

# EIL pour l'analyse des nutriments et de la chlorophylle en milieu marin

-

## Démarche globale et résultats

Anne Daniel, Roger Kérouel  
Ifremer, Brest

*" Amélioration de la qualité des données de surveillance en chimie et hydrobiologie "*

# Objectif et contexte

- **Mise en place de la DCE en 2007 :**

analyse des nutriments et de la chlorophylle en MEC principalement effectués par des laboratoires de recherche

-> équipement et formation de nouveaux laboratoires

-> besoin d'homogénéisation des méthodes d'analyse

-> pas de CRM disponible

-> organisation d'EIL : performance des laboratoires et formation

-> accréditation de certains laboratoires



# Organisation EIL nutriments

- environ 25 participants : Ifremer, CNRS, IRD, SHOM, bureaux d'études, laboratoires privés (métropole et DOM)
- organisés gratuitement 1 à 2 fois par an depuis 2006 par l'Ifremer
- mesure de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Si(OH)}_4$

	Lot 1	Lot 2
concentration	estivale	hivernale
salinité	35 +/- 1	25 +/- 1

- délai de 2 mois pour analyser les échantillons



# Méthodologie EIL nutriments

1- Filtration 0,7  $\mu\text{m}$



2- Ajout de sels haute pureté



> 99,7%



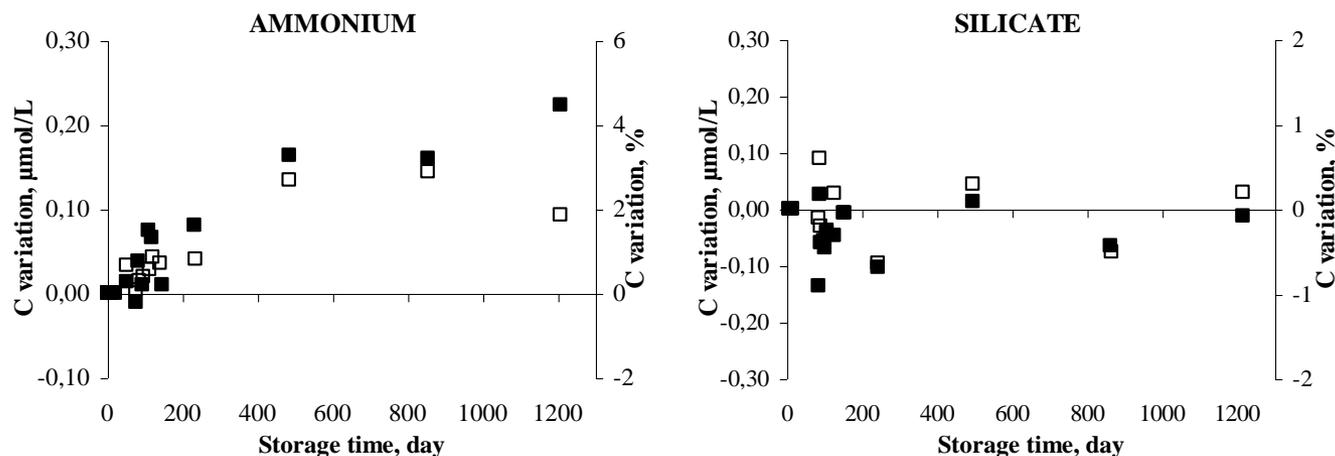
3 - Pasteurisation



**Daniel A., Kérouel R., Aminot A. (2012). *Marine Chemistry*, 128-129, 57-63**

# Méthodologie EIL nutriments

- Tests stabilité

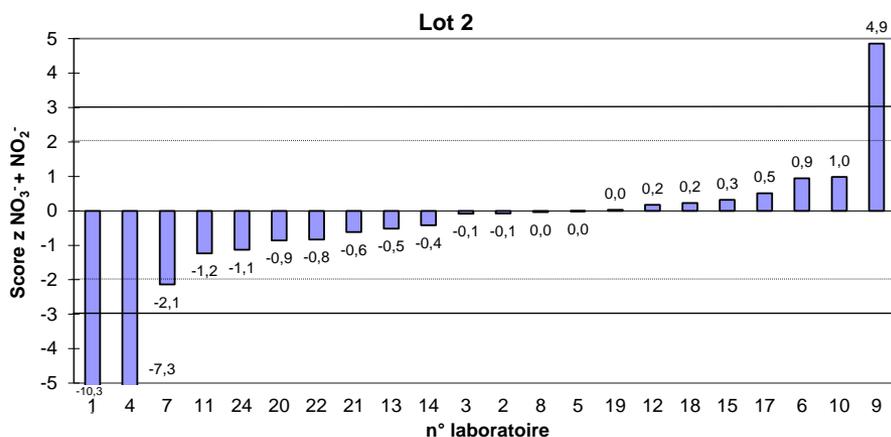


- Tests homogénéité ( $\sigma$  max)

Nutrient	Low level			High level		
	<10 days	3-4 months	8-40 months	<10 days	3-4 months	8-40 months
Ammonium	0.020	0.016	0.016	0.018	0.021	0.019
Nitrite	0.001	0.001	0.002	0.005	0.005	0.004
Nitrate	0.010	0.006	0.006	0.021	0.020	0.010
Phosphate	0.001	0.006	0.006	0.001	0.009	0.005
Silicate	0.007	0.006	0.015	0.024	0.044	0.044

# Résultats EIL nutriments

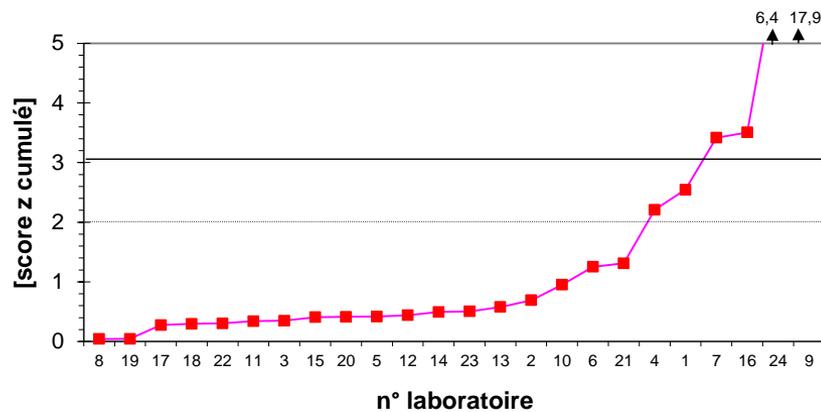
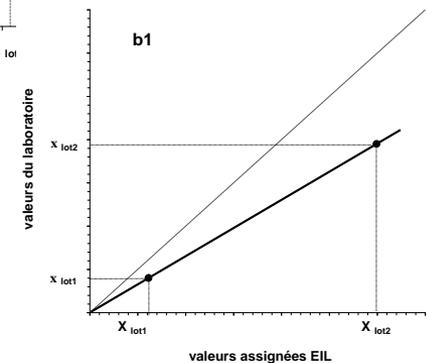
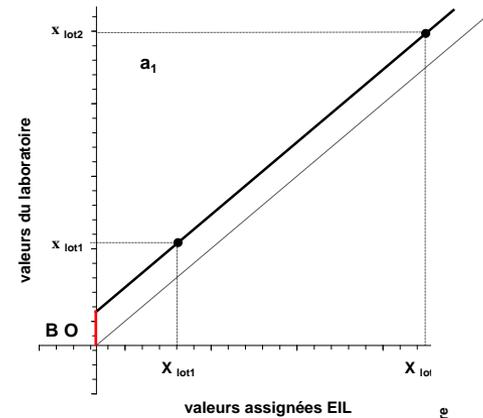
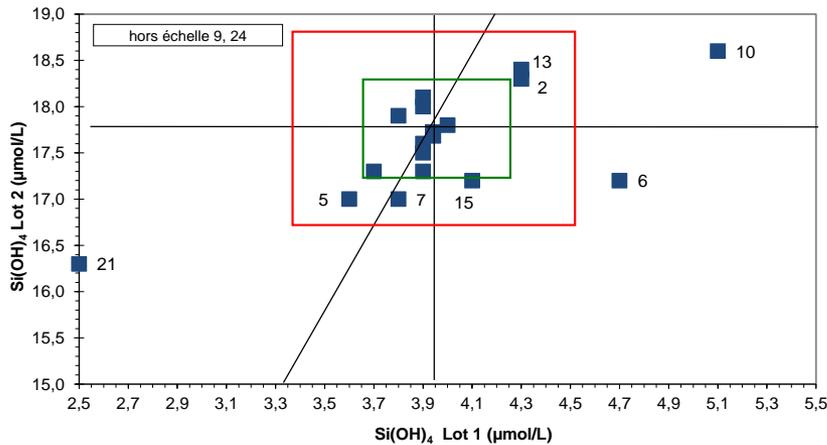
- Synthèse des résultats selon NF ISO 13528



