

Atelier carbone et azote organique particulaire



Barbara Marie, Nathalie Labourdette, Orianne Jolly, Nicolas Savoye

La matière organique

Matière organique : matière vivante ou d'origine vivante

opposée à la matière inorganique (matière minérale)

La matière particulaire : limite inférieure

Matière particulaire : matière qui est retenue par un filtre

Définition arbitraire et floue

quelle porosité du filtre ($0,22\mu\text{m}$, $0,45\mu\text{m}$, $0,7\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$...) ?

En écologie aquatique :

matière qui est retenue par un filtre capable de retenir le plus petit organisme vivant

Par opposition, la matière dissoute est la matière passant à travers un filtre

Quid des bactéries, virus, colloïdes, macro-molécules, etc ?

Matière particulaire : il est souvent considéré que sa limite inférieure est $1\mu\text{m}$

SOMLIT : matière > GF/F

La matière particulaire : limite supérieure (?)

Certains considèrent que la matière particulaire est la matière qui sédimente par gravité
le zooplancton ne ferait pas partie de la MOP

Quid des macro-détritus terrestres (feuilles, etc.), des grosses 'particules' ?

Certains pré-filtrent à $200\mu\text{m}$

Quid des grosses diatomées ?

Il est toujours nécessaire de définir les limites inférieures et éventuellement supérieures

Matière en suspension et matière organique particulaire

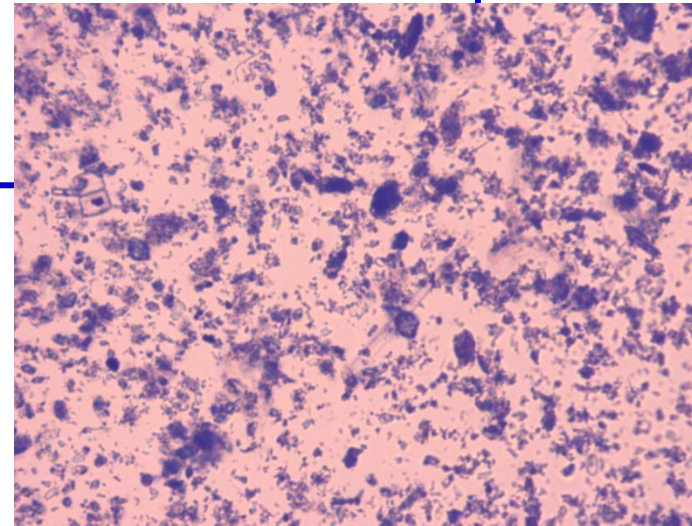
Matière en suspension (MES) : matière particulaire présente dans l'eau

Compartiment lithogène : matière minérale non liée au vivant

Argiles

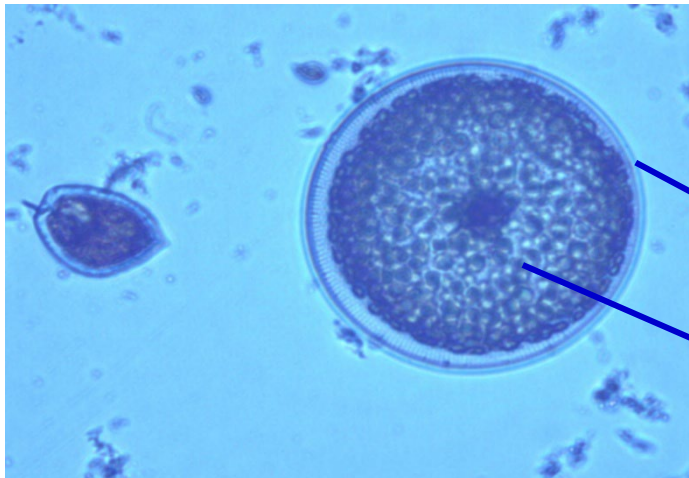
Sable

Etc...



Estuaire de l'Aulne (Rade de Brest) 16/02/99

Compartiment biogène : matière liée au vivant



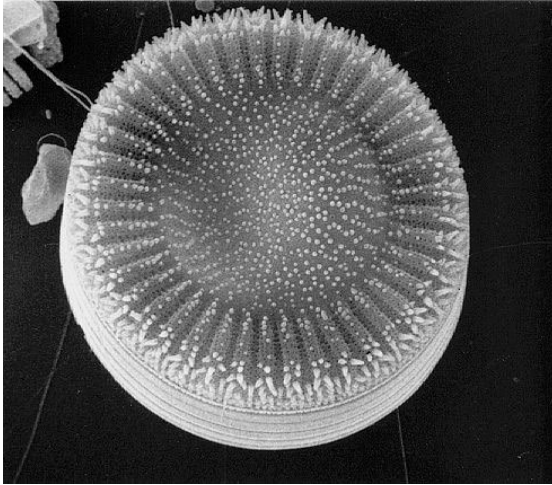
Estuaire de l'Aulne (Rade de Brest) 17/08/98

matière minérale liée au vivant

matière organique

Exemples de matière minérale biogène

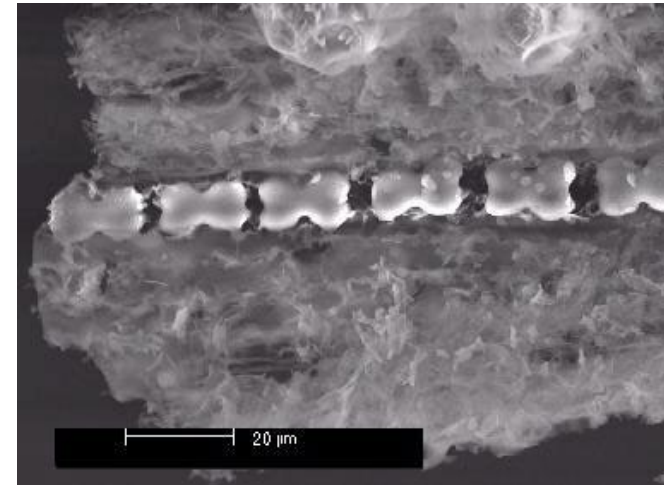
Autotrophes



Frustule de diatomée
(SiO_2)

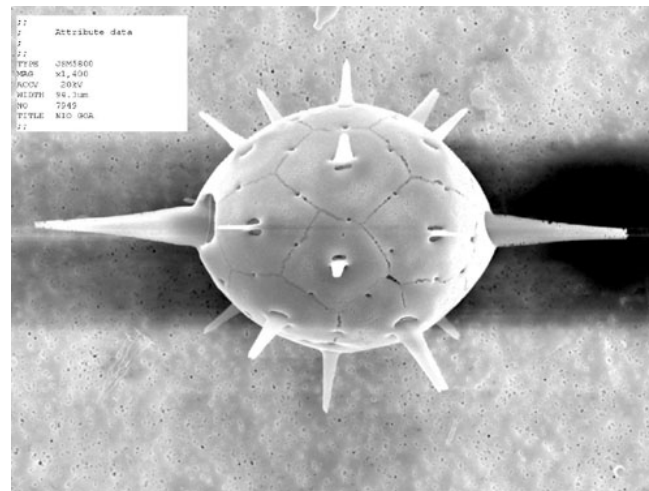


Teste de coccolithe
(CaCO_3)



Phytolithe de *Brachiaria*
(SiO_2)

Hétérotrophes



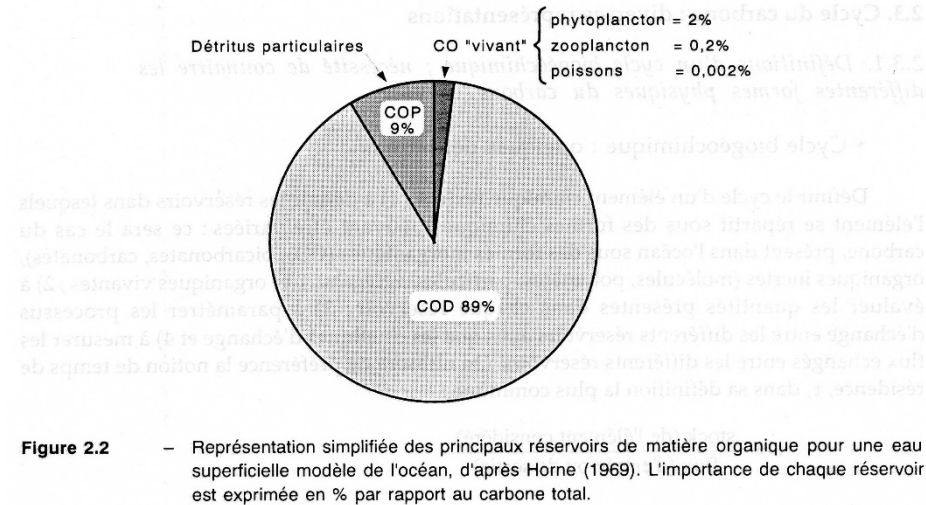
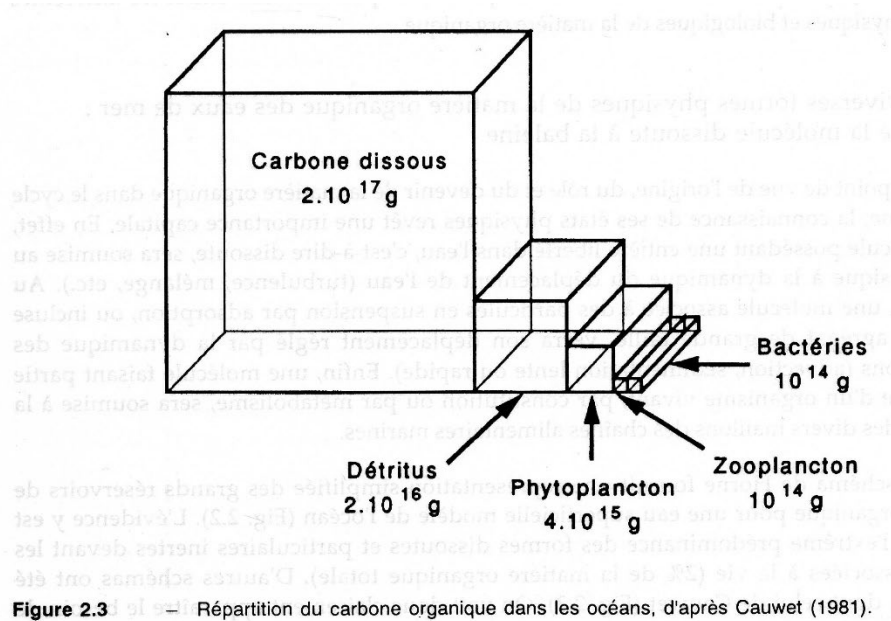
Sélestite d'acanthaire
(SrSO_4)

Classes de taille

mètre	Mammifères aquatiques, grands poissons, etc. Troncs d'arbre
dm	Poissons, mollusques, macro-algues , veg. sup. aquatiques, crustacés, etc. branches
cm	Poissons, mollusques, macro-algues, veg. sup. aquatiques, crustacés, etc. Feuilles, débris
2 mm	Macro-plancton (zoo), débris, fécès; débris terrestres
200 μm	Méso-plancton (phyto, zoo), débris, fécès ; débris terrestres
20 μm	Micro-plancton (phyto, zoo), débris, fécès ; débris terrestres
2 μm	Nano-plancton (phyto, zoo), débris
0,2 μm	Pico-plancton (bactéries), débris
0,02 μm	Femto-plancton (virus), débris, colloïdes



Les formes du carbone organique dans l'océan mondial



Salot (1994)

Le COD représente plus de 97% du carbone organique total de l'océan global

(Benner, 2002)

Les formes du carbone organique : les tributaires du bassin d'Arcachon

Tributaires du bassin d'Arcachon

	COD	COP	CO ₂	HCO ₃ ⁻
% carbone total	45%	15%	20%	20%
% carbone organique total	75%	25%	-	-

(Polsenaere et al., 2013)

Composition chimique et biochimique de la MO

Composition chimique

Comme toute matière vivante : C, N, O, P, S, métaux (Fe, Mg, Cu, Zn), etc...

Carbone organique

Azote organique

Phosphore organique

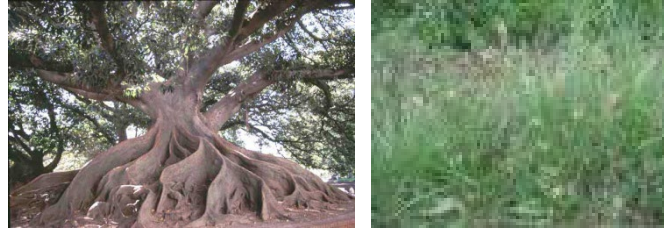
Composition biochimique

Comme toute matière vivante : lipides (alcanes, acides gras, etc), glucides, protides

Mais aussi : pigments (chlorophylles *a*, *b* et *c*, phaeopigments, etc...)

Les réservoirs de matière organique

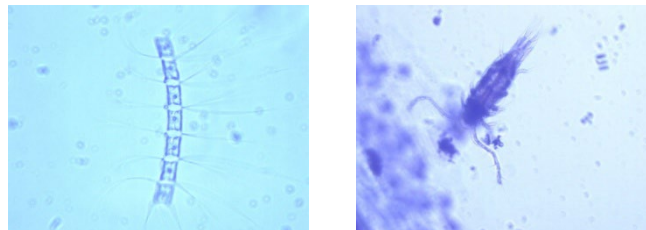
Continent : MO terrestre (MOD, végétaux supérieurs, sol, etc)



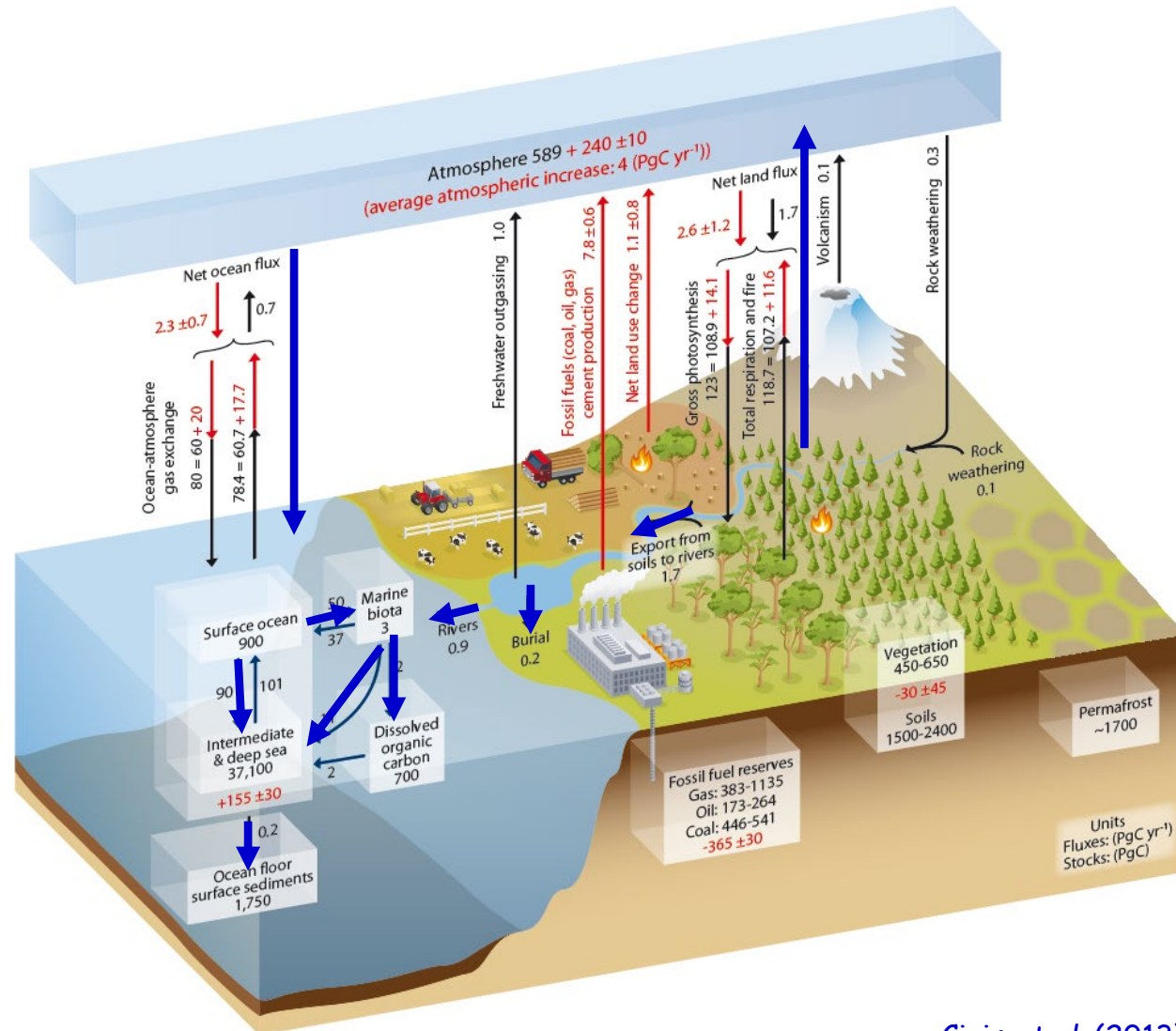
MO aquatique continentale (MOD, végétaux supérieurs, zooplancton, macro et microalgues, bactéries, etc)



Océan : MO marine (MOD, végétaux supérieurs, zooplancton, macro et microalgues, bactéries)

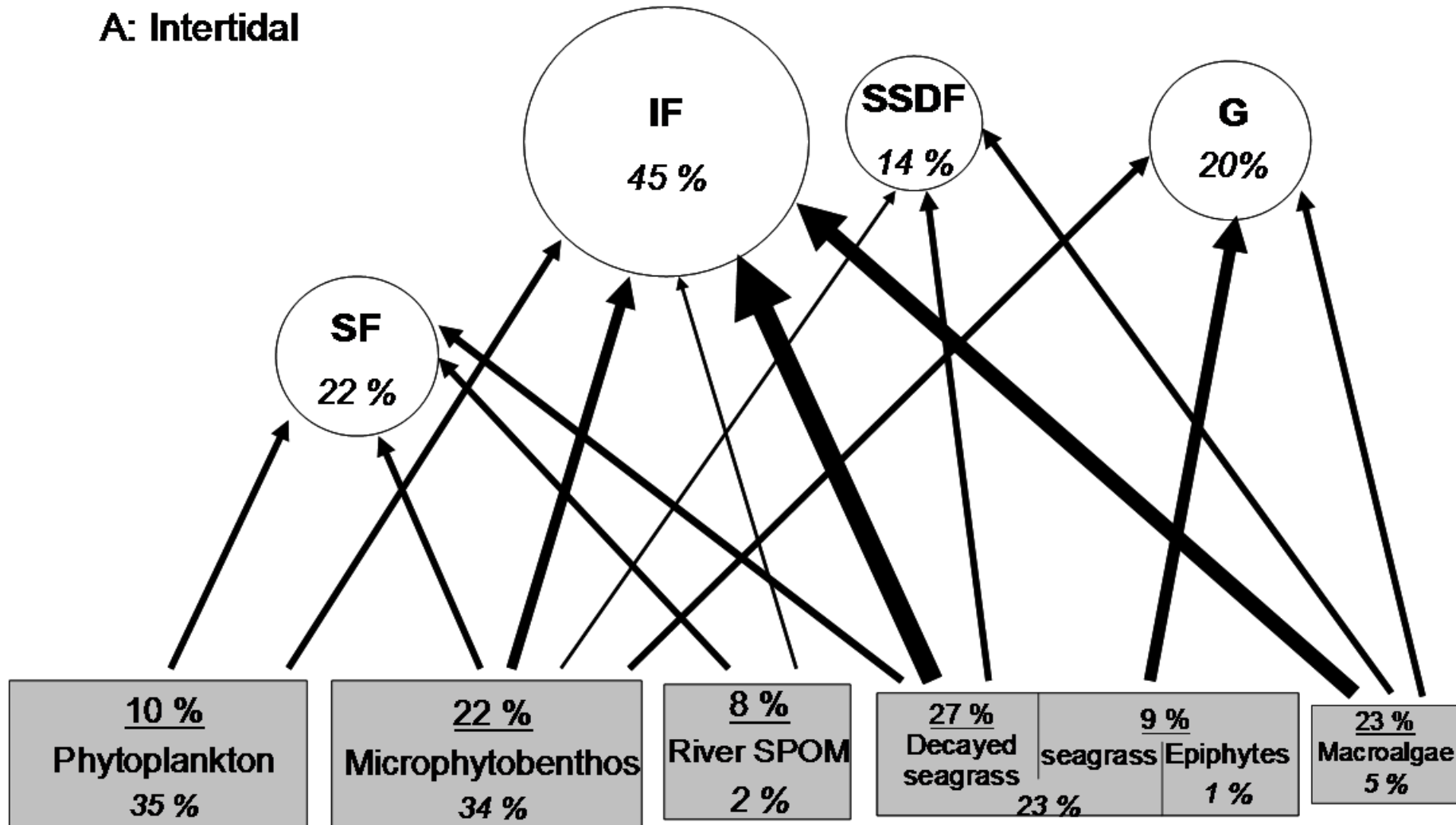


Intérêt de l'étude de la MO : grands cycles biogéochimiques

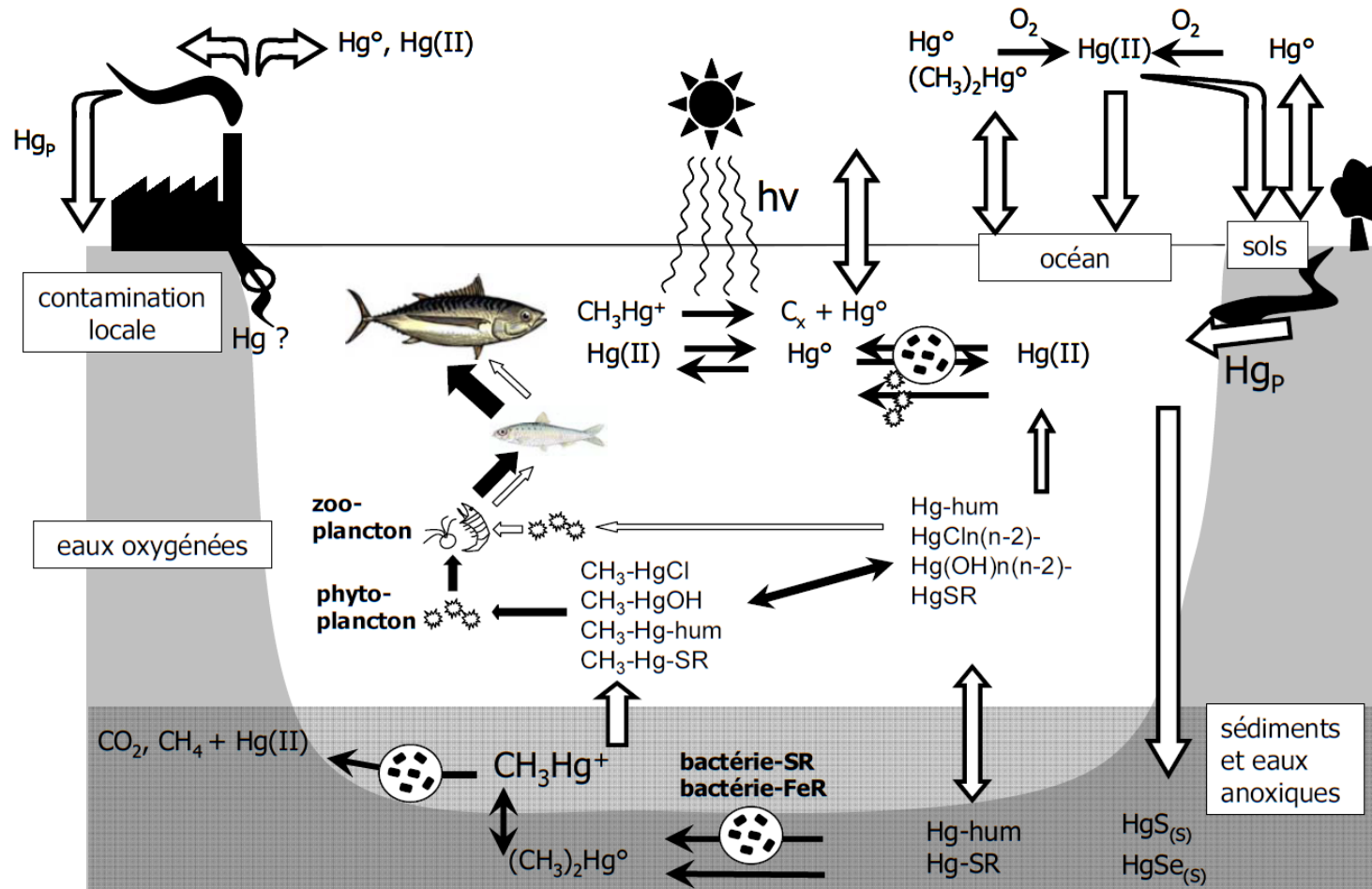


Intérêt de l'étude de la MO : étude du réseau trophique

A: Intertidal



Intérêt de l'étude de la MO : étude des contaminants



Le carbone et l'azote organiques particulaires

Le carbone et l'azote organiques particulaires sont le carbone et l'azote de la matière organique particulaire

Ils s'opposent au carbone et à l'azote organiques dissous et au carbone et à l'azote inorganiques particulaires

