



HAL
open science

Principe méthodologique du carbone organique soluble

D. Bidal, . Unité de Science Du Sol, . Service National de L'Environnement

► **To cite this version:**

D. Bidal, . Unité de Science Du Sol, . Service National de L'Environnement. Principe méthodologique du carbone organique soluble. 31 p., 1997. hal-02842444

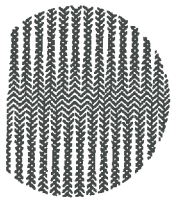
HAL Id: hal-02842444

<https://hal.inrae.fr/hal-02842444v1>

Submitted on 7 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

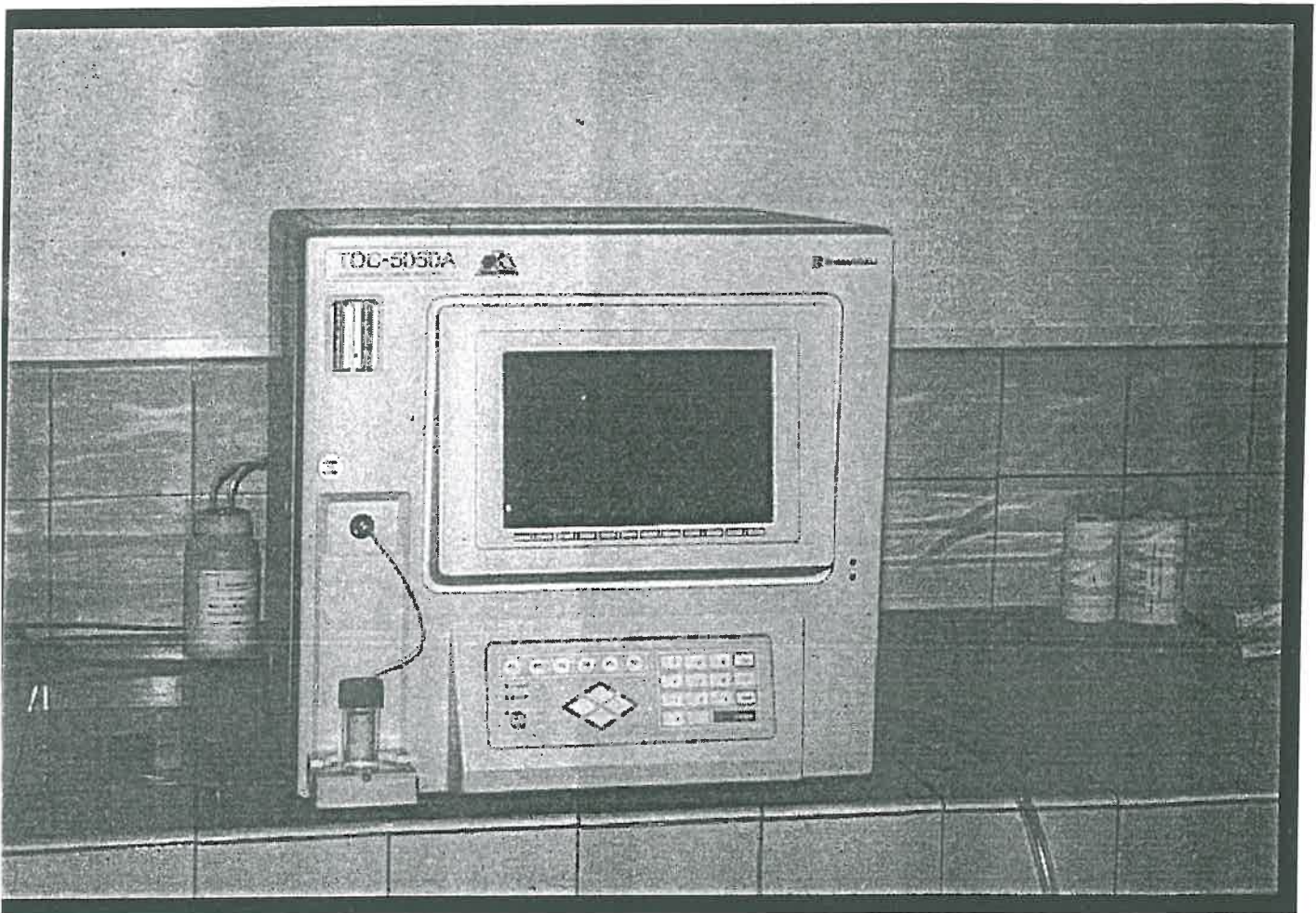


INRA

Comment AVS699

Institut National de la Recherche Agronomique
Unité de Science du Sol

PRINCIPE METHODOLOGIQUE DU CARBONE ORGANIQUE SOLUBLE



SHIMADZU TOC 5050-A

1992

BIDAL David

**Analyseur Carbone Organique Total
TOC-5050/5050A (SHIMADZU)**

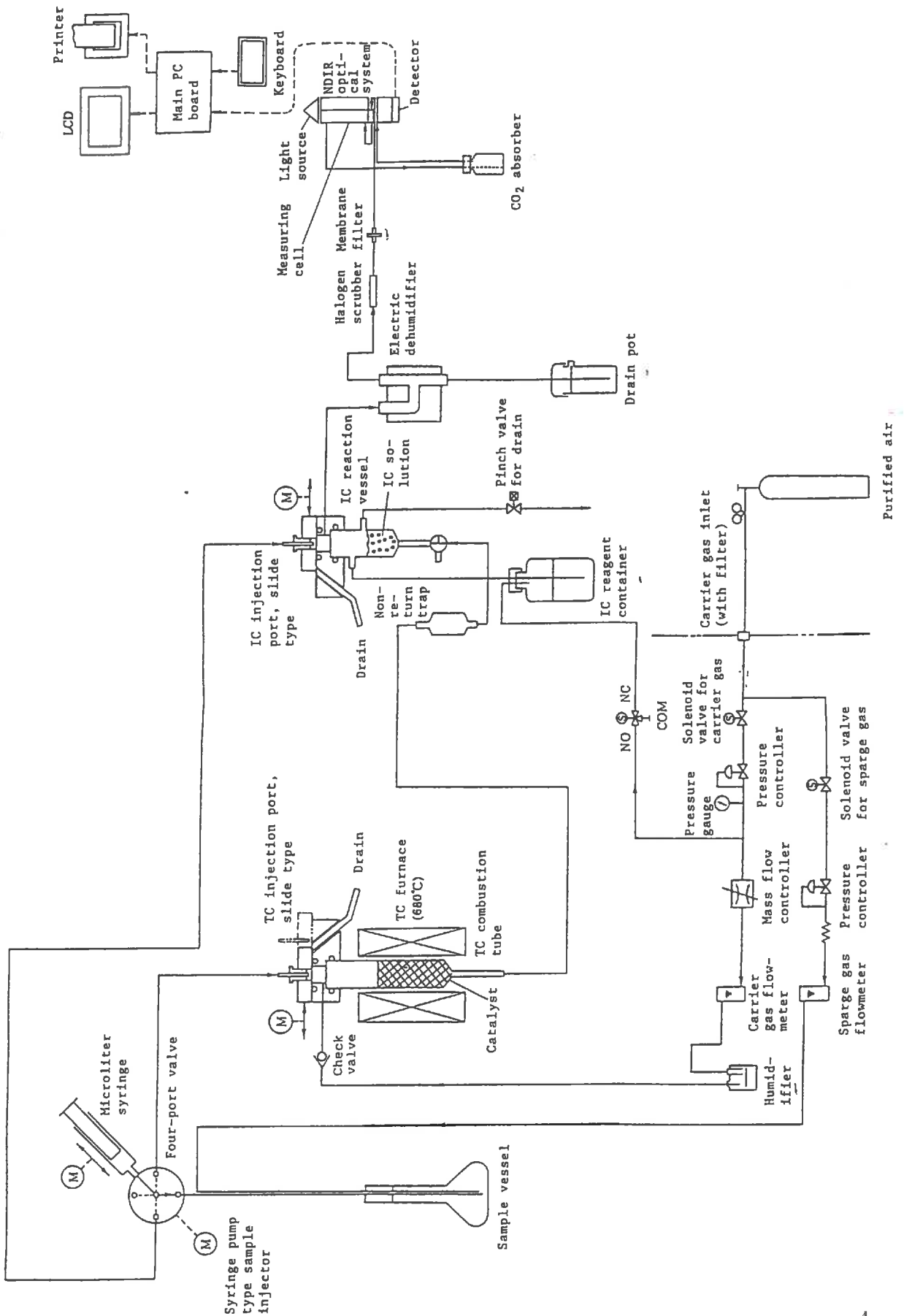
INTRODUCTION

L'analyseur de carbone organique total: SHIMADZU TOC 5050A, permet par le principe de la catalyse physique de déterminer le taux de carbone inorganique et de carbone organique . Il se compose de l'injecteur de la solution échantillon, d'un tube à combustion rempli d'un catalyseur alumine-platine, d'un détecteur infrarouge non dispersif, et d'un logiciel d'acquisition et de traitement des données.

