

RAPPORT DE STAGE

**« Caractérisation de l'exactitude et
comparaison de 3 analyseurs de N₂O »**

13 avril – 26 juin 2015

Date de soutenance : 24 Juin 2015

Encadrée par Adeline AYZAC

Perrine GUICHARD, DUT Chimie



REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier Catherine Hénault, directrice de l'unité Science du Sol de l'INRA, pour m'avoir accueillie durant près de 3 mois dans le cadre de mon DUT Chimie. Je tiens aussi à remercier M. Bouyssou qui m'a permis de prendre connaissance de l'offre de stage proposée par l'unité.

Naturellement, mes principaux remerciements vont à Adeline Ayzac pour son implication, sa disponibilité et son aide pendant cette période. Sa pédagogie et son organisation ont permis le bon déroulement de mon stage. Je n'oublie pas Agnès Grossel qui a toujours accepté de répondre à mes interrogations sur le principe du SPIRIT et son utilisation.

Je souhaite aussi remercier Didier Laloua, Lionel Cottenot ainsi que Catherine Pasquier pour m'avoir intégrée à leur équipe de terrain le temps d'une journée et pour toutes leurs explications enrichissantes.

Enfin, je tiens à remercier l'ensemble des agents des unités Sciences du Sol et InfoSol pour leur plaisir à partager et leur bonne humeur.

TABLE DES MATIERES

<i>Remerciements</i>	2
Table des matières	3
I – Introduction	4
II – Institut National de Recherche Agronomique	5
A. L'INRA au niveau national	5
B. Inra centre Val de Loire	6
C. Le site INRA d'Orléans	7
D. Unité de recherche en Science du Sol	8
III – Le protoxyde d'azote (N ₂ O) et son impact environnemental	9
IV – Matériels et méthodes	12
A. Chromatographie en Phase Gazeuse – ECD	12
B. SPIRIT : Spectromètre Infra Rouge In Situ Troposphérique	14
C. Mégatec 46i : analyseur de N ₂ O	17
V – Méthode de caractérisation de l'exactitude des analyseurs	20
A. Quelques définitions : qu'est-ce que l'exactitude ?	20
B. Plan expérimental de caractérisation	21
C. Calcul des critères d'exactitude	21
VI – Résultats	24
A. Caractérisation de l'exactitude	24
1. CPG – ECD	24
2. Mégatec 46i	26
3. SPIRIT	28
B. Comparaison des analyseurs	30
1. Expérimentations sur gaz étalons	30
2. Expérimentations sur air ambiant	33
VII – Conclusion	34
A. Résultats	34
B. Stage	34
<i>Annexe</i>	35
<i>Liste des figures</i>	47

I – Introduction

Au terme du DUT Chimie à l'Institut Universitaire Technologique d'Orléans, il est demandé aux étudiants d'effectuer un stage de 3 mois au sein d'une entreprise afin d'obtenir la validation de leur diplôme.

Ce stage permet aux étudiants d'approfondir leurs connaissances pratiques et théoriques en chimie ainsi que de les confronter au monde du travail. C'est aussi l'occasion de rendre plus concret un projet d'avenir avant de choisir notre parcours post DUT.

Projetant d'intégrer la Licence Professionnelle Chimie analytique de l'IUT d'Orléans, j'ai candidaté à un stage au sein de l'INRA d'Orléans afin de pouvoir participer à l'une de ses activités sur la base des compétences acquises durant mes études.

L'Unité de Recherche en Science du Sol m'a proposé une mission : La caractérisation de l'exactitude et la comparaison de trois analyseurs de N_2O .

Dans le cadre de ses recherches visant à mieux connaître les émissions de N_2O atmosphérique, l'Unité de Recherche en Science du Sol s'est équipée de plusieurs analyseurs de gaz dont trois dédiés à la quantification de ce gaz à effet de serre :

- un chromatographe en phase gazeuse avec détecteur à capture d'électrons (CPG-ECD),
- un analyseur de N_2O par corrélation infra-rouge (Mégatec 46i),
- un spectromètre infra-rouge in situ troposphérique (SPIRIT) – laser à haute résolution spectrale.

Ces appareils servent de support à différents travaux de recherche de l'unité. Ils permettent des mesures de concentrations en N_2O *in situ* (mesures de flux sur le terrain) et/ou au laboratoire (en lien avec diverses expérimentations en conditions contrôlées). Utilisés selon des protocoles différents, ils sont complémentaires de par leurs sensibilité et rythme d'acquisition des données.

Le but du stage est de caractériser l'exactitude (justesse et fidélité) de chacun de ces trois instruments de mesure (dans leurs conditions classiques de calibrage) à l'aide de bouteilles de gaz étalons et de les comparer. Plusieurs mesures sur l'air atmosphérique seront réalisées avec chaque dispositif simultanément dans un deuxième temps afin de les comparer en s'affranchissant de l'incertitude sur les concentrations annoncées des bouteilles étalons.

II - Institut National de Recherche Agronomique

A. L'INRA au niveau national

L'Institut national de la recherche agronomique (INRA) est un organisme français fondé en 1946, ayant le statut d'Établissement Public à caractère Scientifique et Technologique. Depuis 1984, l'INRA est sous la double tutelle du ministère de la Recherche et du ministère de l'Agriculture.

L'Institut a pour mission de produire et diffuser des connaissances scientifiques et des innovations. Il participe à éclairer les décisions des acteurs publics et privés, son ambition étant de développer une agriculture adaptée aux besoins nutritionnels de l'Homme tout en étant compétitive et respectueuse de l'environnement.

Afin de permettre un travail autonome, l'organisme mobilise une multitude de disciplines scientifiques :

- Les sciences de la vie
- les sciences des milieux et des procédés
- l'ingénierie écologique
- les écotechnologies et les biotechnologies
- les sciences économiques et sociales
- les sciences du numérique.

De par sa production scientifique dans les domaines de l'alimentation, de l'environnement et de l'agriculture, l'INRA est la première institution de recherche agronomique en Europe et se classe au 2^e rang mondial en nombre de publications en sciences agricoles ainsi qu'en sciences de la plante et de l'animal.

L'INRA en quelques chiffres :

- 3981 publications scientifiques
- 293 brevets de base déposés en France, 217 logiciels et base de données
- 8400 agents titulaires dont 2000 scientifiques
- Accueil actuel de 3000 doctorants, étudiants, stagiaire et chercheurs étrangers
- Implication de plus de 1000 agents d'autres établissements

Sa stratégie de recherche est déployée en 13 départements scientifiques, avec plus de 199 unités de recherche dont les 2/3 sont mixtes associant d'autres organismes (universités, écoles ou instituts techniques) et de 48 unités expérimentales implantées dans 17 centres de recherche régionaux.

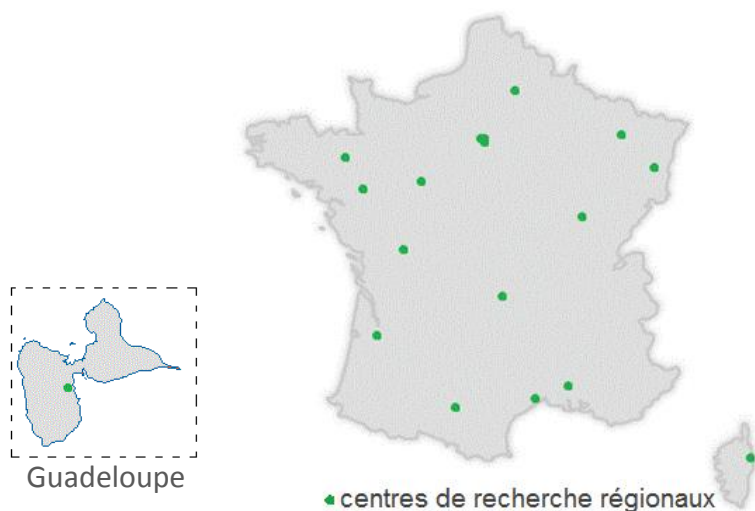


Figure 1 : répartition des centres de recherche régionaux de l'INRA

A partir du 1er janvier 2013, les centres d'Orléans et de Tours fusionnent et deviennent le Centre de Recherche INRA Val de Loire.

B . INRA Centre Val de Loire

Les recherches de ce centre se divisent entre Orléans, Tours et Bourges autour de 4 pôles : «**Biologie intégrative animale et gestion durable des productions animales**», «**Dynamique des sols et gestion de l'environnement**», «**Biologie intégrative des arbres et organismes associés**» et «**Santé animale et santé publique**».

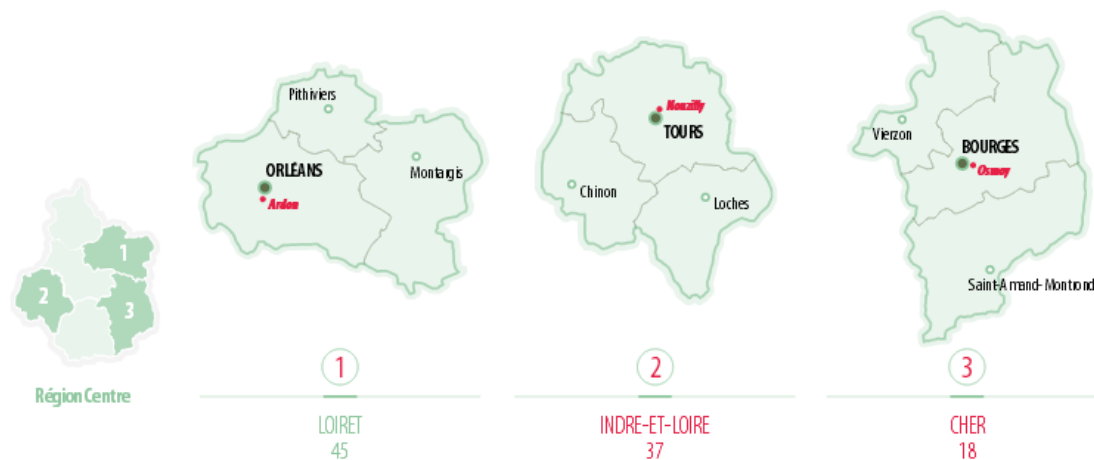


Figure 2 : répartition des centres INRA Val-de-Loire

Présidé par Catherine Beaumont, le centre Val de Loire s'étend sur la moitié de la région centre. Répartis sur 1300 hectares, ses dispositifs expérimentaux permettent de développer de nouveaux modèles et d'étudier des ressources génétiques, animales, végétales ou microbiennes pour acquérir des données particulièrement originales.

C . Le site INRA d'Orléans

L'historique du site d'Orléans :

- 1964 : 1ère mission de prospection pour l'implantation de recherches forestières en terres orléanaises
- 1977 : inauguration du centre d'Orléans
- 1980 : rattachement du domaine expérimental de Bourges au centre d'Orléans
- 1983 : inauguration de la station Sciences du Sol
- 2001 : agrandissement du bâtiment de l'unité de Sciences du Sol / inauguration du simulateur de pluie
- 2011 : 2nde extension du bâtiment
- 2014 : Inauguration du Conservatoire Européen des Echantillons des Sols

Composition du site Orléanais :

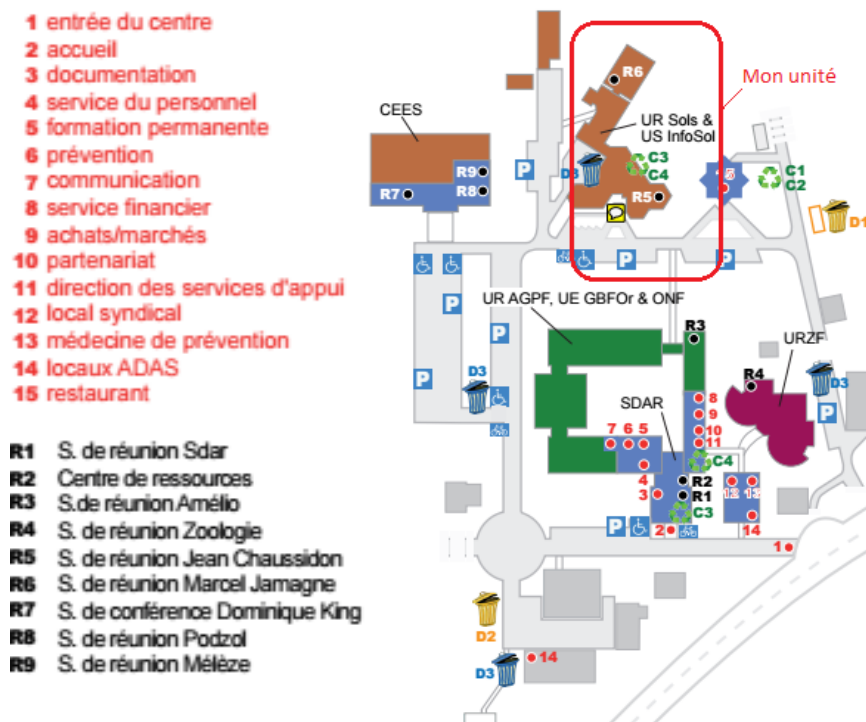


Figure 3 : schéma du centre de recherche d'Orléans

L'unité est composé de :

- 1 unité de service :
 - Unité de Service InfoSol
- 1 unité d'appui à la recherche :
 - Le Service déconcentré d'Appui à la Recherche
- 2 unités expérimentales :
 - Unité Génétique et Biomasse Forestière
 - Unité Expérimentale de Bourges
- 3 unités de recherche :
 - Unité de Recherche : Amélioration Génétique et Physiologie Forestière
 - Unité de Recherche : Zoologie Forestière
 - **Unité de Recherche : Science du Sol**

Les effectifs du site d'Orléans sont de 200 agents titulaires dont 28 chercheurs, 53 ingénieurs, 119 techniciens et administratifs, ainsi que 150 agents non titulaires sur une année.