	Gamme de concentration	Ecart type $\sigma$ <sup>^</sup>
Ammonium	$\leq 3 \mu\text{mol/L}$	0,15 $\mu\text{mol/L}$
	$> 3 \mu\text{mol/L}$	5 %
Nitrate	$\leq 10 \mu\text{mol/L}$	0,3 $\mu\text{mol/L}$
	$> 10 \mu\text{mol/L}$	3 %
Nitrite	$\leq 1 \mu\text{mol/L}$	0,05 $\mu\text{mol/L}$
	$> 1 \mu\text{mol/L}$	5 %
Phosphate	$\leq 1 \mu\text{mol/L}$	0,05 $\mu\text{mol/L}$
	$> 1 \mu\text{mol/L}$	5 %
Silicate	$\leq 10 \mu\text{mol/L}$	0,3 $\mu\text{mol/L}$
	$> 10 \mu\text{mol/L}$	3 %

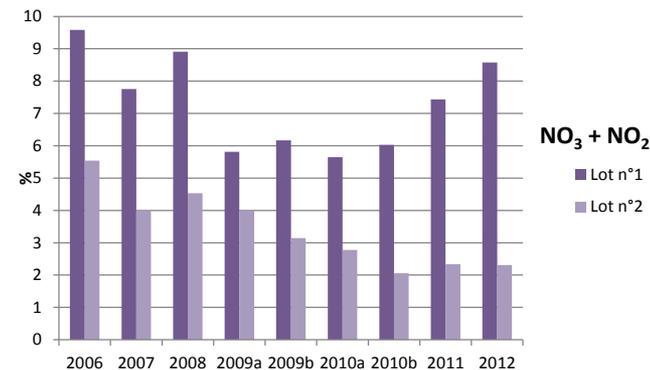
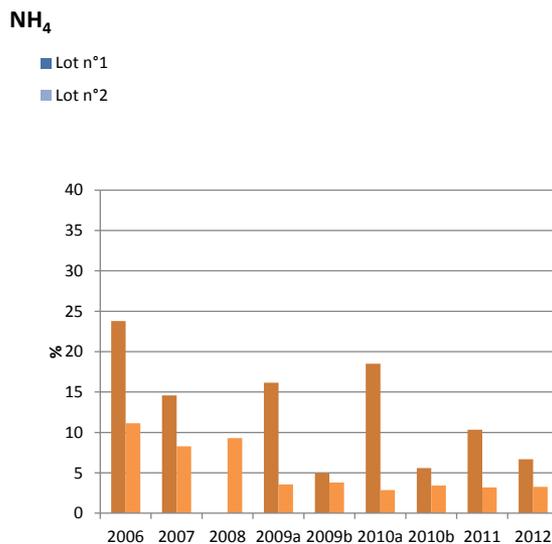
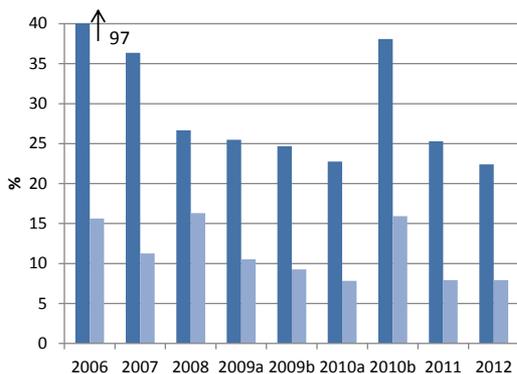
# Résultats EIL nutriments