1. Principe de fonctionnement

1.1 Caractéristiques techniques

Objet de la mesure	TC, IC, TOC (TC-IC), NPOC (TOC mesuré après barbotage), POC ¹
Méthode	Analyse des gaz de combustion par infrarouge non dispersif
Température de combustion	680° C
Gamme de mesure	TOC-5000/5000A : 4 ppb à 4 000 ppm (4 ppb à 5 000 ppm pour l'IC) TOC-5050/5050A : 50 ppb à 4 000 ppm (50ppb à 5 000 ppm pour l'IC)
Durée d'analyse	Normalement, 2 à 3 minutes pour le TC et l'IC (respectivement 4,5 minutes et 3,5 minutes maximum)
Reproductibilité	A moins de 2 000 ppm (2 500 ppm pour l'IC) : écart-type inférieur à 1 % de la gamme de détection pleine échelle. Entre 2 000 et 4 000 ppm (2 500 à 5 000 ppm pour l'IC) : écart-type inférieur à 2 % de la gamme de détection pleine échelle.
Méthode d'injection de l'échantillon	A l'aide d'un injecteur automatique
Volume d'échantillon injectable	Entre 50 et 2 000 µl (avec une seringue 2 500 µl) Entre 4 et 250 µl (avec une seringue 250 µl)
Méthode de prétraitement pour l'IC	Barbotage automatique
Gaz vecteur	Air ultra pur (en bouteille) Pression : environ 6 kgf/cm ² (maximum 7 kgf/cm ²) Débit : 150 ml/mn (300 ml/mn avec le gaz de barbotage)
Traitement	
Traitement du signal	Linéarisation, correction de la valeur de base, détection des pics/calcul de surface
Traitement des données	Calcul de concentration par étalonnage sur 1 à 4 points, choix automatique de la courbe d'étalonnage optimale à partir de trois courbes, enregistrement d'un maximum de 18 courbes, suppression automatique des valeurs anormales et mesures et calculs de remplacement automatiques, calculs des écarts-types et des coefficients de variation, mesure répétée avec changement automatique de gamme de détection et de volume d'échantillon injecté.
Vérifications	Mouvements de l'injecteur d'échantillons, température du four TC, activation/désactivation du gaz vecteur et du gaz de barbotage.
Divers	Sélection automatique des paramètres optimaux de mesure, fonctions de maintenance et de vérification, détection des anomalies, programmation de l'heure de redémarrage.
Affichage	Ecran à cristaux liquides rétro-éclairé, 640 x 400 points, 88 caractères sur 22 lignes
Imprimante	Thermique, 240 points pour les graphiques, 40 caractères par ligne, largeur de graphique de 110 mm.
Température de fonctionnement	Entre 5 et 35° C
Alimentation	CA 220, 230 ou 240 V (± 10 %), 5 A (consommation normale : environ 300 VA), 50-60 Hz
Dimensions extérieures	Environ 480 mm (l) x 520 mm (p) x 480 mm (h) (hors pièces en saillie)
Poids	Environ 46 kg



1.2 Alimentation en gaz

L'appareil utilise, comme gaz vecteur et comme support de combustion, de l'air ultra pur N50 en bouteille. Cet air ultra pur, qui est reconstitué d'azote pur et d'oxygène pur, **ne doit pas contenir plus de 1 ppm de CO₂, 1 ppm de CO, et 1 ppm de HC (hydrocarbure).**

En effet, si l'air utilisé contient l'une quelconque de ces substances à une concentration supérieure à 1 ppm, la précision des mesures en sera affectée.

1.3 Principe de mesure

1.3.1 Mesure du carbone total (TC)

Le tube à combustion du TC est rempli de catalyseur d'oxydation et chauffé à 680°C. Le gaz vecteur (air ultra pur) est introduit dans ce tube après humidification et régulation du débit à 150 ml/mn par un contrôleur de pression et un contrôleur de flux massique.

Une fois l'échantillon introduit via un injecteur dans le tube à combustion TC (à raison de 100 µl au maximum pour le catalyseur TC de sensibilité normale et de 2000 µl au maximum pour le catalyseur TC haute sensibilité-Annexe 1-), tout le carbone de l'échantillon est brûlé et décomposé en CO₂. Le gaz vecteur contenant le produit de la combustion issu du tube à combustion passe à travers le récipient contenant le réactif IC, puis est refroidi et asséché par un déshumidificateur (effet Pelletier-Annexe 2-). Il passe ensuite à travers un piègeur halogène, puis dans la cavité échantillon de la cellule de détection à infrarouge non dispersif (NDIR), où a lieu la détection du CO₂. La cellule NDIR génère un signal de détection (analogique) qui représente un pic dont la surface est calculée par une unité de traitement de données. Cette aire est proportionnelle à la concentration de carbone total dans l'échantillon. On effectue un étalonnage préalable exprimant la relation entre la surface du pic et la concentration en carbone total (solution standard de référence TC), qui permet de déterminer par référence à celui-ci, la concentration de l'échantillon.

A titre de rappel, le carbone total (TC) est composé de carbone organique total (TOC) et de carbone inorganique (IC).

1.3.2 Mesure du carbone inorganique (IC)

L'échantillon (de 2000 µl au maximum) est introduit par injection dans un récipient IC, où le gaz vecteur passe sous forme de fines bulles dans la solution acidifiée (H₃PO₄ 0.25N) par le réactif IC. Seuls les carbonés inorganiques de l'échantillon (HCO₃⁻, CO₃⁻) sont transformés en CO₂, qui est détecté par la cellule NDIR. La concentration en IC se détermine de la même façon que celle en TC par un étalonnage préalable.

1.3.3 Mesure du carbone organique total (TOC)

La concentration en TOC s'obtient par différence entre le TC et le IC:

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$$

1.3.4 Mesure du non purgeable organique carbone(NPOC)

La concentration du TOC s'obtient ici à partir d'un échantillon acidifié avant d'être quantifié par l'appareil. Ce dernier fait barboter automatiquement l'échantillon acidifié avec de l'air ultra pur de façon à éliminer la composante IC (élimination du CO₂ provenant des éléments minéraux) avant de mesurer, sur le réseau TC, le taux de carbone organique présent dans l'échantillon.

Le NPOC (carbone organique non purgeable) est du carbone organique non volatil, c'est à dire le carbone qui ne sera pas chassé pendant le barbotage, comme le seront au contraire, à température ordinaire, les carbones volatils (solvants organiques par exemple) que peut contenir l'échantillon. Ces carbones organiques chassés au barbotage sont appelés POC (carbones organiques purgeables).

1.3.5 Détection et traitement du signal

La détection se fait grâce à une cellule de détection à infrarouge non dispersif (NDIR). Le signal analogique correspond à la concentration en CO₂ transportée par le gaz. Les radiations infrarouges n'absorbent pas les molécules monoatomiques comme N₂, O₂ et H₂. En revanche, les radiations infrarouges absorbent les molécules polyatomiques comme CO₂ et CH₄, à différentes longueurs d'onde dépendant des conditions de lieu et de genre des atomes constituant chaque molécule. La quantité de rayons absorbées est proportionnelle à la densité de gaz suivant la loi de Lambert-Beer. Cependant, la densité de gaz peut-être mesurée par la quantité de rayons absorbés. L'analyse mesure une absorption en employant une méthode non-dispersive.