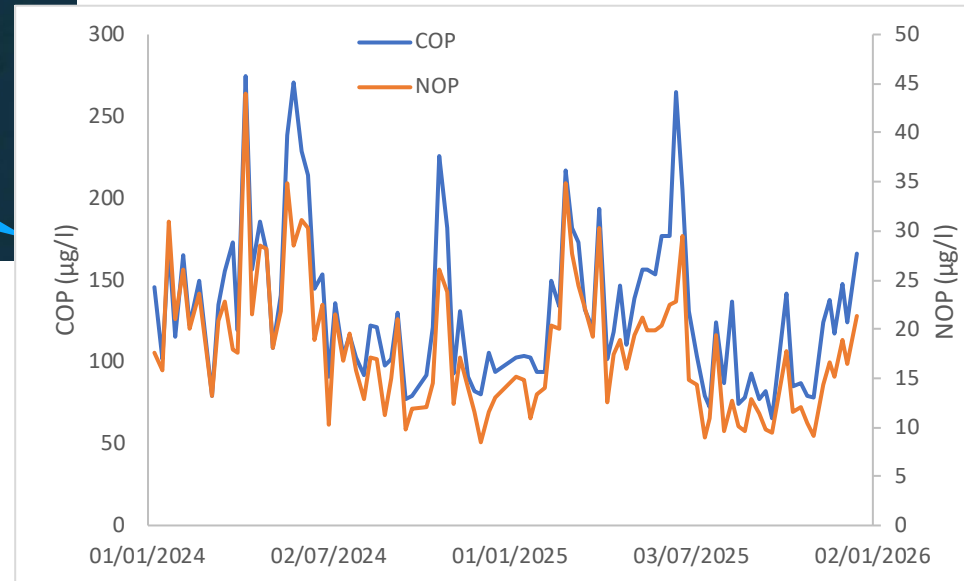
Le COP et le NOP sont présents dans toute la MOP, vivante comme détritique, terrestre comme aquatique, continentale comme marine

Le COP en particulier permet une quantification de la MOP (très utile dans l'étude des cycles biogéochimiques et des réseaux trophiques)

Dynamique de la matière organique particulaire



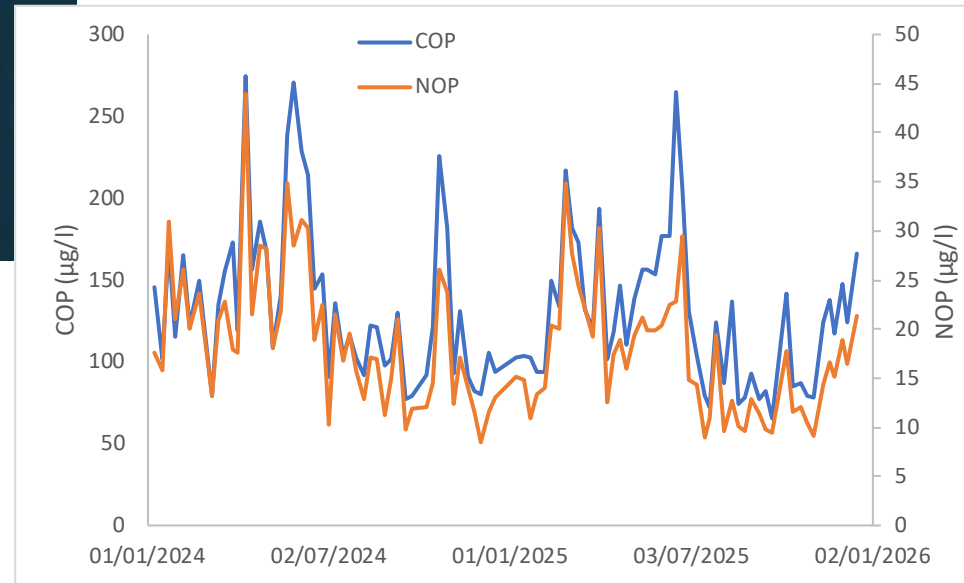
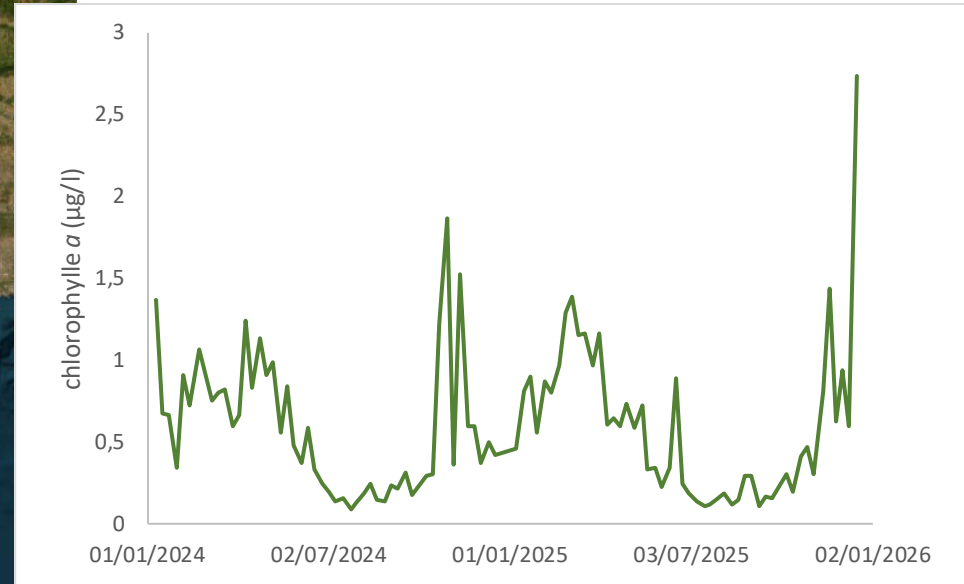
Station Somlit - Banyuls/mer



Dynamique de la matière organique particulaire



Station Somlit - Banyuls/mer



Décrire la matière organique particulaire

MOP Continentale (terrestre ou d'eau douce), estuarienne, marine

autochtone (produite *in situ*)

allochtone (importée d'un autre (sous-)système)

autotrophe (espèce utilisant du matériel minéral pour produire sa propre MO)

hétérotrophe (espèce utilisant la MO d'une proie pour produire sa propre MO)

mixotrophe (espèce à la fois autotrophe et hétérotrophe)

vivante

dégradée

■ ■ ■ ➡ Nécessité d'utiliser des outils adaptés pour quantifier et qualifier la MOP

■ ■ ■ ➡ Descripteurs de la MOP

Composition chimique et biochimique de la MOP

Composition chimique

Comme toute matière vivante : C, N, O, P, S, métaux (Fe, Mg, Cu, Zn), etc...

Carbone organique particulaire (COP)

Azote organique particulaire (NOP)

Phosphore organique particulaire (POP)

Composition biochimique

Comme toute matière vivante : lipides (alcanes, acides gras, etc), glucides, protides

Mais aussi : pigments (chlorophylles *a*, *b* et *c*, phaeopigments, etc...) pour les autotrophes

Utiliser la composition chimique et biochimique de la MOP pour définir des descripteurs

%COP/MES (rapport massique)

Le COP décrit tous les types de MOP sans distinction de source ou de réservoir.

La MES décrit l'ensemble des particules (organiques et minérales).

Matière vivante : ~20 - 45% de COP par poids sec

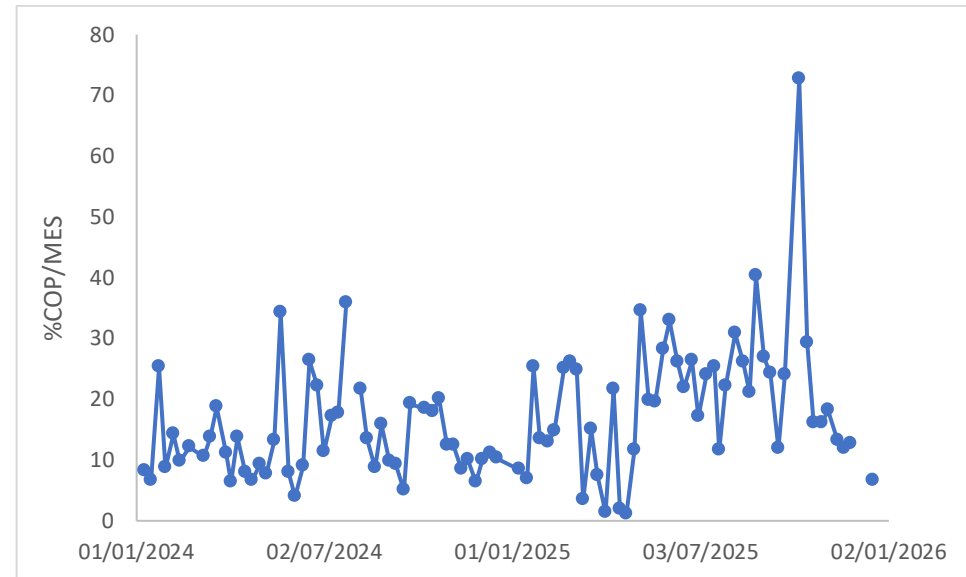
Matière minérale : 0% de COP par poids sec

Sédiment : <0,1- ~5% de COP par poids sec

faible pour les sédiments sableux

fort pour les sédiments vaseux

Rapport toutefois peu utilisé/utilisable
dans le domaine pélagique



COP/chl (rapport massique)

Le COP décrit tous les types de MOP

La chlorophylle a décrit les autotrophes et les mixotrophes (non ou peu dégradés). Elle est un constituant du COP.

Le rapport COP/chl est à la fois un descripteur

- de l'importance relative des autotrophes, mixotrophes, hétérotrophes (ces derniers ne contenant pas de chlorophylle)
- de l'état de fraîcheur ou de dégradation des autotrophes (la chlorophylle a se dégradant plus rapidement que le COP total)

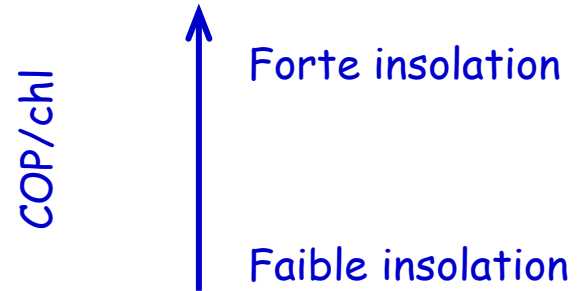
Valeurs de référence pour le **phytoplancton vivant** :

$20 < \text{COP/chl} < 140 \text{ (g/g)}$

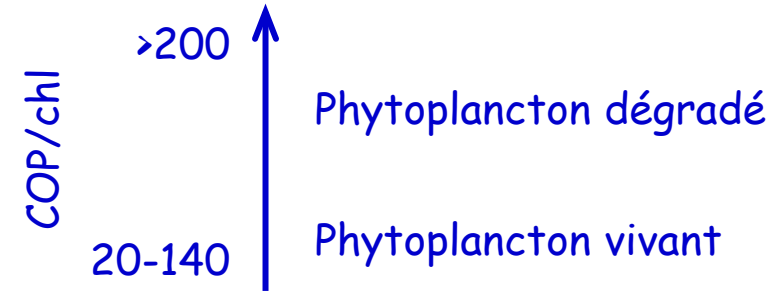
Variation du rapport COP/chl

Chez les autotrophes

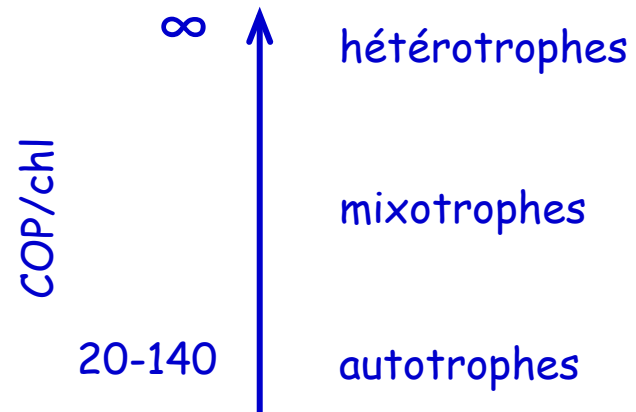
- aspects physiologiques



- dégradation plus rapide de chl que de COP



Selon le régime alimentaire



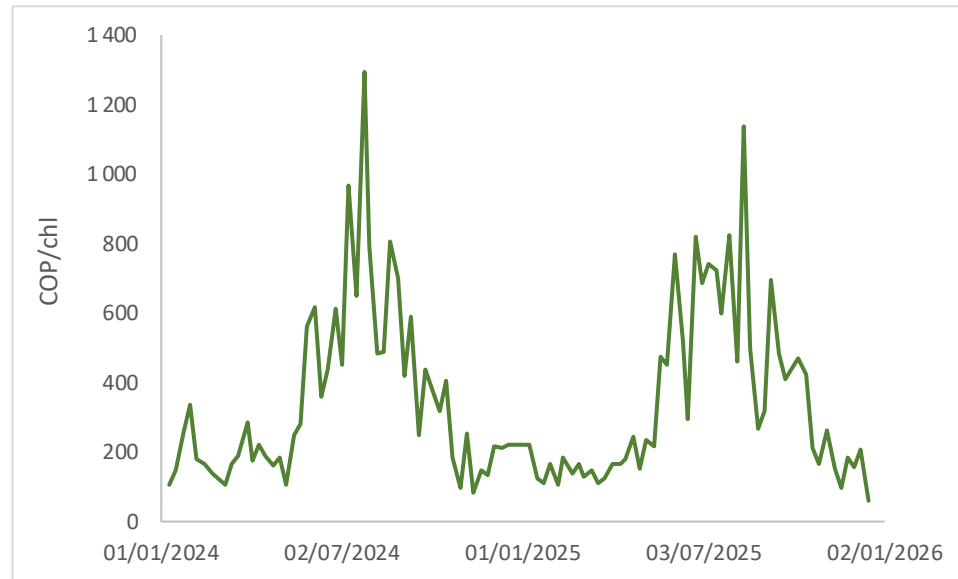
COP/chl : valeurs classiquement utilisées

$COP/Chl \leq 100$: phytoplancton vivant

$COP/Chl \leq 200$: MOP dominée par le phytoplancton

$COP/Chl > 200$: présence d'hétérotrophes, de mixotrophes et/ou matériel fortement dégradé

Ces valeurs ne sont pas à prendre « au pied de la lettre », mais sont avant tout indicatives !



Le COP/chl à Marennes - Oléron

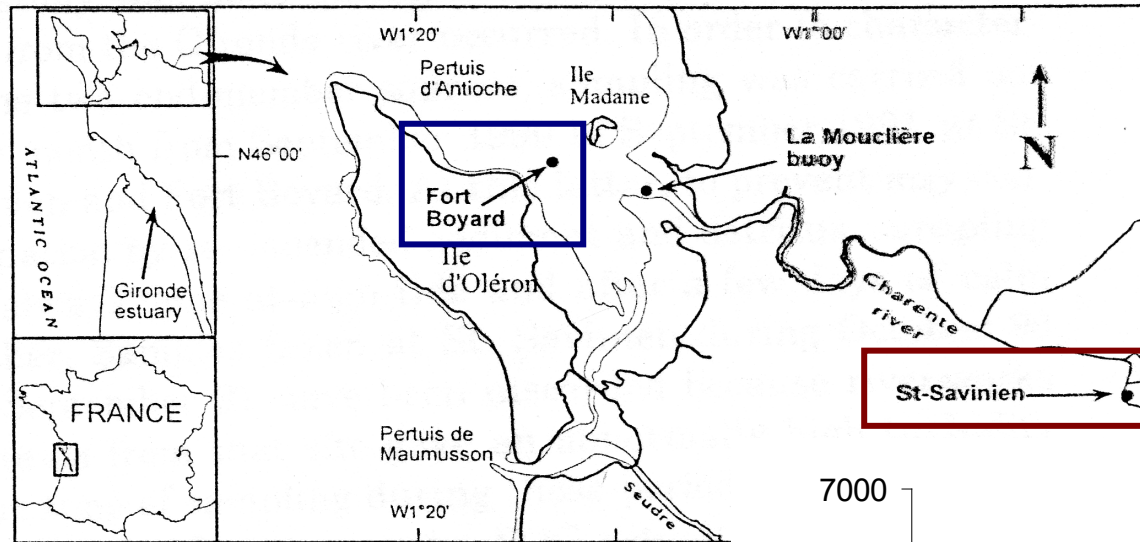
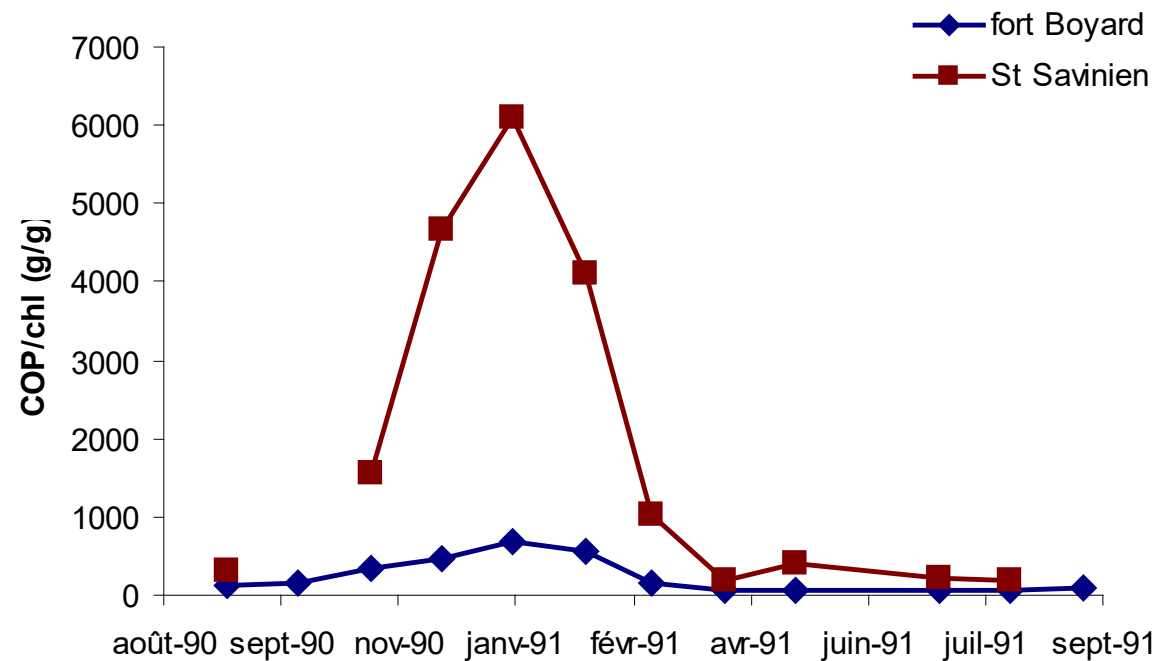


Figure 1. Location map of Marennes-Oléron (—: mudflats limit).

Charente et baie de
Marennes-Oléron



D'après Richard et al. (1997)

COP/NOP (rapport molaire)

COP et NOP décrivent tous les types de MOP sans distinction de source ou de réservoir. Cependant le pourcentage de COP et NOP n'est pas le même dans chaque type de MOP. Ainsi le rapport COP/NOP varie selon le type de MOP.

En général :

C/N (bactérie, zooplancton) < C/N (matériel algal) < C/N (végétaux supérieurs)

Valeur de référence pour le phytoplancton :

$C/N = 6.6$ (mol/mol)

Rapport de Redfield

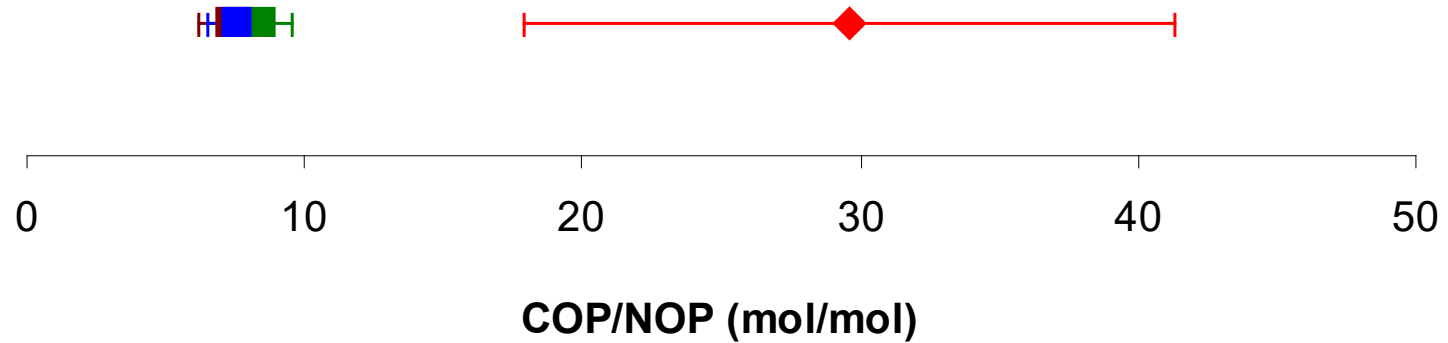
Cependant ce rapport est variable pour le phytoplancton selon les conditions de croissance et sa limitation (nutriments, lumière, etc...)

Une recherche bibliographique indique les gammes de valeurs suivantes :

bactéries	hétérotrophes	(micro)algues	végétaux supérieurs (terrestres)
3,5 - 6	3 - 6,5	5 - 10	> 12

COP/NOP dans les écosystèmes côtiers : exemple

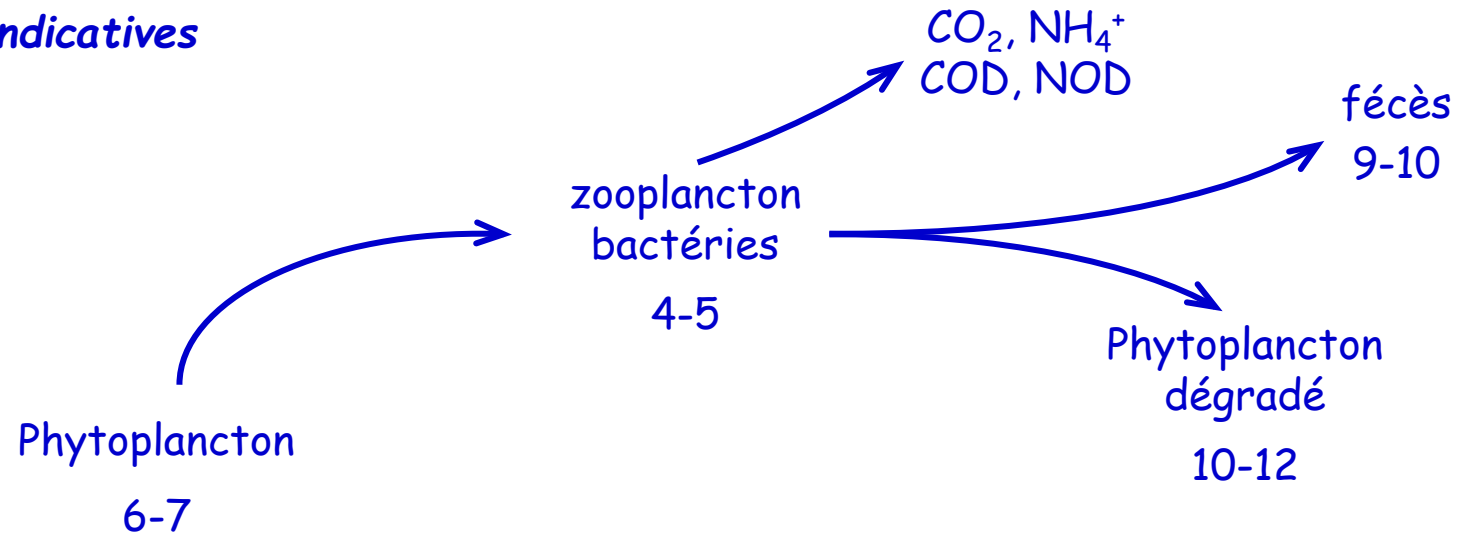
- ♦ végétaux supérieurs terrestres
- phytoplancton de rivière
- phytoplancton estuarien
- phytoplancton 'marin'



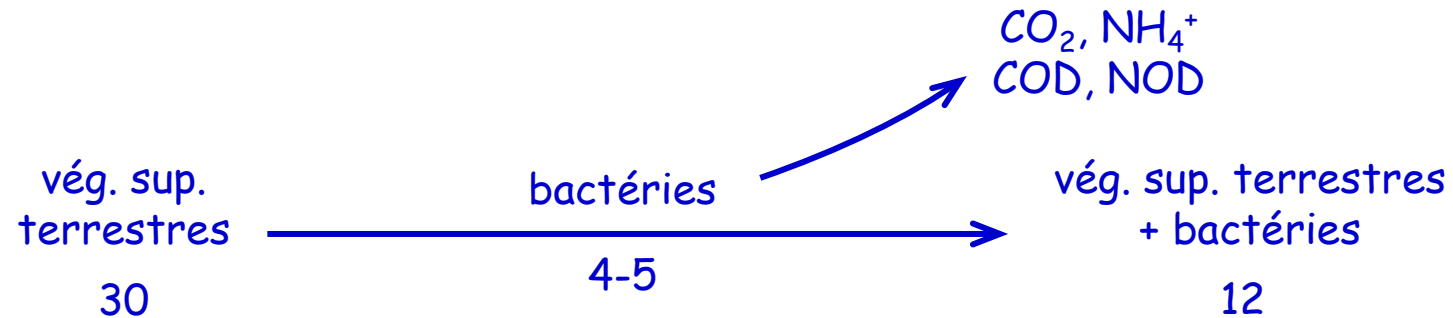
Rade de Brest et baie de Seine (d'après Savoye, 2001)

