

Stage L3 : Chambres de mesure de N₂O -Journal de bord-

L'objectif du projet est de concevoir et fabriquer des cloches de piégeage et de prélèvement des gaz à effet de serre émis par les sols, plus particulièrement du N₂O, et éventuellement du CO₂. Les personnes actuellement impliquées dans le projet sont: - Vincent Dupuis - Steve Hubert - Christian Simon - Marie Alexis - Emilie Noël

- Fablab et Greenlab ouverts tous les après-midi
- Réunions 1 vendredi sur 2 à 9h30

Synthèses des réunions

- **02/02** : Rendez-vous avec Marie Alexis
- Signature convention
-Présentation du stage avec mes missions

Je dois faire :

-Travail bibliographique : lire les 4 articles, faire une synthèse, noter mes questions et idées

-Concernant le Fablab/Greenlab : aller sur le Wiki Fablab SU (https://wiki.fablab.sorbonne-universite.fr/wiki/doku.php?id=wiki:projets:cloches_pour_mesures_d_emission_n2o_des_sols)

→ Chercher les documents que Marie Alexis a déposé sur https://fablab.sorbonne-universite.fr/wiki/doku.php?id=wiki:projets:cloches_pour_mesures_d_emission_n2o_des_sols

→ Voir si des conceptions de cloches n'ont pas déjà été créées en Fablab (en tapant des mots clés sur google comme « fablab low lost do it yourself, chambre N₂O, respiration sols, gaz à effet de serre »...

→ Rencontrer Steve Hubert (avec ou sans Marie Alexis) qui travaille sur place au Greenlab pour lui parler des cloches et parler bricolage

N₂O = protoxyde d'azote = oxyde nitreux, produit principalement par dénitrification dans des conditions anaérobies, où l'espace de pore rempli d'eau (WFPS) est >50%.

<https://www.ademe.fr/entreprises-monde-agricole/reduire-impacts/reduire-emissions-polluants/dossier/protoxyde-dazote-n2o/definition-sources-demissions-impacts-protoxyde-dazote> : Une des sources majeures d'émissions de N₂O est liée aux **phénomènes de nitrification/dénitrification dans les sols cultivés** en lien avec l'utilisation d'engrais azotés minéraux et la gestion des déjections animales. D'autres sources importantes ont été identifiées telles que certains procédés industriels → Risque pour le réchauffement + pour la couche d'ozone

Mesure de l'émission en mol de N₂O m⁻² h⁻¹.

Cet article traite des processus liés aux émissions du sol et de leurs paramètres d'influence. Il passe en revue les études sur les émissions du sol pour les types de couverture terrestre et de zones climatiques les plus importants → méthodes importantes pour mesurer les émissions du sol.

Émissions mondiales annuelles nettes du sol de ≥350 Pg CO₂e (CO₂e = équivalents de CO₂ = effet total de tous les GES normalisés en CO₂) → 21 % des réserves mondiales de C et de N du sol

Industrialisation au milieu du 18^e siècle causée par les pratiques agricoles → émissions de GES des sols.

C'est un sujet clé dans les questions de changement global, dans la recherche sur le climat et pour la gestion agricole et forestière.

Les mesures sur le terrain de l'oxyde nitrique (NO) avec des chambres ont été introduites au début du 20^{ème} siècle. La détermination des émissions d'autres gaz à l'état de traces a commencé plus tard, lorsque les analyseurs de gaz sont devenus disponibles (N₂O au début du XX^e siècle).

1) Les facteurs d'émissions du sol

L'activité microbienne, la respiration des racines, les processus de décomposition chimique, ainsi que la respiration hétérotrophe de la faune et des champignons du sol produisent des GES dans les sols → Les flux d'émission en fonction de la teneur en eau du sol (humidité), de la température du sol, de la disponibilité des nutriments et du pH, ainsi que de paramètres liés à la couverture du sol.

Les bactéries productrices de CH₄- et de N₂O nécessitent des conditions anaérobies : La production de N₂O est optimale autour de 60% de WFPS et la plus faible lorsque le WFPS est inférieur à 30%.