L'amplificateur de la cellule NDIR donne un signal analogique correspondant à la concentration de CO₂ dans le gaz vecteur. Ce signal est converti par un convertisseur en fréquence d'impulsion proportionnelle. Le signal d'impulsion isolé par photocoupleur est lu par l'unité de traitement qui détecte les pics, mesure leur aire, et transmet les résultats à l'écran et/ou à l'imprimante.

1.4 Principe de fonctionnement

⇒ Mise en marche de l'appareil:

- Mettre en marche le chauffage du four grâce à l'interrupteur (côté gauche).
- Choisir le menu "**monitor**".

- Attendre que le four soit à 680°C et que la ligne de base soit en place.
- Aller dans le menu "**maintenance**".
- Choisir la fonction "**zero point detection of sample syringe pump**".
- Choisir la fonction "**residue removal**".
- Effectuer un ou plusieurs lavages de 6 minutes 10 à l'eau ultra pure.
- Commencer les mesures.

Remarque : Toutes les solutions sont conservées au froid à 8°C et sont sorties au moins 20 minutes avant la mesure pour leur permettre de revenir à température ambiante.

⇒ Arrêt de l'appareil:

- Faire un lavage à l'eau ultra pure.
- Choisir le menu "**standby options**".
- Sélectionner la fonction "**finish**".
- Couper l'alimentation en gaz.
- Eteindre l'appareil avec l'interrupteur.

Remarque : L'arrêt total de l'appareil ne se fait qu'en fin de semaine. Les autres jours, il suffit de programmer l'heure de remise en marche ("**running**") avant d'éteindre l'écran, en lui spécifiant toutefois, de couper le gaz et de refroidir le four.

⇒ Mesure des étalons:

Pour effectuer l'étalonnage de l'appareil, on procède comme suit:

- Choisir le menu "**calibration**".
- Donner le numéro de la gamme.
- Déterminer le type de la gamme : "**TC**" ou "**IC**".
- Donner les concentrations des différents échantillons de la gamme dans l'ordre croissant.
- Confirmer le "**range**" (facteur d'amplitude) et le volume d'injection.
- Déterminer le nombre d'injections (présentement 3 avec un maximum de 5), et, on indique un nombre maximal d'injections car il faut que le coefficient de variation soit inférieur à 2%.
- Après avoir passé tous les étalons d'une gamme, l'appareil possède un logiciel lui permettant d'ajuster et de tracer les droites d'étalonnages.

⇒ Mesure d'un échantillon de concentration inconnue pour le carbone inorganique ou le carbone total :

- Choisir le menu "**sample measurement**".
- Choisir 3 gammes susceptibles d'encadrer l'échantillon.
- Confirmer le "**range**" et le volume d'injection.
- Déterminer le nombre d'injections (présentement 3 avec un maximum de 5).
- Lancer la mesure de l'échantillon.

⇒ Mesure d'un échantillon de concentration inconnue pour le non-purgeable :

- Acidifier l'échantillon à analyser pour se débarrasser du Carbone Inorganique (HCO_3^- , CO_3^{--}).
- Choisir le menu "**sample-measurement**".
- Choisir 3 gammes de Carbone Total susceptibles d'encadrer l'échantillon.
- Confirmer le "**range**" et le volume d'injection.
- Déterminer le "**sparge time**" (temps de barbotage), soit 10 minutes pour notre cas.
- Déterminer le nombre d'injections (présentement 3 avec un maximum de 5).
- Lancer la mesure de l'échantillon.

Remarque : Il s'agit en fait de doser directement le carbone organique, en l'absence de carbonates et de bicarbonates. Cette méthode est conseillée pour les échantillons fortement calcaire et lorsque le carbone organique est de faible concentration. C'est cette technique qui est retenue au laboratoire.

2. Extraction de la solution du sol

2.1 Extraction de la solution du sol par capteur de solution

L'extraction de la solution du sol par capteur de solution est la méthode d'extraction la plus appropriée, car elle est bien représentative de tous les éléments présents dans le sol.

La solution ainsi récupérée, est microfiltrée, et on ajoute à 20 ml de solution échantillon, 200 μl d'une solution d'azide (NaN_3) à 30 g/l, pour la conservation.

2.2 Extraction de la solution du sol par l'eau déminéralisée

L'extraction de la solution du sol, par dilution du sol dans l'eau déminéralisée, s'effectue dans un rapport sol / eau = 1/2. Chaque échantillon est alors soumis à une agitation mécanique d'une heure. On effectue une première filtration sur des filtres dégraissés à l'éther, puis une microfiltration à partir de filtres de 0.45 μm .

Dans ce type d'extraction, on met préférablement, en solution, les petites molécules organiques (méthode la plus quantitative).

2.3 Extraction de la solution du sol par une solution saline (Na ou K)

Cette méthode permet l'extraction préférentielle des petites molécules de composés organiques, tout comme la méthode précédente à l'eau déminéralisée. Cependant, le résultat quantitatif des éléments mis en solution est plus faible.

Remarque : Pour l' extraction de grosses molécules de composés organiques, la méthode la plus adéquate est d'utiliser de l'eau permutée chaude pour leur mise en solution ; mais cela est tout relatif car les molécules comme les acides aminés complexes et composés (ex: pectine) sont très difficiles à mettre en solution par rapport à des sucres composés comme le fructose (abondant chez la pomme).

3. Etalonnage de l'appareil

3.1 Préparation des solutions mères

3.1.1 Préparation de la solution mère de carbone inorganique à 5g C/l

Cette solution mère de carbone inorganique est préparée à partir de deux composés carbonatés :

- ↳ NaHCO_3 (peser 0.875g exactement), avec $M= 84 \text{ g/mol}$;
- ↳ Na_2CO_3 (peser 1.104g exactement), avec $M= 106 \text{ g/mol}$.

On mélange ces composés (sous forme de poudre) dans une fiole certifiée de 50 ml, en complétant au trait de jauge (après dissolution préalable) avec de l'eau ultra pure (faible conductivité électrique).

3.1.2 Préparation de la solution mère de carbone organique total à 10g C/l

Cette solution mère de carbone organique total est préparée à partir d'un composé aromatique :

- ↳ **Phtalate de potassium: $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$**
(peser 1.0625g exactement);
 $M= 204 \text{ g/mol}$.

On ajoute, à ce composé, de l'eau ultra pure jusqu'au trait de jauge d'une fiole certifiée de 50 ml pour avoir une solution à 10g C/l de carbone organique.

Remarque : Après chaque utilisation, ces solutions devront être conservées à 8°C, à l'abri de la lumière, et avec une durée de conservation n'excédant pas plus de deux mois.

3.1.3 Préparation des solutions étalons

On effectue une calibration de l'appareil à partir de solutions étalons issues des solutions mères préalablement préparées:

Carbone Organique 10gC/l		Carbone Inorganique 5gC/l	
Concentration (mg/l)	Volume prélevé(μl) pour 25 ml	Concentration (mg/l)	Volume prélevé(μl) pour 25 ml
0	0	0	0
4	10	5	25
10	25	10	50
20	50	20	100
40	100	50	250
100	250	100	500
200	500	200	1000
400	1000	500	2500
800	2000	800	4000
1000	2500	1000	5000

Tableau 1 : Préparation des solutions étalons

Chaque solution est préparée dans une fiole certifiée de 25 ml.

Remarque : Cette calibration sera obligatoirement refaite après chaque régénération du catalyseur (HCl à 2N) qui doit se faire systématiquement chaque mois.

