

Etude comparative entre les tubes DCO LOVIBOND® et les tubes DCO Hach

Sommaire	Page
Introduction et objectifs de cette étude	1
Methodes, réactifs et appareils utilisés	1
1 ^{ère} partie	
Démonstration de l'égalité selon DIN 38 402-71	2
I.1 Comparaison de la distribution	2
I.2 Test t de la valeur moyenne sur des échantillons réels	3
I.3 Régression orthogonale sur des échantillons réels	4
I.3.1 Test des 3 domaines de mesure	5
I.3.2 Démonstration de l'égalité sur des échantillons réels	5
Représentation graphique des résultats	6-8
2 ^{ème} partie	
Comparaison des calibrages selon DIN 38409 H41	9
Représentation graphique	10
Sources	11

Introduction et objectifs de cette étude

La demande chimique en oxygène (DCO) de l'eau est définie comme étant la masse volumétrique en oxygène équivalente à la masse en sodium dichromate consommée dans des conditions opérationnelles données pour l'oxydation des matières oxydables dans l'eau.

Cette étude a pour but de comparer les tubes COD Vario AQUALYTIC® (qui peuvent être employés aussi bien avec des photomètres LOVIBOND® que des photomètres Hach) avec les tubes DCO correspondants de marque Hach et la méthode de référence (DIN 38409).

Méthodes, réactifs et appareils utilisés

Les tubes DCO LOVIBOND® suivants sont testés dans cette étude :

- 1) Tubes COD Vario 0 – 150 mg/l (code 420720)
- 2) Tubes COD Vario 0 – 1500 mg/l (code 420721)
- 3) Tubes COD Vario 0 – 15000 mg/l (code 420722)

Les produits Hach suivants ont été utilisés :

- 1) Tubes DCO 0 – 150 mg/l (code 21258)
- 2) Tubes DCO 0 – 1500 mg/l (code 21259)
- 3) Tubes DCO 0 – 15000 mg/l (code 24159)

Un photomètre Hach DR/2010 a été utilisé pour l'évaluation photométrique des tubes DCO des deux marques.

Les tubes DCO ont été utilisés selon le manuel d'utilisation du fabricant et le mode d'emploi du photomètre employé.

La comparaison entre les méthodes se base sur la première partie de la norme DIN 38402 – 71 (3). Les restrictions sévères de cette norme rendent la comparaison entre les différentes méthodes (1) difficile, voire impossible. C'est pourquoi la 2ème partie de cette étude se base sur des tests comparatifs simples et communément acceptés (2).

Des solutions d'hydrogénophthalate de sodium dans l'eau ont été employées comme standards pour les méthodes de détermination.

Les échantillons réels d'eaux usées examinés proviennent d'eaux usées municipales ou industrielles (50% pour chacune) choisies de manière aléatoire (par exemple en amont ou en aval de stations d'épuration). Les échantillons d'eaux usées ont été homogénéisés avec un ultra-Turrax T 50 avant la mesure.

1^{ère} Partie

Démonstration de l'égalité des méthodes d'analyse LOVIBOND® et Hach pour la détermination de la DCO dans les eaux usées selon DIN 38 402-71

1.1. Comparaison de la distribution dans des procédés pouvant être calibrés dans des solutions sans matrice

Des mesures individuelles des standards de calibrage ont été utilisées pour démontrer la comparaison de la distribution. L'identification des limites de la détermination et de la quantification a été faite à l'aide de la méthode droite de calibrage selon DIN 32645.

INSTITUT FRESENIUS

Tableau 1: Comparaison de la distribution (test de variance F)
Limites de détection et de quantification selon DIN 32 645

$F(99\%;f_1,f_2) = 6,03$ $f_1 = f_2 = N-2$

Domaine de mesure DCO mg/L	V _{x0}	PG	Différences significatives	N	NG mg/l	BG mg/l
0-150 LOVIBOND®	1,46		non	10	4,2	14,2
0-150 Hach*	1,89	1,29	non	10	5,5	18,2
0-1500 LOVIBOND®	1,15		non	10	33	113
0-1500 Hach*	0,96	1,20	non	10	28	94
0-15000 LOVIBOND®	0,88		non	10	254	864
0-15000 Hach*	1,08	1,23	non	10	312	1055

Légende:

$F(99\%;f_1,f_2)$	Table des valeurs critiques de la distribution F
f	Nombre de degrés de liberté
V _{x0}	Coefficient de variation de procedés
PG	Coefficient statistique du test; si PG<F, alors pas de différence significative
N	Nombre de mesures
NG	Limite de détection
BG	Limite de quantification

Evaluation :

1. Une comparaison de la distribution n'a pas montré de différences significatives entre les 2 méthodes.
2. Les limites de détection et de quantification sont comparables pour les deux méthodes dans les 3 domaines de mesure (voir 2ème partie, tableau 5).