L'Unité de Recherche Science du Sol développe des travaux pour comprendre et modéliser le fonctionnement des sols, tout en prenant compte de leur grande diversité.

Elle étudie l'organisation, l'évolution et le fonctionnement des sols selon différentes échelles spatiales et temporelles

L'unité quantifie aussi des événements biophysiques qui se produisent dans les sols comme le ruissellement des eaux de pluie et les émissions de gaz à effet de serre en se penchant essentiellement sur le N₂O.

D . Unité de recherche en Science du Sol

L'Unité de Recherche Science du Sol développe des travaux pour comprendre et modéliser le fonctionnement des sols, tout en prenant compte de leur grande diversité.

Elle étudie l'organisation, l'évolution et le fonctionnement des sols selon différentes échelles spatiales et temporelles

L'unité quantifie aussi des événements biophysiques qui se produisent dans les sols comme le ruissellement des eaux de pluie et les émissions de gaz à effet de serre en se penchant essentiellement sur le N₂O.

Ces travaux contribuent à une meilleure préservation des sols, à une meilleure gestion de la ressource en eau et à la protection de la qualité de l'air, en particulier dans le contexte actuel des changements globaux dont le réchauffement climatique et ses impacts sur la faune et la flore.

L'unité est composée de 23 permanents dont 5 chercheurs et de 7 non permanents dont 2 thésards sous la direction de Catherine Hénault.

III - Le protoxyde d'azote (N₂O) et son impact environnemental

A propos de l'effet de serre :

Tout corps dépassant le zéro absolu (0K) émet un rayonnement électromagnétique pour dissiper une partie de son énergie, et ce rayonnement dépend de la chaleur de ce corps. Par exemple, le corps humain émet un rayonnement infrarouge.

Le soleil émet un large spectre de rayonnements électromagnétiques allant de l'ultraviolet (10%) à l'infrarouge (50%). Les 40% restant sont émis en lumière visible.

Tous ces rayonnements l'atteignent pas la Terre. Les UV sont stoppés en quasi-totalité ainsi que les infrarouges par l'ozone.

Les rayonnements IR arrivant sur la Terre (0.8 – 3µm) y sont réémis dans un IR thermique (8 – 14µm) ce qui permet de dissiper une partie de son énergie.

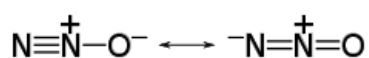
L'effet de serre intervient au moment de la réémission des IR thermiques. Certaines molécules de l'atmosphère vont absorber ce rayonnement et le réémettre vers la Terre qui va à nouveau être émis apportant ainsi un rehaussement de la température terrestre.

Depuis toujours, les interactions entre climat et agriculture sont très fortes. En effet, l'agriculture, qui représente plus de 21% des émissions françaises de gaz à effet de serre (IPCC 2007), est l'un des principaux moteurs de ces émissions à l'échelle mondiales.

L'agriculture participe à l'émission des trois principaux gaz à effet de serre :

- Le méthane (CH₄)
- Le protoxyde d'azote (N₂O)
- Le dioxyde de carbone (CO₂)

Le N₂O est aussi appelé oxyde nitreux, hémioxyde d'azote ou encore gaz hilarant.



C'est un gaz incolore absorbant dans le domaine de l'infrarouge, à l'odeur et au goût légèrement sucré utilisé en chirurgie pour ses propriétés anesthésiques et dans un domaine récréatif pour ses propriétés hallucinogènes.

Notons que la longueur d'onde des infrarouges est comprise entre le domaine visible ($\approx 0,3 \mu\text{m}$) et le domaine des micro-ondes ($\approx 1 \text{mm}$).

D'autre part, il contribuerait à l'augmentation de l'effet de serre de 8%. Sa capacité à absorber les infrarouges est 300 fois supérieure à celle du CO_2 et possède une durée de vie de 120 ans. Sa concentration actuelle dans l'atmosphère est de 320 ppm et se caractérise en spectrométrie IR par une raie intense à 2239cm^{-1} dans la région des groupes fonctionnels due à une transition vibrationnelle.

Ces propriétés font que les émissions de protoxyde d'azote par les sols et les eaux de surface sont de plus en plus étudiées dans l'idée de limiter leur quantité et de les recycler.

Les émissions de N_2O par les sols résultent des processus de nitrification et de dénitrification au cours de processus microbiologique.

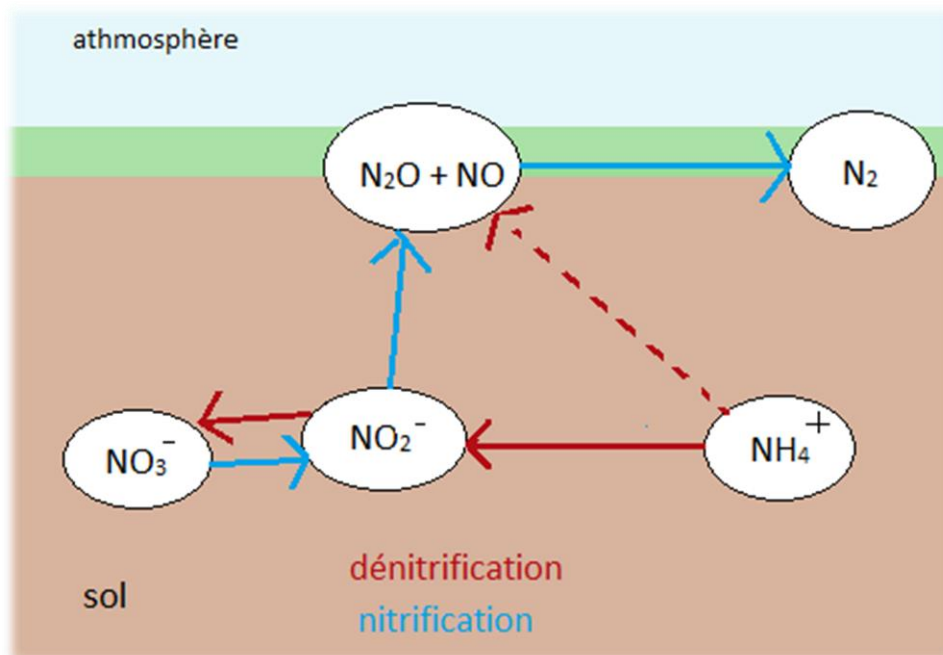


Figure 4 : schéma des processus de nitrification et dénitrification du N_2O

Nitrification : La nitrification est définie comme un processus majoritairement en deux étapes, la nitritation et la nitrification, conduisant à l'oxydation de l'ammonium (NH_4^+) et de ses composés dérivés en présence d'oxygène, jusqu'à sa transformation en nitrate (NO_3^-)

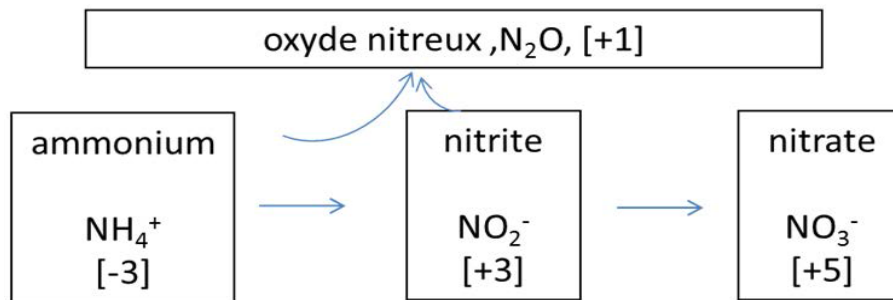
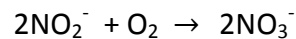
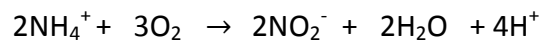
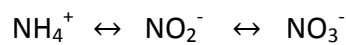


Figure 5 : Emissions de N_2O par nitrification. (les crochets indiquent le degré d'oxydation des composés azotés)

Equations :



Dénitrification: La dénitrification est un processus bactérien de réduction dissimilaire des oxydes d'azote successivement en 4 étapes.

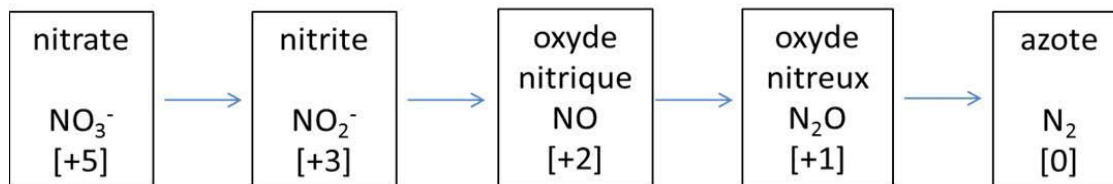
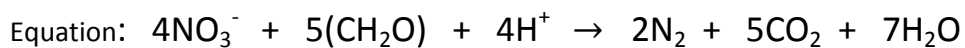


Figure 6 : Emissions de N_2O par dénitrification sensu stricto. (les crochets indiquent le degré d'oxydation des composés azotés)



CH_2O : matière organique

Les principales émissions de N_2O sont celles causées par l'agriculture mais aussi par les industriels lors des ateliers de production d'acide adipique, d'éthanedial et d'acide nitrique.

Concernant l'agriculture, son émission est due à l'utilisation d'ammoniac, de sulfate d'ammonium, de nitrate de chaux, d'urée et autres engrais azotés.

IV – Matériels et méthodes

A . Chromatographie en Phase Gazeuse – ECD

La Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) est une méthode de séparation des molécules d'un mélange liquide ou gazeux ayant une température d'ébullition très faible généralement inférieure à 250 °C permettant de les identifier et de les quantifier.

Cet outil a vu le jour dans les années 50 mais reste encore une technique très répandue dans de nombreux laboratoires d'analyse de par sa facilité d'utilisation et sa rapidité.



Figure 7 : Chromatographe en phase gazeuse (CPG)

Composition :

- Un préleveur automatique qui permet le prélèvement et l'injection d'échantillon dans les tubes hermétiques placés sur le support
- L'injecteur est la partie où le préleveur va déposer l'échantillon

- Un gaz vecteur, c'est la phase mobile (ici Argon-Méthane)
- Une colonne remplie (grains de silice) constituée d'un tube en acier inoxydable (3mm*2m)
- Un four qui permet de chauffer la colonne à 250°C afin que l'échantillon injecté soit entièrement gazeux.
- Un détecteur à capture d'électrons (ECD)

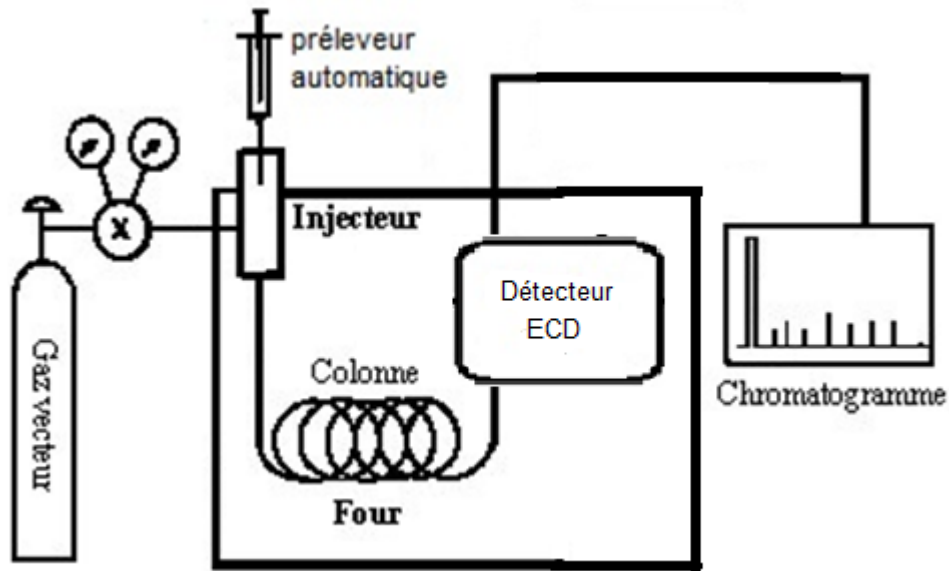


Figure 8 : schéma CPG-ECD

Principe de fonctionnement :

Le mélange à analyser est injecté et vaporisé à l'entrée d'une colonne qui renferme une substance solide ou liquide appelée phase stationnaire (PS). Le mélange est transporté à travers la colonne à l'aide d'un gaz vecteur. En fonction de l'affinité entre la PS et les différentes molécules de l'échantillon, les constituants sortiront plus ou moins vite de la colonne.

