



Caractérisation de l'exactitude de trois analyseurs de N₂O atmosphérique - Vers la validation de méthodes

Adeline Ayzac

► To cite this version:

Adeline Ayzac. Caractérisation de l'exactitude de trois analyseurs de N₂O atmosphérique - Vers la validation de méthodes. JQR EA 2015; Journées qualité en recherche du département EA, Nov 2015, Paris, France. hal-02742912

HAL Id: hal-02742912

<https://hal.inrae.fr/hal-02742912>

Submitted on 3 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.



CARACTERISATION DE L'EXACTITUDE DE TROIS ANALYSEURS DE N₂O ATMOSPHERIQUE

Vers la validation de méthode



CONTEXTE

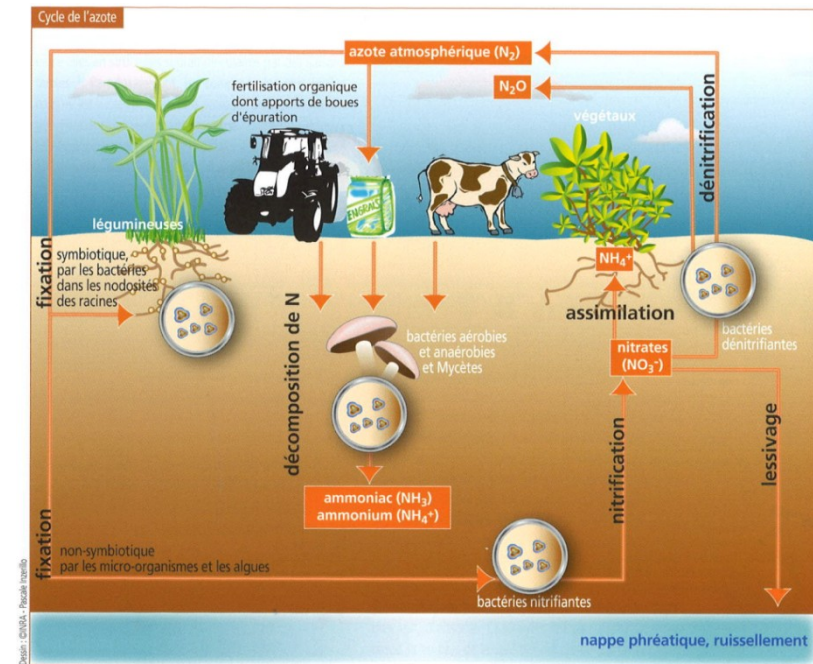
❖ L'Unité de Recherche en Science du sol (Orléans) ...

□ étudie les interactions entre les propriétés physiques des sols et leurs fonctionnements hydriques et biogéochimiques.

□ A l'interface sol-atmosphère, elle conduit des recherches relatives aux mécanismes de production et de libération du gaz à effet de serre N₂O (protoxyde d'azote) par les sols agricoles.

❖ Le protoxyde d'azote N₂O

- 2nd gaz à effet de serre après le CO₂ en France
- Pouvoir de réchauffement global 300 fois supérieur à celui du CO₂
- Forte contribution de l'agriculture aux émissions de N₂O (sols, utilisation de fertilisants azotés)
- Niveau de fond atmosphérique : 320 ppb(v)



OBJECTIFS

- ❖ Demande qualité en réponse à l'AO du département EA (IB 2014) pour :

**Caractériser l'exactitude (justesse et fidélité) de trois analyseurs
de N₂O atmosphérique et les comparer**

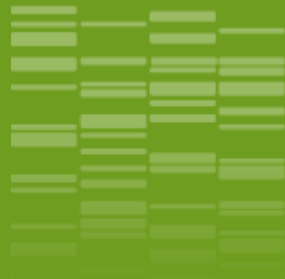
- Achat de bouteilles de gaz étalons de différents niveaux de concentration en N₂O et matériels associés (détendeurs)



- Financement d'un stage de 10 semaines : DUT chimie, printemps 2015



S'intègre dans le paragraphe « **Maîtrise des méthodes** » (♣3.5) de la V2 du référentiel qualité INRA