On effectue alors une calibration de l'appareil pour les deux types de carbones : TC et IC ;

→ Pour le TC, on réalise une série de quatre gammes-étalons :

Gamme 10	0; 4; (10); 20mg/l
Gamme 11	20; (40); 100mg/l
Gamme 12	100; (200); 400mg/l
Gamme 13	400; (800); 1000mg/l

Tableau 2 : Gammes-étalons TOC

→ Pour le IC, on réalise une série de quatre gammes-étalons :

Gamme 1	0; 5; (10); 20mg/l
Gamme 2	20; (50); 100mg/l
Gamme 3	100; (200); 500mg/l
Gamme 4	500; (800); 1000mg/l

Tableau 3 : Gammes-étalons IC

Remarque: Le numéro des gammes correspond aux numéros des courbes de calibration présents dans l'appareil.

L'étalonnage de l'appareil terminé, on effectue alors deux types de vérification :

* Tests de fiabilités (reproductibilités par série de 5 injections) à partir des étalons mis entre parenthèses dans les tableaux 2 et 3 (Cf résultats au 3.2).

* Série de mélanges TOC+IC, à partir des solutions mères:

Concentration TOC (mg/l)	Concentration IC (mg/l)	Gamme d'étude
10	10	0-20
4	10	0-20
10	5	0-20
40	50	20-100
10	80	20-100
80	10	20-100
200	200	100-400
100	400	100-400
400	100	100-400
400	400	400-1000
200	800	400-1000
800	200	400-1000

Tableau 4: Mélanges TOC + IC

4. Présentation des résultats

4.1 Etalonnage

Après avoir passé toutes les solutions-étalons, le constructeur préconise de faire passer la droite d'étalonnage par zéro. Cependant, le logiciel n'effectue pas une régression passant réellement par zéro, mais réalise une translation de la droite, ce qui peut occasionner des résultats de moindre qualité. Par ailleurs, il préconise pour une meilleure précision d'effectuer un étalonnage par portion de droite (tableaux 2 et 3). Cependant, nous avons vérifié la continuité de l'étalonnage entre 0 et 1000 mg/l, nous avons recalculé l'aire des pics comme suit:

$$\text{Aire}_{\text{cal}} = \frac{\text{Aire}_{\text{mes}} \cdot \text{Range} \cdot 250 \mu\text{l}}{V_{\text{inj}}} \quad (1)$$

L'ajustement des relations, concentration mg/l en fonction de l'aire recalculée du pic, donne une droite de la forme $Y = aX + b$, dont l'ajustement aux données est fait par la méthode des moindres carrés, où X est la variable indépendante et Y la variable dépendante de X.

Pente de la droite (a):

$$a = \frac{\text{SPE}}{\text{SCE}_X} \quad (2)$$

Ordonnée à l'origine (b) :

$$b = \bar{Y} - a\bar{X} \quad (3)$$

Coefficient de corrélation (r) :

$$r = \frac{SPE_{XY}}{\sqrt{SCE_X \cdot SCE_Y}} \quad (4)$$

Variance expliquée :

$$V\% = r^2 \cdot 100$$

SPE = somme des produits des écarts des X

SCE_X = somme des carrés des écarts de X

SCE_Y = somme des carrés des écarts des Y

SPE_XY = somme des produits des écarts des X et des Y

\bar{X} = X moyen

\bar{Y} = Y moyen

N = nombre de données

Nous avons étudié la continuité des solutions-étalons pour l'étalonnage 0-1000 mg/l.

Les résultats sont donnés ci-dessous:

	Carbone total	Carbone inorganique
Pente	6.7475E-05	6.281E-05
Ordonnée à l'origine	-1.9376047	0.10119653
Coefficient de corrélation	0.99987374	0.99961939

Tableau 5: Estimation des paramètres de la droite d'étalonnage

On observe que l'on a une très bonne relation (figure 1), la variance expliquée est proche de 100 % et l'ordonnée à l'origine voisine de zéro. Cependant, si l'on calcule à partir de relations connues, ces concentrations faibles, nous avons une mauvaise estimation des valeurs. Il est donc, préférable d'effectuer des portions de droite par classe de concentrations. Nous avons donc effectué ces ajustements suivant la méthode des moindres carrés et les classes sont indiquées aux tableaux 2 et 3.

Les résultats sont donnés ci-dessous:

	Carbone inorganique	Carbone total	Gamme
Pente	6.153E-05	6.7443E-05	IC⇒0-20 mg/L
Ordonnée à l'origine	-0.15675151	-1.0513211	TC⇒0-20 mg/L
Coefficient de corrélation	0.9999	0.9996	
Pente	6.378E-05	6.6799E-05	IC⇒20-100 mg/L
Ordonnée à l'origine	-0.7156724	-1.0124833	TC⇒20-100 mg/L
Coefficient de corrélation	0.9999	0.9999	
Pente	6.545E-05	6.5031E-05	IC⇒100-500 mg/L
Ordonnée à l'origine	-3.56687912	1.27503992	TC⇒100-400 mg/L
Coefficient de corrélation	0.9999	0.9998	
Pente	6.644E-05	6.6442E-05	IC⇒500-1000 mg/L
Ordonnée à l'origine	-51.3521926	13.2138871	TC⇒400-1000 mg/L
Coefficient de corrélation	0.9991	0.9999	

Tableau 6: Estimation des paramètres des portions de droite par gamme

4.2. Reproductibilité

On a estimé la reproductibilité à partir de 5 mesures par échantillon sur des solutions de concentrations connues.

Après mesures, on calcule pour chaque échantillon, la moyenne des concentrations, l'écart-type et le coefficient de variation.

Moyenne:

$$\bar{X} = \frac{\sum X}{N} \quad (5)$$

Ecart-type:

$$ET = \sqrt{\frac{SCE_X}{N-1}} \quad (6)$$

Coefficient de variation C.V. %:

$$C.V.\% = \frac{ET}{\bar{X}} \cdot 100 \quad (7)$$

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant:

Concentrations	Moyenne	Ecart-type	Coefficient de variation	Tobservé
IC 10 mg/L	11.59	0.05	0.44	69.52
IC 50 mg/L	51.03	0.17	0.33	13.66
IC 200 mg/L	201.28	1.31	0.65	2.18
IC 800 mg/L	805.21	5.62	0.70	2.07
TC 10 mg/L	10.79	0.20	1.82	9.01
TC 40 mg/L	39.33	0.26	0.66	5.80
TC 200 mg/L	199.63	2.99	1.50	0.276
TC 800 mg/L	848.98	16.22	1.91	6.75

Tableau 7: Estimation des paramètres de dispersion

Remarque: On a utilisé la loi de Student pour vérifier si la valeur estimée n'est pas différente de la valeur théorique:

On a $n-1=4$ (degré de liberté) avec $n=5$ essais;

D'après la table de Student une probabilité de 0.9995,

on obtient $T_{théorique}=8.61$;

Par conséquent, la loi de Student est vérifiée si et seulement si :

$$T_{observé} < T_{théorique}$$

L'analyse du tableau 7, montre que nous avons un problème de fiabilité des résultats pour le 10, 50 mg en IC, et le 10 mg en TC.

4.3 Limite de détection

	Carbone Total (mg/l)	Carbone Inorganique (mg/l)
09/03/1997	1.00	0.72
09/04/1997	0.50	0.10
13/05/1997	0.50	0.60
18/06/1997	1.05	0.16
moy. ± e.t.	0.77 ± 0.30	0.40 ± 0.30

L'écart-type observé sur les deux limites de détection est assez fort, mais les concentrations mesurées sont très faibles, et nous pouvons déduire une limite de détection de 1 mg/l pour le carbone total et le carbone inorganique.

Les variations sur les limites de détection peuvent avoir deux types de problèmes:
 → soit une usure du catalyseur alumine-platine malgré une régénération mensuel (HCl 2 N);
 → soit une variabilité de la qualité de l'eau milliQ (cartouche de recirculation de l'eau).

Cependant, les résultats sont très satisfaisants dans nos cas d'études, et pour des mesures de concentrations de carbone total et inorganique encore plus fine, il suffirait de changer de type de catalyseur.