L'égalité des deux méthodes d'analyse est démontrée en ce qui concerne la distribution et les limites de détection et de quantification.

I.2 Démonstration de l'égalité des résultats d'analyse d'échantillons réels à l'aide du test t de la valeur moyenne

Tableau 2: Comparaison d'échantillons réels à l'aide du Test-t de la valeur moyenne. Méthode de référence : Hach

Domaine de mesure 0 – 150 mg/l	Echantillon 1		Echantillon 2	
	LOVIBOND®	Hach*	LOVIBOND®	Hach*
N	7	7	7	7
Valeur moyenne	9,9	10,1	85	84
Déviation standard	1,68	1,57	2,98	3,15
Relative	17,00	15,51	3,50	3,73
Déviation	0	0	0	0
F-Test-significatif		non		non
Valeur critique pour la statistique t		non		non

INSTITUT FRESENIUS

Domaine de mesure 0 – 1.500 mg/l	Echantillon 3		Echantillon 4	
	LOVIBOND®	Hach*	LOVIBOND®	Hach*
N	6	6	6	6
Valeur moyenne	288	291	1.215	1.220
Déviatoin standard	7,03	8,36	18,20	16,46
Relative	2,44	2,87	1,50	1,35
Déviatoin?	0	0	0	0
F-Test-signifikant		non		non
Valeur critique pour la statistique t		non		non

Domaine de mesure 0 – 15.000 mg/l	Echantillon 5		Echantillon 6	
	LOVIBOND®	Hach*	LOVIBOND®	Hach*
N	8	8	6	6
Valeur moyenne	3.293	3.301	13.780	13.973
Déviatoin standard	96,62	97,02	139,86	233,30
Relative	2,93	2,94	1,01	1,67
Deviatoin?	0	0	0	0
F-Test-signifikant		non		non
Valeur critique pour la statistique t		non		non

Evaluation:

1. Test de déviatoin
Pas de déviatoin des deux méthodes pour les 6 échantillons.
2. Test d'homogénéité pour les variances
Pas de différences statistiques significatives des variances pour tous les échantillons.
3. Test-t de la valeur moyenne
Il n'a pas été relevé de différences statistiques significatives de la valeur moyenne pour les 6 échantillons.

L'égalité des méthodes LOVIBOND® et Hach est démontrée pour le test-t de la valeur moyenne sur des échantillons réels.

I.3 Démonstration de l'égalité des résultats d'analyse d'échantillons réels à l'aide de la régression orthogonale

Pour toutes les comparaisons, on a déterminé la valeur moyenne à partir des déterminations doubles des échantillons réels puis procédé à la régression orthogonale.

La norme DIN 38 402 exige qu'on analyse au moins 30 échantillons réels répartis de concentrations manière égale sur un domaine de concentrations à analyser. En outre, les résultats le plus bas et le plus haut ne doivent pas dépasser un facteur de différence de 100. Dans la pratique, ces deux exigences sont difficiles voire impossibles à

atteindre (1). Dans cette étude il faut donc que la démonstration de l'égalité des méthodes analysées soit réduite à un domaine de résultats de valeurs supérieur à la limite de quantification (BG = 15 mg/l) de 1.500 mg/l DCO. Pendant la période d'analyse on a manqué en particulier d'échantillons de valeurs entre 4.000 et 15.000 mg/l.

I.3.1 Egalité des 3 domaines de mesure

Les 3 domaines de mesure ont d'abord été testés sur les déviations systématiques à l'aide de la régression orthogonale. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3. On n'a pas pu trouver de déviation systématique. Les résultats sont présentés pour chaque mesure individuelle dans les tableaux 1 à 3.

Tableau 3 Régression orthogonale des échantillons réels par domaine de mesure.

