



Mesure de N₂O atmosphérique, que choisir ? Trois analyseurs au "banc d'essai"

Adeline Ayzac, Anne Jaulin, Catherine Hénault

► To cite this version:

Adeline Ayzac, Anne Jaulin, Catherine Hénault. Mesure de N₂O atmosphérique, que choisir ? Trois analyseurs au "banc d'essai". J2M 2016- 14. Journées de la Mesure et de la Métrologie, Oct 2016, Blois, France. , 2016, J2M 2016- 14es Journées de la Mesure et de la Métrologie. hal-02744248

HAL Id: hal-02744248

<https://hal.inrae.fr/hal-02744248>

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.

L'UR Sols 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, ainsi qu'au développement de techniques d'atténuation de ces émissions. Dans ce cadre, elle est équipée de plusieurs analyseurs de gaz dont trois dédiés à la quantification du N₂O atmosphérique : chromatographe en phase gazeuse (CPG-ECD), analyseur à corrélation infra-rouge (Megatec 46i), spectromètre laser infra-rouge à cascade quantique (SPIRIT). Les trois appareils utilisent des principes de mesure distincts.

CONTEXTE OBJECTIFS

L'objectif de ce travail est de **caractériser et inter-comparer** ces trois analyseurs sur une gamme couvrant un grand nombre d'applications de l'Unité : concentrations en N₂O supérieures et inférieures à celle du niveau de fond atmosphérique de 320 ppb environ.

La méthodologie du **profil d'exactitude** (outil d'aide à la décision simple et visuel) a été mise en œuvre pour (a) interpréter de façon combinée les critères de justesse et de fidélité, (b) déterminer les limites de quantification, et (c) estimer les incertitudes des résultats d'analyse. Cette approche doit permettre de fournir aux scientifiques de l'Unité des éléments de choix objectifs pour l'élaboration des protocoles expérimentaux dans leurs projets de recherche et pour l'interprétation de leurs données.

CPG-ECD



300 ppb à 400 ppm [N₂O]

Labo / échantillonnage faibles volumes dans vials préalablement mis sous vide

8 min

3 points (400 ; 702 ; 1460 ppb),
3 répétitions / point



Emissions de N₂O chambres statiques / incubations en laboratoire

MEGATEC



20 ppb à 50 ppm [N₂O]

Terrain – labo / flux continu

60 s

2 points (0 ; 1460 ppb)



Expérimentations « multi-step outflow » / émissions de N₂O chambres automatiques

SPIRIT



0,65 ppb à 2 ppm [N₂O]

Terrain – labo / flux continu

5 s

Interne (BD HITRAN)



Emissions de N₂O sols et hydrosystèmes (« fast-box ») / interface simulateur de pluie

Méthodologie du profil d'exactitude (norme NF V03-110 : 2010)

Domaine de validité testé : 250 - 1000 ppb N₂O

Echantillons de validation : 4 matériaux de référence :
bouteilles de gaz de mélanges étalons de N₂O dans N₂, certificats d'analyse avec incertitude associée (pas d'accréditation)
250 ; 397 ; 501 et 999 ppb

Plan d'expérience :
4 niveaux de concentration x 5 répétitions x 6 séries (jours)
(soit 30 mesurages par niveau et par analyseur)

Niveau	Valeurs de référence (concentrations étalons) [N ₂ O] (ppb)	Séries (jours)	Mesurages (concentrations restituées)				
			1	2	3	4	5
1	250	1	Y ₁₁₁	Y ₁₁₂	...	Y ₁₁₄	Y ₁₁₅
		2	Y ₁₂₁	Y ₁₂₂	...	Y ₁₂₄	Y ₁₂₅
		6	Y ₁₆₁	Y ₁₆₂	...	Y ₁₆₄	Y ₁₆₅
2	397	1	...	...	...	...	...
		2	...	...	...	...	...
		6	...	...	...	...	...
3	501	1	...	...	...	...	...
		2	...	...	...	...	...
		6	...	...	...	...	...
4	999	1	...	...	...	...	...
		2	...	...	...	...	...
		6	...	...	...	...	...