Variation du C/N au cours de la dégradation de la MOP

Valeurs indicatives



Au cours de la dégradation, $C/N_{\phi to}$ augmente (reminéralisation et utilisation préférentielle de NOP)



Au cours de la dégradation, $C/N_{veg. sup. terr.}$ diminue (colonisation bactérienne)

Le C/N à Marennes - Oléron

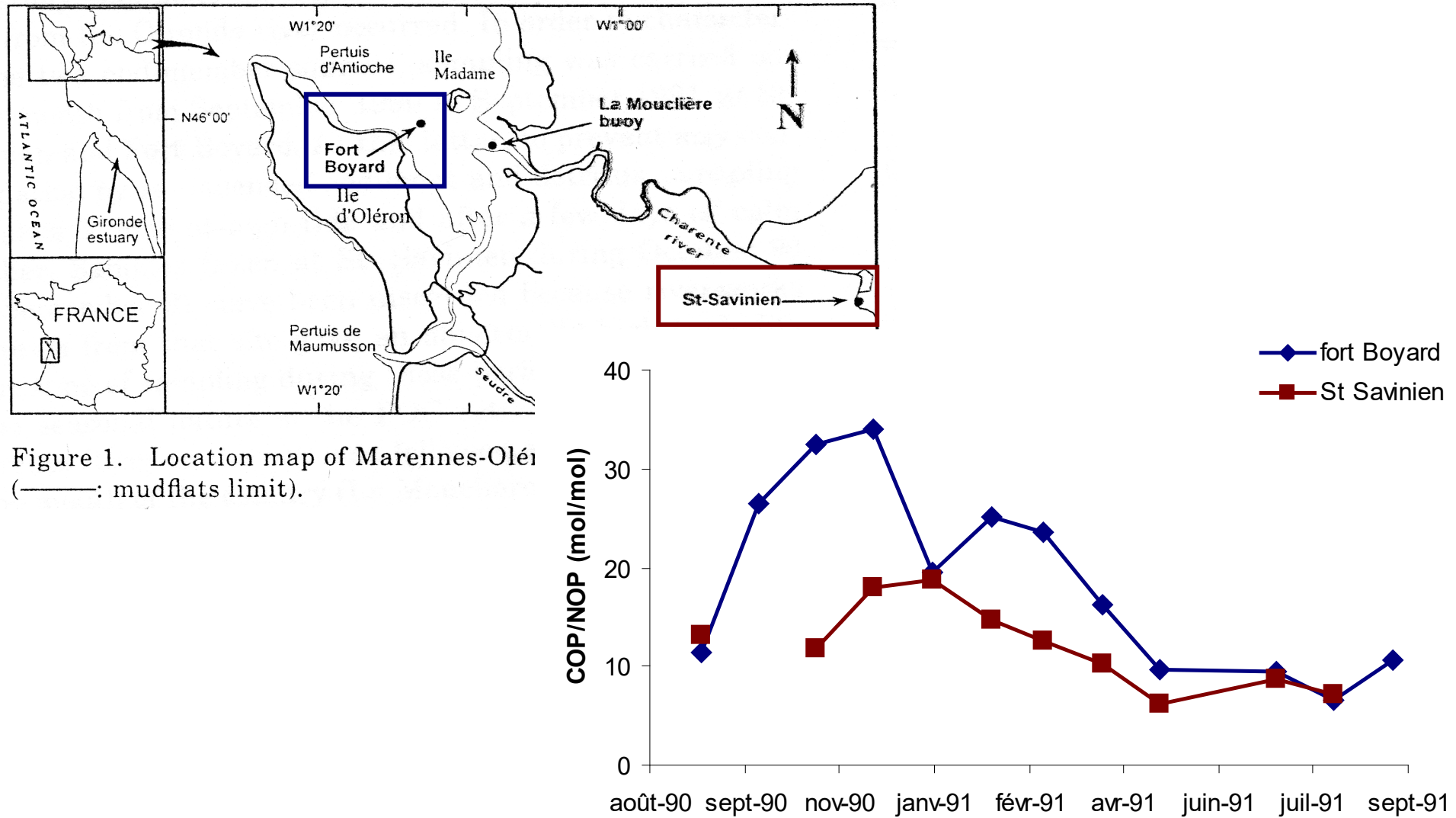


Figure 1. Location map of Marennes-Oléron (—: mudflats limit).

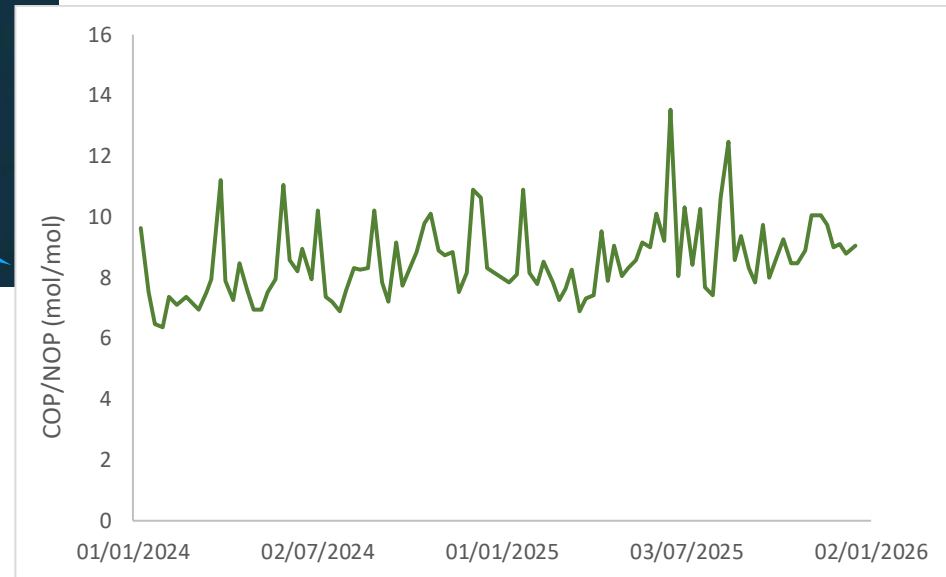
Charente et baie de Marennes-Oléron

D'après Richard et al. (1997)

Le C/N à Banyuls



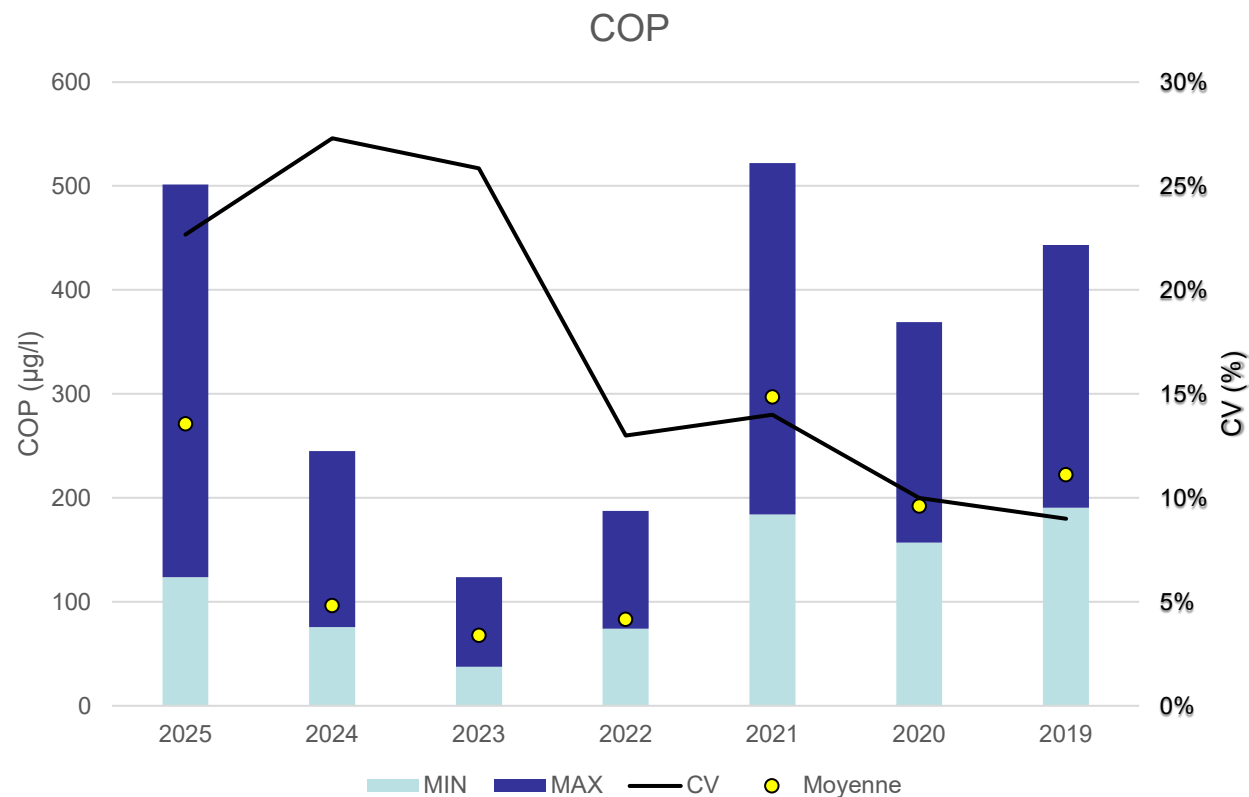
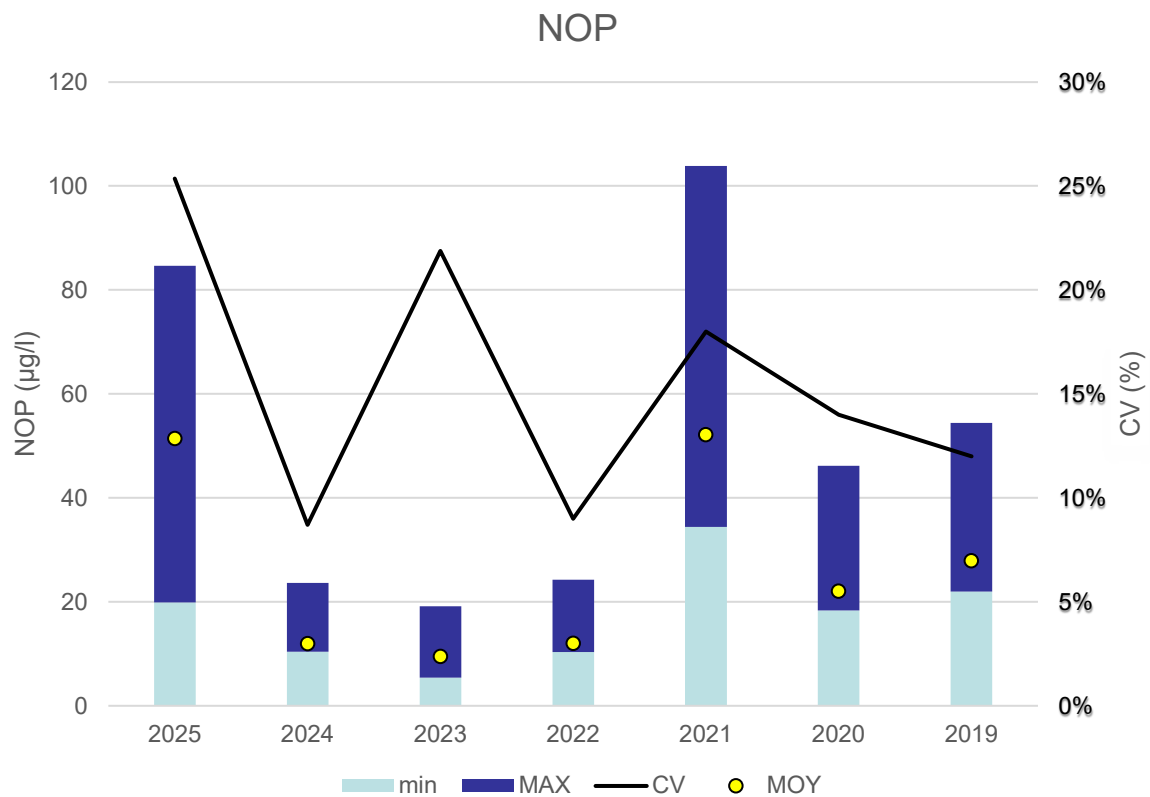
Station Somlit - Banyuls/mer



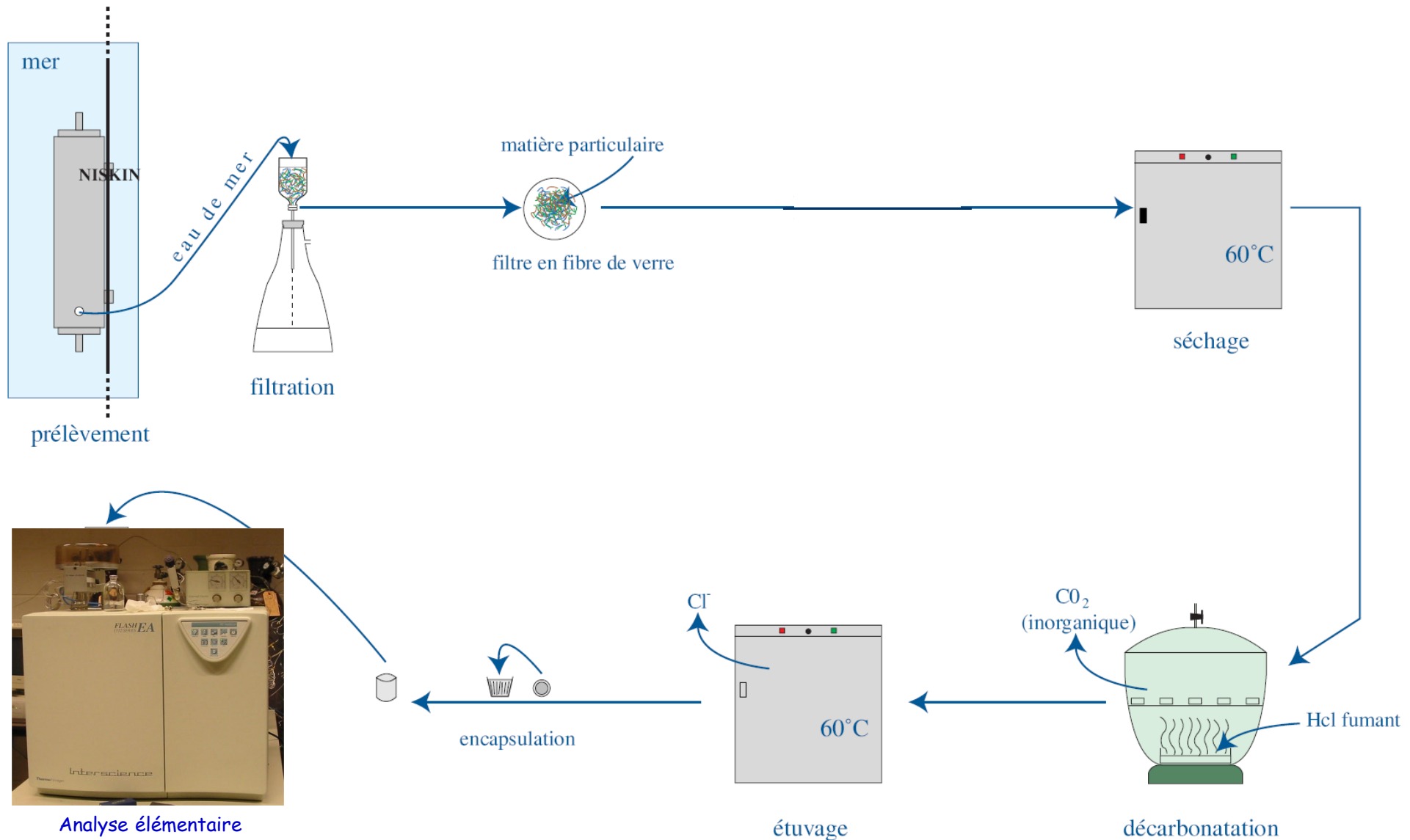
SYNTHESE QUESTIONNAIRE

REVUE PROTOCOLE SOMLIT COP NOP

BILAN INTERCOMPARAISONS



Protocole général des paramètres COP et NOP



1- PREPARATION PILLULIERS : Comment nettoyez-vous les piluliers entre chaque utilisation ?

Cases à cocher

10 (83%): Four à 450°C pendant 4H



9 (75%): Bain HCl 1.2N



3 (25%): Autre



Préconisation protocole:

- Bain HCl à 1,2N
- Four à 450°C pendant 4H
- Stocker les piluliers à l'abri de la poussière pendant une année ou plus.

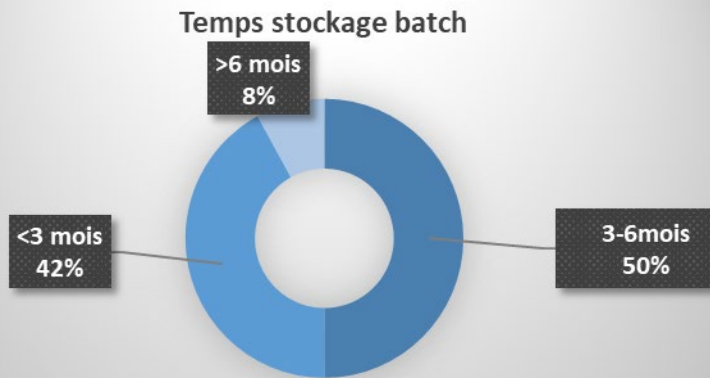
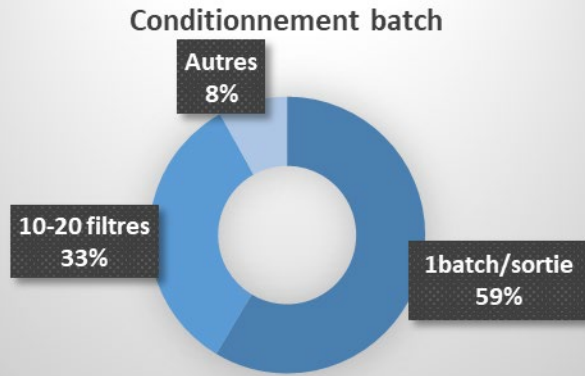
2 stations ne passent pas les piluliers au four.

1 station met dans un bain acide à 4%.

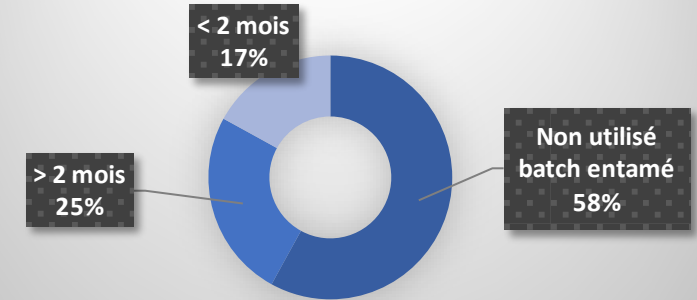
1 station passe les piluliers au lave vaisselle.

Pas de bain acide pour 1 station.

2- PREPARATION FILTRES



Temps de conservation des filtres après ouverture batch



Préconisation protocole:

- Batch: 10-20 filtres par série
- Four à 450°C pendant 4H
- Conserver à l'abri de la poussière.
- Stockage:
 - 3-6 mois batch non entamé.
 - < 2 mois batch ouvert.

Globalement les stations font mieux que le protocole → voir pour faire évoluer le protocole à 1 batch / sortie ?

Attention au stockage après ouverture (3 stations).

3- Nettoyage

Nettoyez-vous le flaconnage et matériel de filtration (tulipes, grilles...) de manière plus poussée dans l'année ?

Cases à cocher

7 (54%): **Bain d'acide**



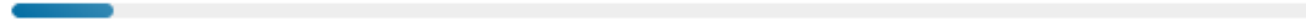
6 (46%): Autre



5 (38%): Pas de nettoyage autre que celui après la sortie



1 (8%): Ultra-sons



ACTION CORRECTIVE: 1 seule station est dans les clous pour cette partie du protocole. Point à améliorer pour les autres.

Préconisation protocole:

- Après les filtrations, nettoyer le matériel à l'eau déionisée plusieurs fois.
- **1 à 2 fois / an:**
 - fritté 30 min au bain ultra-sons
 - entonnoir/tulipe dans un bain HCl (1,2N). Rincer l'eau deionisée et mQ.
 - Si tulipe en verre → four à 450°C pendant 4H (surtout pas le fritté).
- Privilégier four et étuve spécifique.

4- PRELEVEMENT

Est-ce que le prélèvement CHN est réalisé sur une seule bouteille Niskin ?

Boutons radio

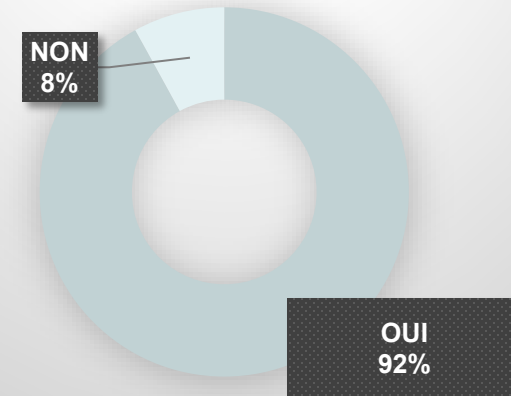
12 (92%): oui

1 (8%): non

Protocole CHN

- L'eau prélevée sur la même bouteille que les autres paramètres particuliers (MES, Chla, isotopes). Sinon sur une bouteille prélevée immédiatement avant ou après.
- 1 rinçage des flacons à l'eau prélevée
- Les prélèvements sont conservés au frais et à l'abri de la lumière (important pour les stations n'ayant pas un flaconnage opaque).

Rinçage flacon à EDM avant prélèvement



A discuter : Modifier la tournure de phrase « ces prélèvements *doivent être faits de préférence* sur la même bouteille que les autres paramètres particuliers ».

Quel laboratoire arrive à faire ses prélèvements particuliers sur une seule bouteille Niskin ?

Quel paramètre privilégier avec prélèvement CHN ?

5- FILTRATION

3 stations ne font aucun rinçage.

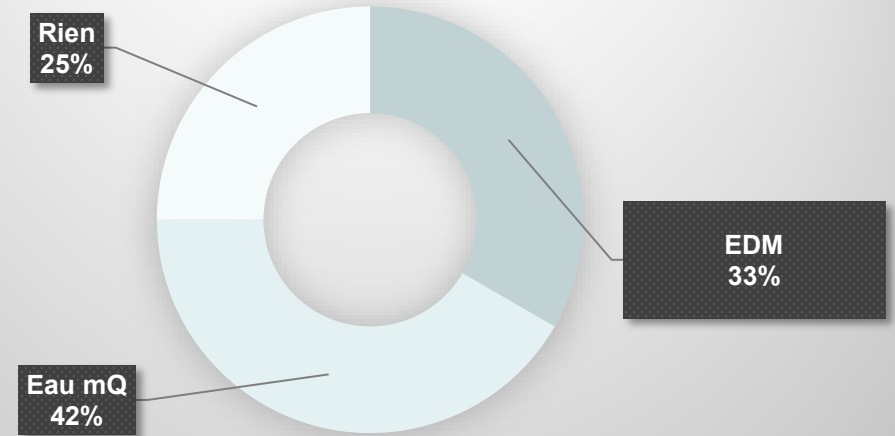
5 stations rincent avec de l'eau mQ.

4 stations rincent avec de l'EDM de prélèvement filtrée.

Protocole CHN

- Ne pas dépasser 0,2-0,3 bar de dépression.
- Homogénéisation douce de l'échantillon.
- Couvrir pendant la filtration.
- Rincer à l'eau du prélèvement filtrée

Rinçage des tulipes



Les stations qui rincent à l'eau mQ, les filtres CHN sont-ils bien analysés sur ceux des MES ?

6- DECARBONATATION

100% des stations suivent le protocole

Protocole CHN

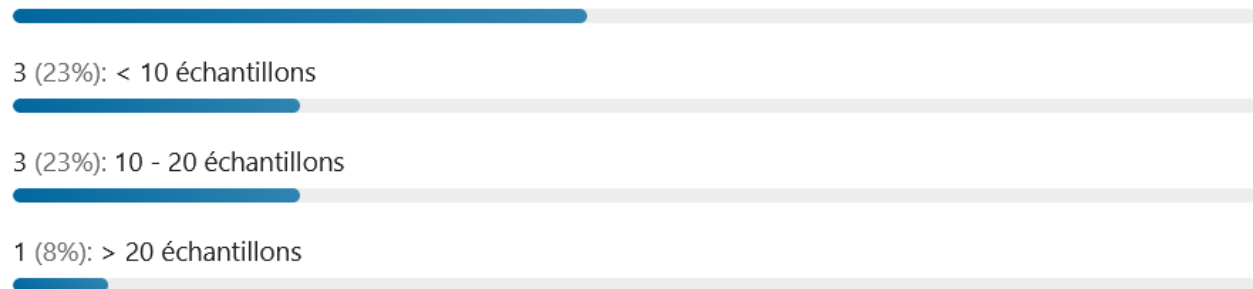
- HCl fumant 37%
- 4H minimum
- 3H sous hotte à la sortie
- 1 nuit à l'étuve 50°C
- Stocker dans un dessiccateur à l'abri de la lumière
- Analyser les filtres dans la semaine qui suit.