Plage de mesure 0 - 150 mg/l	LOVIBOND®/Hach*
Pente	1,030
Interception droite sur axe des y Ordonée pour x = 0	-3,7
N	13
Déviations	1
Déviations proportionnelles systématiques	non
Déviations constantes systématiques	non

Plage de mesure 0 - 1.500 mg/l	LOVIBOND®/Hach*
Pente	0,999
Interception droite sur axe des y Ordonée pour x = 0	-3,7
N	25
Déviations	0
Déviations proportionnelles systématiques	non
Déviations constantes systématiques	non

Plage de mesure 0 – 15.000 mg/l	LOVIBOND®/Hach*
Pente	1,005
Interception droite sur axe des y Ordonée pour x = 0	-3,0
N	11
Déviations	1
Déviations proportionnelles systématiques	non
Déviations constantes systématiques	non

I.3.2 Comparaison des méthodes lors de la détermination de la DCO sur des échantillons réels

Pour démontrer l'égalité des 2 méthodes selon DIN 38 402, on a choisi un domaine de résultats de 0 à 1.500 mg/l DCO. Il est constitué de 38 données.

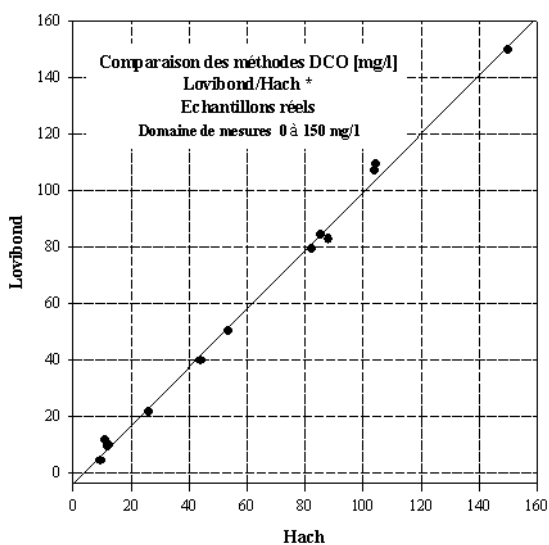
On a utilisé des tubes des domaines de mesure 0 – 150 mg/l et 0 – 1500 mg/l pour le calcul. La distribution des résultats est représentée dans les tableaux 1 et 2. Quatre données ont été exclues du calcul car les résultats étaient en dessous de la limite de quantification d'env. 15 mg/l (voir tableau 1). Voir résultats dans le tableau 4.

Tableau 4 Régression orthogonales d'échantillons réels

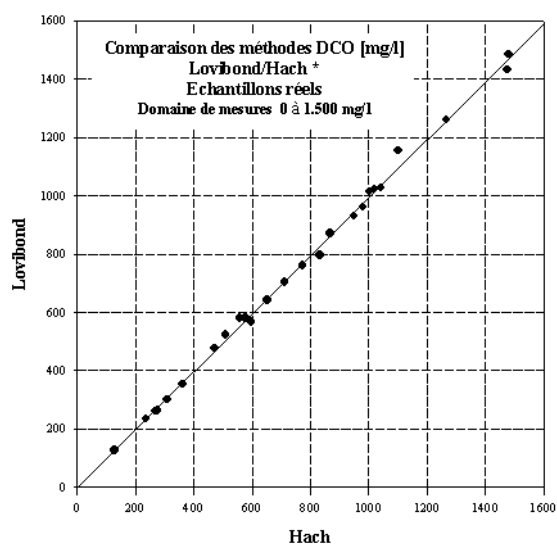
Echantillons 15 – 1.500 mg/l	LOVIBOND®/Hach*
Pente	0,997
Interception droite sur axe des y Ordonnée pour x = 0	-2,3
N	34
Déviations	1
Déviations prop. syst.	non
Déviations prop. syst.	non