Caractérisation de la justesse et la fidélité de la méthode, avec la **tolérance β** fixée à 90%

(β = proportion de résultats compris dans l'intervalle de tolérance)

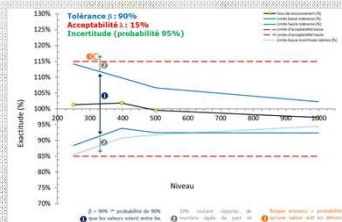
Validation de la méthode avec des **limites d'acceptabilité ± λ** fixées par le scientifique (demandeur d'essai) en fonction de son objectif de recherche et du risque encouru

(λ = écart acceptable autour de la valeur de référence)

Détermination des **limites de quantification** (basse et haute)

Estimation des **incertitudes de mesure** à un niveau de confiance de 95%

Profil d'exactitude

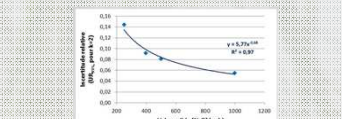


Biais moyen (%)

0,01 %

Fonction d'incertitude

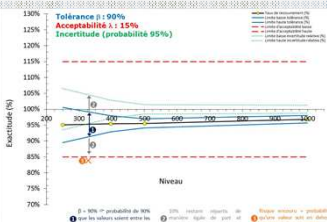
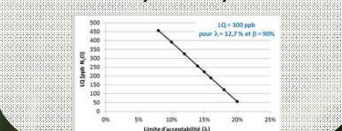
UR_(%) = f(C)



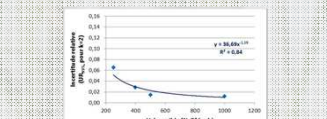
UR_(%) = (57,71 x C^{0,68}) * 100 avec C = [N₂O] (ppb)

⇒ 14,5 % à 5,5 %

Limite de quantification (LQ) vs limite d'acceptabilité

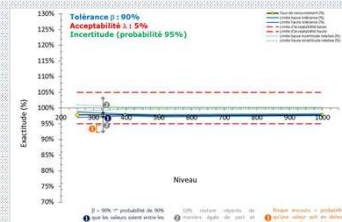


- 4,27 %

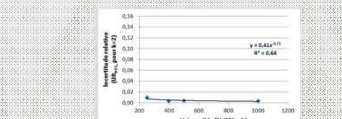


UR_(%) = (36,69 x C^{1,19}) * 100 avec C = [N₂O] (ppb)

⇒ 6,5 % à 1,2 %



- 2,22 %



UR_(%) = (0,41 x C^{0,73}) * 100 avec C = [N₂O] (ppb)

⇒ 1,0 % à 0,3 %

- L'approche par le profil d'exactitude a permis une meilleure connaissance des performances des équipements en établissant des caractéristiques avec un risque connu.
- Les 3 analyseurs sont aptes à des mesures de concentrations en N₂O de 250 à 1000 ppb, en restant vigilant dans les faibles concentrations (incertitudes de mesure les plus grandes).
- Le MEGATEC et le SPIRIT offrent les incertitudes et les limites de quantification les plus basses (à valider avec d'autres matériaux de référence).
- Pour atteindre de meilleures limites de quantification, il est nécessaire d'augmenter les limites d'acceptabilité λ ou de diminuer la tolérance β. A l'inverse, en resserrant les limites d'acceptabilité, on augmente les limites de quantification et le risque encouru.
- Attention, ces résultats sont obtenus en conditions contrôlées de laboratoire, il s'agit donc de performances « optimales » !

Les performances des analyseurs sont à mettre en regard de chaque application dédiée. En effet, décider du choix d'une méthode se fait avant tout en fonction des **objectifs scientifiques**, et se basera sur un **compromis entre tolérance, limite d'acceptabilité, limite de quantification et risque**. Les contraintes expérimentales annexes et économiques (modalités de mise en œuvre, volume échantillon, rapidité des mesures, in situ ou au labo, coût ...) doivent aussi être intégrées pour guider la prise de décision.

EN SAVOIR PLUS ...

- Norme NF V03-110. Protocole de caractérisation en vue de la validation d'une méthode d'analyse quantitative par construction du profil d'exactitude. AFNOR, Mai 2010
- Validation des méthodes d'analyse quantitative par le profil d'exactitude. Cahier des Techniques de l'INRA, 2010
- GUICHARD, P. (2015). Caractérisation de l'exactitude et comparaison de trois analyseurs de N₂O (Rapport de stage, IUT Orléans)
- AYZAC, A. (2015). Caractérisation de l'exactitude de trois analyseurs de N₂O atmosphérique - Vers la validation de méthodes. Journées qualité en recherche du département EA, Paris, France (2015-11-26 - 2015-11-27)

CONCLUSION