7- ANALYSE

Tous les combien d'échantillons réalisez-vous des contrôles en cours de séquence d'analyse ?

Liste déroulante

6 (46%): **Sans réponse**



3 (23%): < 10 échantillons

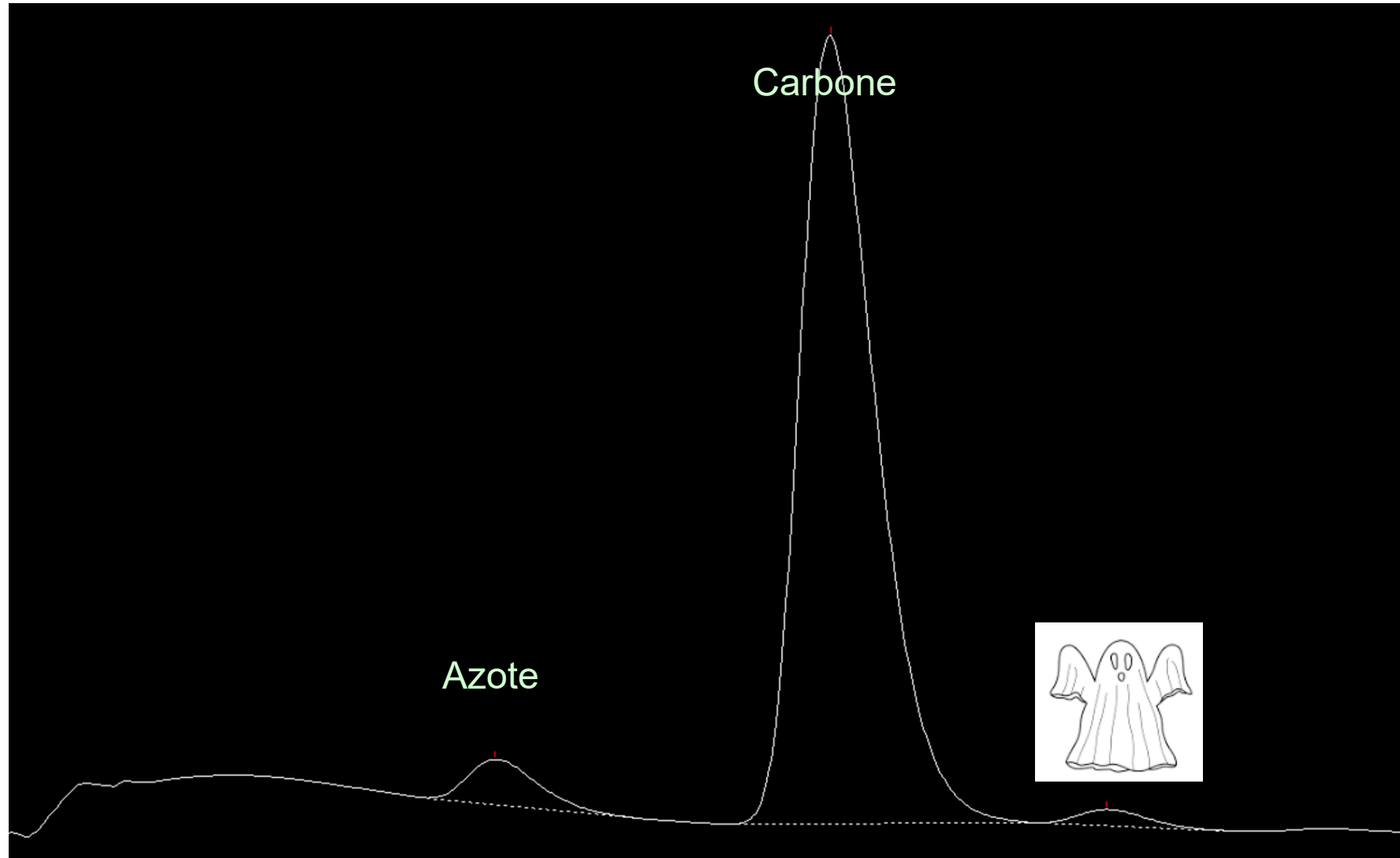
3 (23%): 10 - 20 échantillons

1 (8%): > 20 échantillons

Protocole CHN

- 6 point d'étalonnage (Acétanilide)
- Gamme qui encadre les échantillons
- Matériaux de référence pour contrôler la justesse (acide aspartique)
- Contrôle de la dérive de l'analyseur / 10 échantillons.

7- ANALYSE – attention aux pics fantômes



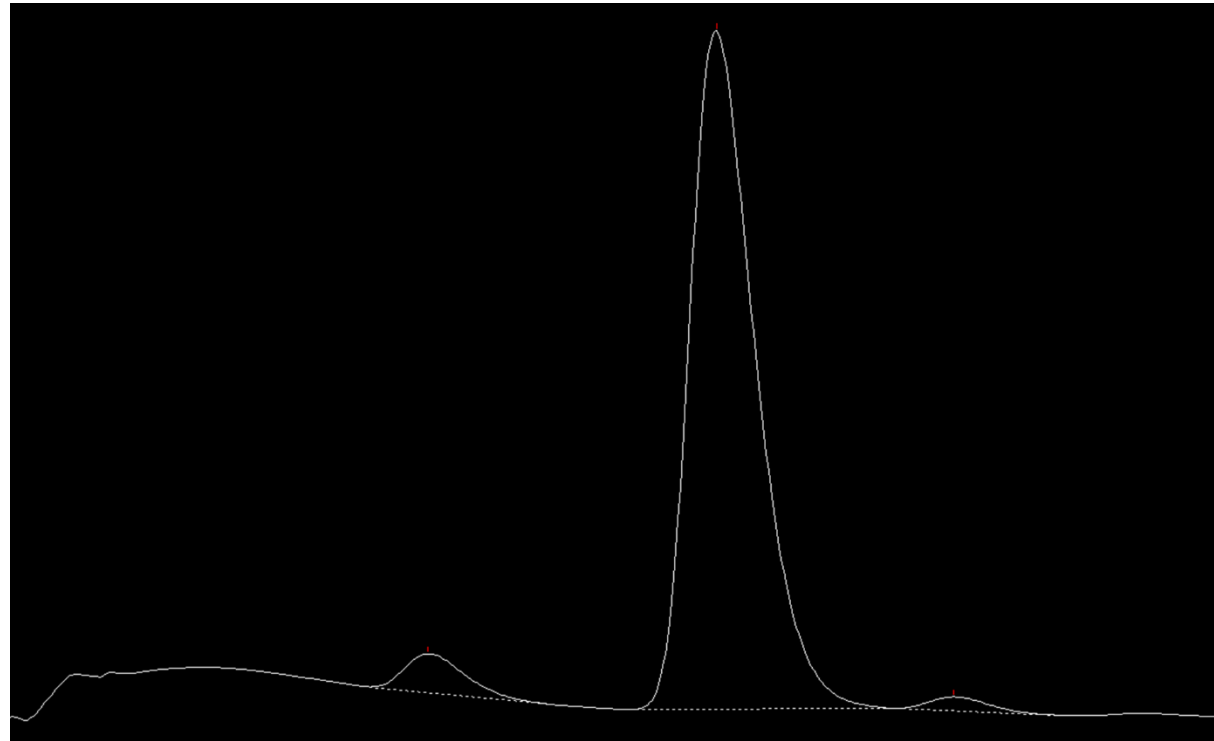
7- ANALYSE – calibration : linéaire versus quadratique

Contexte

Le rapport C/N de la matière organique particulaire (souvent entre 6-12) place le NOP plus près de sa LOQ que le COP.

LOQ = 6 μg

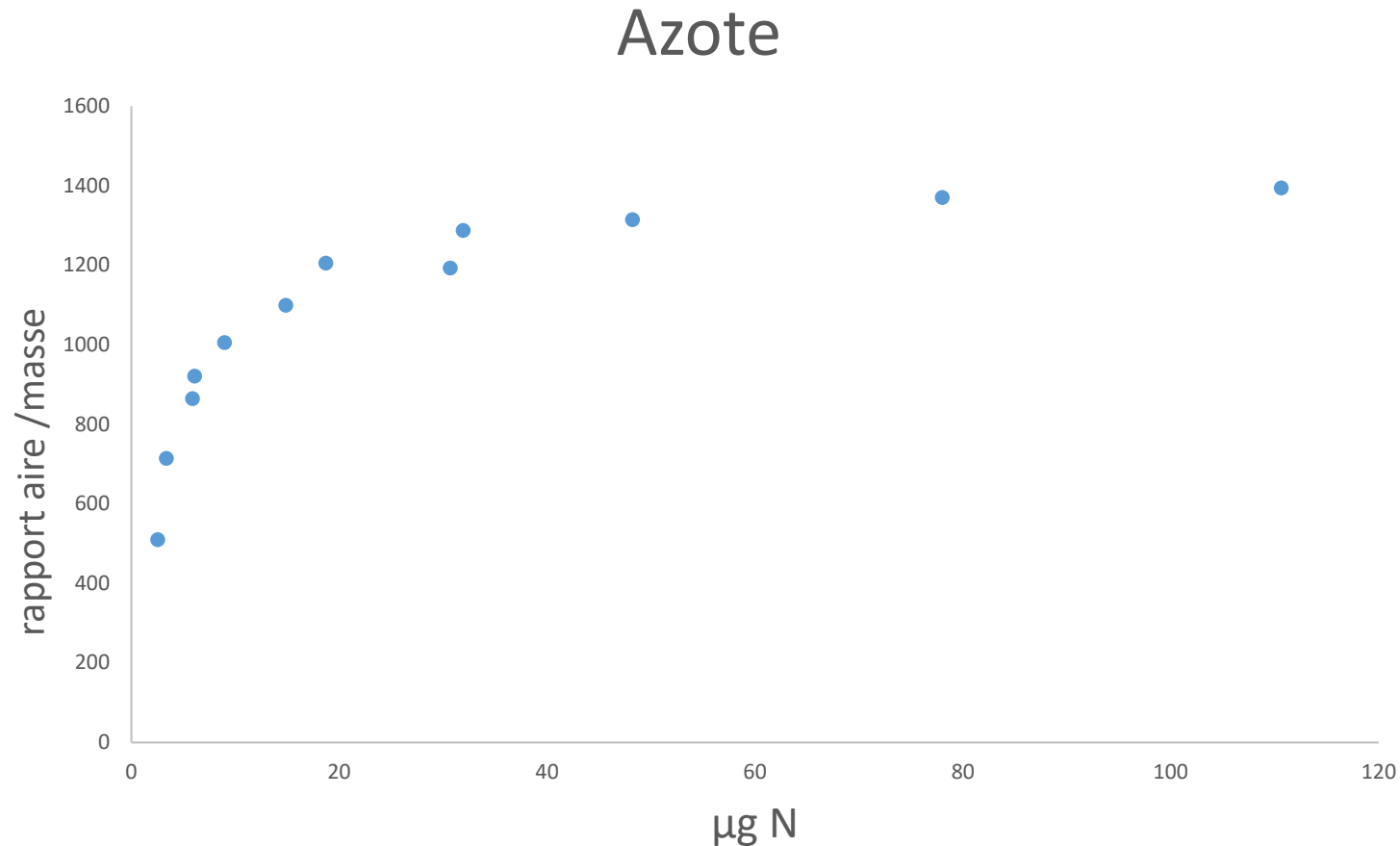
LOD = 3 μg



7- ANALYSE – calibration : linéaire versus quadratique

Contexte

le rapport aire/masse n'est pas proportionnel sur toute la gamme :

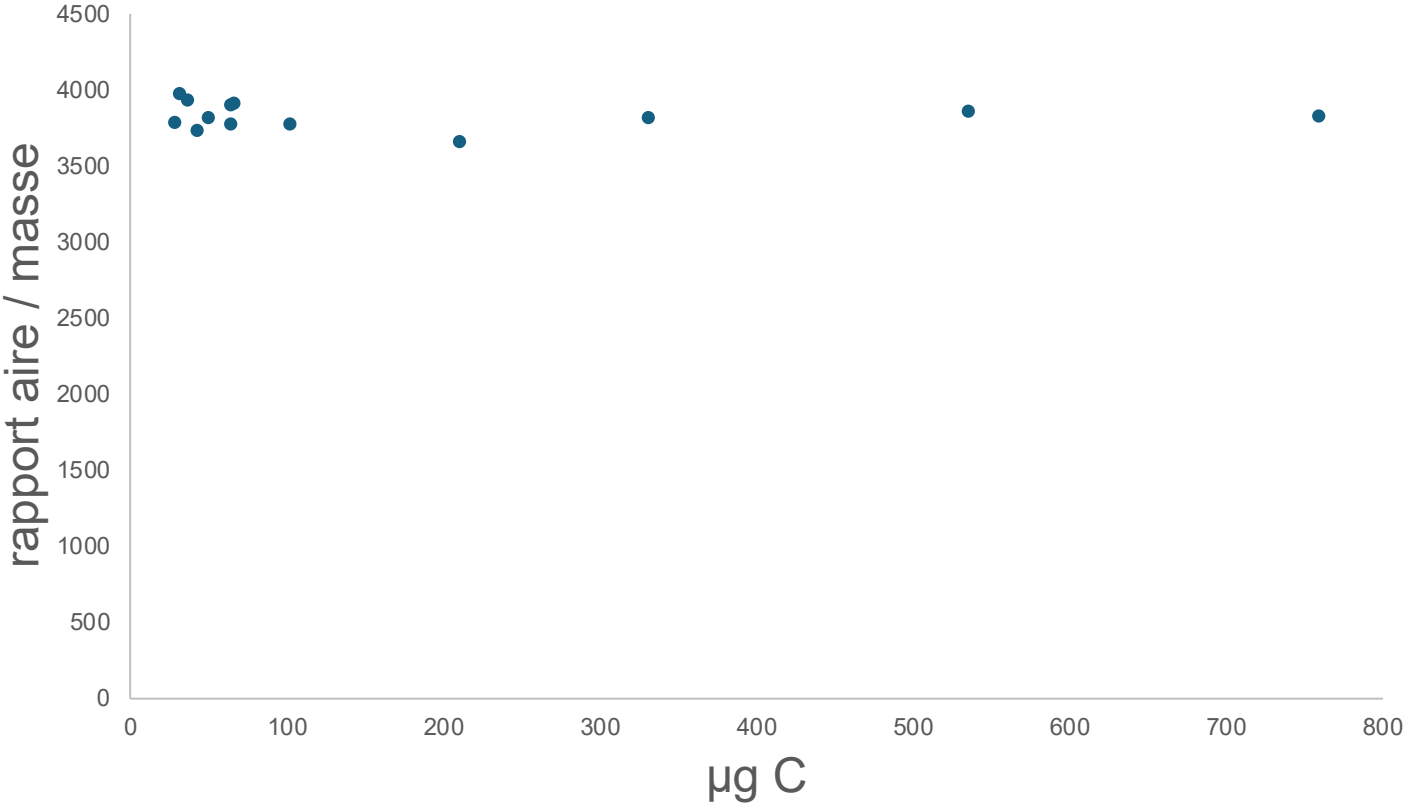


Étendue environ 400

7- ANALYSE – calibration : linéaire versus quadratique

Contexte

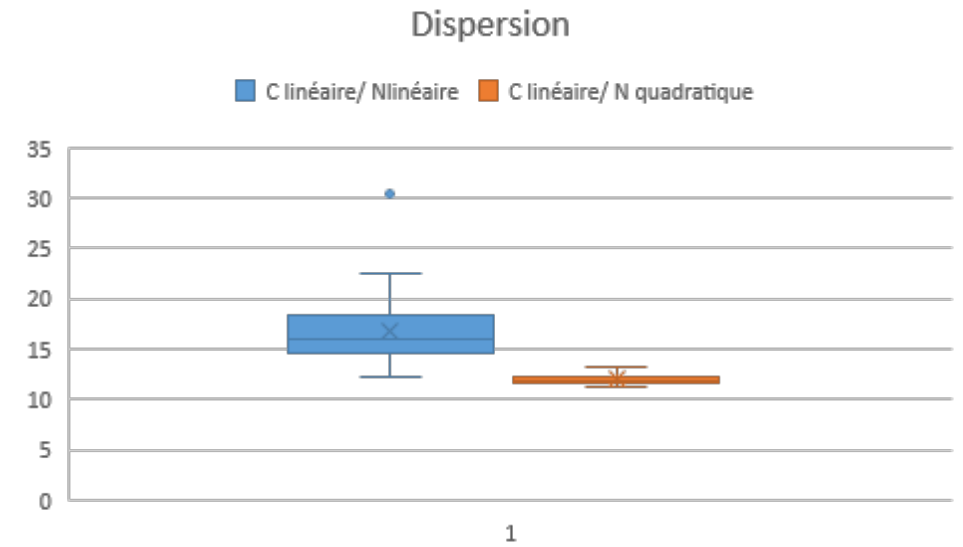
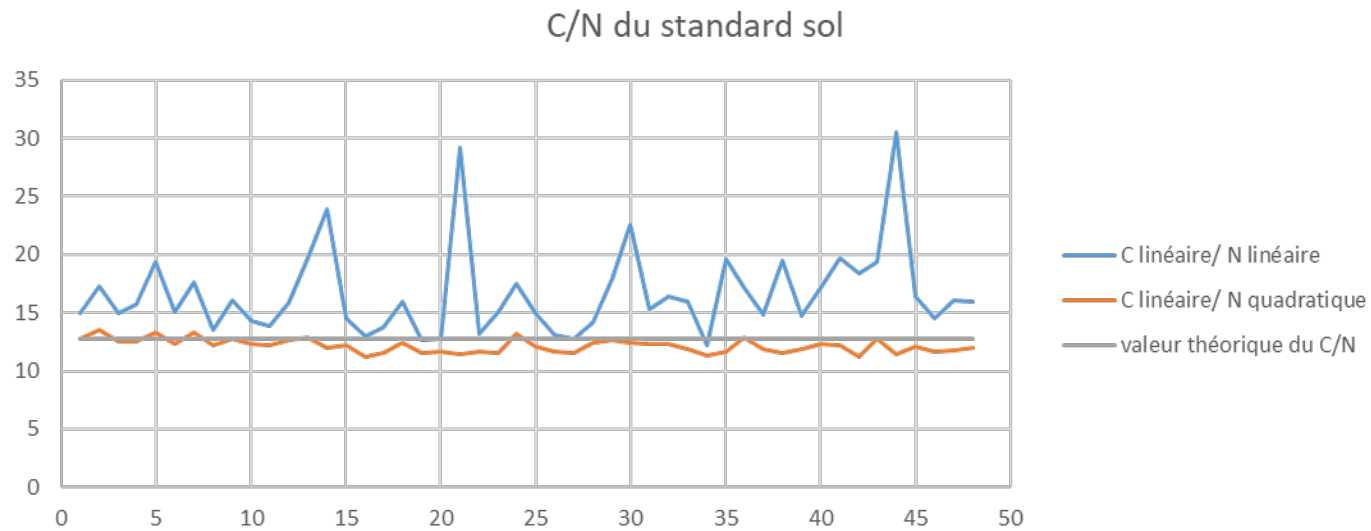
Carbone



Étendue environ 400

7- ANALYSE – calibration : linéaire versus quadratique

Quel modèle choisir pour les étalonnages ?
Comment valider le modèle ?



7- ANALYSE – calibration : linéaire versus quadratique

Valider les modèles

Deux méthodes :

- Utiliser la norme pour valider ma fonction d'étalonnage
- Valider à partir de la comparaison à un matériaux de référence

norme française

ISSN 0335-3931

NF T 90-210
Novembre 2018

Indice de classement : T 90-210

ICS : 03.120.30 ; 13.060.50 ; 13.060.60

**Qualité de l'eau — Protocole d'évaluation
initiale des performances d'une méthode
dans un laboratoire**

E : Water quality — Protocol for the initial method performance assessment
in a laboratory
D : Wasserbeschaffenheit — Protokoll für die ursprüngliche Schätzung
der Leistungen eines Verfahrens unter Laborbedingungen

RECUEIL DES METHODES INTERNATIONALES D'ANALYSES – OIV
Guide de validation – Contrôle qualité

- Norme NF V03-115, Guide pour l'utilisation des matériaux de référence

7- ANALYSE – calibration : linéaire versus quadratique

Les modèles

MODÈLE LINÉAIRE — ordre 1

$$\text{Aire} = a \text{ conc} + b$$

- Hypothèse : réponse proportionnelle sur toute la gamme
- Variance constante sur la gamme d'étude

Calcul

- K facteur : pente
- Avec b = ordonnée à l'origine
- Avec b = blanc nacelle

MODÈLE POLYNOMIAL — ordre 2

$$\text{Aire} = a \text{ conc}^2 + b \text{ conc} + c$$

- 3 paramètres : capture la courbure réelle
- Traduit la sensibilité limitée du TCD et la proximité de la LOQ
- Réduit le biais résiduel aux bornes du domaine

Calcul

- Sans c
- Avec c = ordonnée à l'origine
- Avec c = blanc nacelle

7- ANALYSE – calibration : linéaire versus quadratique

Valider la fonction d'étalonnage

- Au moins 6 gammes d'étalonnage en condition de fidélité intermédiaire avec au moins 5 niveaux de concentration.

15 gammes et 12 points de gammes

Gamme étalon :
Acétanilide : C 71,09% et N 10,52 %
Acide aspartique : C 36,09% et N 10,36%
Sol : C 2,29% et N 0,21%

	gamme étalon mg)	ug N	ug C
acé	0,97	100	686
acé	0,72	75	515
acé	0,48	50	343
acé	0,29	30	206
acé	0,14	15	103
Ac asp	0,29	30	103
Ac asp	0,14	15	51
Ac asp	0,09	10	32
sol	2,38	5	55
sol	2,38	5	55
sol	1,19	2,5	27
sol	1,19	2,5	27

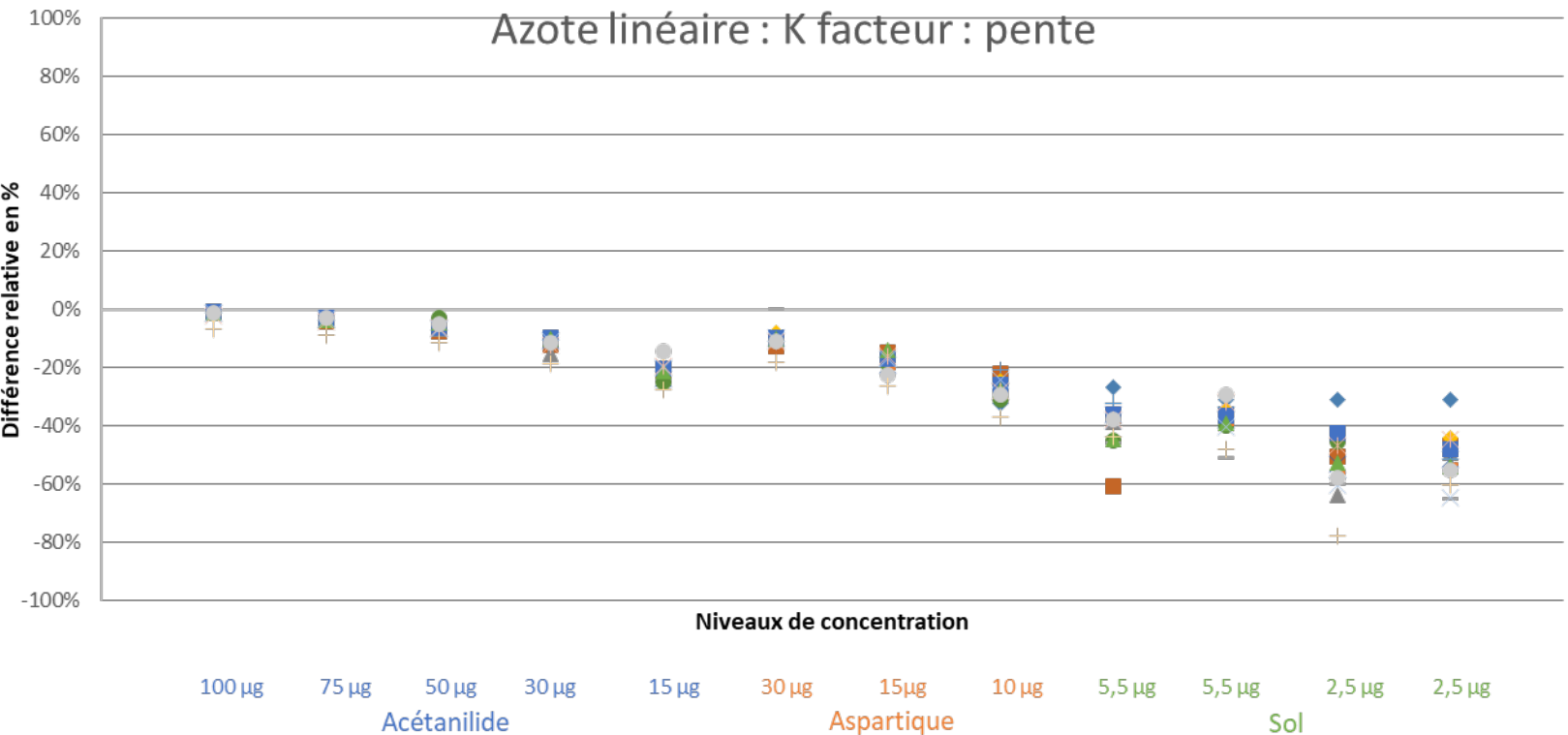
7- ANALYSE – calibration : linéaire versus quadratique