4.4 Mélanges : Carbone Organique + Carbone Inorganique

On a mesuré sur ces mélanges, le carbone total (TC), le carbone inorganique (IC) et le carbone organique (TOC). Ce dernier a été déterminé d'une part par différence (TC-IC=TOC) et d'autre part par la mesure du carbone non-purgeable (NPOC).

On calcule pour chaque type de carbone la relation : $C_{calculée} = f(C_{théorique})$. Pour se faire, nous utilisons la régression par la méthode des moindres rectangles, les variables X et Y étant indépendantes.

L'équation générale est : $Y = aX + b$.

∴ Pente de la droite:

$$a = \frac{ET_Y}{ET_X} \quad (8)$$

Ordonnée à l'origine (3), et coefficient de corrélation (4)

Les résultats obtenus sont donnés au tableau ci-dessous, leur représentation graphique aux figures 2, 3, 4 et 5.

	TC	IC	TC - IC = TOC	NPOC
Pente de la droite	0.99262645	1.00920107	1.00031672	0.97011869
Ordonnée à l'origine	1.51842415	-5.24503577	2.19050886	0.53687351
Coefficient de corrélation	0.9997119	0.99982838	0.99876845	0.9999642

Tableau 8: Estimation des paramètres d'ajustement

Les résultats de tests statistiques montrent que la pente n'est pas différente de 1 et l'ordonnée à l'origine pas différente de 0. Donc, il y a parfaite adéquation entre les mesures et les valeurs théoriques, mais pour le carbone organique, il est préférable d'utiliser la méthode du non purgeable (NPOC).

Nous avons également comparé nos résultats avec un autre appareil, uniquement pour le carbone organique:

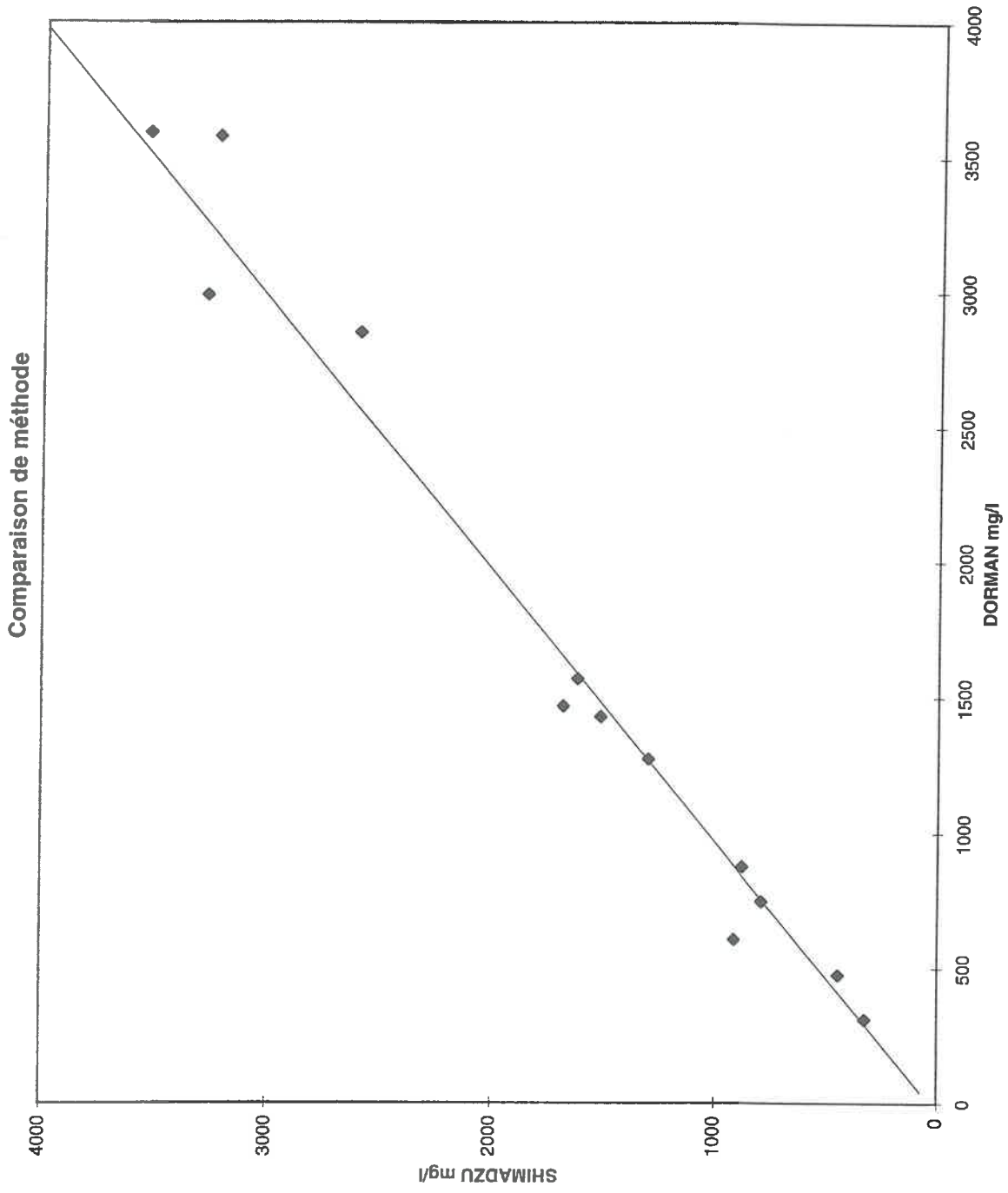
⇒ 13 solutions échantillons (solutions du sol) ont été mesurées avec l'appareil SHIMADZU (principe : catalyse physique) et le DORMAN (principe : catalyse chimique). Comme dans le cas des mélanges nous avons calculé la régression linéaire par la méthode des moindres rectangles entre les mesures faites avec le SHIMADZU et celles faites avec le DORMAN :

$$\text{SHIMADZU} = 1.045 \text{ Dorman} - 100.062$$

Par conséquent, l'étude statistique montre qu'il y a parfaite adéquation entre les deux appareils.

	TOC	DORMAN
N°	mg/l Y	mg/l X
1	1569	1615
2	1272	1295
3	877	870
4	312	325
6	3577	3230
7	2852	2591
8	476	442
12	749	784
13	2991	3280
14	1428	1510
15	3590	3540
18	608	908
19	1467	1679
	Pente	1.0452
	OO	-100.0620
	R	0.9884
	S X	18191
	S Y	18048
	SCE X	14852907.1
	SCE Y	16609065.1
	ET X	1348.78708
	ET Y	1317.783
	MOY X	1698
	MOY Y	1674

Tableau 9: Comparaison des types d'appareil par la méthode des moindres rectangles



5. Entretien du SHIMADZU 5050A

Le contrôle et la maintenance de l'appareil sont essentiels pour son bon fonctionnement et la prise de mesures précises et stables.

La fréquence de ces vérifications et la quantité de consommables dépendent de l'utilisation de l'appareil, du nombre d'échantillons analysés, de la qualité des échantillons (notamment de leur concentration saline), des volumes injectés. Nous supposons dans les paragraphes qui suivent, pour déterminer sa longévité, que l'appareil sert huit heures par jour, cinq jours par semaine, et qu'environ 25 échantillons sont mesurés chaque jour. Ces échantillons ont une concentration saline qui n'excède pas 500 ppm.

Contrôle :

Avant toute prise de mesure, vérifiez les points suivants :

① Niveau d'eau dans le flacon de vidange du déshumidificateur :

Vérifiez que ce niveau d'eau est à environ 10 mm au-dessous du tuyau d'évacuation du trop-plein situé sur la paroi latérale du flacon de vidange. S'il est plus bas, ajoutez de l'eau déminéralisée.

Vérifiez également l'absence de fuite du gaz vecteur au niveau du tuyau du flacon de vidange lorsque son débit est réglé sur 150 ml/mn. En cas de fuite alors que le niveau d'eau est normal, il est possible que le filtre à poussière ou le piègeur halogène soit encrassé.