Ils arriveront ensuite sur l'électrode du détecteur qui mesurera la quantité de chacun des constituants traduite par l'aire de leur pic.

Leur temps de rétention peut varier si on modifie la longueur de la colonne et le débit mais leur ordre de sortie restera le même si la nature de la PS ne change pas.

Le gaz vecteur (ici Ar-Me) est ionisé par les particules β émises par une source radioactive de Nickel 63 et les électrons sont recueillis par une électrode centrale.

Lorsque passe un produit ionisable dans le détecteur EDC, celui va capter des électrons diminuant ainsi le courant reçu par l'électrode. Ce courant est mesuré et retranscrit en signal.

Etalonnage

Cet appareil est calibré en 3 points avec des bouteilles de gaz étalon à 400, 702 et 1460ppb avec 3 répétitions par point.

Caractéristiques propres

Le dispositif Trace GC Ultra + Triplus RSH est non destructif. Il est possible d'analyser plusieurs fois un même échantillon de petit volume grâce à l'emprisonnement du gaz dans les vials.

Il est possible d'utiliser le passeur automatique (60 positions) ou d'injecter manuellement les échantillons.

L'analyse est assez longue : 8min/échantillon (agitation, injection et quantification).

La sensibilité annoncée est de 20ppb pour une gamme de mesure très large allant de 300ppb à 400ppm.

Applications principales :

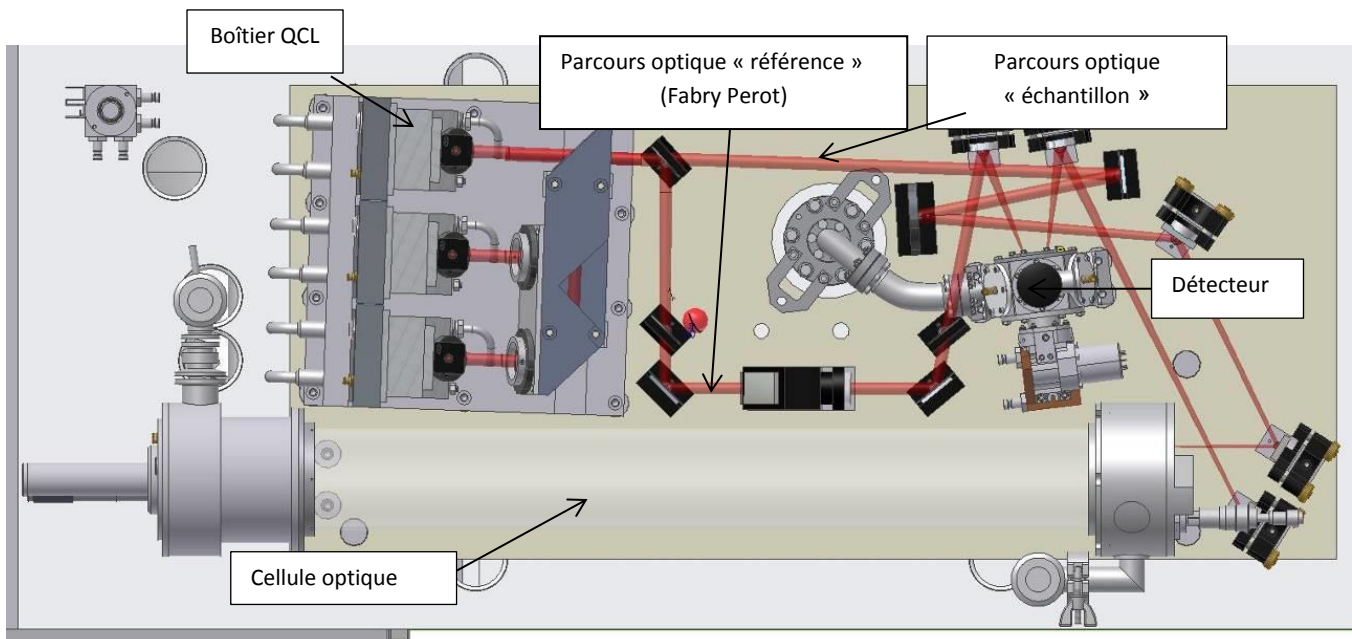
La CPG-ECD permet principalement, au sein de l'UR SOLS, de mesurer les émissions de N₂O au terrain par les sols par la méthode des chambres statiques (voir Annexe A).

Elle est aussi utilisée dans le cadre de diverses expérimentations en laboratoire (tests de dénitrification par exemple) ou à l'interface laboratoire-terrain (mesures de réduction du N₂O par les légumineuses, etc).

B . SPIRIT : Spectromètre Infra Rouge In Situ Troposphérique

Composition :

- Cellule optique
- Oscilloscope externe
- Débitmètre
- Pompe à vide
- Miroirs
- Boitier QCL
- Interféromètre de *Fabry-Perot* (interféromètre optique constitué de deux miroirs semi-réfléchissants plans et parallèles à hauts coefficients de réflexion)
- Laser à haute résolution spectrale



Principe de fonctionnement :

L'échantillon est traversé par un faisceau lumineux (émis à une longueur d'onde spécifique au N₂O) dont l'intensité est plus ou moins atténuée en fonction de la concentration de l'élément ciblé.

Le SPIRIT (Spectromètre InfraRouge In situ Troposphérique) est un dispositif développé par le LPC2E du CNRS comprenant un laser à cascade quantique émettant sur une bande de 2231 à 2244 cm⁻¹ permettant la mesure simultanée des concentrations de CO₂ et de N₂O.



Figure 9 : Spectromètre Infra Rouge In situ Troposphérique SPIRIT sur banc mobile

Etalonnage

Cet appareil est calibré en interne via la base de données spectroscopique internationale HITRAN qui fait référence pour les applications atmosphériques.

L'interféromètre de Fabry Perot permet d'étalonner la longueur d'onde du faisceau mais il n'est pas nécessaire d'étalonner le dispositif. On considère que le détecteur a une réponse totale.

Caractéristiques propres

Le SPIRIT permet l'analyse de flux continus en circuit fermé ou ouvert. Contrairement à la CPG-ECG, le SPIRIT est destructif. Une fois le flux analysé, celui-ci est évacué dans l'atmosphère et est de ce fait irrécupérable.

Sur cet appareil, le CO₂ est quantifié en parallèle, sa raie étant proche de celle du protoxyde d'azote.

En vue d'expérimentations autres que sur le N₂O, il est possible d'ajouter au système un autre laser.

Son temps de réponse de 5s étant faible, il est possible de suivre précisément les variations des flux de N₂O atmosphérique. La sensibilité est annoncée à 0.05 ppb.

Sa gamme de mesure s'étend de 0.65 à 2000 ppb, il n'est pas recommandé pour la quantification de fortes concentrations de protoxyde d'azote.

Applications principales

Mobile, le SPIRIT est fréquemment déplacé sur le terrain afin d'effectuer des mesures d'émission de N₂O par les sols et les hydro-systèmes avec fast box et chambres flottantes

Il permet aussi d'effectuer des mesures à l'interface terrain-laboratoire. L'INRA Orléans étant équipé d'un simulateur de pluie, il est possible d'étudier les émissions de sols prélevés affectés par une pluie maîtrisée.

C . MEGATEC 46i : Analyseur de N₂O

L'analyseur de marque Thermo Scientific modèle 46i développé par la société Mégatec 91 est un appareil propre à la quantification du N₂O.



Figure 10 : Analyseur de N₂O à corrélation IR (Mégatec 46i)

Composition :

- Capillaire échantillon
- Pompe
- Moteur du chopper
- Roue à corrélation
- Chopper
- Capteur de pression
- Capteur de débit échantillon
- Détecteur optique IR
- Miroirs
- Banc optique
- Filtre passe-bande
- Système de chauffage du banc

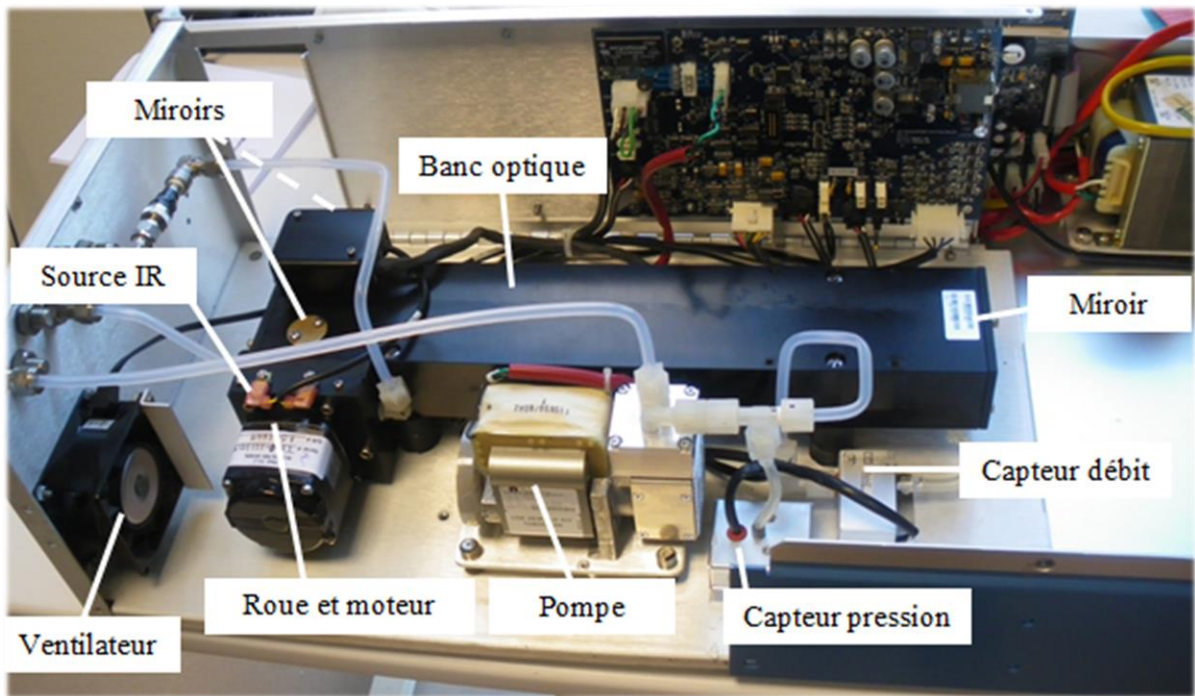


Figure 11 : composition interne du Mégatec 46i

Principe de fonctionnement :

La radiation IR passe à travers un chopper puis à travers une roue à corrélation qui alternent entre le vide, le N_2O et une partie pleine en permanence.

Lorsque le rayon passe par le N_2O solide, l'absorbance à sa longueur d'onde est saturée. On peut alors s'affranchir des autres gaz présents en comparant ce spectre à celui fait lors de la mesure dans l'espace vide.

L'espace opaque (plein) permet de faire le blanc en comparant son spectre à celui de l'espace transparent (vide) et ainsi supprimer le bruit de fond.