Valider la fonction d'étalonnage

- Deux approches :
 - On compare les concentrations calculées à partir de la fonction d'étalonnages, aux concentrations théoriques.
 - Test de Fisher pour comparer si l'écart entre les points mesurés et la fonction d'étalonnage est plus grand que ce que la simple dispersion normale des mesures peut expliquer — si oui, la fonction est jugée mal adaptée

7- ANALYSE – calibration : linéaire versus quadratique

L'azote : modèle linéaire Aire = a conc : K facteur : pente



Sources de variation	sommes des carrés d'écarts	degré de liberté	Variances	critère calculé = Cmod	valeur critique au risque alpha =1%
erreur due au modèle	304	12	25	422	2,3
erreur expérimentale	10	168	0,06		
totale	314	180			

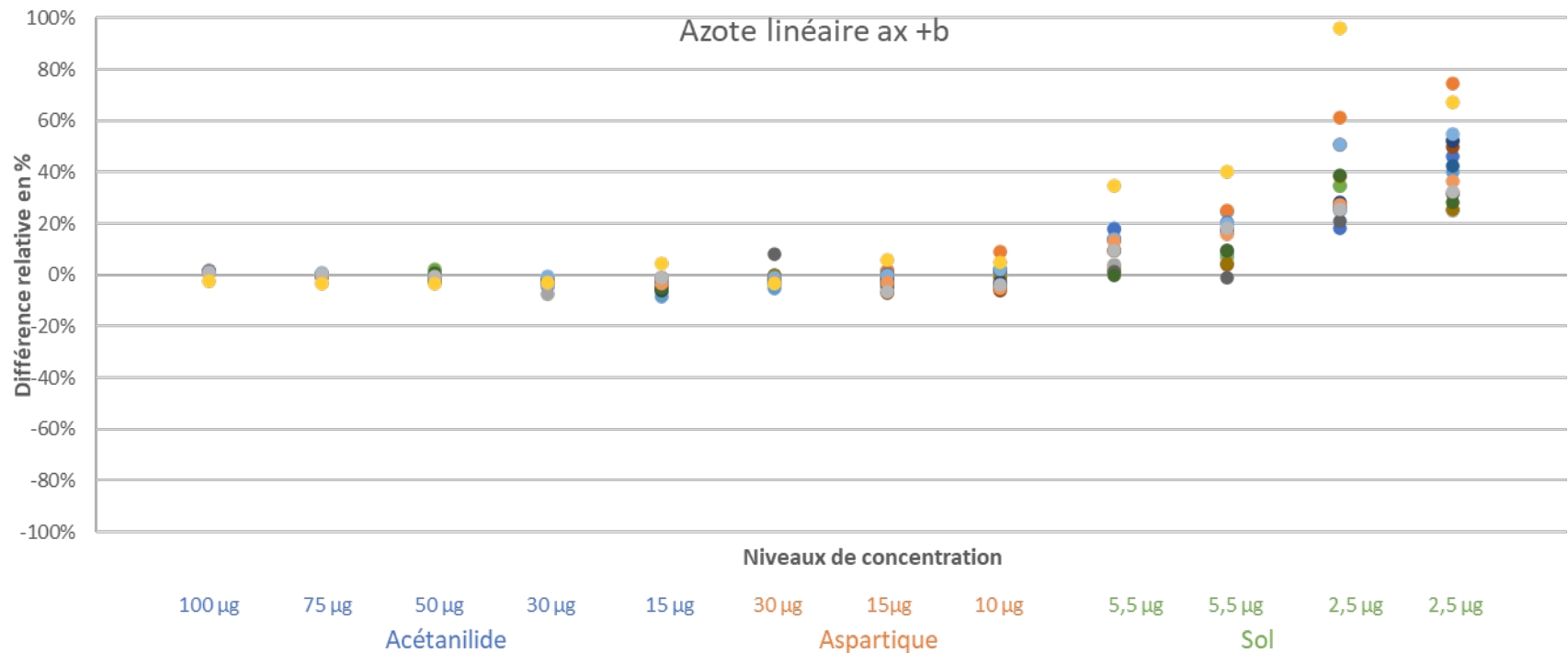
Cmod < 2,3

fonction étalonnage non acceptée

7- ANALYSE – calibration : linéaire versus quadratique

L'azote : modèle linéaire

$Aire = a \text{ conc} + b$ (ordonnée à l'origine)



Sources de variation	sommes des carrés d'écarts	degré de liberté	Variances	critère calculé/Cmod	valeur critique au risque alpha =1%
erreur due au modèle	4,8	12	0,40	8,4	2,3
erreur expérimentale	8,1	168	0,05		
totale	13,0	180			

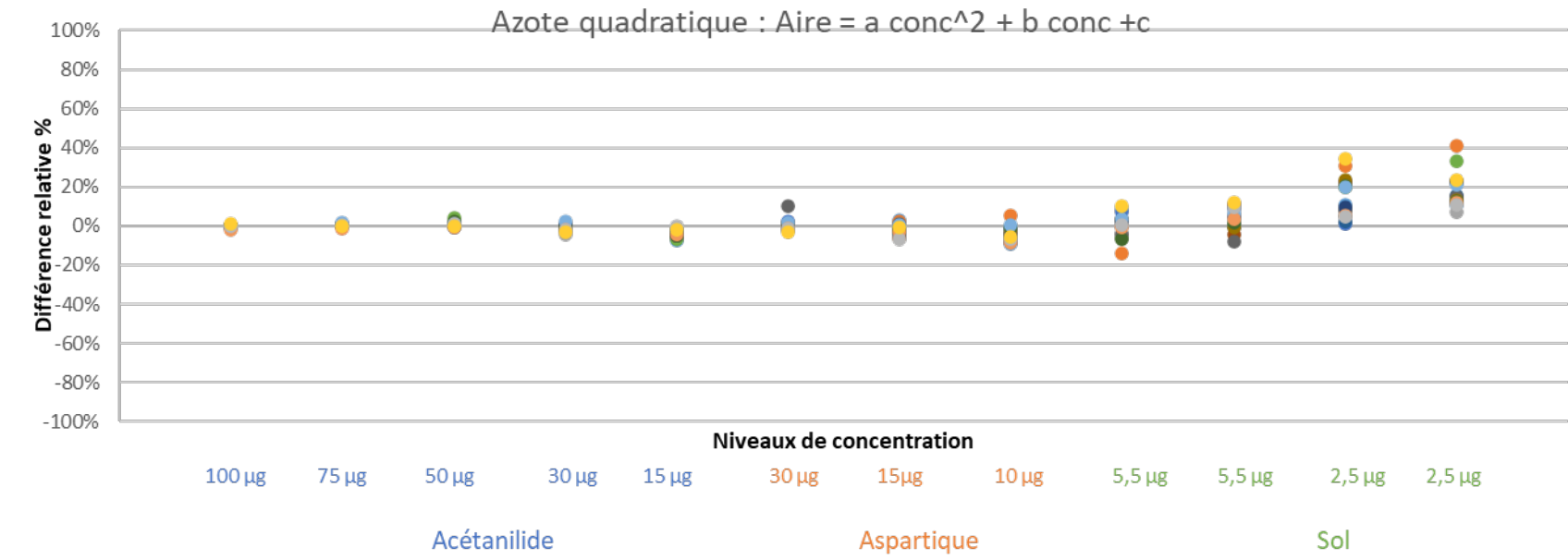
$C_{mod} < 2,3$

fonction étalonnage non acceptée

7- ANALYSE – calibration : linéaire versus quadratique

L'azote : modèle quadratique

Aire = a conc² + b conc + c solution : $conc = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4a(c - aire)}}{2a}$



Sources de variation	sommes des carrés d'écarts	degré de liberté	Variances	critère calculé = Cmod	valeur critique au risque alpha =1%
erreur due au modèle		5,7	12	0,47	12,4 2,3
erreur expérimentale		6,4	168	0,04	
totale		12,0	165		

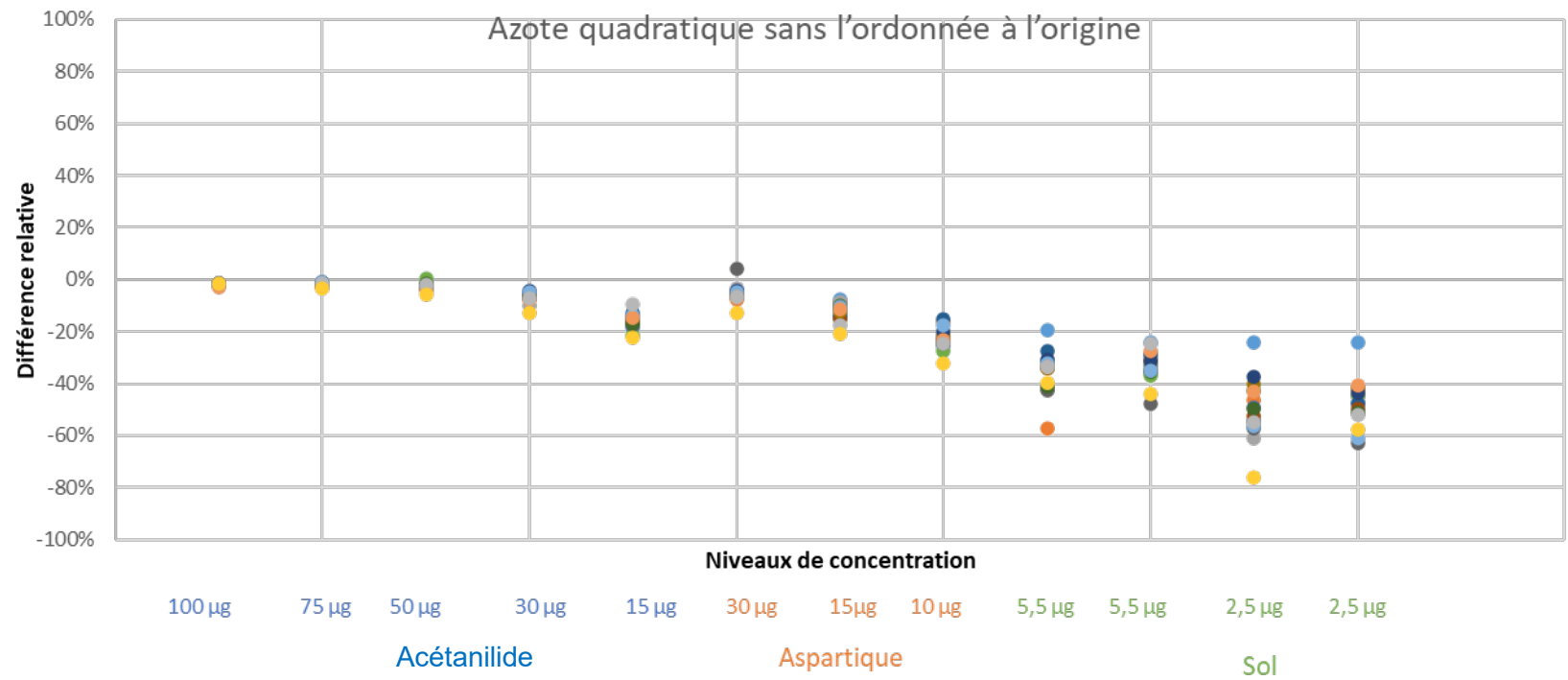
Cmod < 2,3

fonction étalonnage non acceptée

7- ANALYSE – calibration : linéaire versus quadratique

L'azote : modèle quadratique

Aire = a conc^2 + b conc



Sources de variation	sommes des carrés d'écarts	degré de liberté	Variances	critère calculé = Cmod	valeur critique au risque alpha =1%
erreur due au modèle	169	12	14,1	252,1	2,3
erreur expérimentale	9	168	0,1		
totale	179	165			

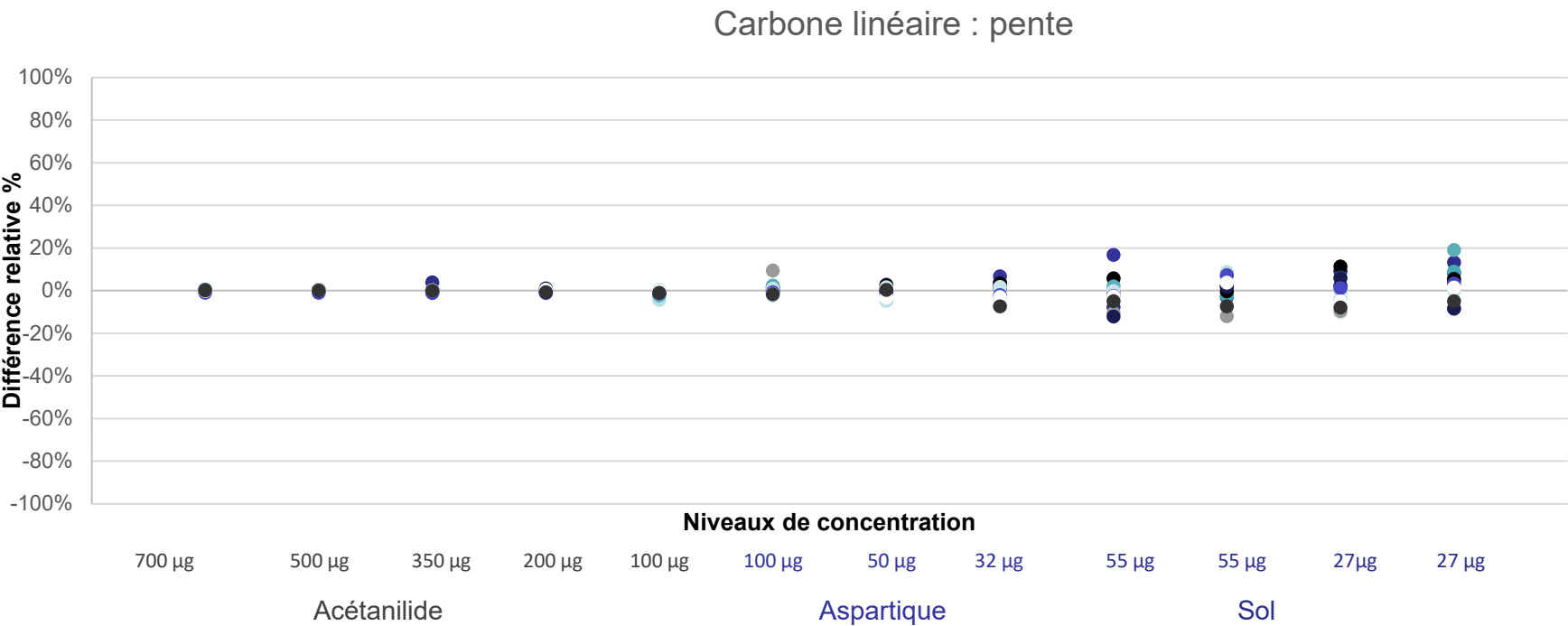
Cmod < 2,3

fonction étalonnage non acceptée

7- ANALYSE – calibration : linéaire versus quadratique

Le carbone : modèle linéaire

Aire = a conc



Sources de variation	sommes des carrés d'écarts	degré de liberté	Variances	critère calculé = Cmod	valeur critique au risque alpha =1%
erreur due au modèle	16	12	1,3	2,6	2,3
erreur expérimentale	85	168	0,5		
totale	101	180			

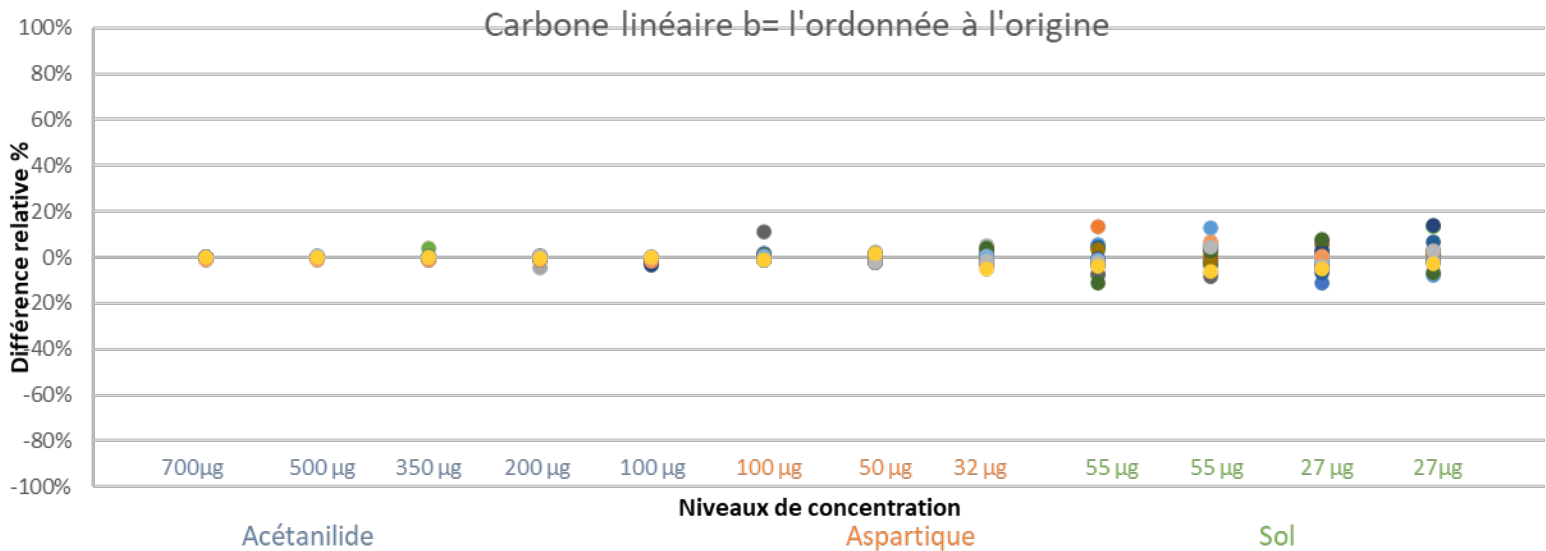
Cmod < 2,3

fonction étalonnage non acceptée

7- ANALYSE – calibration : linéaire versus quadratique

Le carbone : modèle linéaire

$Aire = a \text{ conc} + b \text{ (ordonnée à origine)}$



Sources de variation	sommes des carrés d'écarts	degré de liberté	Variances	critère calculé = Cmod	valeur critique au risque alpha =1%
erreur due au modèle	17	12	1,4	3,5	2,3
erreur expérimentale	67	168	0,40		
totale	84	180			

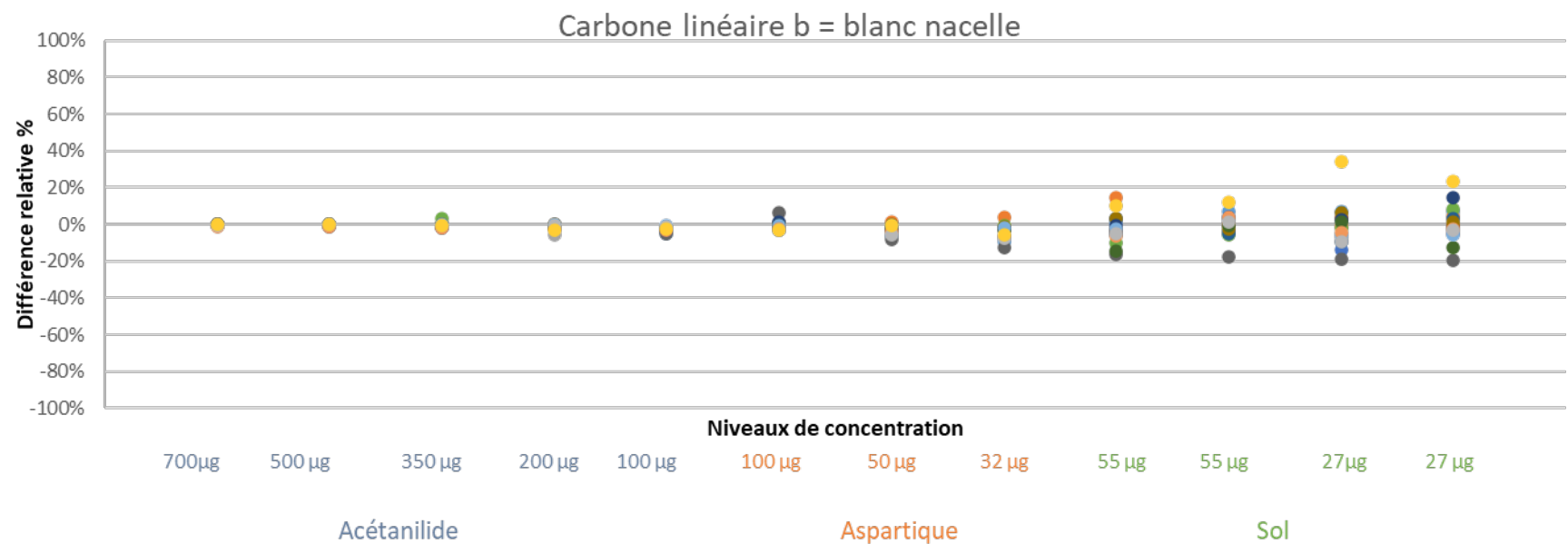
$C_{mod} < 2,3$

fonction étalonnage non acceptée

7- ANALYSE – calibration : linéaire versus quadratique

Le carbone : modèle linéaire

$Aire = a \text{ conc} + b$ (blanc nacelle)



Sources de variation	sommes des carrés d'écarts	degré de liberté	Variances	critère calculé = Cmod	valeur critique au risque alpha =1%
erreur due au modèle	113	12	9,4	16,7	2,3
erreur expérimentale	95	168	0,6		
totale	209	180			

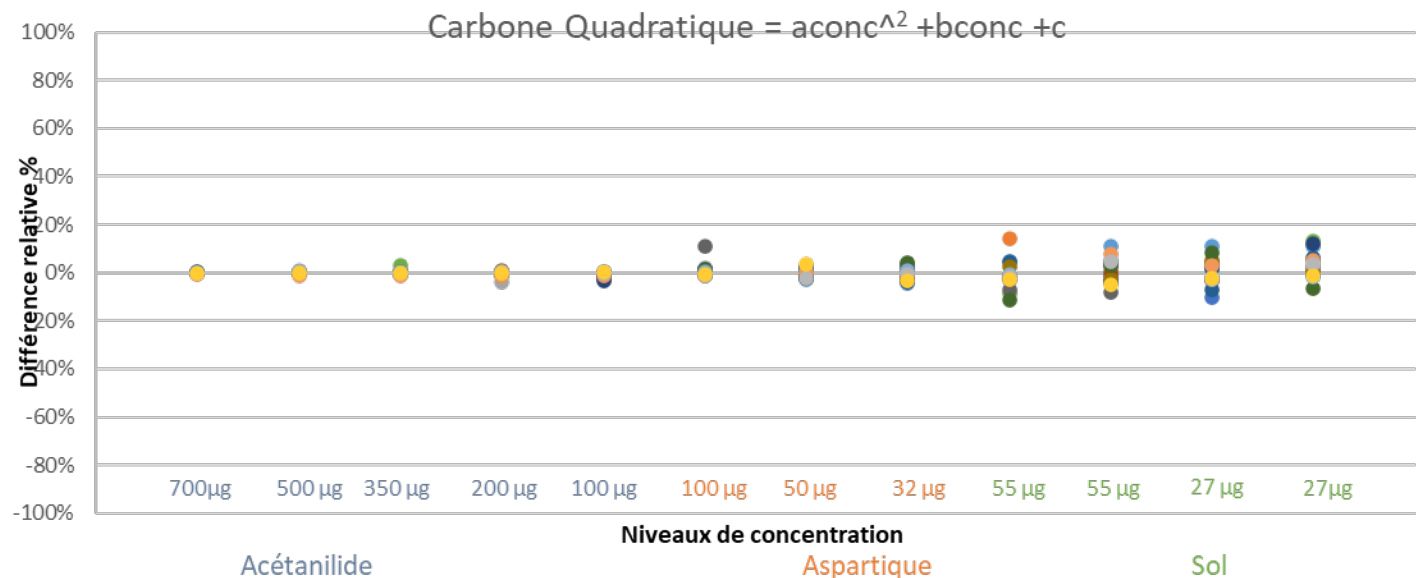
$C_{mod} < 2,3$

fonction étalonnage non acceptée

7- ANALYSE – calibration : linéaire versus quadratique

Le carbone : modèle quadratique

$Aire = a \text{ conc}^2 + b \text{ conc} + c$



Sources de variation	sommes des carrés d'écarts	degré de liberté	Variances	critère calculé = Cmod	valeur critique au risque alpha =1%
erreur due au modèle	15	12	1,22	3,3	2,3
erreur expérimentale	63	168	0,38		
totale	78	180			