01

MATERIELS & METHODES

ANALYSEURS DE N2O

Equipement

Gamm
e
mesure

Sensibilit
é
annoncée

Spécifications

Exemples applications



300 ppb
à
400 ppm

NC

- Equipement de laboratoire
- Echantillonnage : vials 20mL sous vide
- Analyse ultérieure, ré-analyse
- Injection petits volumes : 2 mL
- Passeur automatique
- Temps de réponse : 8 min
- **Etalonnage : 3 points (400 ; 702 ; 1460 ppb - 3 répétitions / point)**

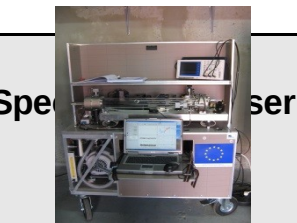
Emissions de N2O chambres statiques /



20 ppb
à
50 ppm

50 ppb(*)

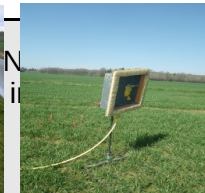
- Equipement de terrain et laboratoire
- Robuste et très simple d'utilisation
- Fonctionnement en flux continu (1L/min)
- Volumes importants
- Temps de réponse : 60 s
- **Etalonnage : 2 points (0 ; 1460 ppb)**



0,65 ppb
à
2 ppm

0,13
ppb(**)

- Equipement de terrain et laboratoire
- Haute résolution spectrale
- Fonctionnement en flux continu (1,5L/min)
- Volumes importants
- Mesure simultanée de CO2
- Temps de réponse : 5 s
- **Etalonnage : interne (BD HITRAN)**



(**) Guimbault et al. 2011

PLAN DE CARACTERISATION

❖ Pré-requis

- Validation de méthode (norme NF V 03-110 : 2010)

- « Grands échantillons » (≥ 30

❖ **Construction** individus, test de Student)

☐ **4 niveaux de concentration**

☐ **5 répétitions / niveau**

☐ **6 séries (jours)**

Soit 30 valeurs / niveau /

❖ **Echantillon de caractérisation** analyseur

- **4 matériaux de référence** : bouteilles de gaz de mélanges étalons de N₂O dans N₂

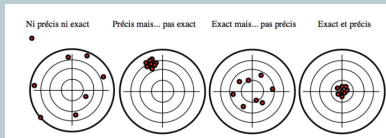
- Certificats d'analyse (pas d'accréditation) avec incertitude associée

Niveaux	Valeurs de référence (concentrations théoriques) [N ₂ O] (ppb)	Séries (jours)	Mesurages (concentrations retrouvées)				
			1	2	3	4	5
1	250	1	Y_{111}	Y_{112}			Y_{115}
		2	Y_{121}	Y_{122}			Y_{125}
		...	...	...	...		...
		6	Y_{161}	Y_{162}			Y_{165}
2	397	1					
		2					
		...	...				
		6					
3	501	1					
		2					
		...	...				
		6					
4	999	1					Y_{415}
		2					Y_{425}
		...					...
		6					Y_{465}

TRAITEMENT DES DONNEES

CARACTERISATION DES METHODES

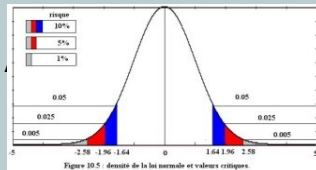
- ❖ Linéarité
- ❖ Critères d'exactitude



□ **Justesse** : biais moyen absolu, biais moyen relatif, taux de récupération

□ **Fidélité** : écart-type de répétabilité, écart-type inter-séries, écart-type de fidélité intermédiaire, coefficient de variation de

COMPARAISON DES

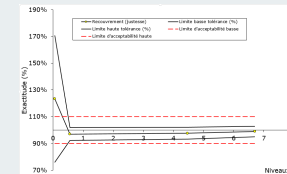


- ❖ Intervalles de confiance :

test de Student (avec un risque $\alpha =$

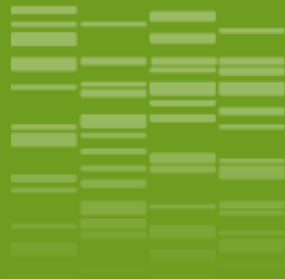
0,05)

VALIDATION DES METHODES



- ❖ Profil d'exactitude :