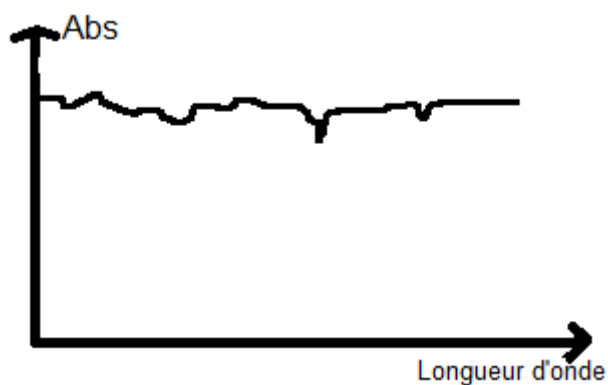


Figure 12: analyse à plein (Mégatec 46i)

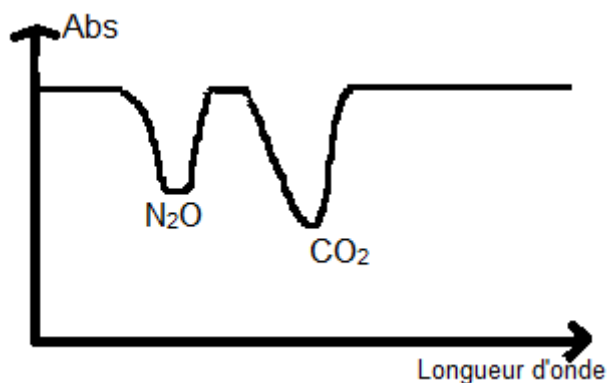


Figure 13: analyse à vide (Mégatec 46i)

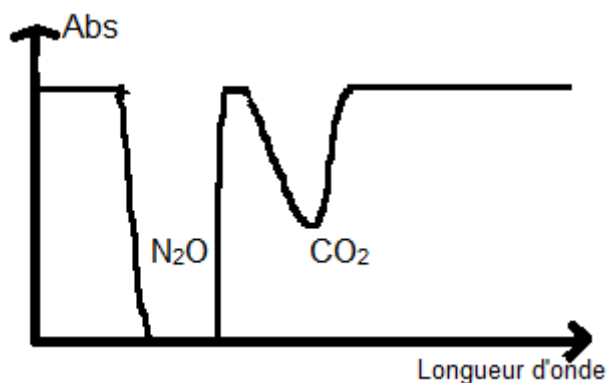


Figure 14: analyse sur N₂O (Mégatec 46i)

La radiation traverse ensuite un filtre optique et un ensemble de miroirs réfléchissants situés à l'intérieur de la cellule. Dans le cas où la bande de CO₂ se confond avec celle du N₂O, il y a une erreur. Il est alors possible de s'en affranchir en posant une capsule de CO₂ pure entre les miroirs afin que l'émission à sa longueur d'onde soit totalement absorbée et n'apparaisse pas sur les spectres. Le rayon IR quitte ensuite la cellule de mesure vers un détecteur IR.

Étalonnage

Pour l'analyseur de N₂O, il est nécessaire de procéder à un étalonnage à l'aide de deux bouteilles de gaz (N₂ et N₂O).

On injectera l'azote pur dont on fixe la concentration en N₂O à 0 ppm.

Ensuite, on placera un nouveau point d'étalonnage grâce à l'injection de N₂O à concentration connue et vérifiée, puis on fixera sa valeur précise. Il s'agira ici d'un gaz étalon à 1460 ppb.

Caractéristiques propres

Le Mégatec 46i permet l'analyse de flux continus, ouverts ou fermés. Il est de ce fait, tout comme le SPIRIT, destructif.

Sa sensibilité est annoncée à 50 ppb, avec une gamme de mesure allant de 0.02 à 50 ppm.

Applications principales

L'appareil permet de quantifier les émissions de N_2O au terrain par les sols avec des chambres automatiques et d'effectuer des expérimentations de laboratoire telles que la méthode multi-step outflow, par exemple (suivi conductivité hydraulique et émissions de N_2O par cylindres de sols).

V - Méthode de caractérisation de l'exactitude des analyseurs

A . Quelques définitions : qu'est-ce que l'exactitude ?

La fidélité est l'étroitesse de l'accord entre les valeurs mesurées obtenues par des mesurages répétés du même objet.

La justesse, quant à elle, est l'étroitesse de l'accord entre la moyenne d'un nombre infini de valeurs mesurées répétées et une valeur de référence.

La combinaison de ces deux notions permet de déterminer l'exactitude d'une méthode.

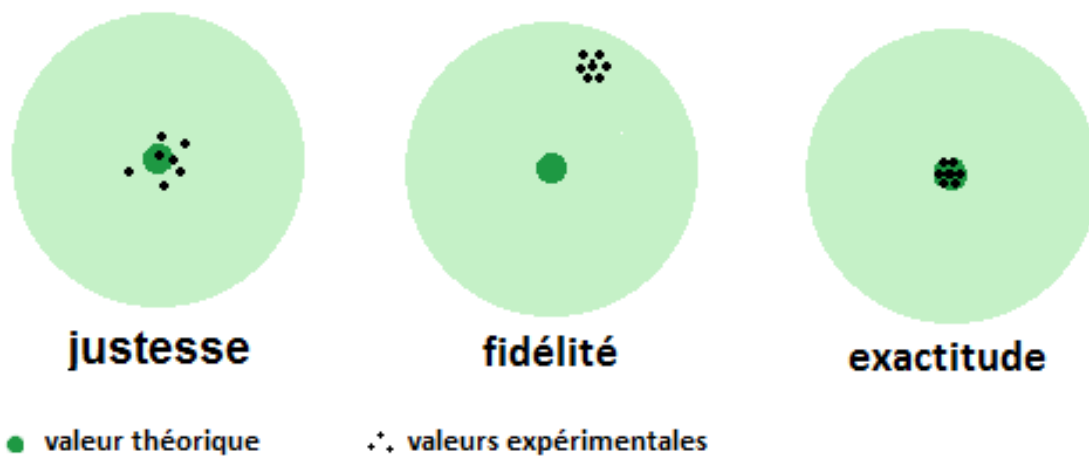


Figure 15: schéma explicatif de la justesse, la fidélité et l'exactitude.

B . Plan expérimental de caractérisation

Afin de caractériser les 3 dispositifs de mesure du N₂O étudiés (CPG, SPIRIT, Mégatec), nous travaillerons avec des bouteilles de gaz étalon contenant un mélange de N₂O et N₂, air liquide, de qualité Saphir.

Dans un premier temps, nous utiliserons 4 niveaux de concentrations différents : 250, 397, 501 et 999 ppb. (voir certificats d'analyse en Annexe B, C, D et E).

L'acquisition des résultats se fera sur 6 jours avec 5 répétitions/niveau. Au total, nous récupérerons 30 valeurs expérimentales qui nous permettront le calcul des critères de justesse et de fidélité : écart types, biais relatifs, intervalles de confiance...

Dans un deuxième temps, plusieurs mesures du N₂O atmosphérique seront effectuées simultanément afin de s'affranchir de l'incertitude sur les concentrations des bouteilles étalons fournies.

C . Calcul des critères d'exactitude

Les jeux de données acquis pour chaque analyseur permettront de calculer des critères de fidélité et de justesse listés ci-dessous.

Ecart type de répétabilité S_R

L'écart type de répétabilité est l'écart moyen entre toutes les valeurs mesurées sur un même niveau.

$$s_R = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

x_i : i^{ème} valeur sur l'ensemble des n mesures d'un échantillon (ppb)

\bar{x} : valeur moyenne de l'ensemble des n mesures (ppb)

n : nombre de mesures

Son unité sera, dans notre cas, le ppb.

Ecart type inter-série S_B

L'écart type inter-série est l'écart moyen entre les valeurs mesurées sur la même série d'acquisition, sur un même niveau.

$$s_B = \sqrt{\frac{\sum_{ij}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{n_j - 1}}$$

x_{ij} : i^{ème} valeur sur n mesures d'une série d'échantillon d'un niveau j (ppb)

\bar{x}_j : valeur moyenne des mesures d'une série (ppb)

n_j : nombre de mesures d'un échantillon sur une série

Son unité sera, dans notre cas, le ppb.

Ecart type de fidélité intermédiaire S

L'écart type de fidélité intermédiaire combine les notions d'écart type de répétabilité et inter-série.

$$s = \sqrt{s_r^2 + s_B^2}$$

s_B : Ecart type inter-série (ppb)

s_r : Ecart type de répétabilité (ppb)

Son unité sera, dans notre cas, le ppb.

Coefficient de variation de fidélité intermédiaire CV

Le CV exprime le pourcentage que représente l'écart type de fidélité intermédiaire par rapport à la moyenne des mesures d'un échantillon.

$$CV = \left(\frac{s}{\bar{x}} \right) \times 100$$

s : écart type de fidélité intermédiaire des mesures d'un échantillon (ppb)

\bar{x} : moyenne de l'ensemble des mesures d'un échantillon (ppb)

Le coefficient de variation de fidélité intermédiaire sera donc un pourcentage (%).

Biais moyen absolu

Le biais moyen est la moyenne des différences entre chaque mesure et la concentration attendue d'un échantillon. L'absolu permet de s'affranchir du signe de la différence.

$$\text{Biais moyen absolu} = \overline{|z - x|}$$

z : Valeur théorique de l'échantillon (ppb)

x : Valeur mesurée de l'échantillon (ppb)

Le biais moyen absolu s'exprimera, dans notre cas, en ppb.

Biais moyen relatif

Le biais moyen relatif exprime la moyenne des pourcentages d'erreurs entre la valeur mesurée et la valeur attendue.

$$\text{Biais moyen relatif} = \overline{\left(\frac{x-z}{z}\right)} \times 100$$

z : Valeur théorique de l'échantillon (ppb)

x : Valeur mesurée de l'échantillon (ppb)

Le biais moyen relatif s'exprime donc en pourcentage (%).

Taux de récupération moyen

Le taux de récupération moyen est la moyenne des rapports entre la valeur mesurée et la valeur théorique d'un échantillon.

$$\text{Taux de récupération moyen} = \overline{\left(\frac{x}{z}\right)} \times 100$$

z : Valeur théorique de l'échantillon (ppb)

x : Valeur mesurée de l'échantillon (ppb)

Le taux de récupération moyen est un pourcentage (%).

Intervalle de confiance μ

L'intervalle de confiance permet d'évaluer la précision de l'estimation d'un paramètre statistique sur un échantillon.

C'est un intervalle dans lequel on a 95% de chance de trouver l'échantillon car nous travaillerons avec un risque $\alpha=0,05$.

Il sera affecté à la valeur mesurée en tant que marge de confiance inférieure et supérieure.

$$\mu = \left[x - t_{\alpha} \frac{s}{\sqrt{n}} ; x + t_{\alpha} \frac{s}{\sqrt{n}} \right]$$

x : Valeur de l'échantillon

t_{α} : quantile de Student au seuil de confiance α à k degré de liberté fourni par la table de la loi de Student

n : nombre de mesures de l'échantillon

s : écart type de répétabilité des mesures de l'échantillon

L'intervalle de confiance sera exprimé, dans notre cas, en ppb.

Nous comparerons ensuite la cohérence des valeurs données par les dispositifs par rapport aux valeurs théoriques et vis-à-vis des caractéristiques propres attendues. Pour ceci, les calculs des écarts-types, des biais et des intervalles de confiances seront nécessaires.

VI – Résultats

A . Caractérisation de l'exactitude

1. CPG-ECD

Les résultats obtenus pour le CPG-ECD sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Critères	Niveaux				Unité
	1	2	3	4	
Concentration moyenne théorique	250	397	501	999	ppb
Concentration moyenne retrouvée	253,28	404,403	498,820	972,058	ppb

FIDELITE

Ecart type de répétabilité	16,524	17,073	18,871	24,996	ppb
Ecart type inter-séries	13,591	12,120	14,293	21,202	ppb
Ecart type de fidélité intermédiaire	21,395	20,938	23,673	32,777	ppb
Coefficient de variation de fidélité intermédiaire	8,558	5,274	4,725	3,281	%

JUSTESSE

Biais moyen absolu	3,280	7,403	2,180	26,942	ppb
Biais moyen relatif	1,312	1,865	0,435	2,697	%
Taux de récupération moyen	101,312	101,865	99,565	97,303	%
Intervalle de Confiance	6,170	6,370	7,050	9,320	ppb

Tableau des critères d'exactitude calculés pour le CPG

Nous avons également tracé dans un premier temps le graphique conc. Mesurée vs conc. Théoriques.

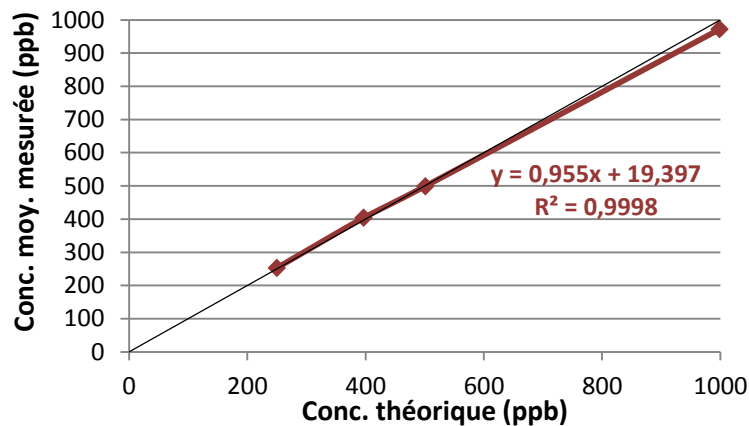


Figure 16 : Graphique des concentrations mesurées VS concentrations théoriques - CPG

On constate que le biais moyen relatif est légèrement plus élevé pour le niveau de concentration le plus haut. On n'observe cependant pas d'erreur systématique. De même, l'écart type augmente avec le niveau de concentration. On perd en répétabilité dans les concentrations plus élevées.