② Niveau d'eau de l'humidificateur :

Vérifiez de temps à autre que ce niveau d'eau se situe bien entre les deux marques. Le volume correspondant à l'espace entre ces dernières est d'environ 25 ml, ce qui correspond à environ trois semaines d'utilisation de l'appareil. Si le niveau descend au-dessous de la marque inférieure, ajoutez de l'eau déminéralisée par l'orifice d'alimentation.

③ Utilisation de la fonction "*Residue removal*"

Cette fonction doit être utilisée lors de la mise en route de l'appareil, avant chaque mesure ; ainsi que lors de son arrêt en fin de journée. C'est une fonction d'élimination de l'acide chlorhydrique et/ou du chlore restant dans les composants de la ligne d'écoulement à l'issue de la mesure d'échantillons contenant de l'acide chlorhydrique.

④ *Utilisation de la fonction "Zero point detection of sample syringe pump"*

Cette fonction doit être utilisée lors de la mise en route de l'appareil, avant chaque mesure, après avoir effectué "**Residue removal**". Cela permet une détection automatique du point zéro de la pompe de seringue.

⑤ *Utilisation d'une solution de contrôle*

Passage d'une solution IC 500 mg/l en mode "**calibration**", sur les réseaux TC et IC, lors de la mise en route de l'appareil. Vérifiez que le volume d'injection et que le range soient identiques à chaque contrôle; ainsi qu'il n'y est pas de dérivation au niveau de la mesure des pics.

Remarque: La solution de contrôle est faite à partir de la même solution mère que celle utilisée pour la gamme-étalon de IC, soit 5 gC/l.

Maintenance:

① *Lavage ou remplacement du catalyseur TC*

Si la sensibilité ou la reproductibilité des mesures ne sont pas conformes à la norme exigée après la régénération du catalyseur, celui-ci doit être lavé à nouveau ou remplacé.

Lorsqu'une quantité importante de sel s'est accumulée dans le catalyseur TC lors des mesures d'échantillons très salins, lavez le catalyseur dans de l'eau du robinet. Après avoir neutralisé les alcalis avec de l'acide chlorhydrique dilué cinq fois, mettez le catalyseur dans de l'eau déminéralisée et chauffez-le à une température inférieure à 700°C. Si la reproductibilité attendue n'est toujours pas obtenue, changez le catalyseur.

Lorsque le four est remis en marche avec le catalyseur lavé, il se peut que l'appareil commence par produire une grande quantité de vapeur. Laissez ouvert l'orifice du tube à combustion jusqu'à disparition de toutes les vapeurs.

Si le lavage ne permet pas de revenir aux performances attendues, changez le catalyseur de platine (billes d'alumine) et la laine de quartz. Utilisez pour cela le catalyseur et la laine de quartz du catalyseur TC. Chaque flacon de catalyseur de platine contient un jeu de rechange de catalyseur, et chaque sachet de laine de quartz contient cinq lots de rechange. Nettoyez les grilles de platine (2 feuilles) et la paroi interne du tube à combustion avec de l'acide chlorhydrique (un volume d'acide pour deux volumes d'eau), rincez-les dans l'eau, puis séchez-les avant de les réutiliser. Remplissez ensuite le tube de catalyseur.

Avant de démonter ou de remplacer le tube à combustion, veillez à ce que la température du four soit suffisamment descendue pour éviter tout danger de brûlure (éteignez le four dans l'écran "**general condition**"). Cependant, la manipulation du tube a

nécessairement lieu à une certaine température, et il faut donc utiliser des gants résistants à la chaleur. Si le bloc d'injection TC est exposé à la chaleur radiante du centre du four (la plus chaude), il pourra être déformé. Par conséquent, une fois le tube à combustion débranché, veillez à démonter également le bloc d'injection.

② *Remplacement du catalyseur TC haute sensibilité*

A la différence du catalyseur TC sensibilité normale, le catalyseur TC haute sensibilité ne peut être rénové par lavage. Il est indispensable de le régénérer. Si la régénération ne restaure pas la sensibilité et la reproductibilité attendues, changez le catalyseur et traitez les grilles de platine et le tube à combustion à l'acide chlorhydrique pour pouvoir les réutiliser. Il est recommandé de disposer en permanence d'un ensemble de catalyseur haute sensibilité de rechange. Utilisez un tube de catalyseur pour chaque remplacement.

③ *Alimentation en réactif IC*

De temps à autre, vérifiez la quantité de réactif IC (H_3PO_4 à 0.425 N) présente dans le récipient concerné, en rajouter s'il en manque.

④ *Lavage ou remplacement du tube à combustion TC*

Le tube à combustion TC peut être utilisé tant qu'il n'est ni cassé, ni fêlé. Progressivement, il blanchit, perdant sa transparence en raison des réactions avec les sels présents dans les échantillons. Continuez à l'utiliser tant qu'il ne présente aucune fuite de gaz. Lors du lavage ou du remplacement du catalyseur, lavez aussi l'intérieur du tube à combustion à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique, rincez à l'eau et séchez.

⑤ *Remplacement de la bouteille d'air ultra pur*

L'air ultra pur d'une bouteille de 47 litres dure environ trois mois. N'utilisez pas de l'air jusqu'à la fin. Remplacez-la lorsque la pression dans le tube tombe à quelques kg/cm^2 . Avant de brancher un nouveau cylindre, nettoyez le raccord pour éviter que des poussières n'entre dans l'appareil.

Il est recommandé de disposer d'au moins une bouteille de rechange en stock.

⑥ *Remplacement de l'absorbant de CO_2*

Une fois par an, remplacez l'absorbant de CO_2 situé à l'arrière de l'appareil.

⑦ *Remplacement du piègeur halogène*

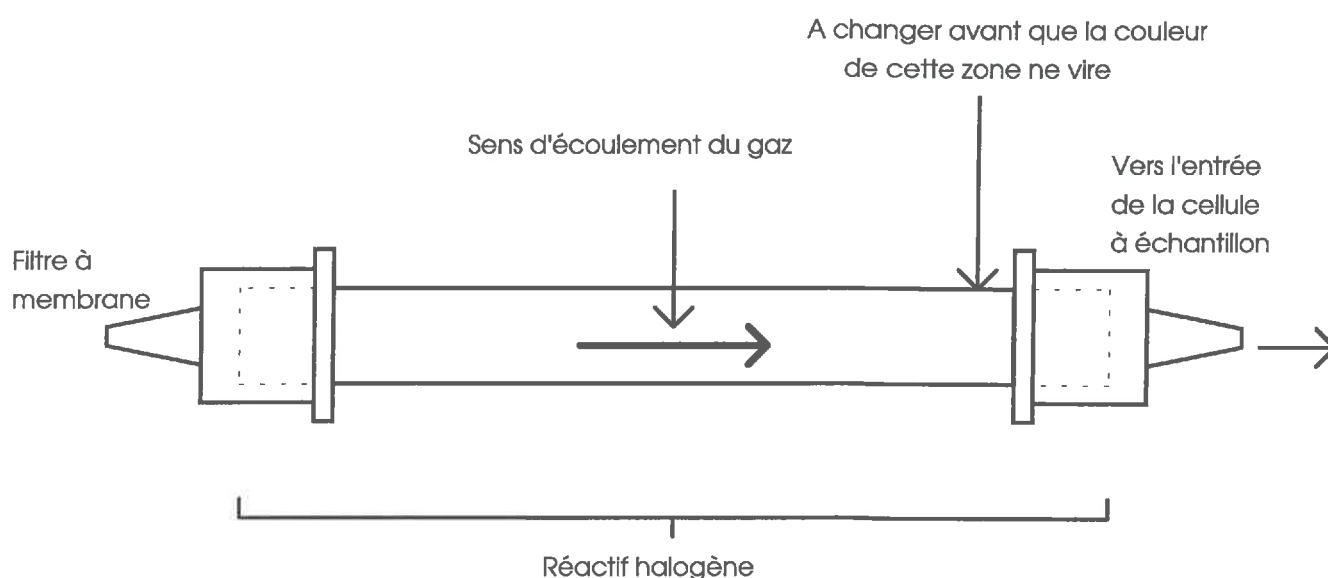
La couleur de l'absorbant du piègeur halogène vire localement à cause de l'absorption de chlore. Le type blanc passe au bleu ou au vert; le type marron cuivré passe au noirâtre. Au fil du temps, cette zone colorée s'étend vers l'orifice de sortie. Changez le piègeur halogène

avant que le début de cette tache n'atteigne le point illustré ci-après. Après ce remplacement, il se peut que la ligne de base fluctue. Dans un tel cas, laissez reposer l'appareil pendant une heure, cette durée suffit à stabiliser la ligne de base.