- Informations complémentaires : Youden, score z cumulé, recherche erreur



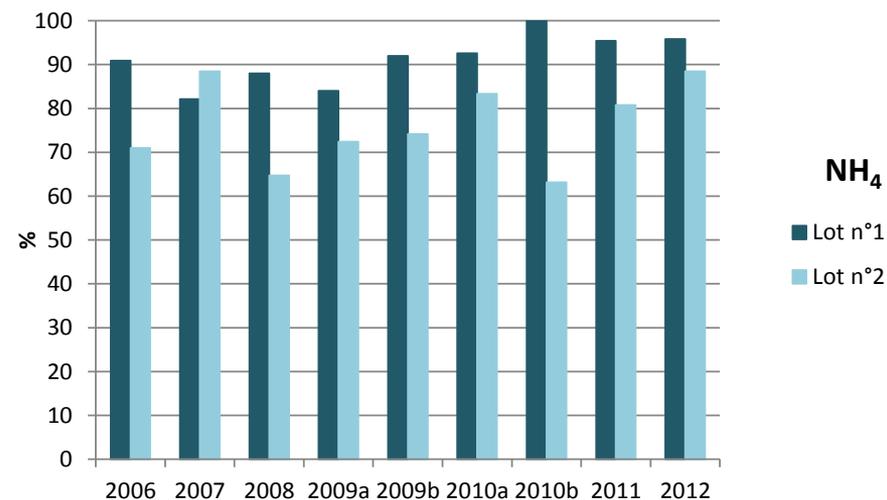
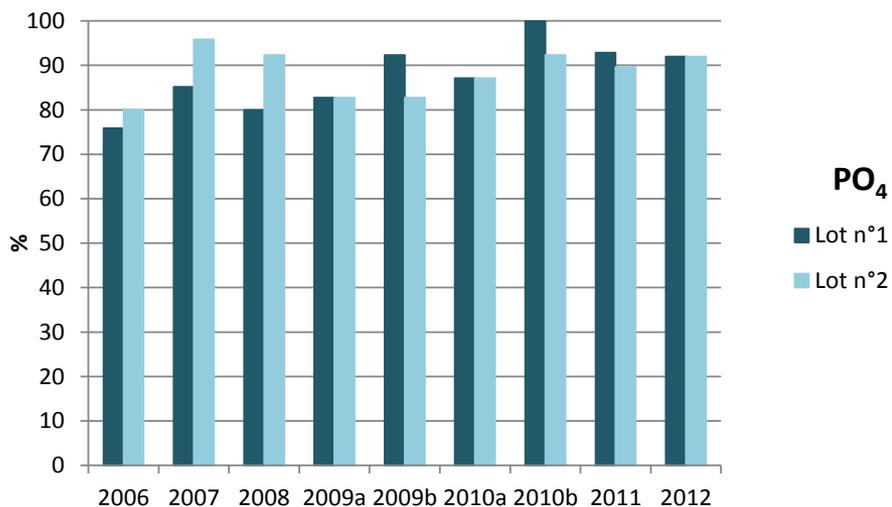
# Résultats EIL nutriments