Cependant, la valeur moyennée des écarts types de fidélité intermédiaire correspond à la sensibilité attendue puisqu'elles sont respectivement égales à environ 25 ppb et 20 ppb.

La droite tracée (figure 16) grâce aux résultats expérimentaux sur les 4 différents niveaux de concentration est proche de la droite ($x=y$). Les valeurs mesurées sont donc globalement cohérentes avec les valeurs attendues.

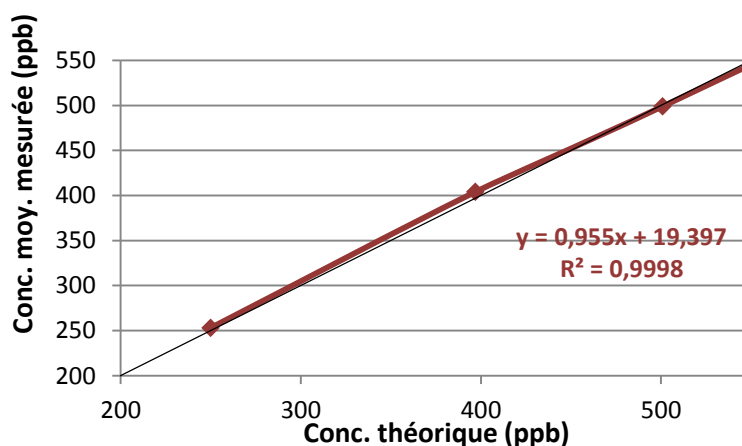


Figure 17 : Zoom sur [200;550]ppb de la figure 16

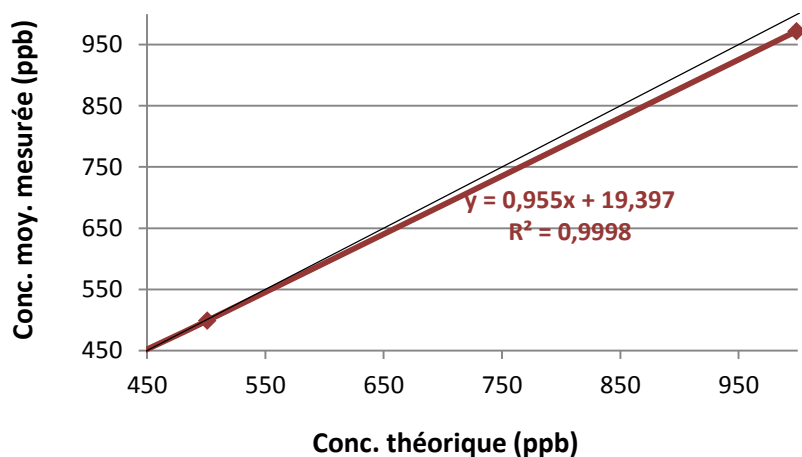


Figure 18: Zoom sur [450;1000]ppb de la figure 16

2. Mégatec 46i

Les résultats obtenus pour le Mégatec sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Critères	Niveaux				Unité
	1	2	3	4	
Concentration moyenne théorique	250	397	501	999	ppb
Concentration moyenne retrouvée	237,660	378,864	478,777	967,508	ppb

FIDELITE

Ecart type de répétabilité	7,674	5,244	3,311	5,282	ppb
Ecart type inter-séries	2,593	4,215	3,161	5,238	ppb
Ecart type de fidélité intermédiaire	8,100	6,728	4,577	7,439	ppb
Coefficient de variation de fidélité intermédiaire	3,240	1,695	0,914	0,745	%

JUSTESSE

Biais moyen absolu	12,340	18,136	22,223	31,492	ppb
Biais moyen relatif	4,936	4,568	4,436	3,152	%
Taux de récupération moyen	95,064	95,432	95,564	96,848	%
Intervalle de Confiance	2,866	1,958	1,236	1,972	ppb

Tableau des critères d'exactitude calculés pour le Mégatec 46i

Nous avons également tracé dans un premier temps le graphique conc. Mesurée vs conc. Théoriques.

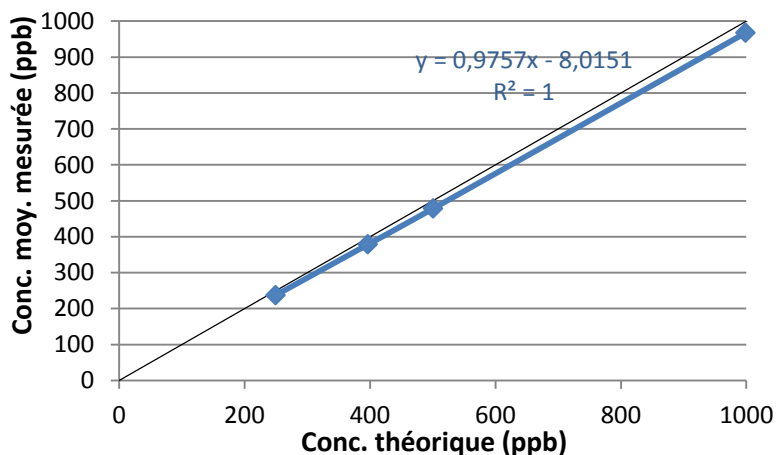


Figure 19 : Graphique des concentrations mesurées VS concentrations théoriques - Mégatec 46i

On note un léger décalage inférieur entre la droite reliant les valeurs mesurées moyennées par niveau et la droite bissectrice ($y=x$). Ceci est révélateur d'un biais systématique confirmé par les critères calculés. Le biais relatif moyen est d'environ 4% quel que soit le niveau de concentration testé.

En parallèle, on constate également une augmentation de l'écart type pour les valeurs de concentrations basses.

Cependant, la valeur moyennée des écarts types de fidélité intermédiaire est largement inférieure de la sensibilité annoncée, étant respectivement égales à environ 7 ppb et 50 ppb. Attention cependant, nous sommes dans des conditions contrôlées de laboratoire alors que l'appareil est destiné à être utilisé en extérieur sur le terrain, où des sources de variations peuvent intervenir (fluctuations de températures, présence de CO₂ ou autres gaz, etc).

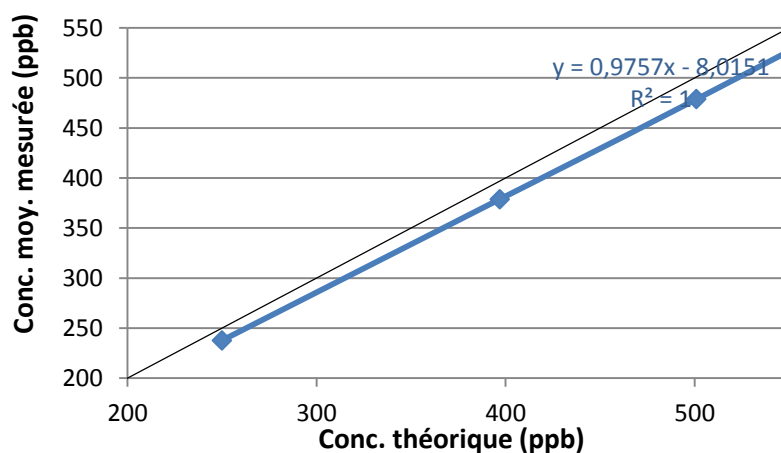


Figure 20 : Zoom sur [200;550] ppb de la figure 19

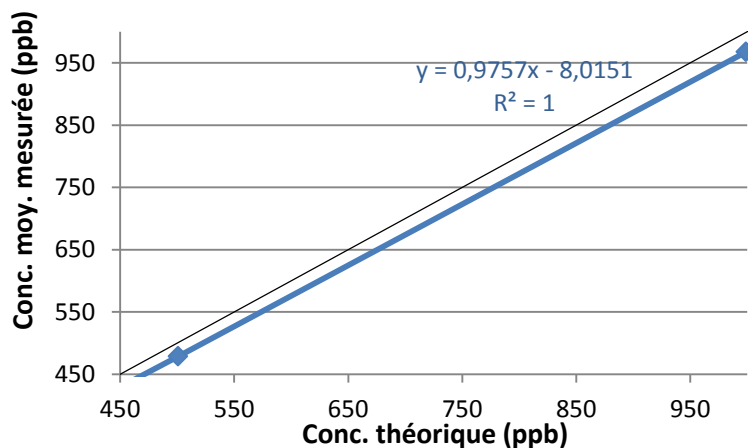


Figure 21 : Zoom sur [450;1000]ppb de la figure 19

3. SPIRIT

Les résultats obtenus pour le SPIRIT sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Critères	Niveaux				Unité
	1	2	3	4	
Concentration moyenne théorique	250	397	501	999	ppb
Concentration moyenne retrouvée	244,63	388,34	488,67	977,66	ppb

FIDELITE

Ecart type de répétabilité	1,1439	0,6184	0,8763	1,4356	ppb
Ecart type inter-séries	0,322	0,559	0,773	1,195	ppb
Ecart type de fidélité intermédiaire	1,188	0,834	1,169	1,868	ppb
Coefficient de variation de fidélité intermédiaire	0,475	0,210	0,233	0,187	%

JUSTESSE

Biais moyen absolu	5,37	8,66	12,33	21,34	ppb
Biais moyen relatif	2,15	2,18	2,46	2,14	%
Taux de récupération moyen	97,85	97,82	97,54	97,86	%
Intervalle de Confiance	2,870	1,960	1,240	2,050	ppb

Tableau des critères d'exactitude calculés pour le SPIRIT

Nous avons également tracé dans un premier temps le graphique conc. Mesurée vs conc. Théoriques.

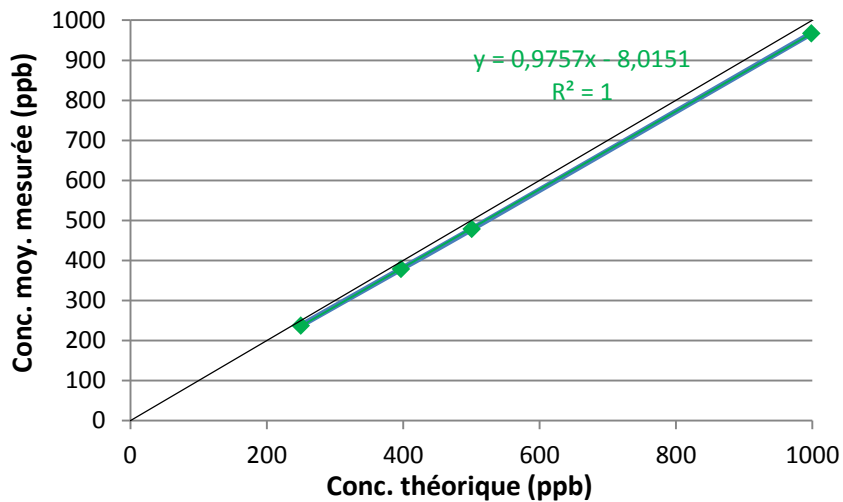


Figure 22 : Graphique des concentrations mesurées VS concentrations théoriques – SPIRIT

Les graphiques montrent une bonne cohérence des valeurs mesurées avec les valeurs théoriques. On observe toutefois un léger décalage inférieur qui semble constant. Ceci est confirmé par les résultats des calculs des critères d'exactitude qui révèlent un biais moyen relatif de l'ordre de 2% quel que soit le niveau de concentration testé.

L'écart type de répétabilité s'élève à 7,6 ppb environ contre 5,2 ppb et 3,3 ppb sur les autres niveaux.

Concernant la fidélité, la valeur moyennée des écarts types de fidélité intermédiaire est supérieure à la sensibilité annoncée, étant respectivement de 1,90 ppb et 0,05 ppb. On peut dire que l'appareil a néanmoins un niveau de répétabilité très correct.

