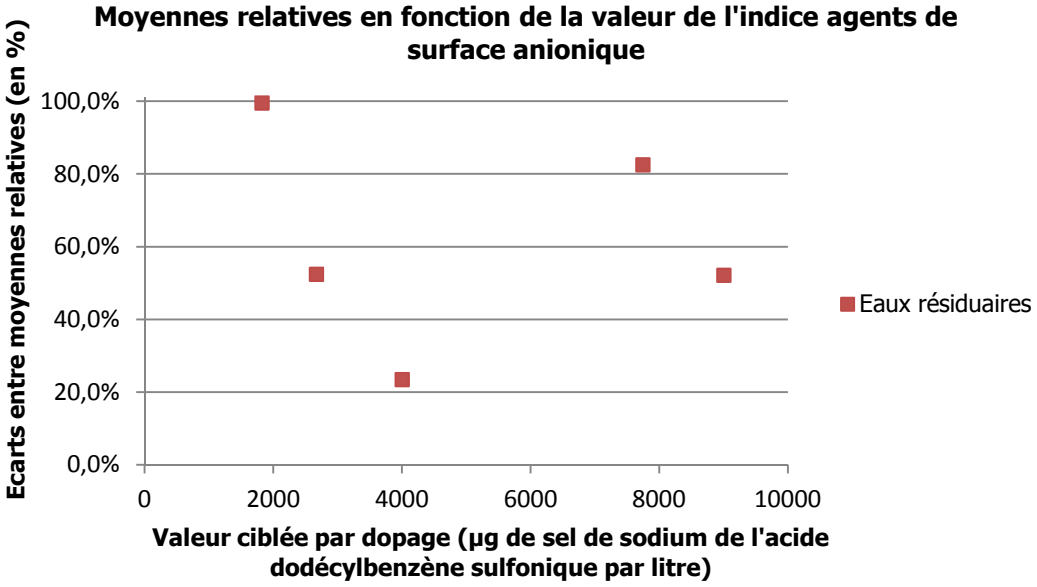


Figure 12 : Evolution des écarts entre méthodes par rapport à la concentration – Eaux résiduaires

Il n'y a pas de lien direct entre les écarts entre méthodes et la valeur ciblée par dopage des agents de surface anioniques sur une matrice de type « eaux résiduaires ».

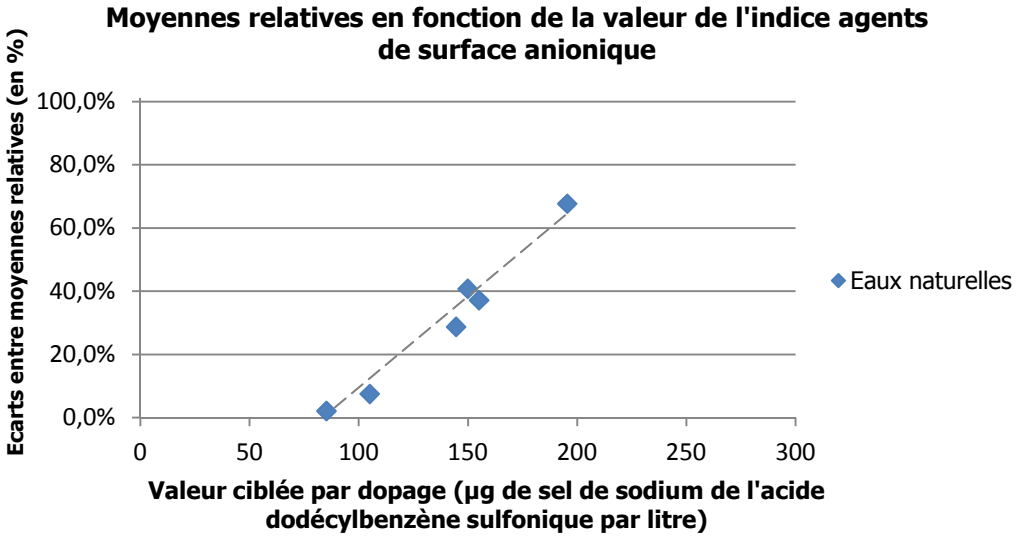


Figure 13 : Evolution des écarts entre méthodes par rapport à la concentration – Eaux naturelles

Sur eaux naturelles, il semble que l'écart observé entre les deux méthodes soit corrélé au niveau de concentration. Plus la matrice est dopée, plus l'écart entre les deux méthodes est important.