- Evolution des écarts types interlaboratoires entre 2006 et 2012



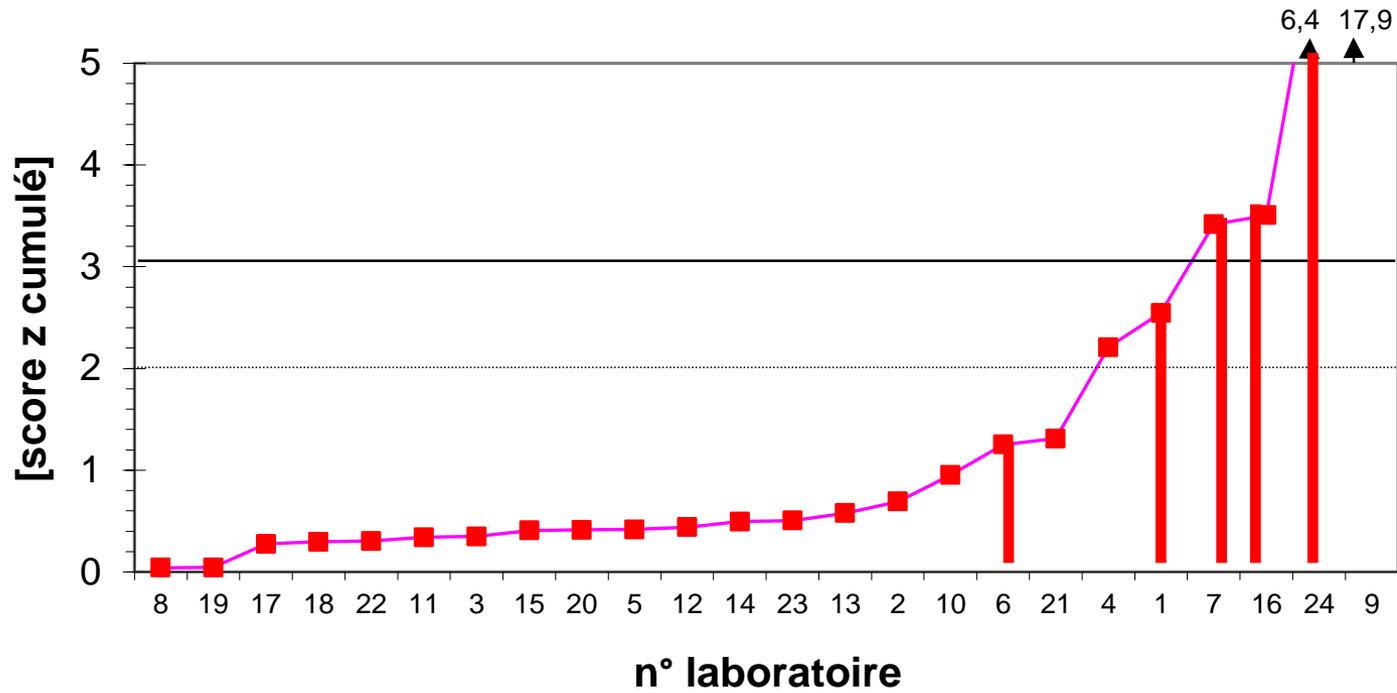
# Résultats EIL nutriments

- Evolution du pourcentage de laboratoires ayant un score z inférieur à 2 entre 2006 et 2012