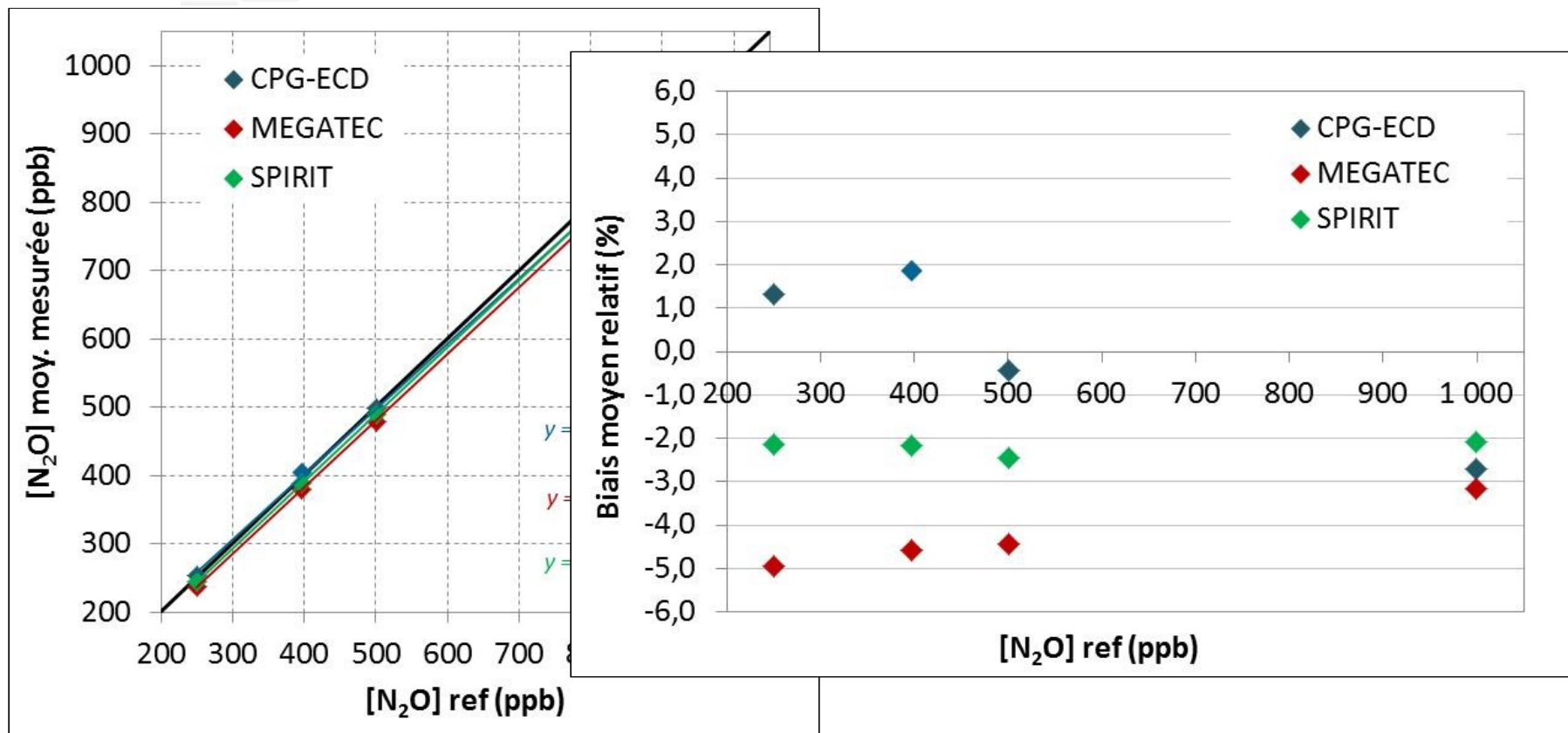
norme NF V03-110 : 2010



02

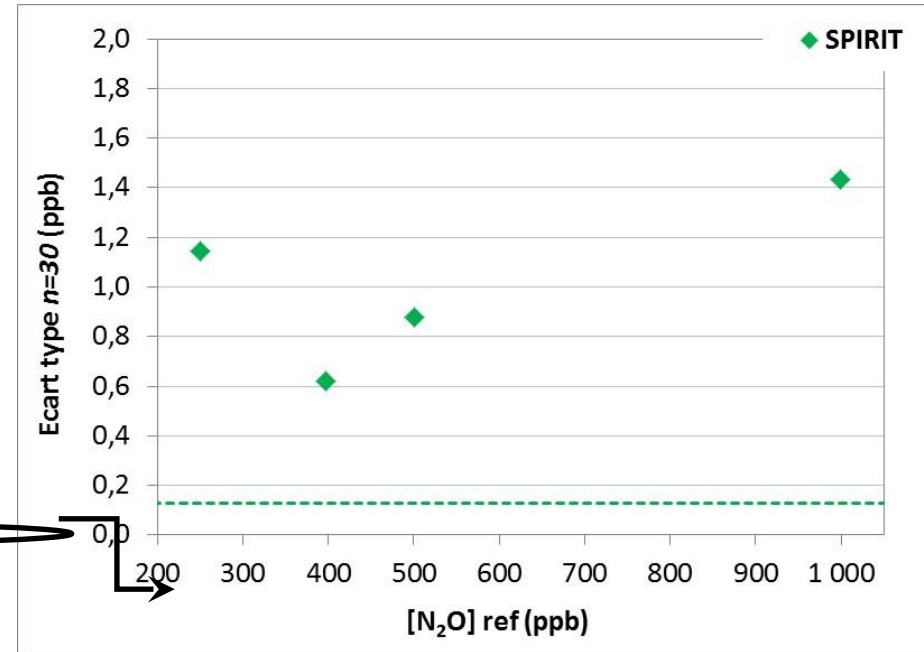
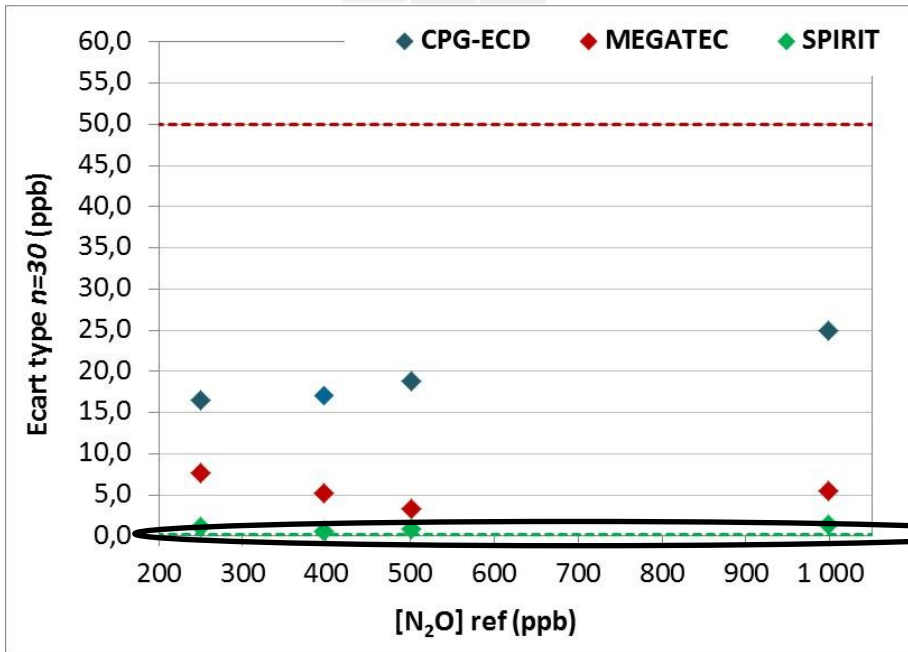
PREMIERS RESULTATS

JUSTESSE ET LINEARITE



- Réponse linéaire des 3 analyseurs sur la gamme de concentrations en N₂O testée
- Biais relatifs systématiques de - 4,3 % pour le MEGATEC et de -2,2 % pour le SPIRIT en moyenne