Cette observation est potentiellement en lien avec le caractère amphiphile des détergents. Cependant, à 100 – 200 µg/L nous sommes loin de la concentration micellaire critique (de l'ordre de 100 mg/L) à partir de laquelle se forment membranes et micelles susceptibles d'être localement bloquées dans un système en flux.

4.3. Interférences croisées

Les influences du taux de matières en suspension et du niveau de concentration ont été étudiées conjointement pour évaluer leur importance (technique des moindres carrés partiels).

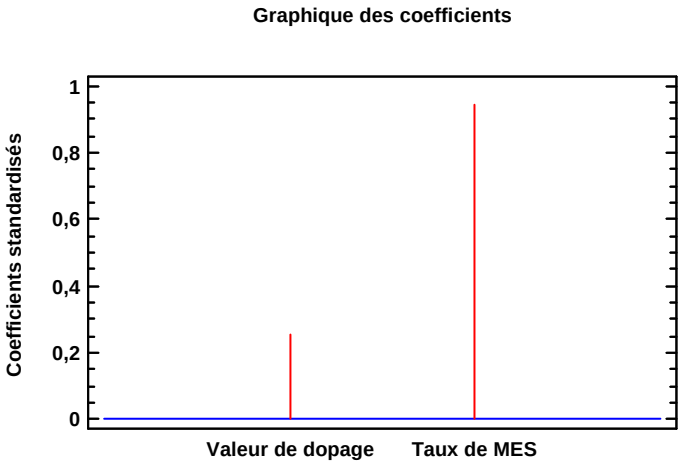


Figure 14 : Etude des facteurs d'influence – Eaux résiduaires

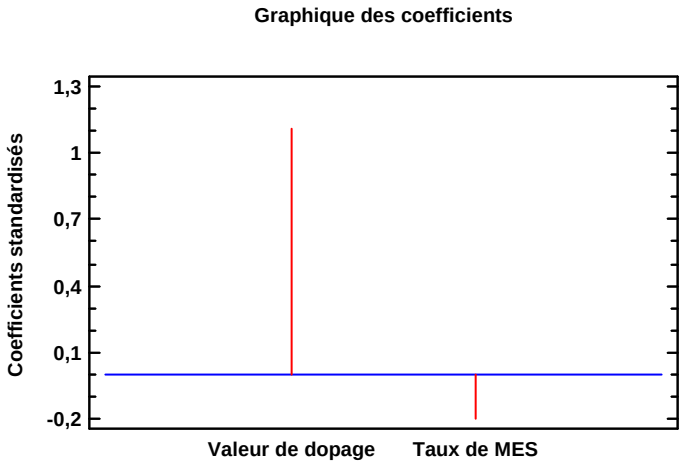


Figure 15 : Etude des facteurs d'influence – Eaux naturelles

Le graphique des coefficients affiche les coefficients standardisés β de la régression pour chaque variable à expliquer. Ces coefficients expriment la contribution et la dépendance d'une variable explicative (ici, valeur de dopage et taux de MES) à la construction de la variable à expliquer (ici, l'écart entre moyennes relatives). Un coefficient positif indique que le facteur étudié a tendance à augmenter l'importance des écarts entre méthodes. Les facteurs qui ont la plus grande influence sont ceux dont les coefficients sont les plus élevés.

Les modèles de régressions sont les suivants :
Sur eaux résiduaires :

Ecarts entre moyennes relatives=0,26594+0,000024×Valeur de dopage+0,00242×Taux de MES

Sur eaux naturelles :

Ecarts entre moyennes relatives=-0,21288+0,00668×Valeur de dopage -0,04152×Taux de MES

Les plus gros coefficients sont obtenus pour le taux de MES dans le cas des essais sur eaux résiduaires – voir figure 14, et pour la valeur ciblée par dopage dans le cas des essais sur eaux naturelles – voir figure 15.