# Résultats EIL nutriments

- Importance de l'utilisation des méthodes de référence



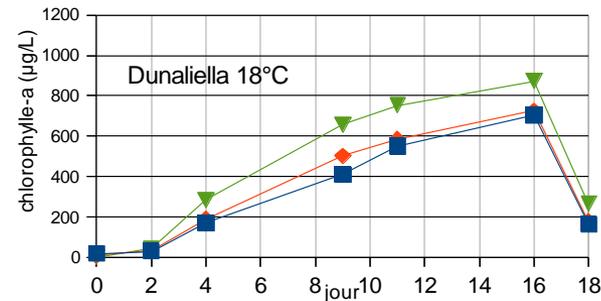
# Organisation EIL chlorophylle

- environ 25 participants : Ifremer, CNRS, IRD, SHOM, bureaux d'études, laboratoires privés
- organisés gratuitement 1 fois par an entre 2006 et 2009 par l'Ifremer
- mesure de chlorophylle-a et phéopigments
- 5 échantillons à 2 concentrations ( $< 10 \mu\text{g/L}$ )
- expédition en température dirigée (20 C) sous 24 h *uniquement en métropole*
- filtration dès réception et analyse sous 2 semaines

# Méthodologie EIL chlorophylle

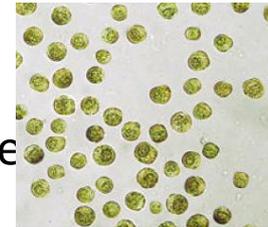
- Mise en culture de *Dunaliella Tertiolecta*

-> phase de croissance stationnaire



- Comptage cellulaire

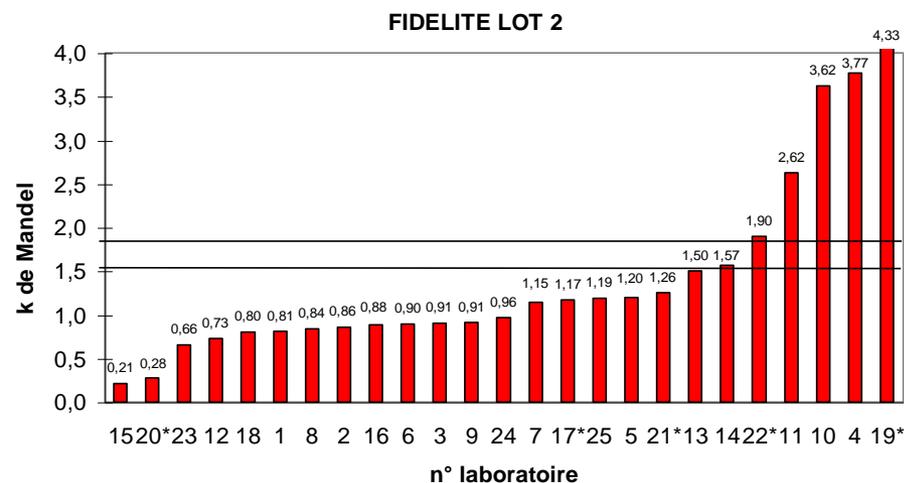
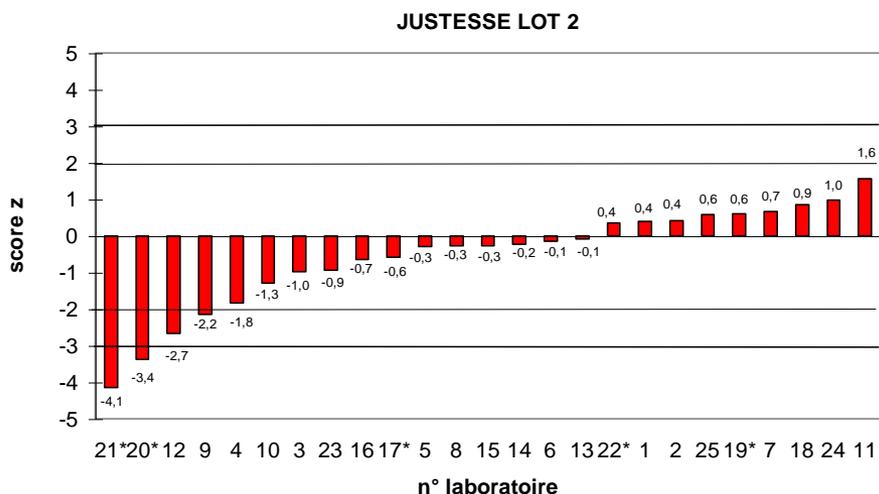
-> estimation de la concentration théorique de chlorophylle