$C_{mod} < 2,3$

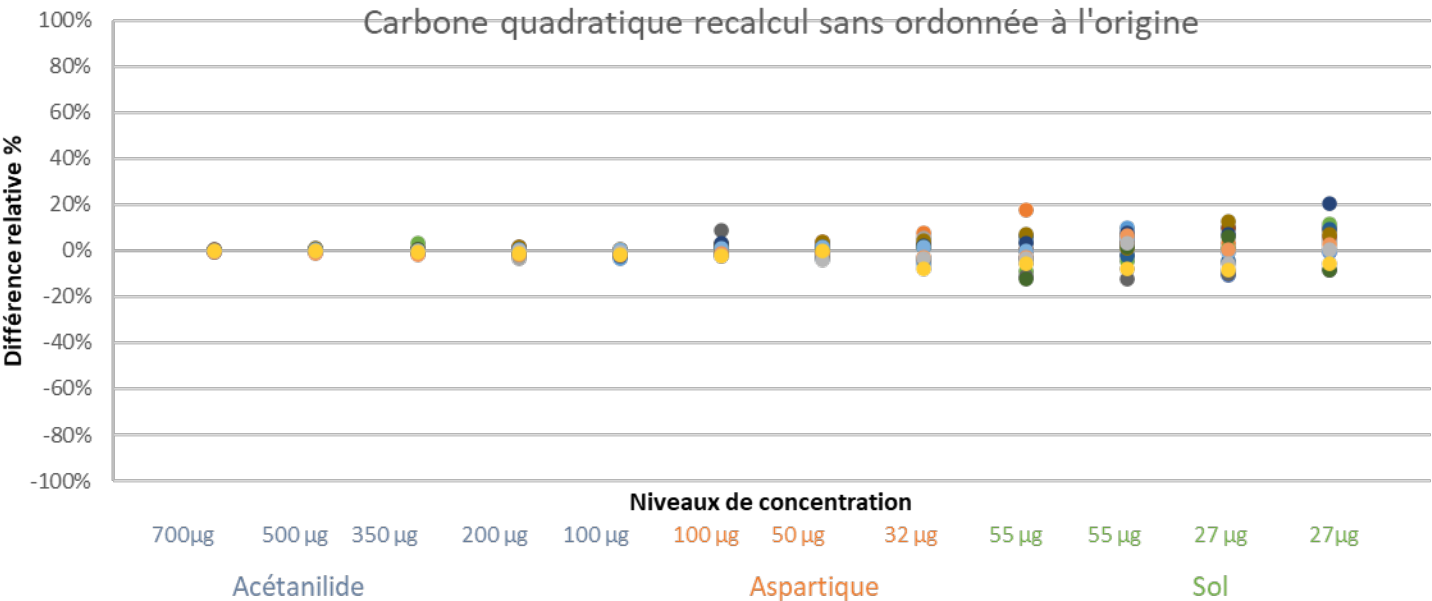
fonction étalonnage non acceptée

7- ANALYSE – calibration : linéaire versus quadratique

Le carbone : modèle quadratique

$Aire = a \text{ conc}^2 + b \text{ conc}$

sans l'ordonnée à l'origine



Sources de variation	sommes des carrés d'écrt	degré de liberté	Variances	critère calculé = Cmod	valeur critique au risque alpha =1%
erreur due au modèle	13	12	1,08	2,0	2,3
erreur expérimentale	93	168	0,55		
totale	107	180			

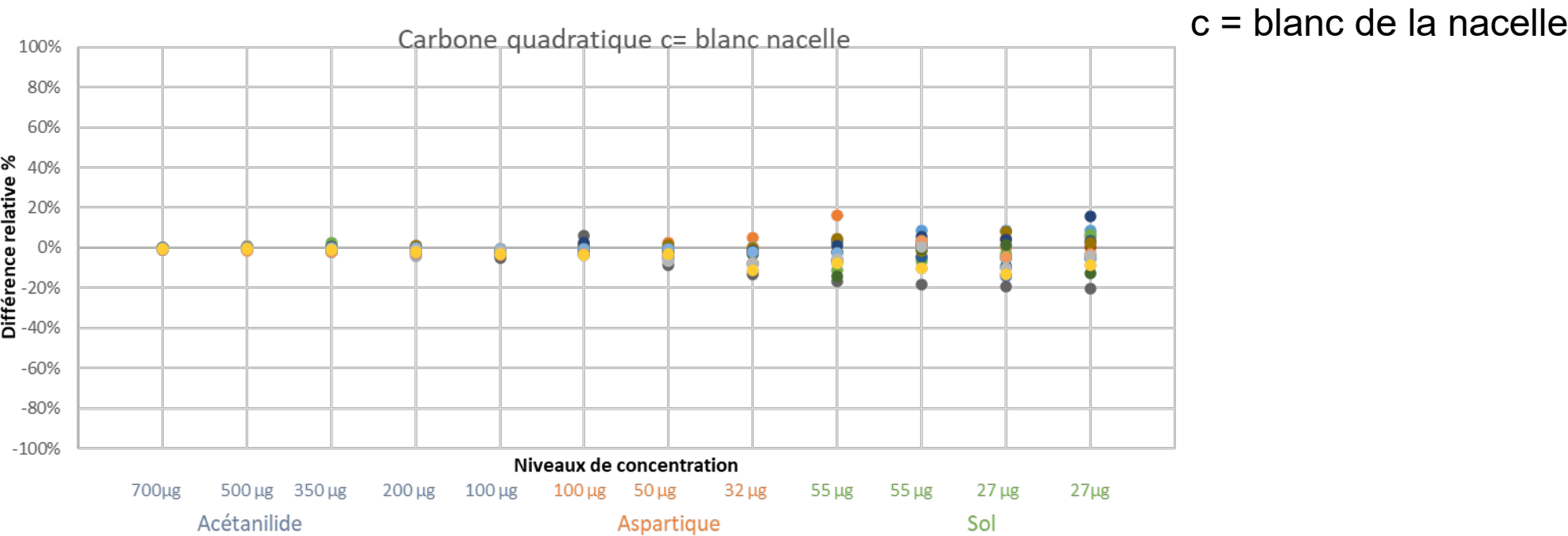
$C_{mod} < 2,3$

fonction étalonnage acceptée

7- ANALYSE – calibration : linéaire versus quadratique

Le carbone : modèle quadratique

$Aire = a \text{ conc}^2 + b \text{ conc} + c$



Sources de variation	sommes des carrés d'écarts	degré de liberté	Variances	critère calculé = Cmod	valeur critique au risque alpha =1%
erreur due au modèle	96	12	7,993	12,2	2,3
erreur expérimentale	110	168	0,657		
totale	207	180			

$C_{mod} < 2,3$

fonction étalonnage non acceptée

7- ANALYSE – calibration : linéaire versus quadratique

La méthode : RECUEIL DES METHODES INTERNATIONALES D'ANALYSES – OIV

- Norme NF V03-115, Guide pour l'utilisation des matériaux de référence

Le principe est de procéder au mesurage de matériaux de référence externes, et d'accepter ou de refuser la valeur en fonction de limites de tolérance

valeur de référence = $\pm 2 \sqrt{(S_{ref}^2 + S_{méthode}^2)}$ avec un niveau de confiance de 95%

S_{ref} : les valeurs données par le certificat

S_{méthode}: valeurs calculées sur un nombre > à 45 valeurs de standards

Vérification par contrôle qualité : sol d'un lot différent que celui qui a servi à construction de la gamme étalon

7- ANALYSE – calibration : linéaire versus quadratique

**Valider à partir de la comparaison à un matériaux de référence
L'azote**

	Linéaire : $a \text{ conc} + b$		Quadratique : $a \text{ conc}^2 + b \text{ conc} + c$	
	Pente = K facteur	b= l'ordonnée à l'origine	avec ordonnée à l'origine	sans l'ordonnée à l'origine
Moyenne	0,17	0,23	0,2213	0,18
SD	0,03	0,02	0,0118	0,03
intervalle max	0,22	0,22	0,2206	0,22
intervalle min	0,20	0,20	0,1994	0,20
	Non conforme	Non conforme	Non conforme	Non conforme

Valeur cible : 0,21 %

7- ANALYSE – calibration : linéaire versus quadratique

Valider à partir de la comparaison à un matériaux de référence
Le carbone

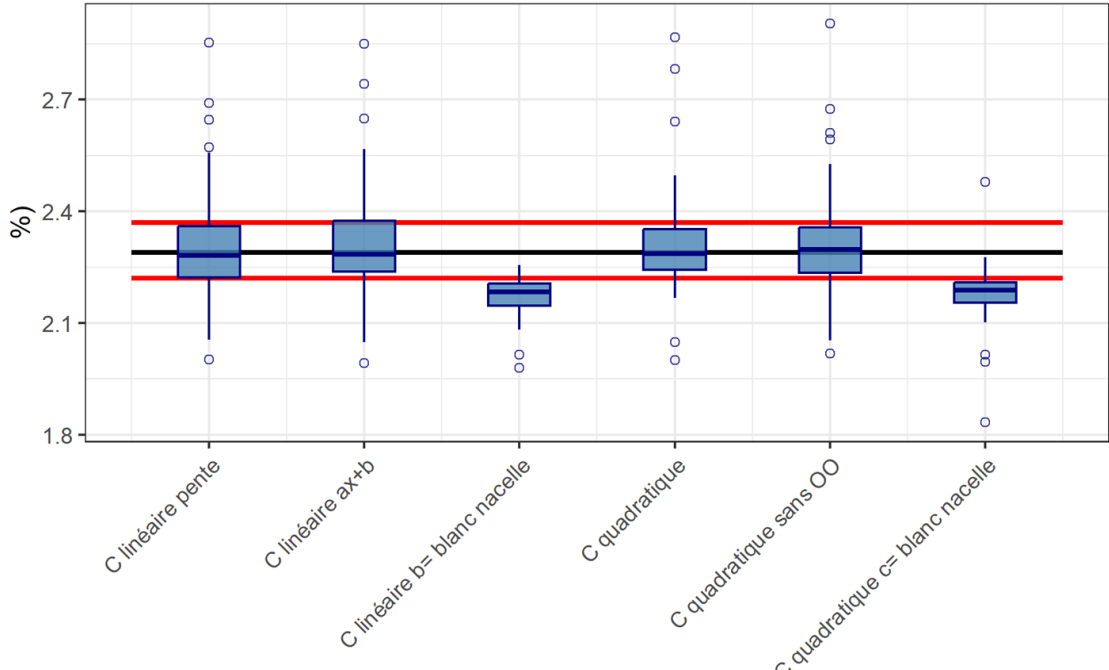
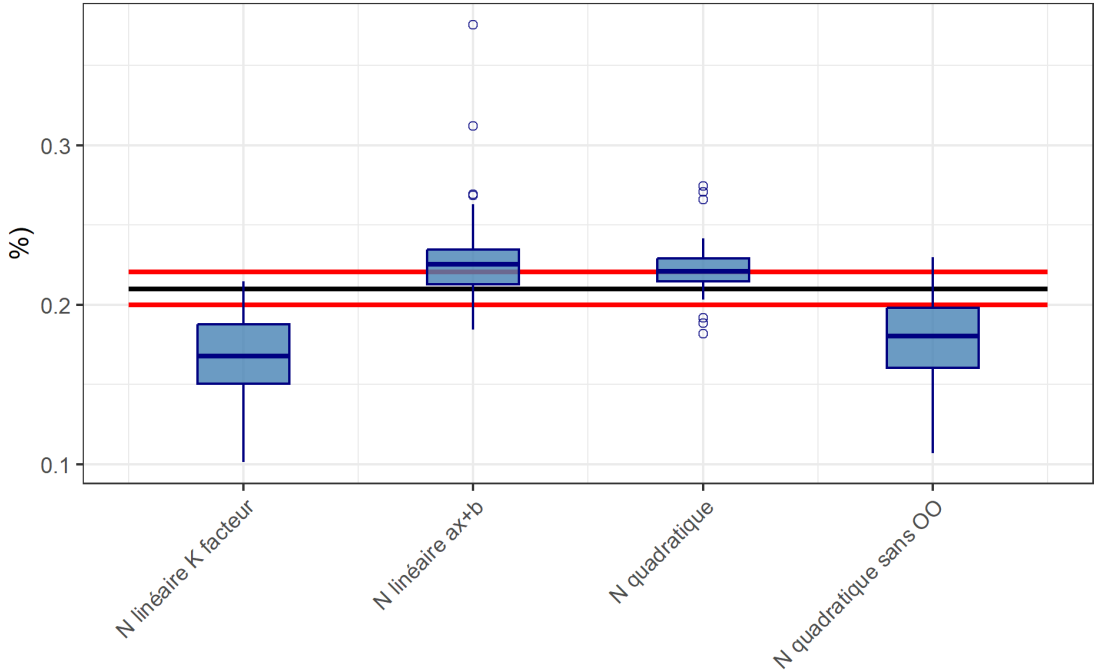
	Linéaire : $a \text{ conc} + b$			Quadratique : $a \text{ conc}^2 + b \text{ conc} + c$		
	Pente = K facteur	b= l'ordonnée à l'origine	b= blanc nacelle	c = ordonnée à l'origine	sans l'ordonnée à l'origine	c= blanc nacelle
Moyenne	2,29	2,30	2,20	2,29	2,31	2,19
SD	0,11	0,10	0,07	0,09	0,10	0,04
intervalle max	2,36	2,37	2,36	2,37	2,37	2,36
intervalle min	2,22	2,21	2,22	2,21	2,21	2,22
	Conforme	Conforme	Non conforme	Conforme	Conforme	Non conforme

Valeur cible 2,29

7- ANALYSE – calibration : linéaire versus quadratique

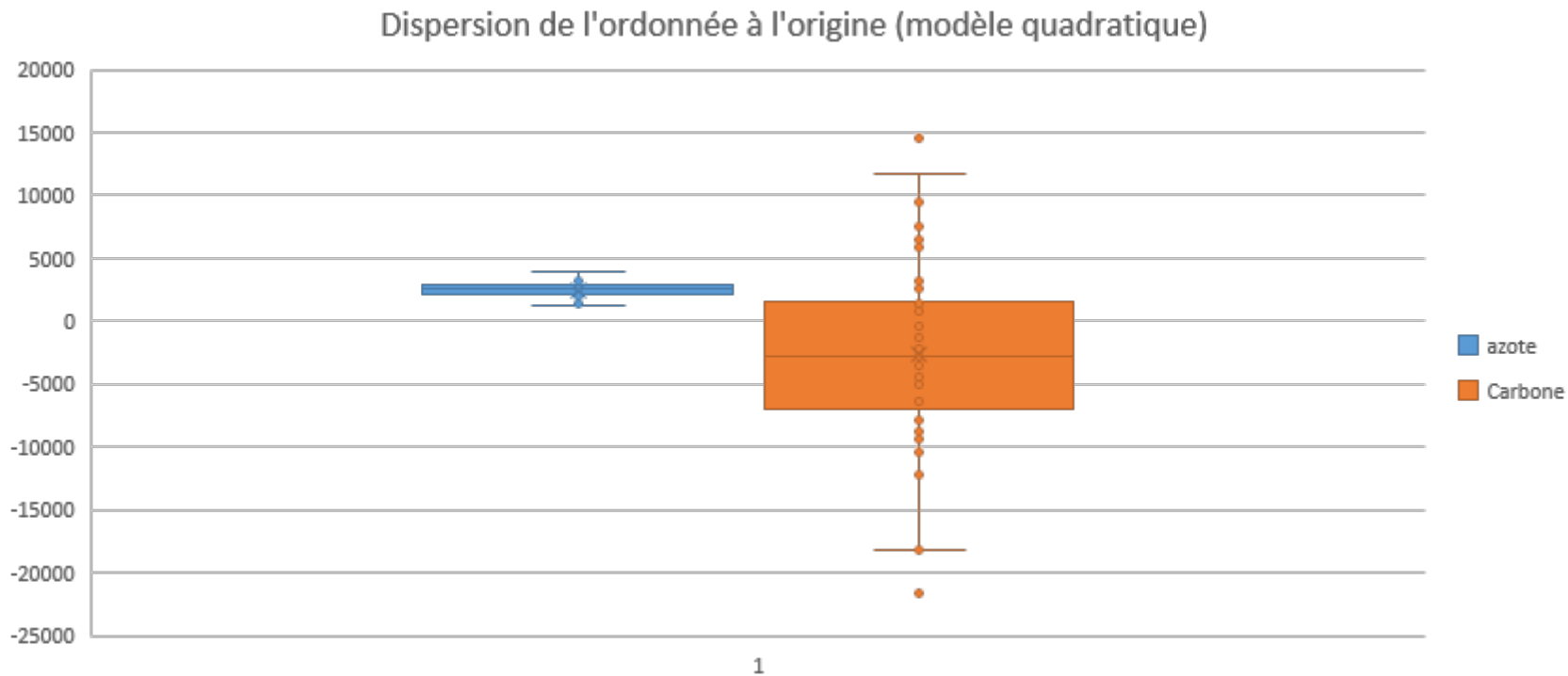
Conclusion

	%N Linéaire : pente	%N Linéaire : Aire = a conc + b	% N Quadratique : avec ordonnée à l'origine	% N Quadratique calcul sans l'ordonnée à l'origine	% C Linéaire : pente	% C Linéaire : b= ordonnée à l'origine	% C Linéaire : b = blanc nacelle	%C Quadratique	%C quadratique sans ordonnée à l'origine	%C quadratique c = blanc nacelle
F obs	422	8,4	12,4	252,1	2,6	3,5	16,7	3,3	2	12,2
	X	X	X	X	X	X	X	X	OK	X
Valeur standard externe	0,17	0,23	0,2213	0,18	2,29	2,30	2,20	2,29	2,31	2,19
	X	X	X	X	OK	OK	X	OK	OK	X
intervalle de confiance	0,20-0,2206				2,22-2,37					



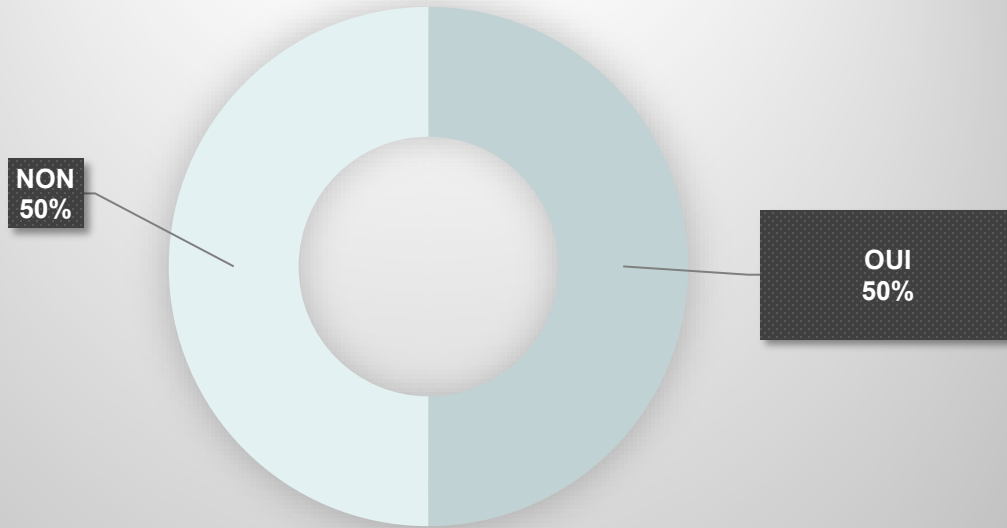
7- ANALYSE – calibration : linéaire versus quadratique

Conclusion

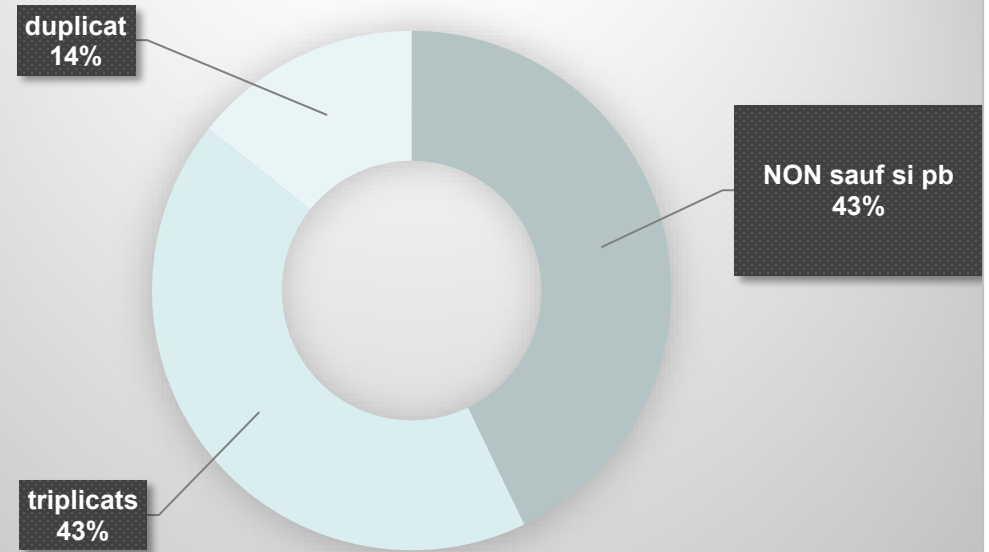


8- REPLICATS

Réalisez-vous des replicats ?



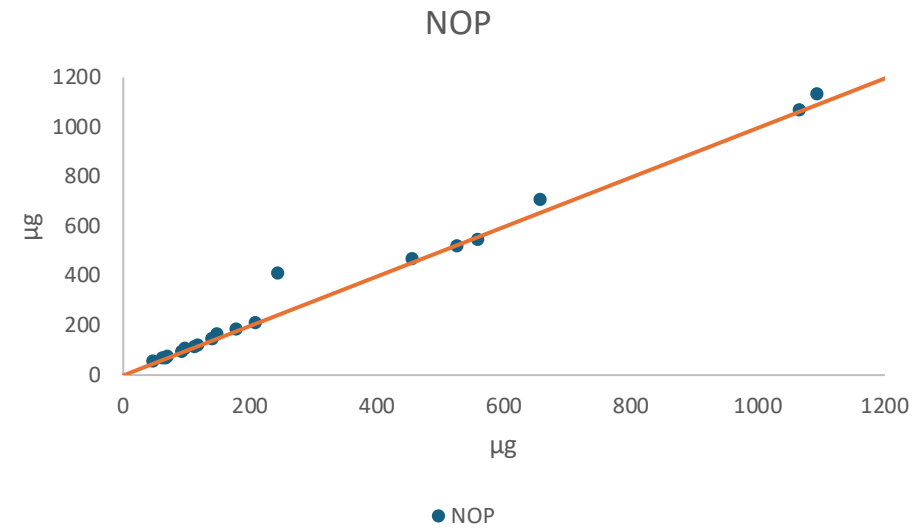
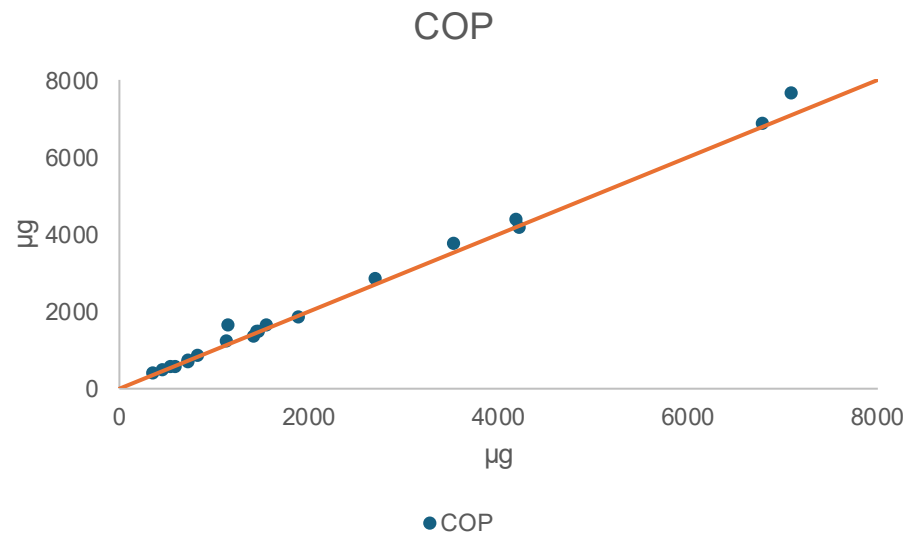
Nombre de replicats analysés



Sète et Dinard → stockez vous en local un filtre de secours en cas de problème sur l'analyse du 1^{er} filtre ?