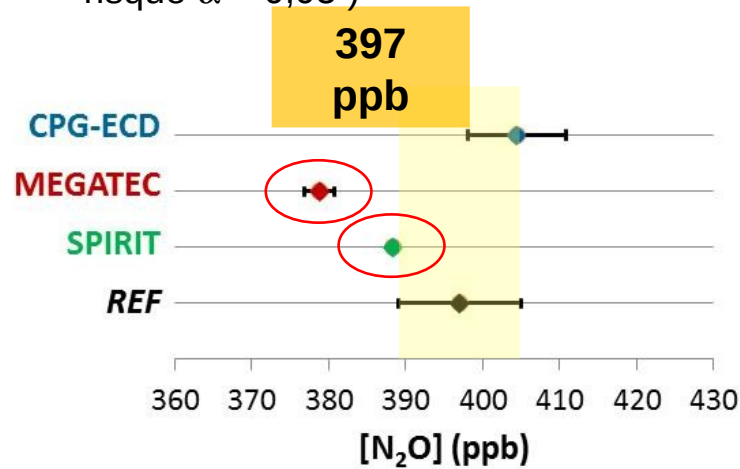
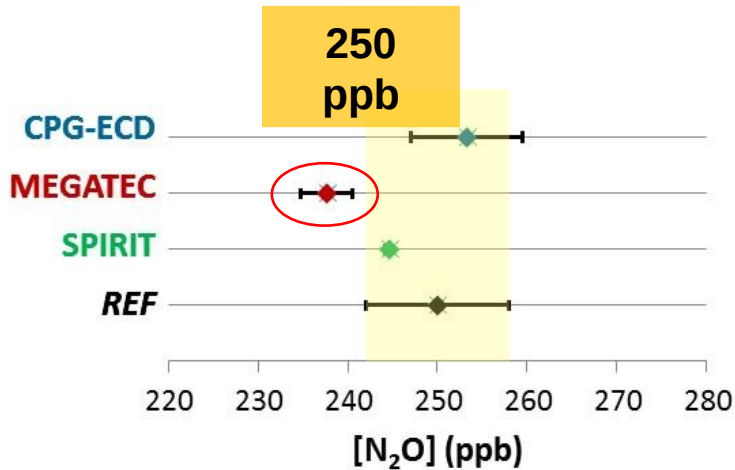
FIDELITE INTERMEDIAIRE



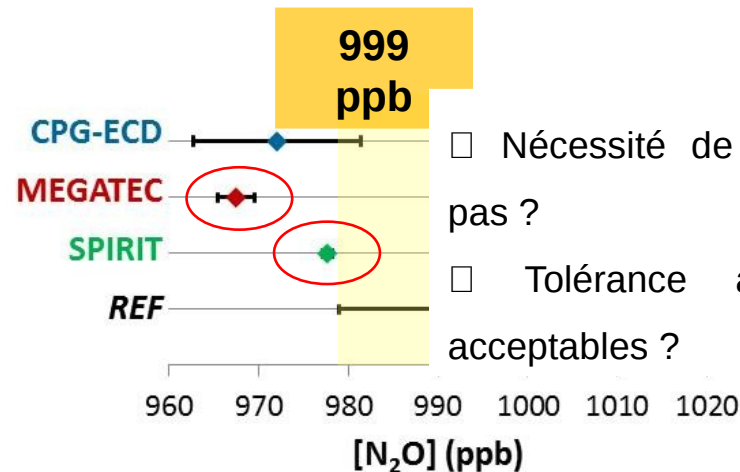
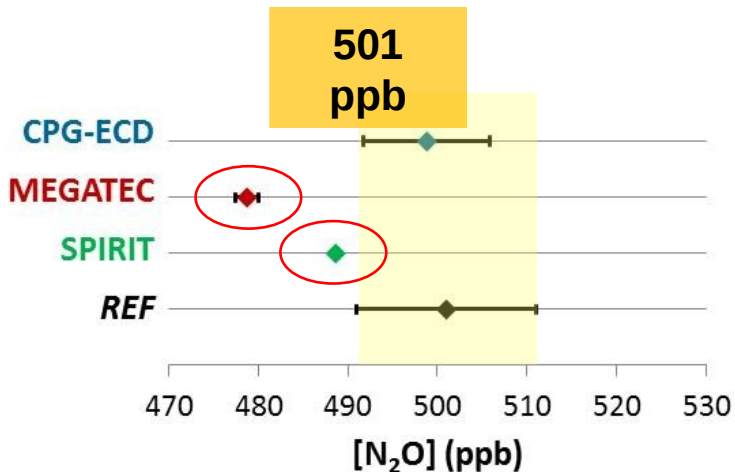
- **CPG-ECD** : fidélité de l'ordre de 20ppb en moyenne ; étape de prélèvement (vials sous vide) = source d'erreur supplémentaire par rapport aux autres analyseurs
- **MEGATEC** : fidélité bien meilleure que sensibilité annoncée ; attention, dans des conditions de laboratoire telles T°C constante et gaz « purs » notamment
- **SPIRIT** : fidélité moins bonne que sensibilité annoncée ; sensibilité estimée sur acquisition continue sur 5h (1 jour) et sans répétition (sous-estimation) ; possible effet de T°C et/ou de réglage optique