- Injection d'un volume déterminé de culture dans 100 ml d'eau de mer filtrée
- Vérification de l'homogénéité et de la stabilité

# Résultats EIL chlorophylle

- Synthèse des résultats selon NF ISO 13528

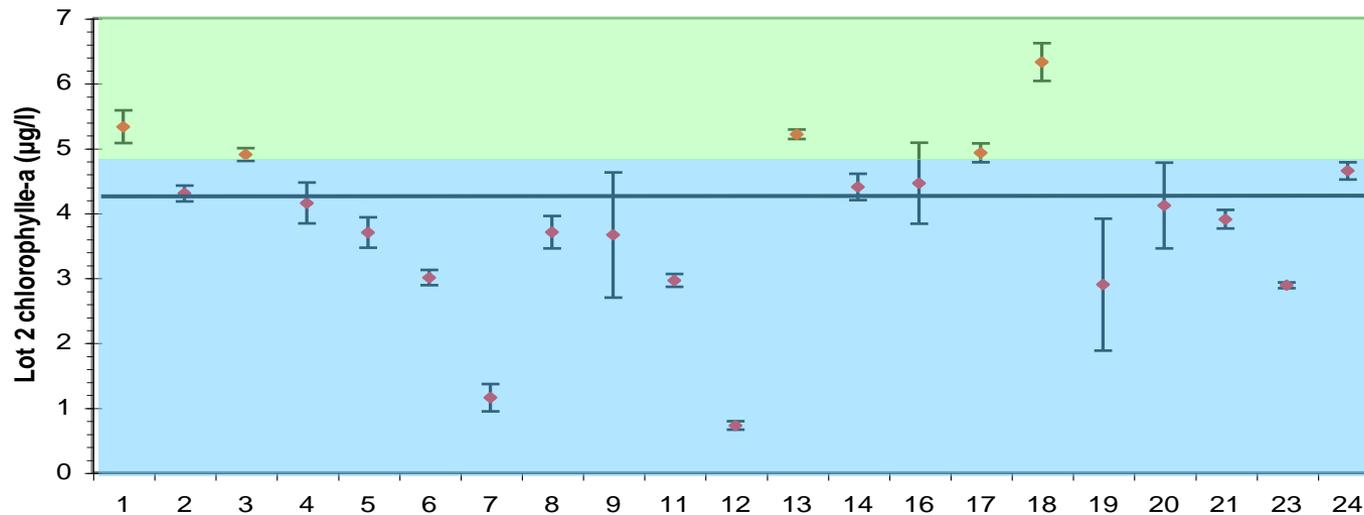


# Résultats EIL chlorophylle

- % de laboratoires ayant des performances satisfaisantes

	Lot 1 n=20	Lot 2 n=20	Solution acétone n=17	Lot 1 + Lot 2 + solution acétone n=17
<b>justesse</b>	90 %	85 %	82 %	70 %
<b>fidélité</b>	75 %	80 %	59 %	47 %
<b>justesse et fidélité</b>	70 %	70 %	53 %	35 %

# Résultats EIL chlorophylle



Seuil DCE TB/B chlorophylle-a = 5 µg/l

-> 25% des laboratoires donnent un mauvais classement en 2006

# Conclusion

- Forte adhésion des laboratoires participants à ces 2 EIL
  - Tendance à l'amélioration des résultats mais *accréditation n'est pas toujours un garant de qualité de la mesure*
  - Importance de l'utilisation des méthodes de référence et de la formation (prise en compte de l'ensemble des interférences)
  - Problème de transport des échantillons de chlorophylle vers les DOM
- > transfert de compétence vers les OCILs nationaux en prévision**