Représentation graphique des résultats des échantillons réels

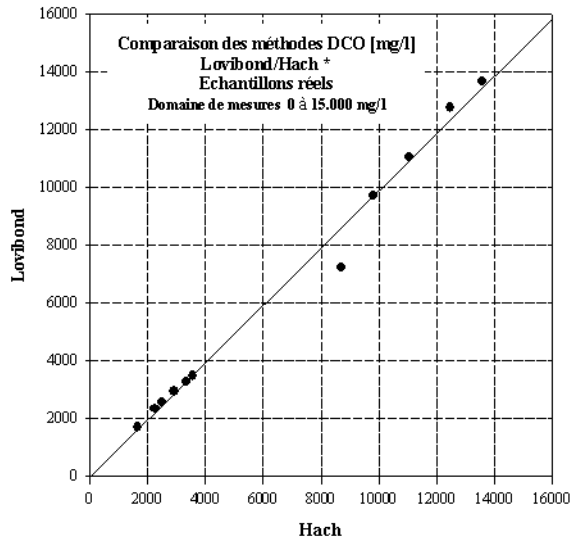
Graphique 1
Echantillons réels 0 à 150 mg/l



Graphique 2
Echantillons réels 0 à 1.500 mg/l



Graphique 3
Echantillons réels 0 à 15.000 mg/l



Evaluation:

1. Une déviation des données a été déterminée.
2. On n'a pas constaté de déviation proportionnelle systématique significative lors de la comparaison direct LOVIBOND®/Hach.
3. On n'a pas plus constaté de déviation constante systématique significative.

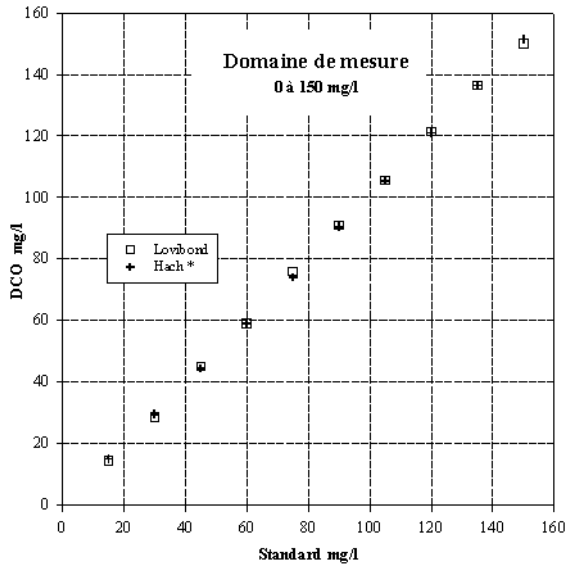
La comparaison entre LOVIBOND® et Hach démontre l'égalité des deux méthodes selon DIN 38 402-71 pour les valeurs comprises dans les domaines de mesures 0 – 150 mg/l et 0 – 1500 mg/l.

Pour les valeurs comprises entre 1500 et 15000 mg/l , l'égalité est très probable, cependant la preuve statistique n'a pu être faite en raison d'un manque d'échantillons appropriés (voir schéma 3).