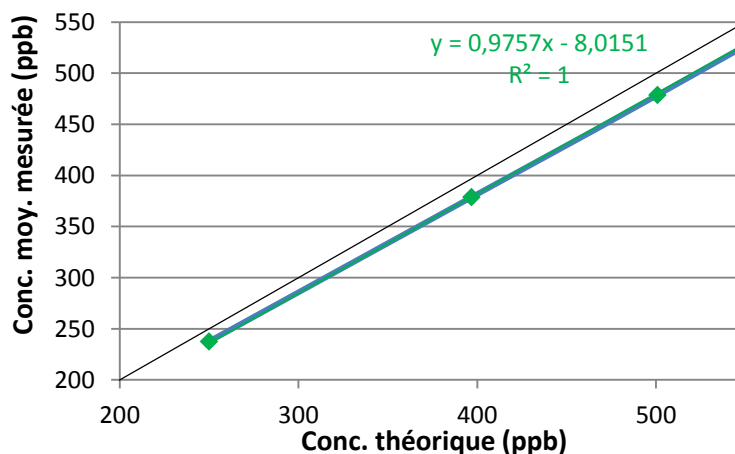


Figure 23 : Zoom sur [200;550]ppb de la figure 22

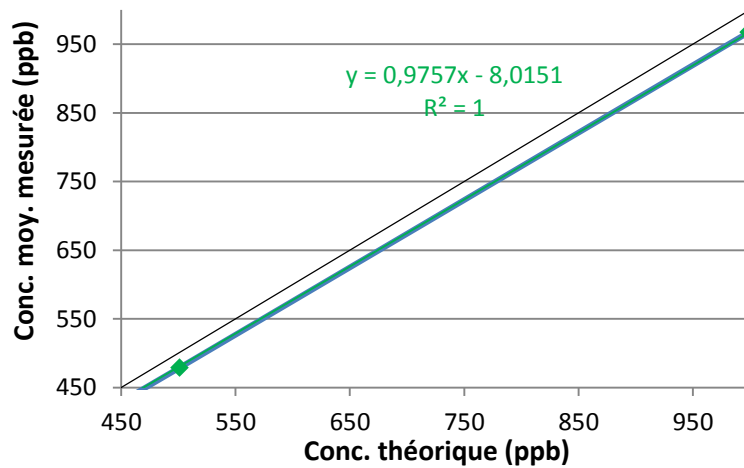


Figure 24 : Zoom sur [450;1000]ppb de la figure 22

B . Comparaison des analyseurs

Nous avons cherché à comparer les 3 analyseurs entre eux. Pour cela, des comparaisons du biais moyen relatif, de l'écart type de fidélité intermédiaire et du coefficient de variation de fidélité intermédiaire ont été effectuées pour les trois instruments de mesure.

1. Expérimentations sur gaz étalons

Sur ce graphique sont représentés les biais moyens relatifs de chaque appareil en fonction des concentrations étalons.

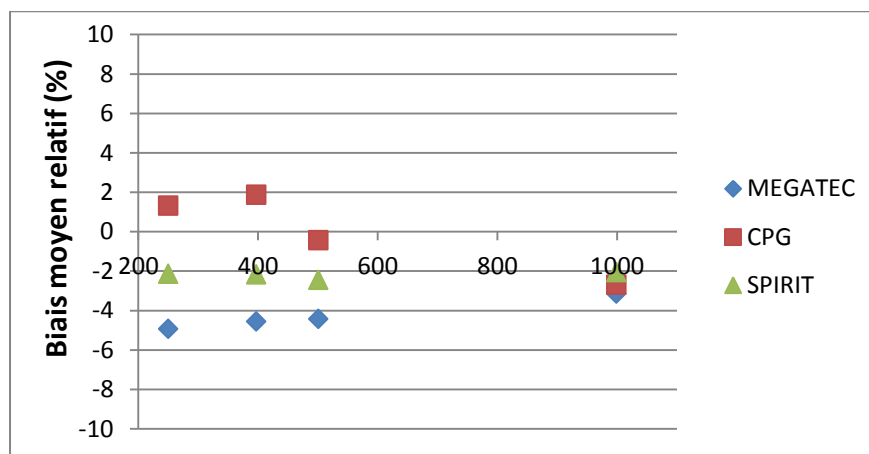


Figure 25 : Graphique de comparaison des biais relatifs des dispositifs en fonction des niveaux de concentration

Le SPIRIT présente les biais les plus faibles, bien que systématiques de l'ordre de 2%. Le Mégatec est l'appareil qui présente les biais les plus importants, systématiques également de l'ordre de 4%. Concernant le CPG, les biais sont aléatoires et de + ou - 3%. Globalement la justesse des trois équipements est relativement bonne.

Sur ces graphiques sont représentés les écarts types et les coefficients de variation de fidélité intermédiaires de chaque appareil en fonction des concentrations étalons.

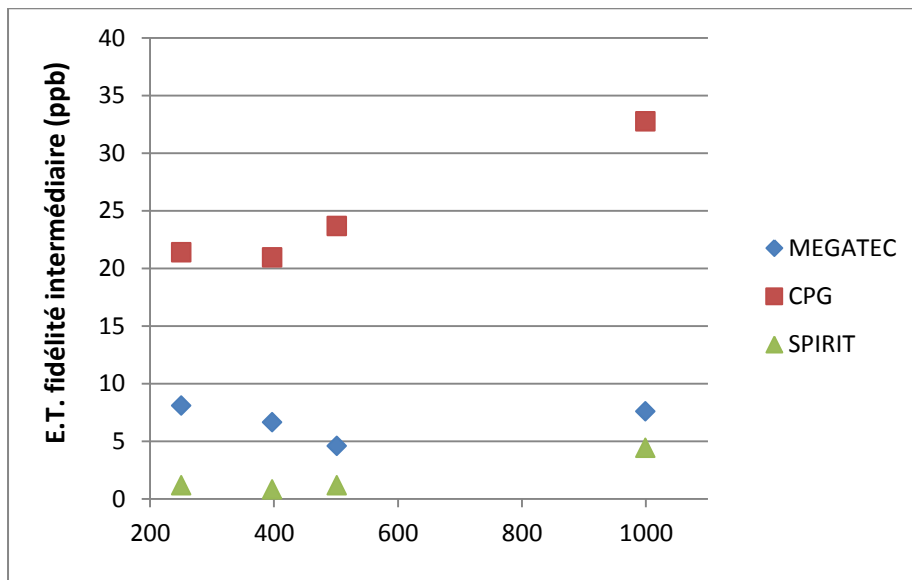


Figure 26 : Graphique de comparaison des écarts types de fidélité intermédiaire des dispositifs VS niveaux de concentration

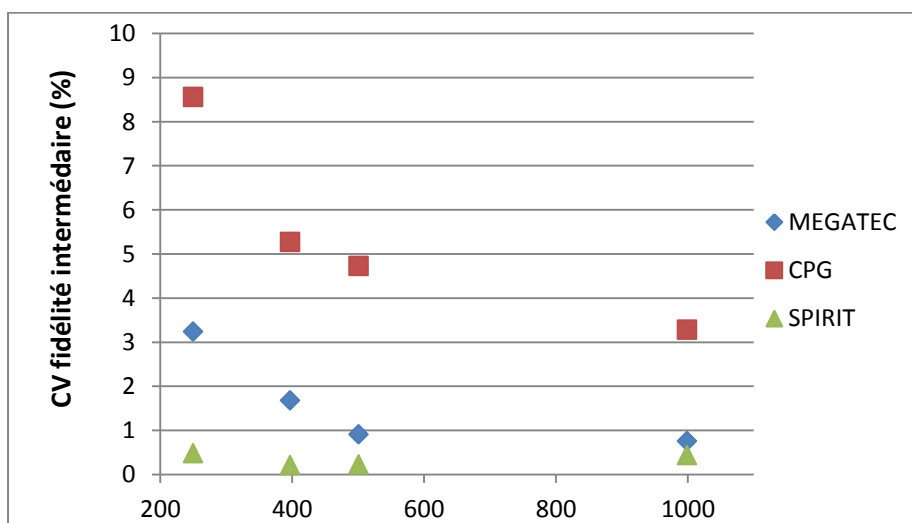


Figure 27 : Graphique de comparaison des coefficients de variations de fidélité intermédiaire des dispositifs VS niveaux de concentration

L'appareil le moins répétable est le CPG, quel que soit le niveau de concentration et avec une augmentation de l'écart type avec le niveau de concentration. Les écart-types sont de l'ordre de 3 fois supérieurs à ceux mesurés pour les autres analyseurs.

Les écarts types de fidélité intermédiaires du SPIRIT sont les plus faibles puisqu'ils sont de l'ordre de 1 à 2 ppb.

La précision des mesures effectuées par le SPIRIT est inférieure à 0,5% quel que soit le niveau de concentration testé, contrairement aux deux autres analyseurs. Pour le Mégatec et le CPG, elle sera respectivement de 1 à 3% et de 3 à 10%, avec notamment de plus grandes imprécisions sur les valeurs de concentrations les plus faibles.

Sur 4 derniers graphiques ont été représentées les concentrations mesurées avec chaque dispositif ainsi que la valeur de concentration de chaque niveau étudié.

Chaque valeur a été affectée de son intervalle de confiance pour, à terme, pouvoir conclure de la cohérence des résultats relevés avec les valeurs attendues.

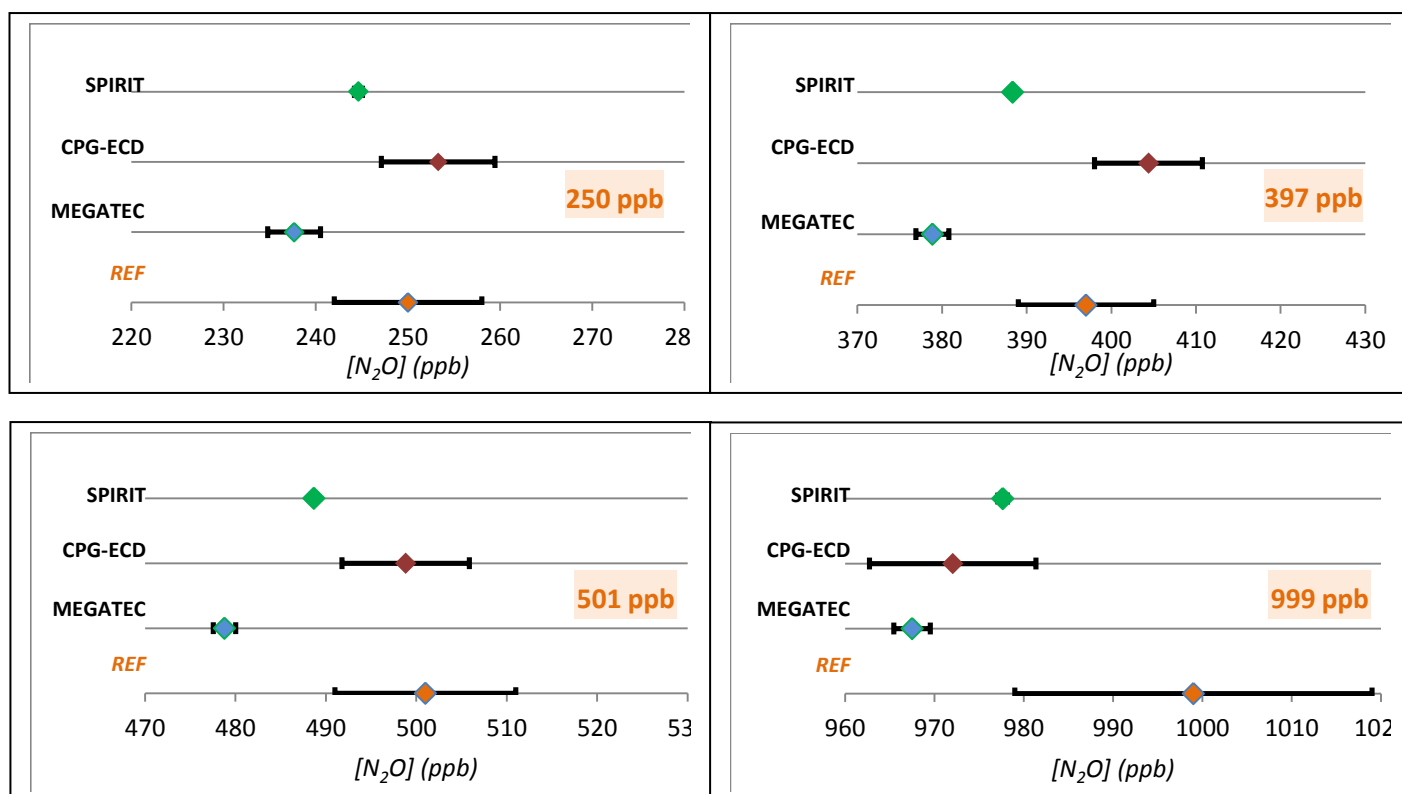


Figure 28 : Graphiques comparant la cohérence des valeurs théoriques et mesurée affectées de leur intervalle de confiance pour chaque niveau de concentration

On observe globalement une bonne concordance des résultats entre eux, aux biais systématiques près (identifiés précédemment), et avec les valeurs théoriques. Sauf pour le niveau de concentration à 999 ppb pour lequel les valeurs des 2 appareils sont cohérentes entre elles mais décalées par rapport à la valeur théorique.