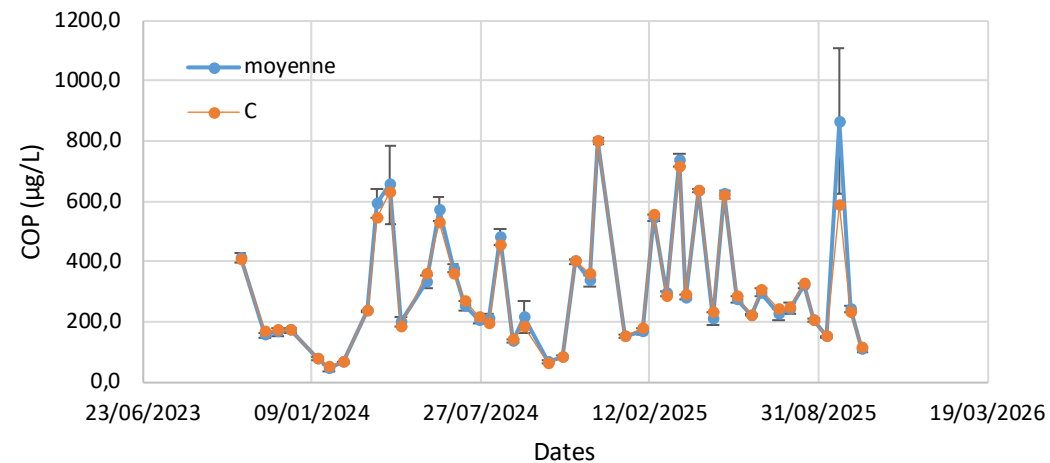
Les dupliquas

Filtre 47 mm : dupliquas réalisés sur le même filtre

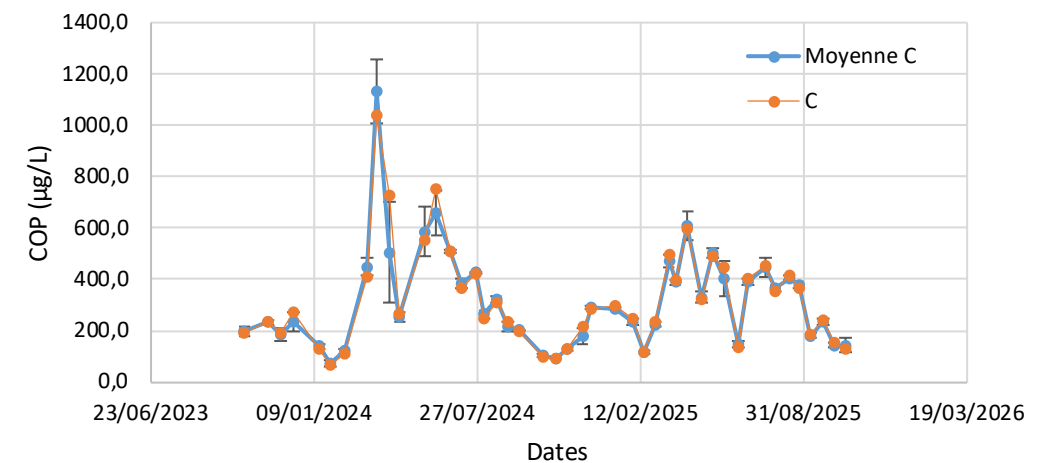


1^{er} réplicat VS moyenne des triplicats

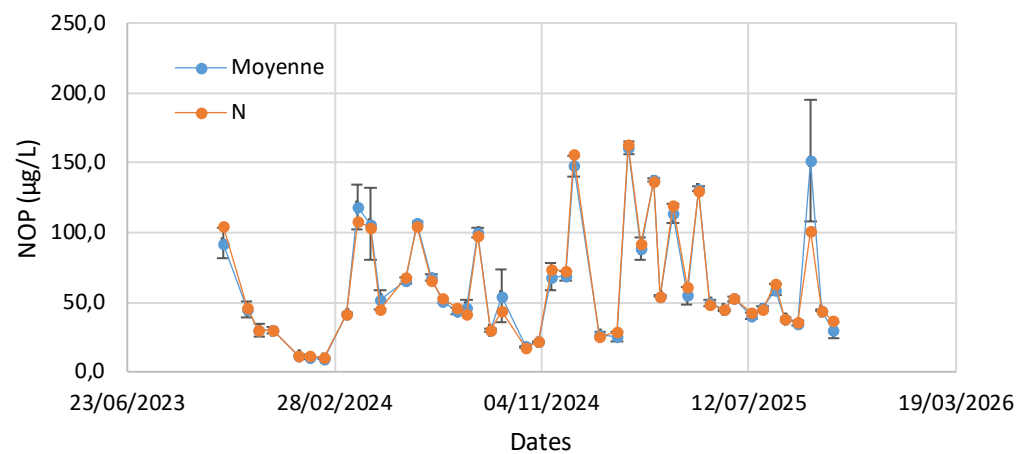
Moyenne triplicat versus 1^{er} réplicat site 17



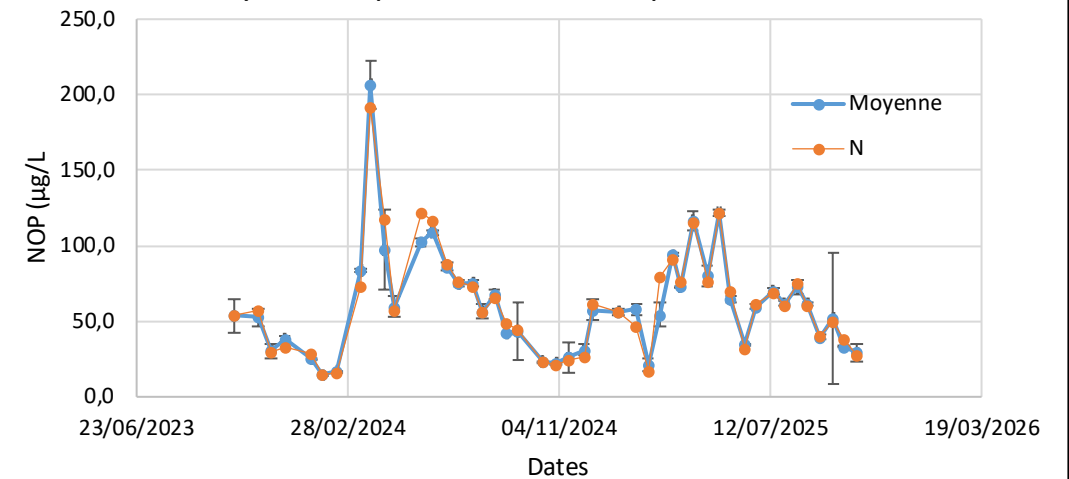
Moyenne triplicat versus 1^{er} réplicat site 23



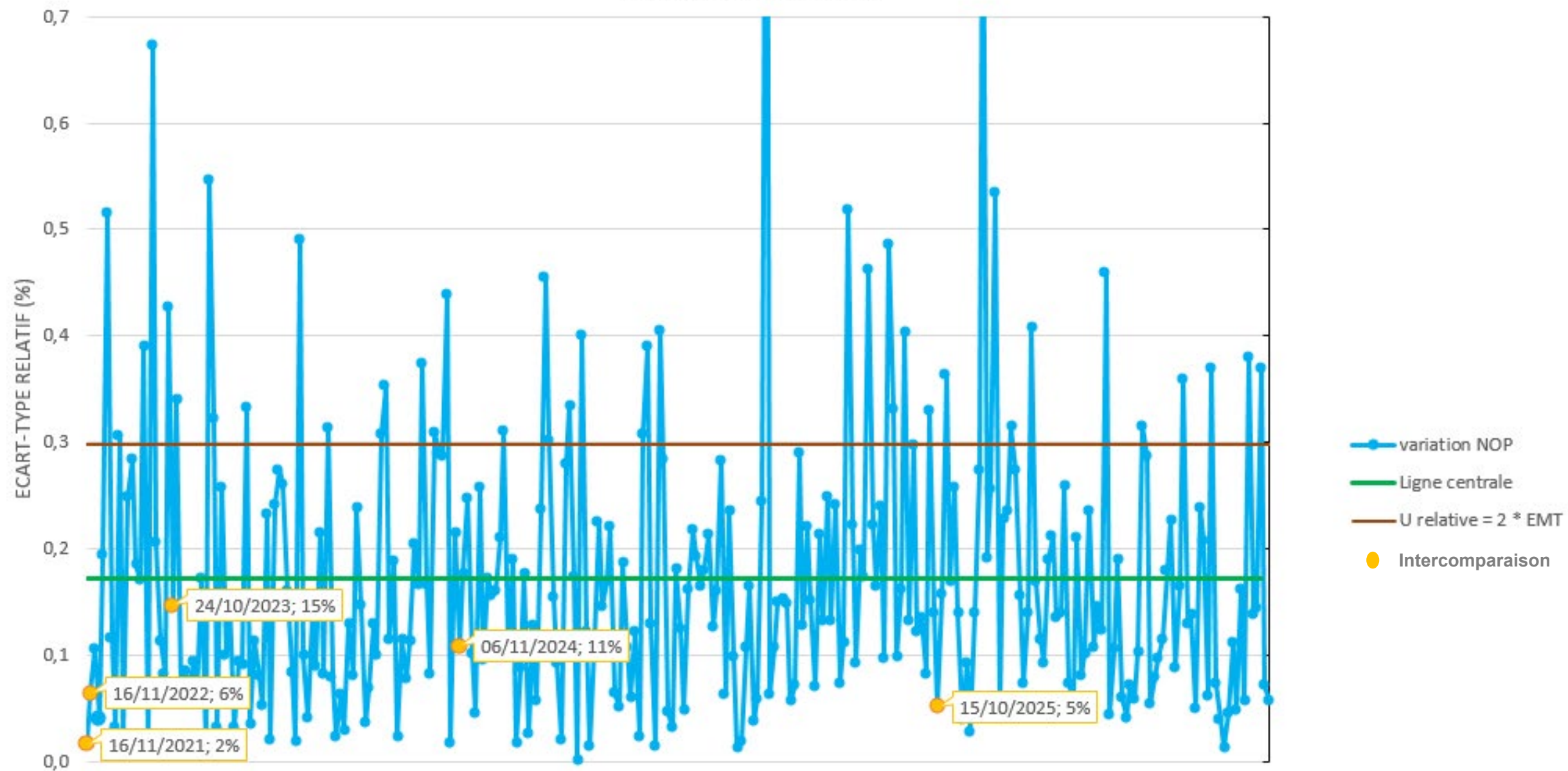
Moyenne triplicat versus 1^{er} réplicat site 17



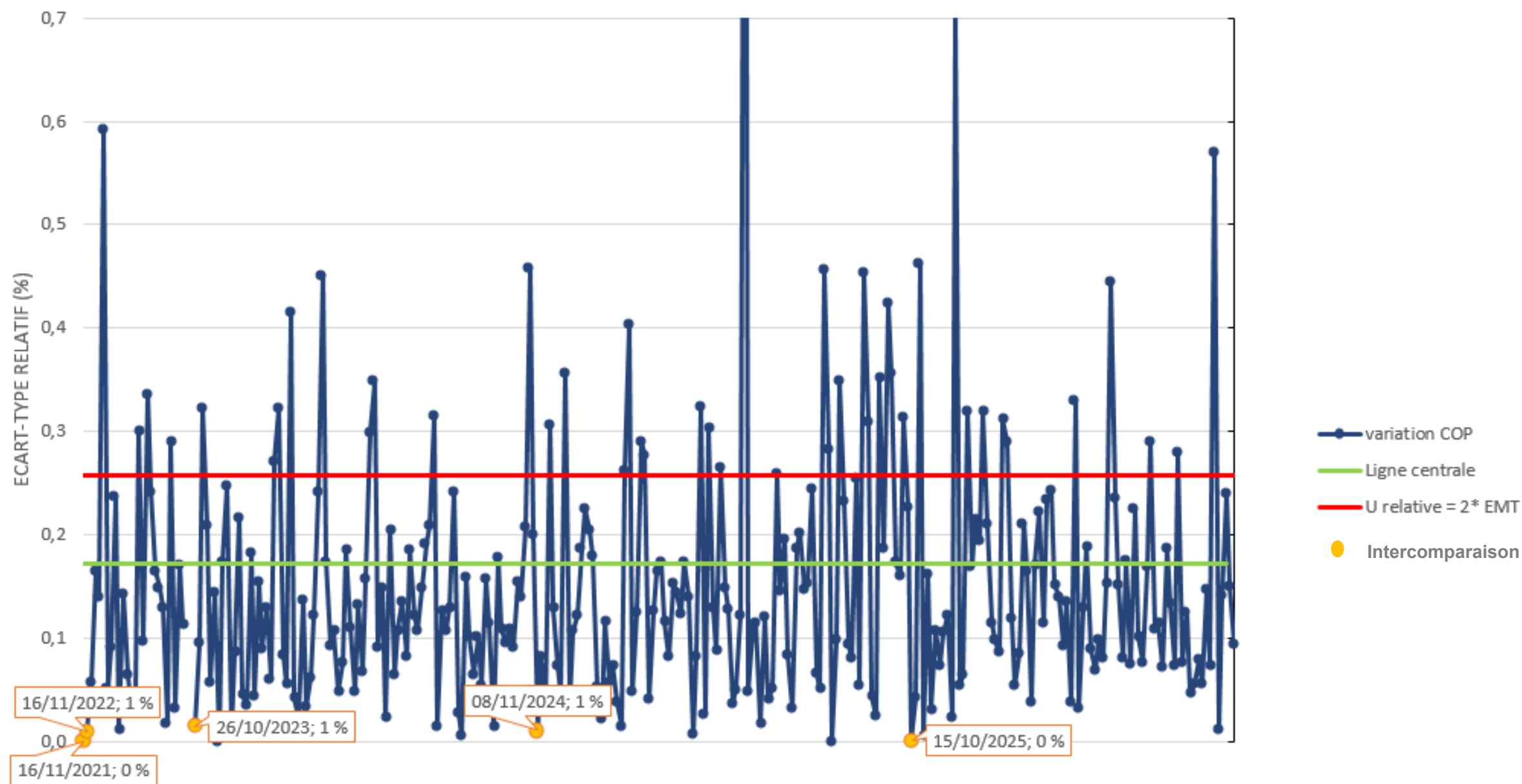
Moyenne triplicat versus 1^{er} réplicat site 23



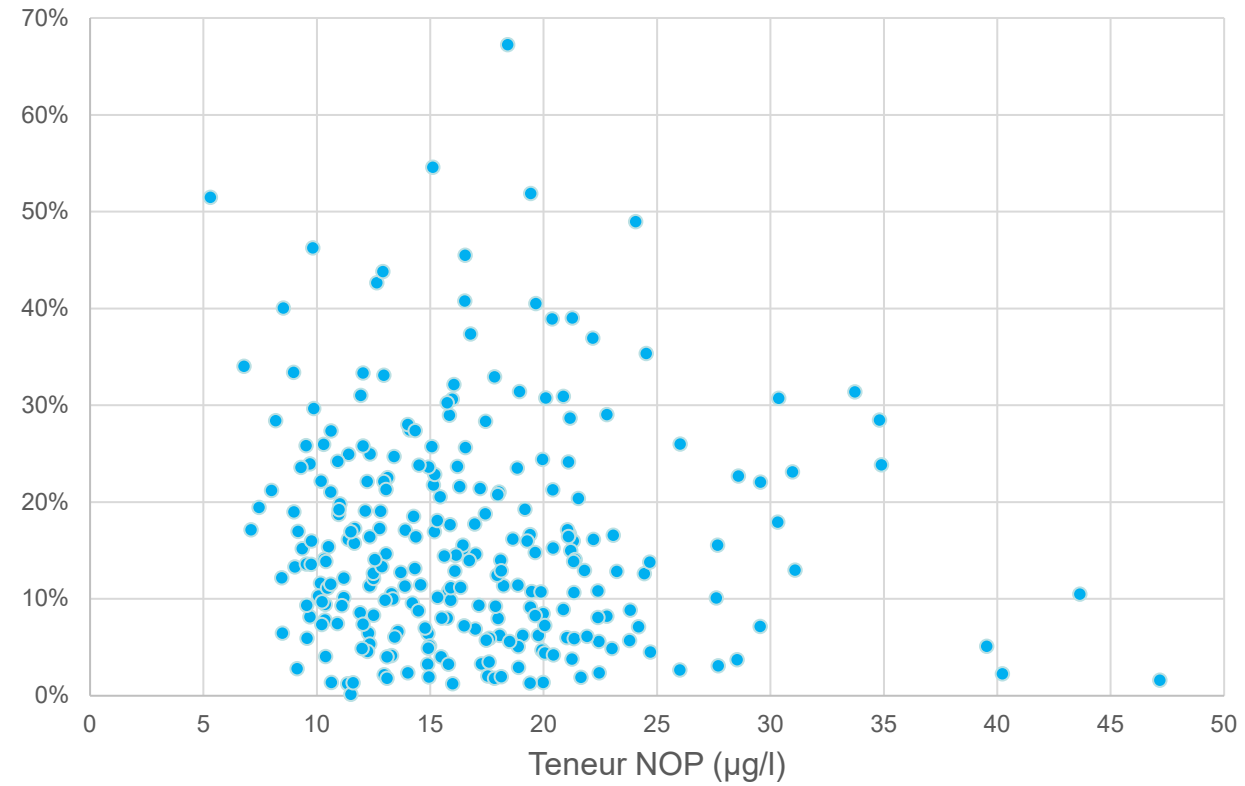
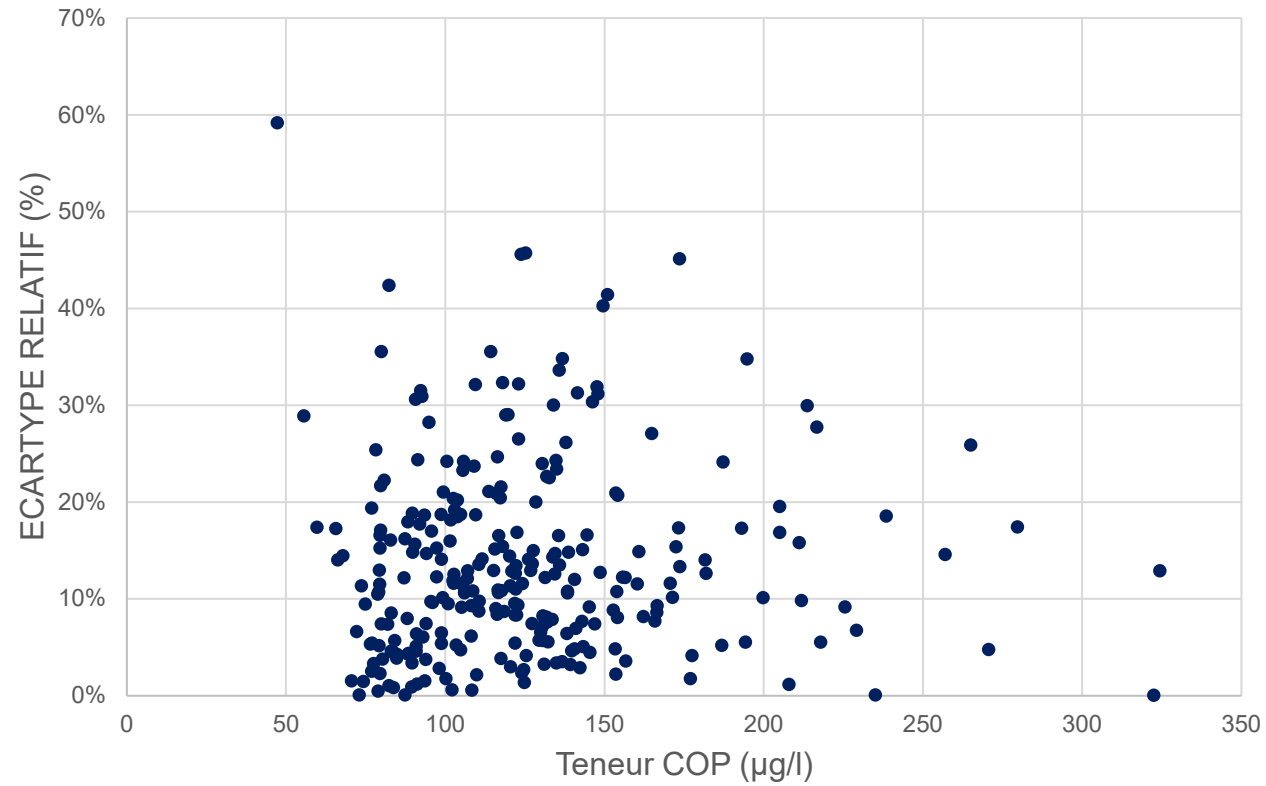
VARIATION REPLICATS NOP Banyuls [2023-2026]



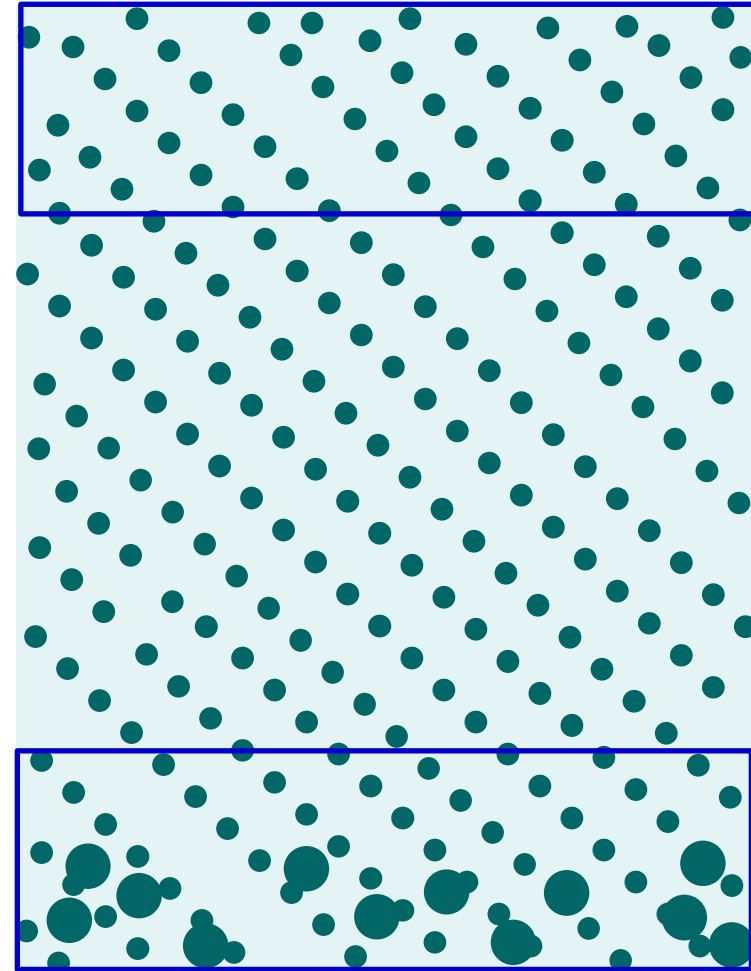
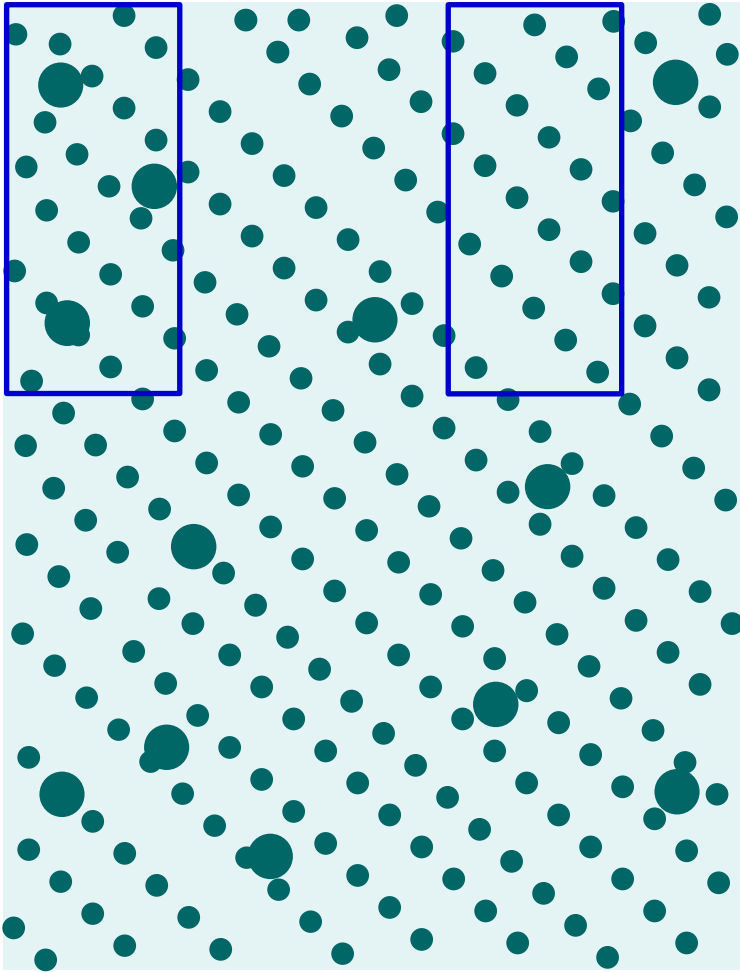
VARIATION REPLICATS COP Banyuls [2023-2026]



Variabilité réplicats VS teneur COP/NOP - BANYULS



Hétérogénéité des particules



9- BLANCS FILTRES

Si oui, comment ?