Nous pouvons donc faire l'hypothèse que pour un taux de MES réduit et constant (cas des EIL sur eaux naturelles), c'est davantage la valeur de dopage qui va influer sur les écarts entre méthodes. En effet, plus la teneur en agents de surface anioniques est élevée, plus les écarts sont importants. En revanche, les résultats obtenus à partir des données des essais réalisés sur eaux résiduaires montrent qu'en général, l'importance des écarts est majoritairement dictée par le taux de matières en suspension. Plus il est élevé, plus les écarts entre méthodes le sont également.

5. CONCLUSION

Synthèse des différentes observations

La majorité des laboratoires (85%) utilisent la spectrophotométrie directe avec ou sans extraction préalable des échantillons pour déterminer l'indice en agents de surface anioniques lors de nos essais interlaboratoires et seulement 5 à 8 participants analysent en flux (CFA ou FIA). Nous observons régulièrement des écarts de justesse entre ces deux méthodes.

Cette étude montre que les écarts entre les résultats issus de techniques d'analyse différentes sont statistiquement significatifs. En effet, l'analyse en flux a tendance à sous évaluer systématiquement la teneur en agents de surface anioniques. Indifféremment sur eaux naturelles et sur eaux résiduaires la spectrophotométrie directe permet de retrouver les teneurs ciblées par dopage avec un rendement moyen de l'ordre de 90 %. En revanche, il s'avère qu'en flux les rendements sont systématiquement moins bons, pouvant descendre jusqu'à 30%.

Interprétation des écarts entre méthodes

⇄ Cette étude a pu mettre en évidence que l'importance des écarts entre les résultats obtenus par ces deux méthodes est partiellement liée au niveau de concentration et à la présence de matières en suspension dans les échantillons.

⇄ Les écarts entre méthodes sont plus importants si le taux de MES augmente, c'est notamment le cas sur eaux résiduaires. Lorsque la matrice est chargée en matières en suspension une part plus ou moins négligeable de tensioactifs est susceptible de s'y adsorber, ce qui peut conduire à une sous-estimation de l'indice agents de surface anioniques s'ils ne sont pas extraits. Pour un taux de MES inférieur à 50 mg/L, les écarts entre moyennes relatives sont de l'ordre de 20 – 50 %. En revanche, au dessus de 100 mg/L de MES, l'écart passe à 80 % et atteint 100 % à 300 mg/L de MES.

Sur eaux naturelles, il apparait que les résultats issus d'une analyse en flux sont plus faibles par rapport aux autres résultats lorsque le niveau de concentration (ou niveau de dopage) augmente. Autour de 100 µg de sel de sodium de l'acide dodécylbenzène sulfonique par litre, l'écart entre les moyennes relatives des deux méthodes est inférieur à 10 %. En revanche, cet écart passe à 30 – 70 % pour des teneurs de l'ordre de 150 – 200 µg de sel de sodium de l'acide dodécylbenzène sulfonique par litre.
Cette observation est potentiellement en lien avec le caractère amphiphile des détergents. Cependant, à 100 – 200 µg/L nous sommes loin de la concentration micellaire critique (de l'ordre de 100 mg/L) à partir de laquelle se forment membranes et micelles susceptibles d'être localement bloquées dans un système en flux. Sur eaux résiduaires nous n'observons pas cette tendance car elle est « masquée » par l'influence des MES qui est plus importante.

⇄ Des différences dans la mise en œuvre des deux méthodes peuvent être à l'origine des écarts que nous observons, par exemple, comme nous l'ont signalé quelques participants, le nombre d'extraction des agents de surface ou le lavage de la phase organique en spectrophotométrie directe pourraient permettre de mieux récupérer les tensioactifs. Ces paramètres sont susceptibles d'intervenir mais nous ne sommes pas en mesure de les vérifier en se basant uniquement sur les résultats des essais interlaboratoires.

Les molécules pouvant interférer dans le dosage des agents de surface anioniques sont nombreuses. Des résultats par excès peuvent être obtenus lorsque des substances organiques autres que des agents de surfaces anioniques réagissent avec le bleu de méthylène. Cependant, ces interférences n'expliquent pas les écarts entre méthodes que nous observons car dans notre cas il s'agit de sous-estimations et non pas de surestimations. A noter également qu'en présence de substances cationiques il peut se former des composés stables avec les tensioactifs anioniques qui ne réagissent pas au bleu de méthylène, provoquant ainsi un sous-dosage.