On peut s'interroger dans ce cas sur la justesse de la valeur fournie pour cette bouteille étalon par son certificat d'étalonnage. On voit d'ailleurs que l'intervalle de confiance associé à cette valeur théorique est beaucoup plus élevé que pour les autres niveaux de concentrations.

2. Expérimentation sur air ambiant

Le graphique ci-dessous représente les résultats des mesures moyennées affectées de leur intervalle de confiance pour chaque appareil.

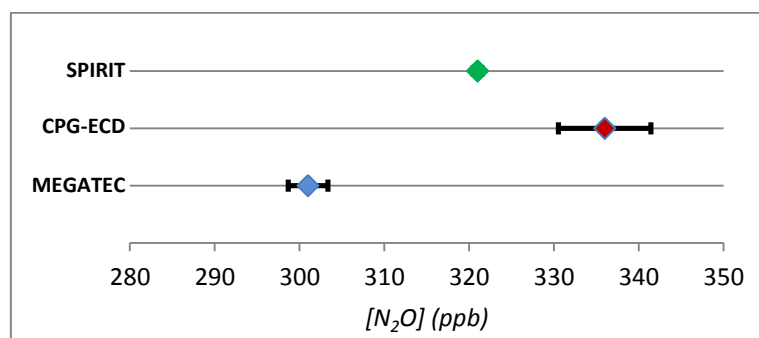


Figure 29 : Graphique comparant les concentrations mesurées sur l'air ambiant affectées de leur intervalle de confiance pour chaque analyseur

Les valeurs affectées de leur intervalle de confiance ne se chevauchant pas, on ne peut pas conclure à une cohérence des mesures effectuées par les 3 appareils.

Ce test a été effectué sur de l'air ambiant extérieur, donc à une concentration atmosphérique de l'ordre de 320 ppb ce jour-là. C'est le SPIRIT qui s'approche le plus de la réalité. Cependant, les résultats précédents ont montré que l'incertitude sur les faibles concentrations était généralement plus élevée, ce qui pourrait expliquer les écarts observés.

Il faudrait refaire des mesures, à différents jours, à différentes températures extérieures, dans différentes conditions pour pouvoir éventuellement identifier la/les source(s) des différences observées.

Ces résultats sont très intéressants. Ils n'interfèrent pas cependant dans les expérimentations des différents projets dans lesquels est engagée l'unité dans le sens où les mesures effectuées sont la plupart du temps des mesures de flux (cinétiques).

VII – CONCLUSIONS

A. Résultats

Les expériences menées ont permis d'acquérir une bonne connaissance des biais. Il est à présent possible de corriger les mesures effectuées sur les appareils.

Les résultats de l'étude de répétabilité sont cohérents avec la sensibilité que l'on attendait pour le CPG.

Bien qu'elle soit légèrement plus élevée pour le SPIRIT, la répétabilité reste néanmoins très correcte. Concernant le Mégatec, les expériences ont permis de révéler une bonne répétabilité, contrairement à ce qui était annoncé par le fournisseur.

Nous avons cependant été confrontés à des problèmes techniques sur le CPG qui ont pu altérer les résultats obtenus.

Le jeu de données acquis grâce aux nombreuses expériences effectuées va pouvoir servir à faire de la validation de méthode, par la technique du profil d'exactitude, dont l'utilisation est préconisée par la délégation à la qualité de l'INRA.

B. Stage

Continuant mes études par une Licence Professionnelle en Chimie analytique, cette expérience m'a permise de mieux appréhender mes projets professionnels en chimie analytique et de mieux comprendre les attentes ainsi que les qualités requises pour ce domaine.

J'ai pu mettre en pratique le savoir-faire que j'ai acquis en DUT Chimie, notamment en analyse et en chimométrie, et enrichir mon bagage professionnel.

En effet, ce stage a été bénéfique pour moi car j'ai appris à manipuler des bouteilles de gaz pour en analyser le contenu. J'ai pu découvrir de nouveaux spectromètres et faire ma première expérience sur le terrain.

ANNEXE

Annexe A : Prélèvements d'échantillons gazeux à l'interface sol-atmosphère

Le site de prélèvement d'échantillons gazeux OS² (Observatoire Spatialisé Orléanais des Sols) se trouve sur la commune d'Illiers-Combray, à 25km de Chartres. Il s'agit d'une parcelle de champ destinée à la culture de blé appartenant à un agriculteur partenaire.

Ce site a été choisi pour sa diversité puisqu'il permet d'analyser 4 conditions différentes sur un espace réduit :

- Sol drainé
- Sol non drainé
- Sol à faible ruissellement
- Sol à fort ruissellement

La proximité permet de comparer l'impact de ces conditions au même moment sur les émissions en N₂O des sols sans tenir compte du facteur météorologique ou géographique.

Une station météo et un humidimètre TDR (time domain reflectometry) sont installés sur le site afin de suivre les conditions météorologiques.

Les analyses des échantillons prélevés permettent d'étudier les émissions de N₂O fonctions d'une multitude de facteurs.

I - Procédé de prélèvement d'échantillons

Afin de prélever le N₂O de chaque parcelle, des chambres métalliques hermétiques sont placées à l'interface sol-atmosphères.

Plusieurs prélèvements sont faits à 30min d'intervalle par les sorties présentes sur le dessus de chaque chambre à l'aide d'une seringue et d'un tube sous vide.

Certaines chambres ont été automatisées pour mesurer les flux gazeux en continu.

Ce procédé permet de quantifier et suivre l'évolution du dégagement gazeux au court du temps en fonction de plusieurs conditions croisées.



Chambres automatiques permettant de mesurer localement les flux de N₂O à la surface du sol

D'autre part, des prélèvements de terre à 0-10cm, 20-30cm et 30-60cm de profondeur sont faits dans chaque parcelle afin de quantifier leur teneur en azote et mesurer leur pH sous l'interface sol/atmosphère.

Parallèlement, des analyses de température et d'humidité de la terre ainsi que du sol sont recueillies parallèlement afin de mieux comprendre les phénomènes rentrant en cause dans le processus de formation du N₂O.

II - Tubes de collecte des échantillons gazeux

Les tubes de collecte sont mis sous vide afin de recueillir l'air grâce à un phénomène d'aspiration.

Cette étape est cruciale car si le vide n'est pas optimal la quantité d'échantillon recueillie sera minimisée et les résultats seront faussés.

Les vials destinés aux prélèvements et mesures de gaz doivent préalablement être fermés hermétiquement puis mis sous vide. Cette opération requiert notamment l'utilisation d'une rampe à vide associée à une pompe rotative à palettes.

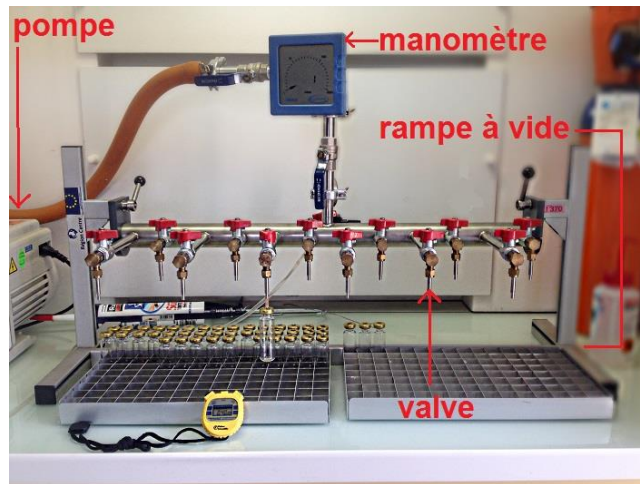


Photo de l'installation de la rampe à vide

A- Mise route de la rampe à vide

Dans un premier temps, il est nécessaire d'allumer la pompe rotative à palette environ 30min avant la mise sous vide pour la stabiliser.

On adapte une aiguille simple sur une seule des vannes de la rampe sans oublier de l'essuyer afin d'enlever le lubrifiant ajouté par les fournisseurs et favoriser une bonne rétraction du septum lors du retrait de l'aiguille.

B- Préparation des vials

On compose notre tube hermétique d'un vial de 20ml ou 5ml, d'un septum en caoutchouc et d'un bague métallique qui sera ensuite sertie à l'aide d'une pince à sertir.



Photo de l'aiguille posée sur la rampe à vide et du vial nous pression atmosphérique

C- Mise sous vide de vials

Pour placer la vial sur la rampe à vide, on vient piquer l'aiguille au centre du septum avant d'attendre 1min20s en ouvrant le vide à l'aide de la vanne rouge.

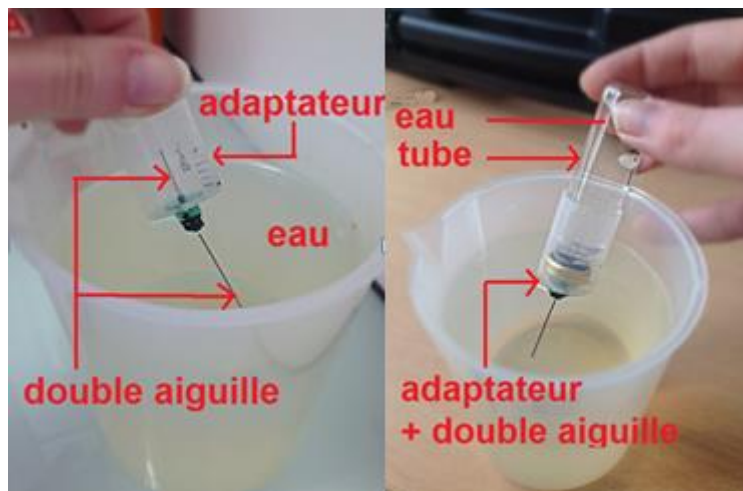
Le temps optimal de mise sous vide a été expérimenté par le personnel d'Orléans au préalable.

Une fois le temps écoulé, on retire le tube de la rampe en longeant l'aiguille avec son pouce afin de le placer directement sur le point de la piqûre pendant 2 ou 3 secondes.

D- Vérification du vide

Un test sera fait sur le tout premier tube mis sous vide. Ensuite, le test sera répété tous les 15 tubes.

Pour tester un tube, on utilise une double aiguille. Une extrémité est plongée dans l'eau, puis on adapte le tube mis préalablement sous vide sur l'autre aiguille. Le volume en eau sera alors visible, ce qui n'est pas possible avec le N₂O qui est un gaz incolore.



Images explicatives de la vérification du vide

Si le vial se remplit intégralement d'eau ou au moins avec le ménisque d'eau au niveau du col, alors ce vide a bien été effectué. Sinon, on remontera la série en effectuant un test sur les vials précédents jusqu'à valider le test.