COMPARAISON DES ANALYSEURS

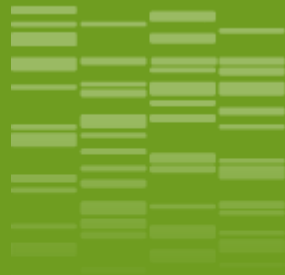
- Comparaison de moyennes par calcul des intervalles de confiance (test de Student ; risque $\alpha = 0,05$)



Incertitude associée à la valeur de référence (certificat analyse)



- ☐ Nécessité de corriger les biais ou pas ?
- ☐ Tolérance à définir : bornes acceptables ?



03

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

CONCLUSIONS

ANALYSEUR	UTILISATION	GAMME DE MESURE [N2O]	MODE D'ANALYSE	BIAS MOYEN (JUSTESSE)	FIDELITE INTERMEDIAIRE
CPG-ECD	Labo	300 ppb - 400 ppm	Echantillonnage faibles volumes	0,01 % ⊕ ⊕ ⊕	19 ppb ⊕ ⊖
MEGATEC	Terrain / labo	20 ppb – 50 ppm	Flux continu	- 4,27 % ⊕ ⊖	5 ppb ⊕ ⊕
SPIRIT	Terrain / labo	0,65 ppb – 2 ppm	Flux continu	- 2,22 % ⊕ ⊖	1 ppb ⊕ ⊕ ⊕

Quels analyseurs, quelles préconisations ?

- **CPG-ECD : le plus juste**, sensibilité moyenne, pour des mesures à posteriori sur de faibles volumes
- **MEGATEC : le bon rapport qualité / prix**, sensibilité très correcte, facile et rapide à mettre en œuvre pour des expérimentations de laboratoire ([N2O] élevées) à mesures en flux continus
- **SPIRIT : le plus sensible**, pour des mesures de faibles [N2O] en flux continus, mise en œuvre plus délicate (nombres de personnes, réglages, etc)



POINT DE VIGILANCE : critères obtenus en conditions contrôlées de laboratoire (température ambiante, humidité relative) et sur du N2O seul dans N2 □ PERSPECTIVES : mesures simultanées

PERSPECTIVES : vers la validation de méthodes



- Norme NF V 03-110 : 2010 : *Protocole de caractérisation en vue de la validation d'une méthode d'analyse quantitative par construction du profil d'exactitude*
- Cahier des techniques de l'INRA : numéro spécial 2010
- Outil Excel fourni par la DQual : *Profil+Exactitude+Template+ver+3.xlsx*

❖ Définition des critères de décision

- Proportion β : proportion de résultats qui devront être compris dans les intervalles de tolérance (généralement de 80 à 95%)
- Limites d'acceptabilité $\pm \lambda$: écart acceptable autour de la valeur de référence (performances suffisantes pour l'interprétation des résultats scientifiques (besoins chercheurs / projets))

❖ Résultats de validation

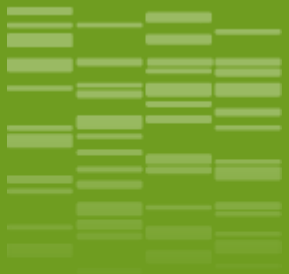
- Limites de quantification basses
- Estimation des incertitudes de mesure
- Rédaction d'un dossier de validation pour la méthode de mesure du N2O atmosphérique

Le Cahier des Techniques de l'Inra

Validation des méthodes d'analyse quantitative par le profil d'exactitude



Développé en partenariat avec les Entreprises
Soutien financier de la mission agro-alimentaire - 147 rue de l'Université - F-75116 Paris Cedex 07



MERCI DE VOTRE ATTENTION !