Représentation graphique des calibrages

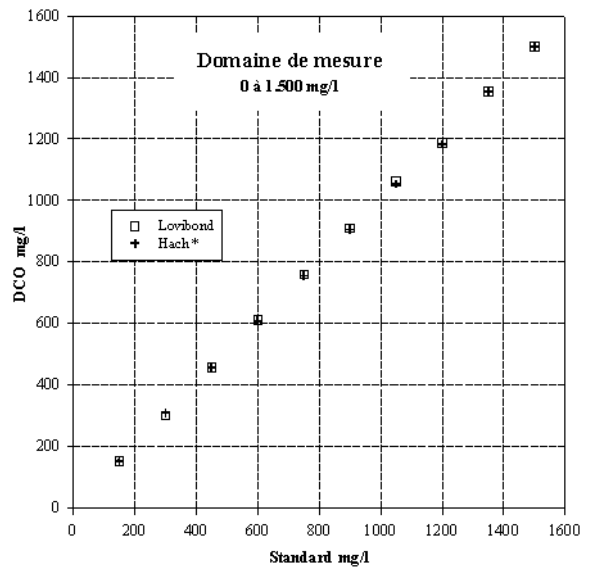
Graphique 4

Calibrage 0 à 150 mg/l



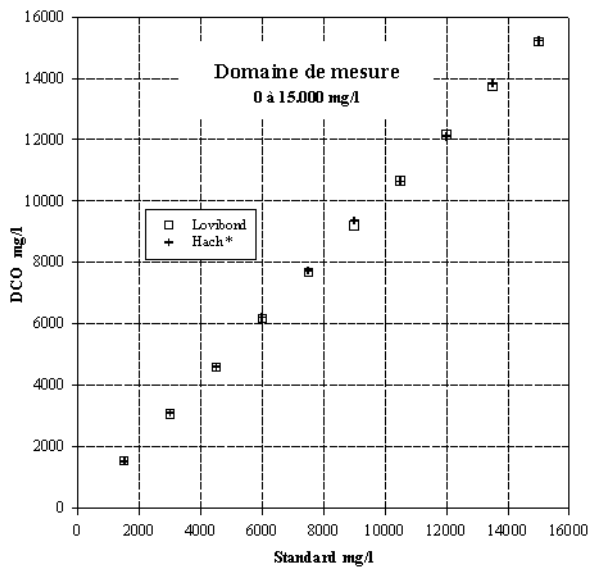
Graphique 5

Calibrage 0 à 1.500 mg/l



Graphique 6

Calibrage 0 à 15.000 mg/l



Le calibrage des méthodes analysées concorde très bien dans tous les domaines de mesure.

2^{ème} partie

Comparaison des calibrages de LOVIBOND® et Hach selon DIN 38409 H41

Les tableaux 4 à 6 montrent que les calibrages des méthodes testées concordent parfaitement. Cette partie traite la comparaison entre les calibrages selon la méthode DIN. Le tableau 5 représente l'évaluation statistique pour les 3 méthodes et les domaines de mesure individuels. Les calculs sont basés sur des déterminations individuelles.

Tableau 5

Niveau de signification = 99%; k = 3

Methode	LOVIBOND®	Hach *	DIN
Domaine de mesure	0 - 150 mg/l		
N	10	10	10
Ordonée y pour x = 0	-0,600	-0,933	-1,133
Pente	1,011	1,013	1,014
Déviat ion standard (résiduelle)	1,22	1,58	0,71
V_{xo}	1,46	1,89	0,63
Coefficient de corrélation	0,9997	0,9995	0,9999
x_{NG}	4,2	5,5	2,4
x_{BG}	14,2	18,2	8,4
VB BG intérieur **)	9,6	12,3	5,7
VB BG supérieur	27,2	34,9	16,0

**) VB BG = intervalle de confiance selon noimes DIN 32 645

Domaine de mesure	0 - 1.500 mg/l		
N	10	10	10
Ordonée y pour x = 0	6,87	13,7	17,6
Pente	0,995	0,985	0,993
Déviat ion standard (résiduelle)	9,46	7,82	6,61
V_{xo}	1,15	0,96	0,60
Coefficient de corrélation	0,9998	0,9999	0,9999
x_{NG}	33	28	23
x_{BG}	113	94	80
VB BG intérieur **)	77	64	54
VB BG supérieur	216	181	153

Methode	LOVIBOND®	Hach*	DIN
Domaine de mesure	0 – 15.000 mg/l		
N	10	10	10
ordonée y pour x = 0	127	48,0	16,7
Pente	0,999	1,016	0,989
Déviati on standard (résiduelle)	72,5	90,34	50,57
V_{xo}	0,88	1,08	0,62
Coefficient de corrélation	0,9999	0,9998	0,9999
X_{NG}	254	312	179
X_{BG}	864	1055	614
VB BG intérieur (**))	588	717	417
VB BG supérieur	1659	2025	1178

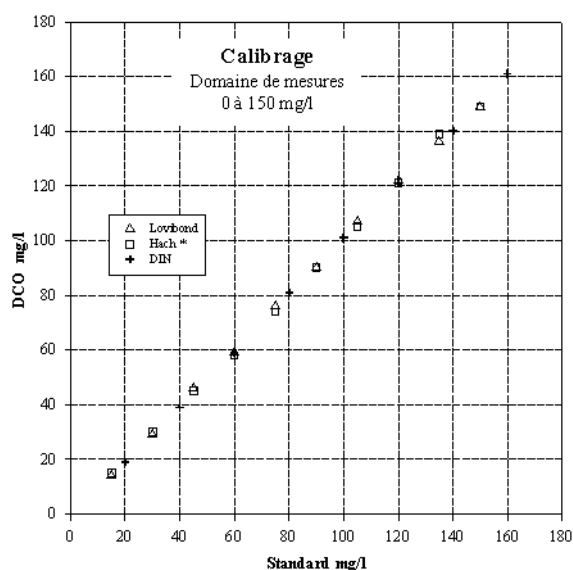
Le tableau 5 montre que les pentes des courbes de calibrage sont proches de la valeur nominale théorique de 1 dans tous les domaines de mesure. Les valeurs de la pente sont entre 0,985 et 1,016. Le coefficient de variance des méthodes est compris entre 0,985 et 1,016. Le coefficient de variance des méthodes V_{xo} est réduit et ses valeurs sont comprises entre 0,60% et 1,89%. Tous les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,9995.