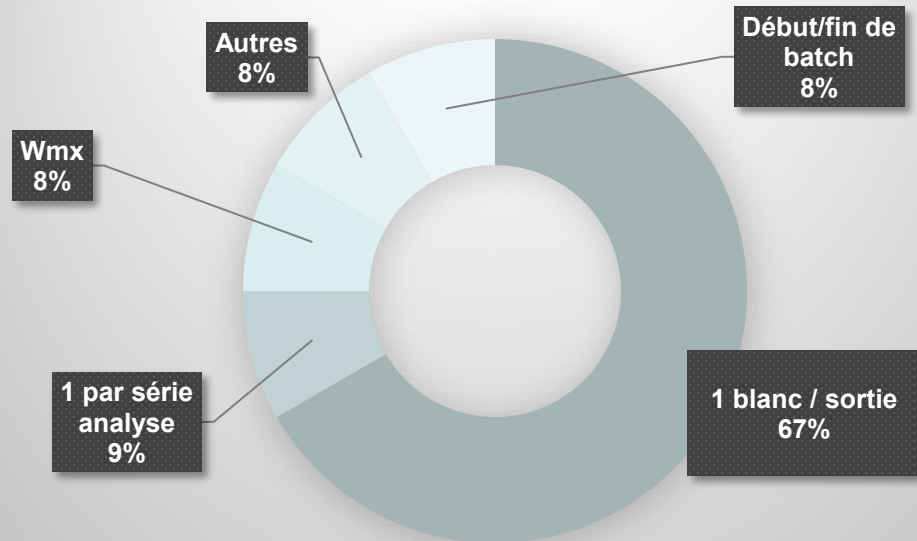
Boutons radio

6 (46%): **filtre uniquement calciné**

4 (31%): filtre calciné et rincé à l'EAU DE PRELEVEMENT FILTREE

3 (23%): filtre calciné et rincé à l'EAU MQ

Quel type de blanc CHN



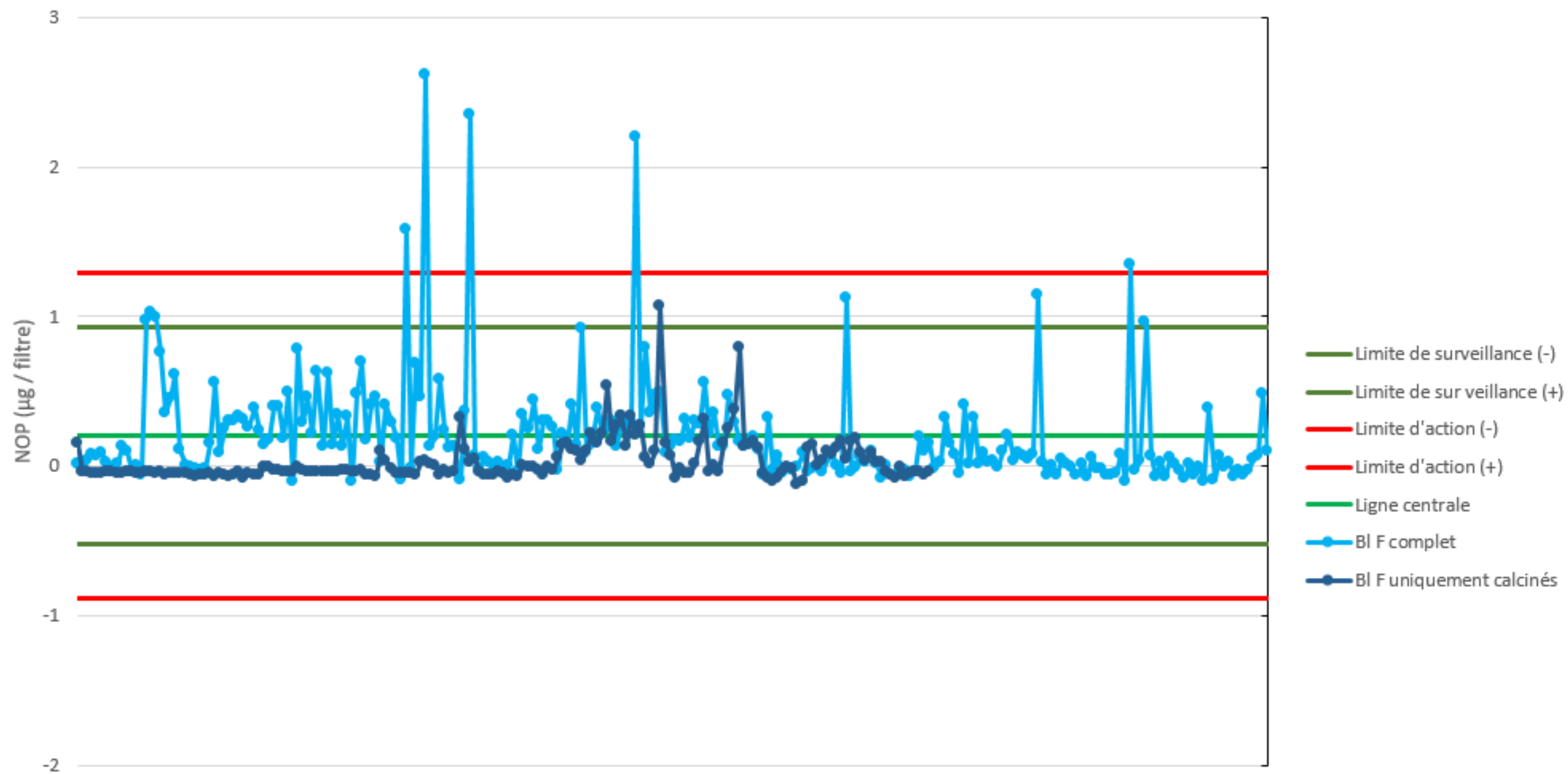
Protocole CHN

- Déposer filtre sur base de filtration
- Rincer avec quelques ml d'eau d'échantillon filtrée
- Décarbonatation et mise en nacelle de la même manière que les échantillons.
- Soustraction de la moyenne de plusieurs blancs aux échantillons.

Discussion protocole : moyenne de plusieurs blancs (en lien avec batch 10-20 filtres) ou 1 blanc / sortie ?
Quel blanc prendre en compte quand une valeur est élevée ?

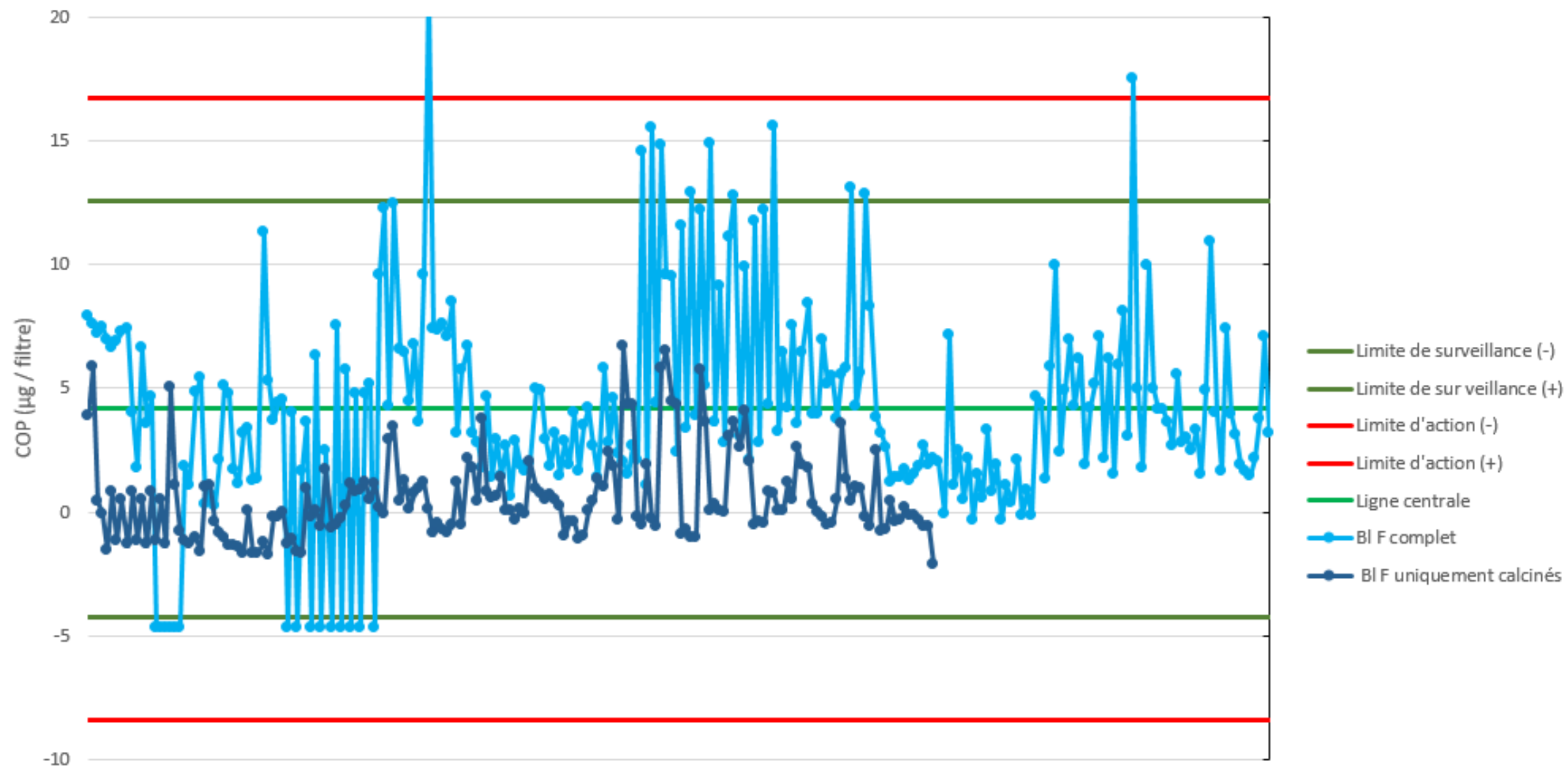
BANYULS [2022-2026]

NOP (Blancs Filtres)



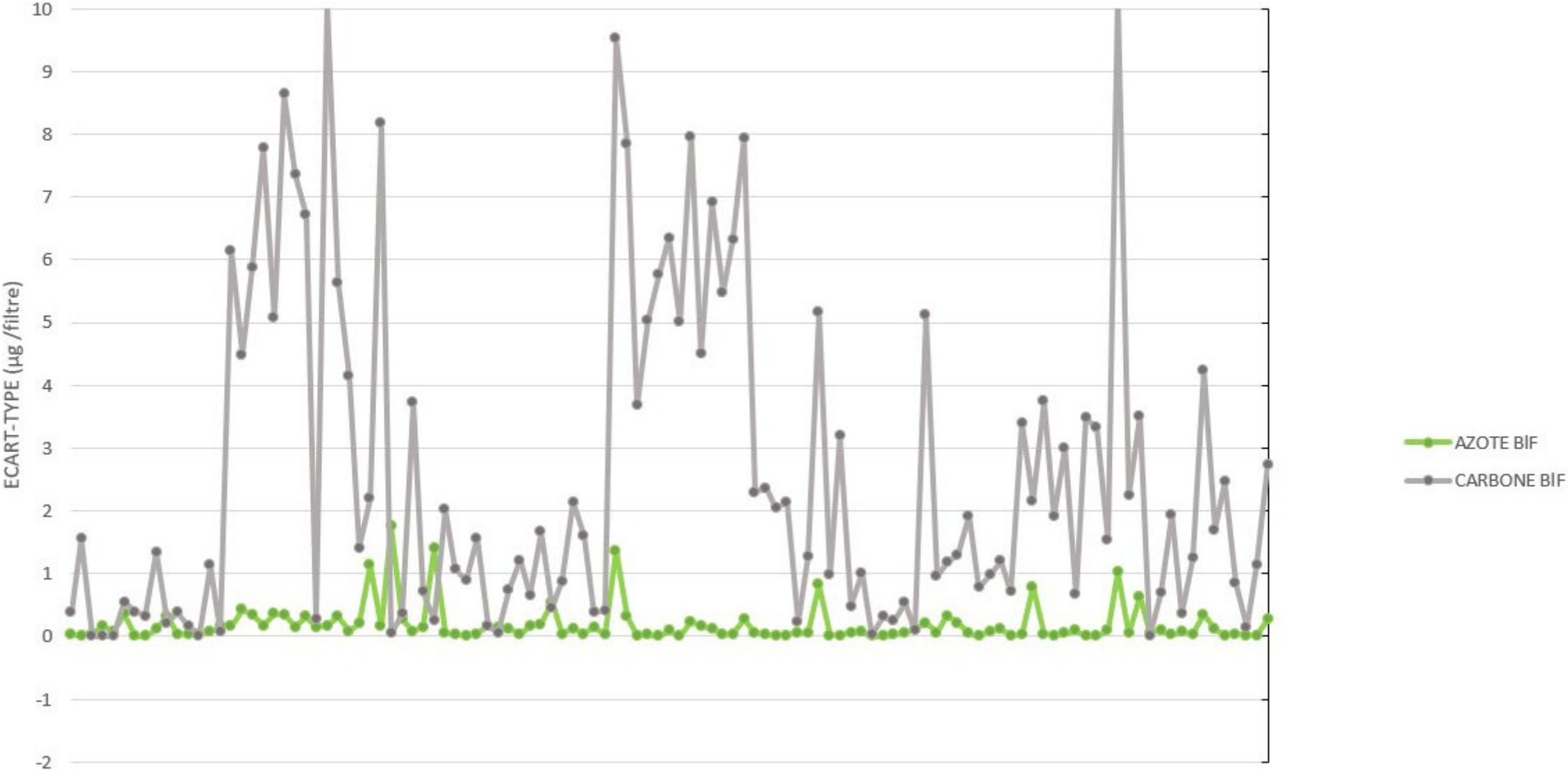
BANYULS [2022-2026]

COP (Blancs Filtres)

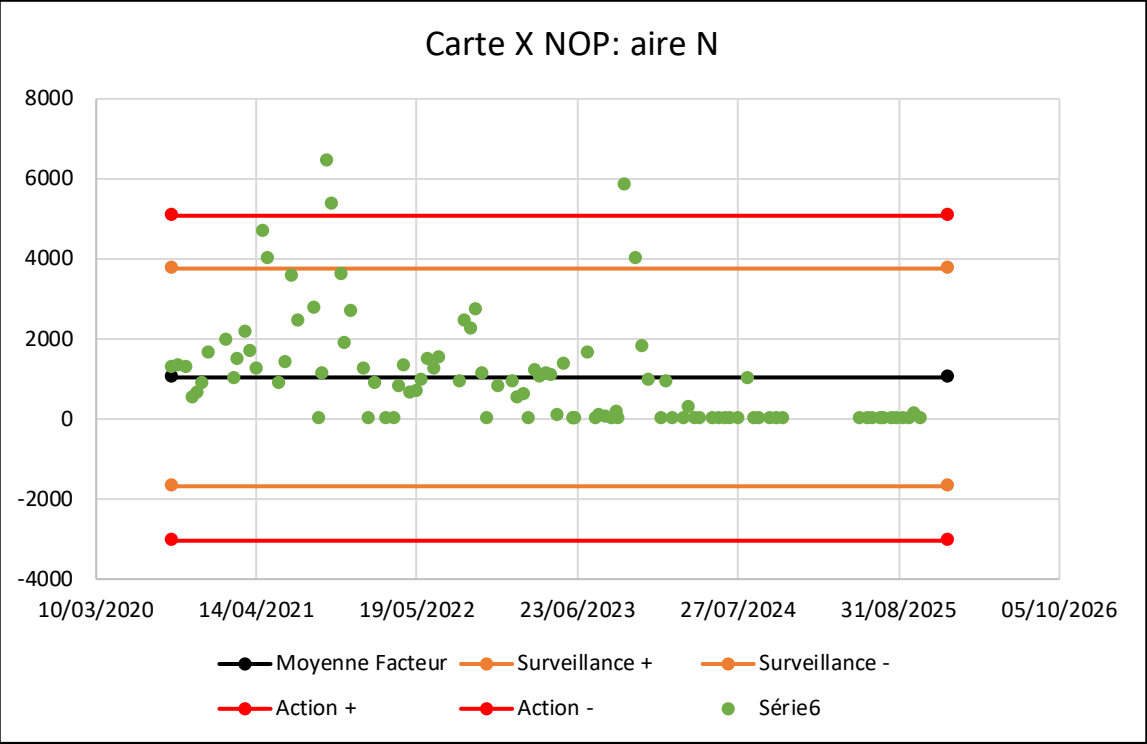
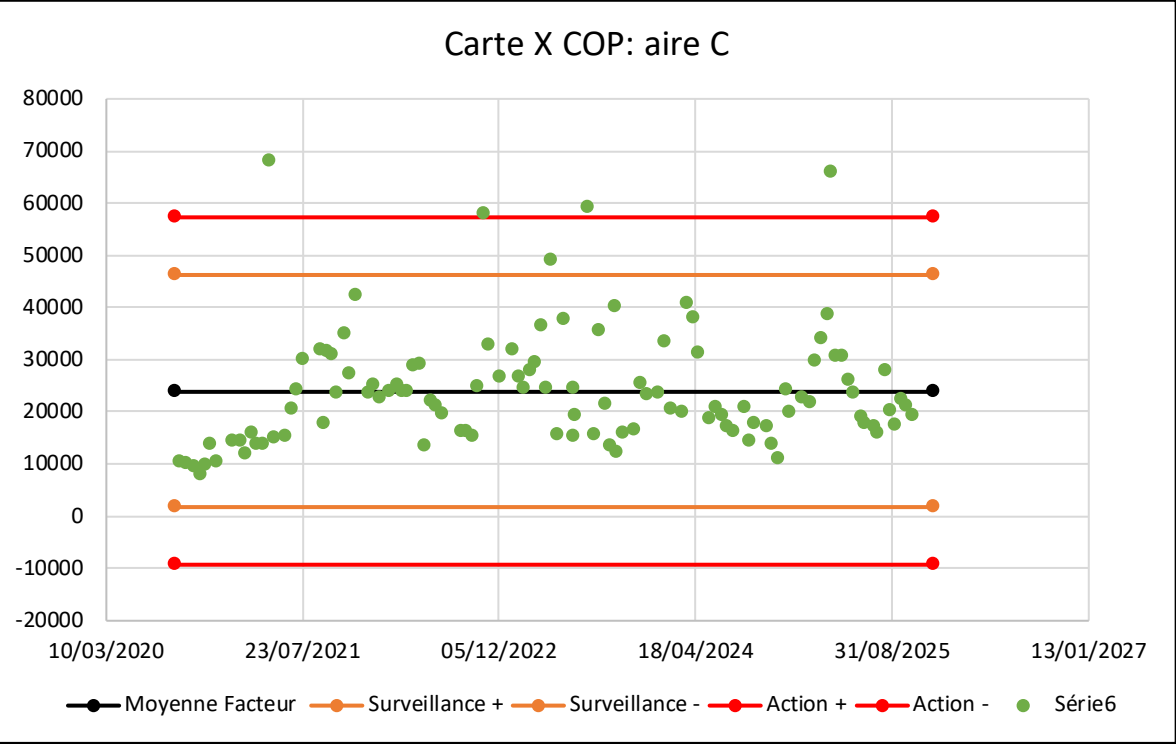


BANYULS [2024-2026]

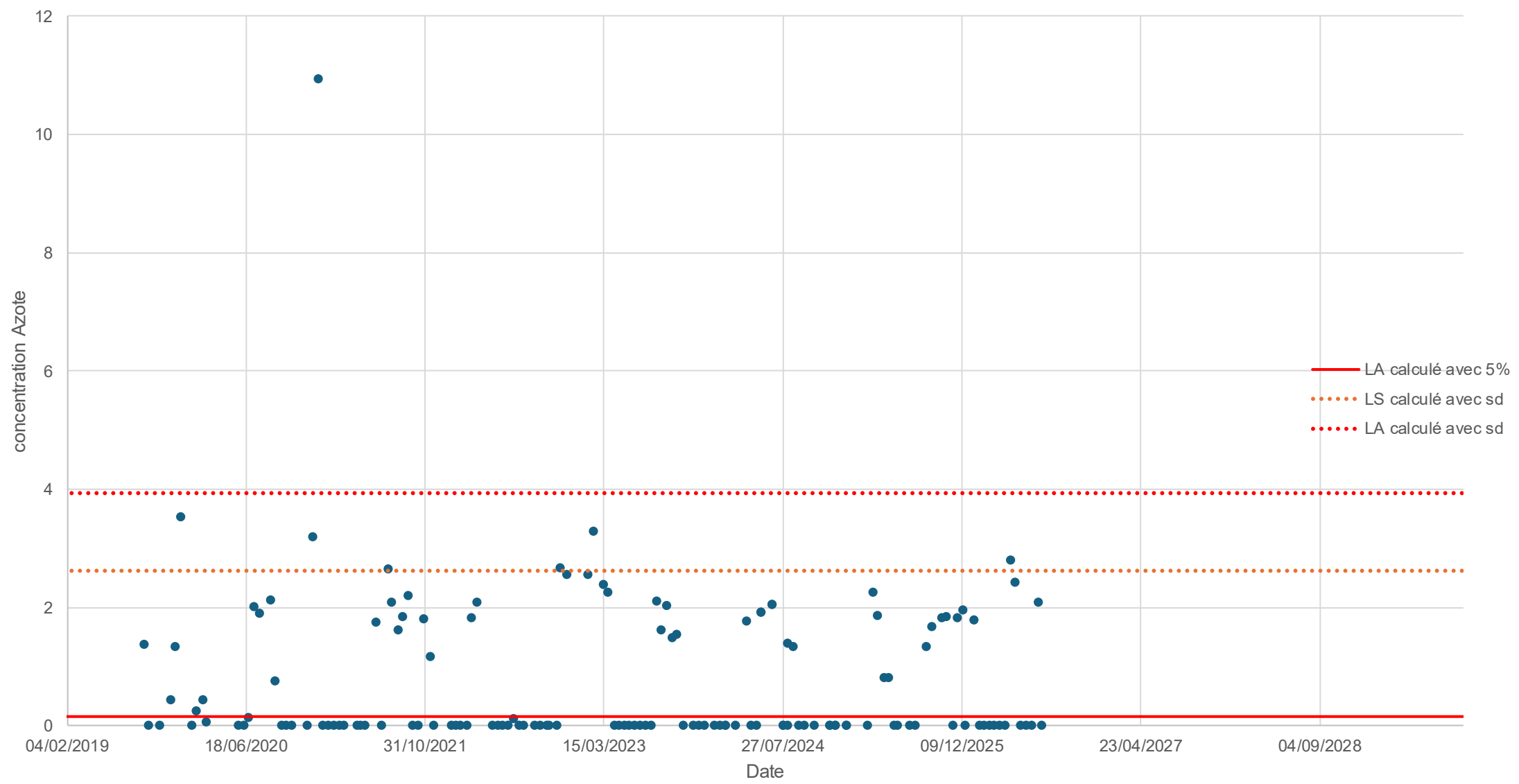
ECARTYPE (Réplicats Blancs Filtres)



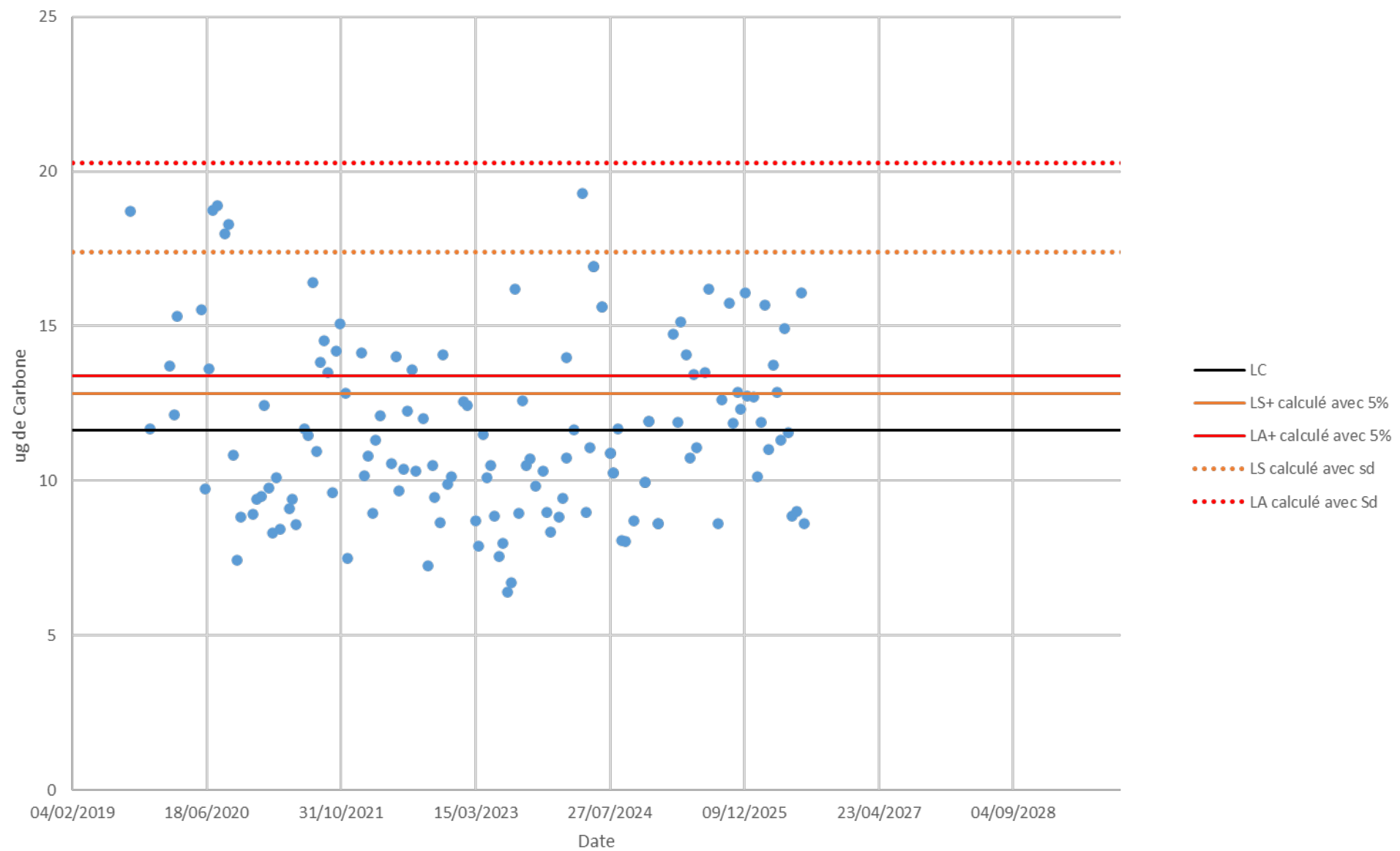
Carte de contrôle COP et NOP Luc-sur-mer



Blanc N SOARC : conc



Blanc C SOARC



Carbone sogir