Il se peut aussi que l'absorbant de type blanc brunisse légèrement ; cela est sans conséquence.

Lors du remplacement du piègeur, changez également son filtre à poussière. Par ailleurs, il n'est pas possible de ne remplacer que l'absorbant.

Traitez les piègeurs usagés comme des déchets plastiques.



Remplacement du piègeur halogène

⑧ Remplacement du joint à l'extrémité du piston de pompe de seringue

L'extrémité du piston (fait de polymères au fluocarbone) s'use avec le temps. Un espace se crée entre l'extrémité et la surface interne du corps en verre de la seringue, et provoque des fuites. En cas de fuites, des bulles se forment autour de l'extrémité du piston lors de l'aspiration de l'échantillon, ou des fuites de l'échantillon lors de son injection se produisent au niveau de la partie inférieure. Si tel est le cas, remplacez le joint du piston. Pour extraire l'extrémité du piston, tirez-la en forçant; pour introduire la nouvelle pièce, placez-la sur une surface plane avec l'orifice de branchement vers le haut, et insérez le piston dans ce trou perpendiculairement par le dessus.

Lors de l'opération, veillez à ne pas rayer ou endommager la surface de l'extrémité du piston, sous peine de fuites ultérieures. Utilisez exclusivement des extrémités fabriquées par Shimadzu, qui seules peuvent vous garantir de bonnes performances et un bon fonctionnement du piston.

6. ETUDE DE LA CONSERVATION DES ECHANTILLONS PAR L'AZIDE AU COURS DU TEMPS

L'expérience, menée sur la conservation des échantillons par l'azide (NaN_3), a pour but de déterminer la durée pendant laquelle les mesures de carbone organique n'évoluent pas dans le temps.

→**18/03/1997**, début de la manipulation, préparation d'une masse de 1800g de terre des Vignères (horizon 0-30 cm) vaporisée avec 350g d'eau milliQ afin d'obtenir une humidité relative au terrain, soit de 20% (dans notre cas, on s'est placé à 21.33% d'humidité).

→**02/04/1997**, mise en bocaux d'un mélange pomme-terre dans les proportions 27g/120g environ, avec répétition de 10 exemplaires. Les bocaux étant fermés hermétiquement pour éviter toutes fuites de gaz. On laisse reposer l'ensemble des bocaux pendant 3 semaines à une température de 20 °C.

→**23/04/1997**, extraction à l'eau déminéralisée des 10 mélanges pomme-terre, dans les proportions 100g/200ml. Homogénéisation des mélanges et mise en solution des éléments organiques par agitation mécanique pendant une durée d'une heure. La filtration a lieu sur des filtres de tailles moyennes dégraissés à l'éther, suivie par une microfiltration sur filtre 0.45µm.

L'opération d'ajout d'azide intervient à ce moment là; il faut savoir que pour 10 ml de solution extraite, il faut ajouter 100 µl d'azide à 30 g/l, nous obtenons ainsi le tableau suivant:

N° des bocaux	Vsolution microfiltré (ml)	Vazide ajouté (ml)
1	135	1.35
2	125	1.25
3	130	1.3
4	130	1.3
5	110	1.1
6	125	1.25
7	130	1.3
8	130	1.3
9	130	1.3
10	130	1.3

Les échantillons ainsi préparés seront conservés au réfrigérateur à une température de 4 °C tout au long de l'étude.

Les 3 premières mesures seront espacées de 15 jours, puis les suivantes d'environ 1 mois.

Ces solutions sont représentatives de la parcelle 1000t/ha, par conséquent leur teneur en carbone organique total est très importante, et ils subiront une dilution au 1/5 avant chaque analyse du Carbone Organique Soluble.

Les mesures se feront en mode NPOC, afin de mesurer seulement les matières organiques solubles car plus stables. Par conséquent, on acidifiera chaque solution avec 1 ml d'acide phosphorique à 85 % pour éliminer toutes les matières inorganiques (CO_3^- et HCO_3^-).

En ce qui concerne les résultats, la dérive des mesures dans le temps est quasiment inexistante sur la période d'étude.

La baisse des concentrations des 10 échantillons, observée le 20/05/1997, est due à une accumulation de problèmes rencontrés à cette période sur le COTmètre entraînant une mauvaise calibration.

De même, les différences de concentrations entre chaque échantillon, sont dues à un mélange plus ou moins homogène entre les pommes et la terre.

La dernière série de mesures a été faite le 08/09/1997. Deux hypothèses peuvent expliquer l'accroissement des concentrations pour les 10 échantillons:

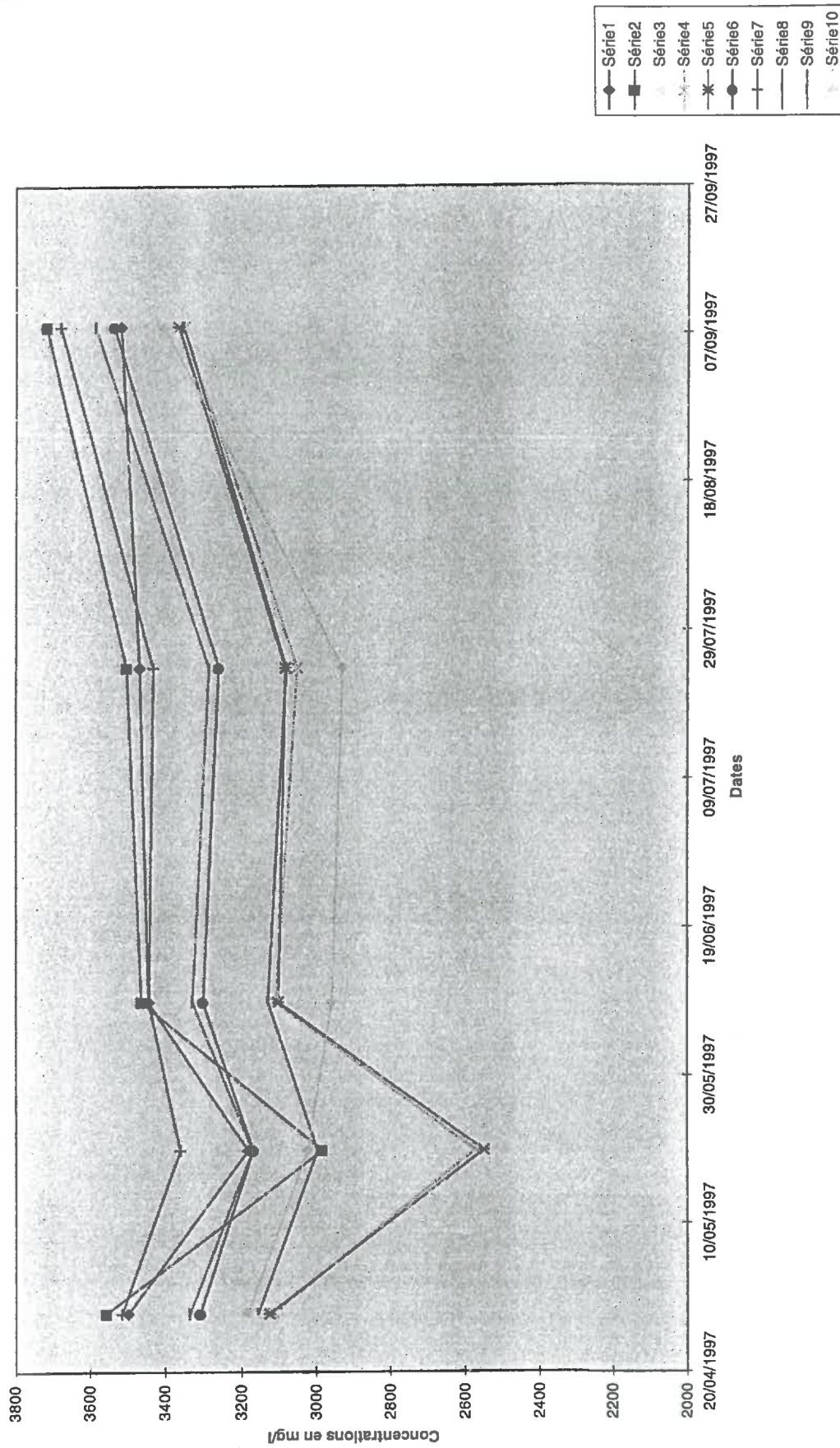
⇒ Cette série de mesures a été effectuée à la fin d'un mois de calibration. Malgré la stabilité dans le temps des contrôles, une erreur négligeable a pu provoquer une augmentation des concentrations;

⇒ L'azide a pu perdre son pouvoir de conservation du carbone soluble.