Les limites de détection et de quantification sont comparables. Les intervalles de confiance (CI LOQ) se recoupent pour les domaines de mesures (à l'exception des domaines de mesures 0 – 150 mg/l et 0 – 1500 mg/l pour la comparaison entre Hach et DIN).

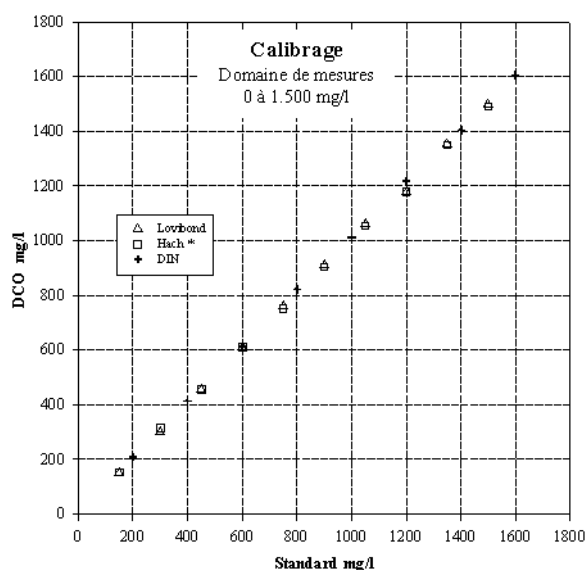
Les calibrages des méthodes examinées sont comparables en ce qui concerne la distribution, la sensibilité et les limites de quantification et de détection.

Représentation graphique des courbes de calibrage pour les domaines de mesure individuels :

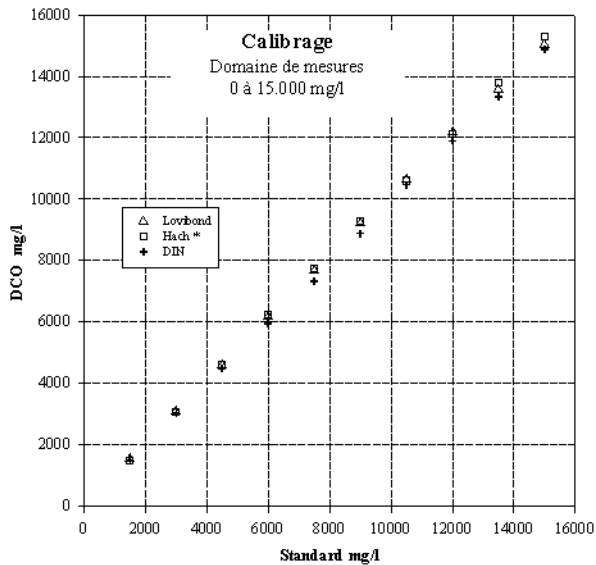
Graphique 7
Domaine de mesures 0 à 150 mg/l



Graphique 8
Domaine de mesures 0 à 1.500 mg/l



Graphique 9
Domaine de mesures 0 à 15.000 mg/l



Sources

- [1] Furtmann, K., Lokotsch, R. : Praxisbeispiele zur Ermittlung der Gleichwertigkeit von Analysemethoden, GIT Labor-Fachzeitschrift 11/2001
- [2] DIN 32 645; „Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze“; Mai 1986
- [3] E DIN 38402-71; „Gleichwertigkeit von zwei Analysenverfahren aufgrund des Vergleiches von Analyseergebnissen und deren statistischer Auswertung; Vorgehensweise für quantitative Merkmale mit kontinuierlichem Wertespektrum (A 71)“; 2001-10

INSTITU FRESENIUS AG

Dr. Wolfgang Adolph

Dr. Andreas Brockmann