Vial à la limite de validité

Annexe B : Tableau de mesures sur le Mégatec 46i

MEGATEC : PLAN DE CARACTERISATION

Niveaux	Séries	Concentrations des échantillons de validation (valeurs de référence) X	Concentrations mesurées (réponses instrumentales) Y				
			1	2	3	4	5
1	1	250	231,93	234,87	238,67	236,23	236,60
	2		236,07	236,40	237,53	235,00	237,33
	3		236,07	238,63	236,33	239	238,93
	4		231,57	228,9	273,63	230,57	231,53
	5		232,9	234,37	234,43	235,43	237
	6		242,37	243,53	239,87	240,27	243,27
2	1	397	375,93	378,93	375,37	375,9	368,5
	2		384,40	377,77	378,63	392,27	380,27
	3		393,23	380,17	381,33	379,57	382,23
	4		371,83	373,23	373,33	374,43	374,37
	5		373,73	377,3	378,3	379,63	379,7
	6		382,3	380,57	383,47	384,2	378,37
3	1	501	472,5	475,93	475,9	476,9	478,03
	2		478,70	477,40	480,33	479,63	478,87
	3		483,2	481,27	485,4	481,5	485,6
	4		473,77	472,97	474,7	475,23	476,57
	5		477,83	479,57	478,27	479,27	481,97
	6		478,43	478,97	480,9	481,27	482,43
4	1	999	964	963,83	963,87	965,5	965,37
	2		971,13	967,20	964,57	968,13	972,73
	3		976,47	975,43	977,13	973,07	982,23
	4		961,6	966,33	963,4	970,03	967,5
	5		969,87	965,63	969,23	967,63	964,17
	6		959,47	964,1	963,57	962,27	958,1

Séries = jours différents

Réponses instrumentales = concentrations directement mesurées par le Mégatec

Temps d'acquisition : 4 min, faire la moyenne

Annexe C : Tableau de mesures sur le CPG-ECD

CPG ECD : PLAN CARACTERISATION

Niveaux	Séries	Concentrations des échantillons de validation (valeurs de référence) X	Mesurages (réponses instrumentales) Y				
			1	2	3	4	5
1	1	250	242,33	266,06	252,74	246,42	259,79
	2		276,71	287	266,66	268,37	251,59
	3		245,04	264,13	237,2	240,96	242,7
	4		249,32	240,31	245,22	253,69	237,58
	5		272,74	280,56	278,54	261,99	249,29
	6		229,67	236,37	256,8	215,36	243,26
2	1	397	406,94	419,94	410,49	406,84	404
	2		414,61	428,16	392,86	396,55	421,75
	3		385,29	402,98	387,99	387,36	404,06
	4		385,53	391,97	428	418,2	392,78
	5		418,35	426,82	423,15	393,07	444,2
	6		380,95	389,16	408,11	384,55	377,45
3	1	501	503,84	504,79	510,18	505,59	533,67
	2		477,45	484,79	474,77	507,4	490,74
	3		492,57	480,16	488,13	486,52	503,76
	4		486,04	479,28	488,82	483,47	504,85
	5		480,66	515,67	517,61	540,16	553,51
	6		489,75	503,01	489,1	492,17	496,15
4	1	999	920,75	958,9	948,71	988,99	954,99
	2		948,55	941	952,62	962,68	950,66
	3		997,64	979,12	1005,4	984,94	999,18
	4		965,55	943	978,35	941,01	955,62
	5		989,6	988,74	1018,1	993,53	1011,2
	6		942,42	992,03	1000,6	977,96	969,91

Séries = jours différents

Mesurages (réponses instrumentales) = aires de pics CPG-ECD

Annexe D : Tableau de mesures sur le SPIRIT

SPIRIT : PLAN DE CARACTERISATION

Niveaux	Séries	Concentrations des échantillons de validation (valeurs de référence) X	Mesurages (réponses instrumentales) Y				
			1	2	3	4	5
1	1	250	245,06	246,02	244,76	244,94	244,81
	2		243,79	243,50	243,49	243,59	247,75
	3		243,84	244,35	244,64	244,32	244,09
	4		244,28	244,09	245,77	244,14	244,46
	5		243,88	244,16	243,87	247,48	243,30
	6		246,73	243,97	243,65	244,38	245,83
2	1	397	389,34	389,56	389,39	389,72	389,05
	2		388,06	388,05	387,37	387,68	387,91
	3		388,53	388,75	388,21	388,54	387,55
	4		388,82	388,25	387,83	388,53	388,27
	5		388,26	388,60	387,62	388,13	387,97
	6		387,98	387,43	388,02	388,65	388,11
3	1	501	489,87	490,48	489,93	489,86	490,25
	2		488,28	487,66	486,96	487,62	489,62
	3		488,64	488,89	488,70	488,79	488,88
	4		489,17	488,96	488,80	488,80	488,46
	5		488,56	488,06	487,73	488,22	488,17
	6		488,16	486,99	487,89	488,79	488,86
4	1	999	980,32	980,82	980,54	978,15	978,70
	2		975,67	975,73	976,39	976,34	976,38
	3		977,39	977,60	977,77	978,55	978,34
	4		978,58	977,19	976,89	978,56	977,35
	5		977,90	977,38	975,87	978,27	978,05
	6		975,96	974,76	977,43	978,28	978,61

Séries = jours différents

Mesurages (réponses instrumentales) = concentrations moyennées

Moyennes des concentrations enregistrées par le SPIRIT sur 1min

Annexe E : Tableau des mesures simultanées effectuées avec les 3 analyseurs

MESURES SIMULTANÉES

Résultats expérimentaux

Niveaux	1	2	3	4	5	
Concentrations relevées	301,8	299,7	303,1	300,5	298,2	MEGATEC
	321,0	320,7	320,8	320,5	319,9	SPIRIT
	335,1	335,9	330,5	334,9	342,7	CPG-ECD

Annexe F : Certificat d'analyse de la bouteille de N₂O à 250 ppb



INRA - SCIENCE DU SOL
CDE 272
AVENUE DE LA POMME DE PIN
45160 OLIVET

Agence AL : Centre Bourgogne
Code Produit : SM190048606
Référence AL : 27401537 / 1172872478
Produit / Emb.: KON1M/ 5 L Loué(s)
Centre logistique : FR55/DE

N° de Commande: 0272-0000002284/1

Mélange SAPHIR

CERTIFICAT

N°: 9428560001

PAGE 1 / 1

Composants	Teneur demandée	Résultat	Incertitude * ± % rel.
PROTOXYDE D'AZOTE	250	(249,5 ± 7,5) Mol-ppb	3
AZOTE		QS	

*intervalle de confiance : 95% (2 incertitudes-type)

N° bouteille :
H2NKOHF

Volume bouteille :
5 L Loué(s)

Raccord :
C

Date limite d'utilisation :
25.02.2016

T° stockage-utilisation :
-10 à 50 °C

Date d'autorisation :
25.02.2015

Pression à 15°C :
150 Bar

Pression mini d'utilisation :
10 Bar

Il s'agit d'un certificat réalisé par ordinateur, qui est valable sans signature.

Air Liquide GPM Europe
Rue Gay Lussac, F-77292 MITRY-MORY
Certification combinée n° SM / 2008 / 31169 a

Visa :
LACHAUD

Ref: SDL ALFI IM

Annexe G : Certificat d'analyse de la bouteille de N₂O à 397 ppb



INRA - SCIENCE DU SOL
CDE 272
AVENUE DE LA POMME DE PIN
45160 OLIVET

Agence AL : Centre Bourgogne
Code Produit : 074088
Référence AL : 27404773 / 1173444612
Produit / Emb.: KON1M/ 5 L Loué(s)
Centre logistique : FR55/DE

N° de Commande: 0272-0000002304/1

Mélange SAPHIR

CERTIFICAT

N°: 9431556001

PAGE 1 /1

Composants	Teneur demandée	Résultat	Incertitude * ± % rel.
PROTOXYDE D'AZOTE	400	(396,8 ± 7,9) Mol-ppb	2
AZOTE		QS	

*intervalle de confiance : 95% (2 incertitudes-type)

N° bouteille :
H16CW55

Volume bouteille :
5 L Loué(s)

Raccord :
C

Date limite d'utilisation :
24.03.2016

T° stockage-utilisation :
-10 à 50 °C

Date d'autorisation :
24.03.2015

Pression à 15°C :
150 Bar

Pression mini d'utilisation :
10 Bar

Il s'agit d'un certificat réalisé par ordinateur, qui est valable sans signature.

Air Liquide GPM Europe
Rue Gay Lussac, F-77292 MITRY-MORY
Certification combinée n° SM / 2008 / 31169 a

Visa :
LACHAUD

Ref. SDLALFI IM

Annexe H : Certificat d'analyse de la bouteille de N₂O à 501 ppb



INRA - SCIENCE DU SOL
 CDE 272
 AVENUE DE LA POMME DE PIN
 45160 OLIVET

Agence AL : Centre Bourgogne
 Code Produit : SM27264157
 Référence AL : 27401536 / 1172872490
 Produit / Emb.: KON1M/ 5 L Loué(s)
 Centre logistique : FR55/DE

N° de Commande: 0272-0000002284/1

Mélange SAPHIR

CERTIFICAT

N°: 9428559001

PAGE 1 / 1

Composants	Teneur demandée	Résultat	Incertitude * ± % rel.
PROTOXYDE D'AZOTE	500	(501 ± 10) Mol-ppb	2
AZOTE		QS	

*intervalle de confiance : 95% (2 incertitudes-type)

N° bouteille :
H2NHYRN

Volume bouteille :
5 L Loué(s)

Raccord :
C

Date limite d'utilisation :
25.02.2016

T° stockage-utilisation :
-10 à 50 °C

Date d'autorisation :
25.02.2015

Pression à 15°C :
150 Bar

Pression mini d'utilisation :
10 Bar

Il s'agit d'un certificat réalisé par ordinateur, qui est valable sans signature.

Air Liquide GPM Europe
Rue Gay Lussac, F-77292 MITRY-MORY
Certification combinée n° SM / 2008 / 31169 a

Visa :
LACHAUD

Ref. SOL ALFI IM

Annexe I : Certificat d'analyse de la bouteille de N₂O à 999 ppb



INRA - SCIENCE DU SOL
CDE 272
AVENUE DE LA POMME DE PIN
45160 OLIVET

Agence AL : Centre Bourgogne
Code Produit : SM190048543
Référence AL : 27390964 / 1170591540
Produit / Emb.: KON4M/ 5 L Loué(s)
Centre logistique : FR55/DE

N° de Commande: 0272-0000002225/1

Mélange SAPHIR

CERTIFICAT

N°: 9418186001

PAGE 1 /1

Composants	Teneur demandée	Résultat	Incertitude * ± % rel.
PROTOXYDE D'AZOTE	1	(0,999 ± 0,020) Mol-ppm	2
AZOTE		QS	

*intervalle de confiance : 95% (2 incertitudes-type)

N° bouteille :
350905

Volume bouteille :
5 L Loué(s)

Raccord :
C

Date limite d'utilisation :
29.10.2015

T° stockage-utilisation :
-10 à 50 °C

Date d'autorisation :
29.10.2014

Pression à 15°C :
150 Bar

Pression mini d'utilisation :
10 Bar

Il s'agit d'un certificat réalisé par ordinateur, qui est valable sans signature.

Air Liquide GPM Europe
Rue Gay Lussac, F-77292 MITRY-MORY
Certification combinée n° SM / 2008 / 31169 a

Visa :
MARELILLE

Ref: SDL/ALF/IM

Listes des figures

<i>Figure 1 : répartition des centres de recherche régionaux de l'INRA</i>	6
<i>Figure 2 : répartition des centres INRA Val-de-Loire</i>	6
<i>Figure 3 : schéma du centre de recherche d'Orléans</i>	7
<i>Figure 4 : schéma des processus de nitrification et dénitrification du N₂O</i>	10
<i>Figure 5 : Emissions de N₂O par nitrification. (les crochets indiquent le degré d'oxydation des composés azotés)</i>	11
<i>Figure 6 : Emissions de N₂O par dénitrification sensu stricto. (les crochets indiquent le degré d'oxydation des composés azotés)</i>	11
<i>Figure 7 : Chromatographe en phase gazeuse (CPG)</i>	12
<i>Figure 8 : schéma CPG-ECD</i>	13
<i>Figure 9 : Spectromètre Infra Rouge In situ Troposphérique SPIRIT sur banc mobile</i>	15
<i>Figure 10 : Analyseur de N₂O à corrélation IR (Mégatec 46i)</i>	17
<i>Figure 11 : composition interne du Mégatec 46i</i>	18
<i>Figure 12: analyse à plein (Mégatec 46i)</i>	18
<i>Figure 13: analyse à vide (Mégatec 46i)</i>	19
<i>Figure 14: analyse sur N₂O (Mégatec 46i)</i>	19
<i>Figure 15: schéma explicatif de la justesse, la fidélité et l'exactitude</i>	20
<i>Figure 16 : Graphique des concentrations mesurées VS concentrations théoriques - CPG</i>	25
<i>Figure 17 : Zoom sur [200;550]ppb de la figure 16</i>	25
<i>Figure 18: Zoom sur [450;1000]ppb de la figure 16</i>	26
<i>Figure 19 : Graphique des concentrations mesurées VS concentrations théoriques - Mégatec 46i</i>	27
<i>Figure 20 : Zoom sur [200;550] ppb de la figure 19</i>	27
<i>Figure 21 : Zoom sur [450;1000]ppb de la figure 19</i>	28
<i>Figure 22 : Graphique des concentrations mesurées VS concentrations théoriques – SPIRIT</i>	29
<i>Figure 23 : Zoom sur [200;550]ppb de la figure 22</i>	29
<i>Figure 24 : Zoom sur [450;1000]ppb de la figure 22</i>	30
<i>Figure 25 : Graphique de comparaison des biais relatifs des dispositifs en fonction des niveaux de concentration</i>	30
<i>Figure 26 : Graphique de comparaison des écarts types de fidélité intermédiaire des dispositifs VS niveaux de concentration</i>	31
<i>Figure 27 : Graphique de comparaison des coefficients de variations de fidélité intermédiaire des dispositifs VS niveaux de concentration</i>	31
<i>Figure 28 : Graphique comparant la cohérence des valeurs théoriques et mesurées affectées de leur intervalle de confiance pour chaque niveau</i>	32
<i>Figure 29 : Graphique comparant les concentrations mesurées sur l'air ambiant affectées de leur intervalle de confiance pour chaque analyseur</i>	33