L'expérimentation va se prolonger sur une période de six mois afin d'observer les fluctuations temporelles de la quantité de carbone soluble présents dans les 10 échantillons sur 1 an d'étude. La deuxième hypothèse, si elle est vérifiée par la suite, permettra de déterminer si la conservation des échantillons par l'azide (30 g/l) est limitée dans le temps à environ 17-18 semaines.

MANIPE AZIDE - SYNTHESE DES RESULTATS -												
N° des échantillons mesurés au COTmètre												
dates des mesures	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Moyenne	E.t
28/04/1997	3497.59	3556.14	3403.85	3115.91	3125.88	3309.32	3515.34	3156.4	3335.17	3184.43	3320.003	169.086606
20/05/1997	3182.19	2983.5	2576.2	2571.47	2548.28	3168.61	3358.91	2995.56	3170.75	3023.03	2957.85	292.488548
09/06/1997	3442.69	3462.07	3345.33	3107.42	3100.85	3299.24	3441.92	3129.09	3326.71	2956.34	3261.166	175.915581
24/07/1997	3466.13	3501.14	3356.41	3048.66	3081.23	3258.04	3429.67	3078.8	3282.03	2925.49	3242.76	199.329863
08/09/1997	3516.18	3716.55	3588.16	3350.18	3361.59	3534.37	3678.33	3350.03	3584.46	3401.97	3508.182	136.65815
Moyenne	3420.956	3443.88	3253.99	3038.728	3043.566	3313.916	3484.834	3141.976	3339.824	3098.252		
E.t	136.439217	275.004802	391.267091	285.528757	299.133379	135.159568	121.565672	131.424332	151.629955	197.050339		

Evolution des mesures dans le temps avec ajout d'azide de sodium



ANNEXE 1:

TYPE DE CALIBRATION AU COTMETRE

09/04/1997

Carbone TC

Recal; Equat G_0-1000mg/l

C mg/l	v_inje	V µl/2	range	aire de pic	aire recal	C mg/l	C mg/l	C mg/l
0	33	0,132	1	206	1561	0	-1	0
5	33	0,132	1	12513	94795	6	5	5
10	33	0,132	1	21074	159652	10	10	10
20	33	0,132	1	40553	307220	20	21	20
20	33	0,132	5	7975	302083	20	20	20
50	33	0,132	5	19245	728977	50	51	50
100	33	0,132	5	37860	1434091	100	102	100
100	40	0,16	30	7581	1421438	99	101	100
200	40	0,16	30	14998	2812125	201	201	200
500	40	0,16	30	36572	6857250	500	492	500
500	20	0,08	30	18716	7018500	501	503	500
800	20	0,08	30	29689	11133375	798	799	800
1000	20	0,08	30	37224	13959000	1001	1003	1000

	0-1000 mg/l	0-20 mg/l	20-100 mg/l	100-400mg/l	400-1000mg/l
Pente	7,1935E-05	6,6323E-05	7,0695E-05	7,3716E-05	7,2104E-05
OO	-1,5799147	-0,5887779	-1,4245312	-5,8553448	-5,1046041
R	0,99996568	0,99824175	0,99999714	0,99998057	0,99996702

Cal=f(théorie)

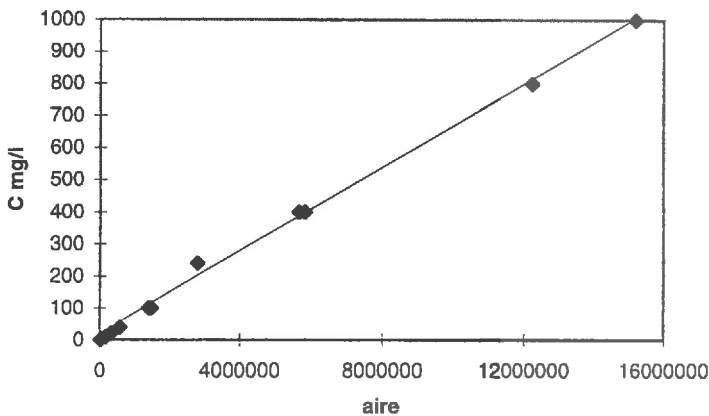
aire recal = (aire x range)/(V µl/250µl)

0,9999957

0,00020235

0,99999541

Carbone total



09/04/1997

Carbone IC

Recal; Equat G_0-1000mg/l

C mg/	v_inje	V µl/2	range	aire de pic	aire recal	C mg/l	C mg/l	C mg/l
0	33	0,132	1	206	1561	0	-1	0
5	33	0,132	1	12513	94795	6	5	5
10	33	0,132	1	21074	159652	10	10	10
20	33	0,132	1	40553	307220	20	21	20
20	33	0,132	5	7975	302083	20	20	20
50	33	0,132	5	19245	728977	50	51	50
100	33	0,132	5	37860	1434091	100	102	100
100	40	0,16	30	7581	1421438	99	101	100
200	40	0,16	30	14998	2812125	201	201	200
500	40	0,16	30	36572	6857250	500	492	500
500	20	0,08	30	18716	7018500	501	503	500
800	20	0,08	30	29689	11133375	798	799	800
1000	20	0,08	30	37224	13959000	1001	1003	1000

	0-1000 mg/l	0-20 mg/l	20-100 mg/l	100-400mg/l	400-1000mg/l
Pente	7,1935E-05	6,6323E-05	7,0695E-05	7,3716E-05	7,2104E-05
OO	-1,5799147	-0,5887779	-1,4245312	-5,8553448	-5,1046041
R	0,99996568	0,99824175	0,99999714	0,99998057	0,99996702

Cal=f(théorie)

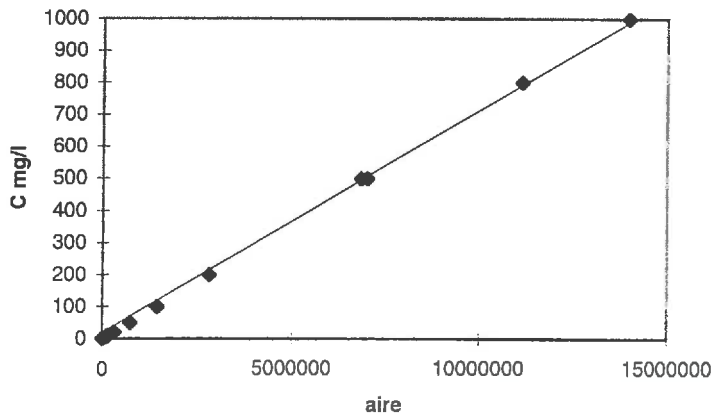
aire recal = (aire x range)/(V µl/250µl)

0,9999957

0,00020235

0,99999541

Carbone inorganique



ANNEXE 2:

TYPE DE FICHE POUR LES RESULTATS AU COTMETRE

CARBONE ORGANIQUE SOLUBLE