→ **Est ce que on connaît déjà bien les paramètres du sol sur lequel on va poser les cloches ? On connaît l'humidité par exemple ? Les paramètres du sol ont-ils une influence sur la conception des cloches ?**

→ **Le but de l'expérience est de voir comment évolue l'émission en N₂O du sol en fonction des saisons, en fonction des propriétés du sol, ou bien en fonction des années, en lien avec le réchauffement climatique ? On veut voir l'évolution des émissions de N₂O d'un seul sol ou bine comparer les émissions de plusieurs sols ?**

L'humidité et la température du sol peuvent expliquer 74% et 86% des variations des émissions de NO et N₂O. La température est importante pour la régulation des événements de gel-dégel, forçant les émissions de gaz des sols, et peut être responsable de jusqu'à 50 % des émissions annuelles totales de N₂O.

Une pression atmosphérique plus faible favorise des émissions plus élevées dans le sol en raison de la réduction de la contre-pression sur le sol.

Les émissions de N₂O diminuent uniquement dans des conditions de sol acide. La nitrification augmente avec des valeurs de pH plus élevé, puisque l'équilibre entre NH₃ et NO₃⁻ se déplace vers

l'ammoniac → prendre en compte les pratiques agricoles.

La respiration du sol diminue avec l'âge du peuplement, en raison d'une biomasse de racines fines plus faible.

2) Effets des types d'utilisation et de couverture des sols sur les émissions de GES du sol

→ **Dans quel environnement (biome) allons-nous faire les mesures ?**

→ **Un sol qui séquestre beaucoup de GES en émet-il obligatoirement beaucoup ? Un sol qui séquestre peu de gaz peut-il en émettre beaucoup ?**

→ **Un sol qui émet des GES se recharge-t-il instantanément en GES ? Sinon, combien de temps met-il à se recharger ?**

→ **Que veut dire une corrélation fortement négative entre les émissions de N₂O et le rapport C/N ?**

Les sites de pâturage pâturés par des moutons ont émis moins de N₂O que les sites pâturés par des bovins, tandis que les émissions les plus faibles ont été enregistrées dans les pâturages non pâturés.

Le taux moyen d'émission de N₂O des sols forestiers tropicaux ($1,23 \pm 2,09$ mol N₂O m⁻² h⁻¹) est au moins 2 à 3 fois supérieur à celui des sols des forêts tempérées ($1,23 \pm 2,09$ mol N₂O m⁻² h⁻¹). Le flux annuel moyen des émissions de N₂O des sols de la forêt boréale est faible avec $0,10 \pm 0,08$ mol N₂O m⁻² h⁻¹.

La variabilité interannuelle des émissions de GES est contrôlée par la variabilité climatique et les paramètres internes à l'écosystème.

Le taux moyen d'émission de N₂O par les prairies était faible avec 10 mol N₂O m⁻² h⁻¹. Ce taux est toutefois plus élevé que celui des cultures (<5 mol m⁻² h⁻¹), sauf pour les sols organiques secs et stériles. Les pratiques de pâturage et de non-travail du sol sur les prairies ont augmenté les taux d'émission de N₂O. Si l'on néglige les zones humides dans le bilan global en raison de leur couverture terrestre très limitée, les prairies ont augmenté leur taux d'émission de N₂O.

3) Méthodologies pour quantifier les émissions de GES des sols

Principe des systèmes de chambres : Une boîte ou un cylindre est placé sur la surface du sol de manière à ce que la section de sa base soit ouverte sur le sol. Les gaz émis s'accumulent dans l'espace de tête de sa chambre. Le changement du rapport de mélange peut être analysé avec divers capteurs de gaz, par exemple la chromatographie en phase gazeuse (CO₂, N₂O, CH₄), spectrométrie IR, ...

Pour couvrir de manière représentative les flux à l'échelle du site, les systèmes de chambres doivent être facilement et rapidement déplacés.

Chambres ouvertes ou fermées ? Opaques ou transparentes ?

Toutes les chambres doivent être installées sur un **collier** (en acier ou en PVC bon marché) afin d'éviter les fuites de gaz de la chambre.

→ Évaluation des données par régression linéaire et non linéaire (exponentielle), en utilisant la pente du changement de concentration dans l'espace de tête de la chambre.

→ Modélisation des résultats.

→ **Est ce que on veut des chambres mesurant uniquement le N₂O ou bien aussi les paramètres environnementaux (température de l'air, la pression et l'humidité...) ?**

→ **Quelle type de chambre choisir ?**

→ **A l'intérieur de la chambre, quel genre de capteur permet la quantification du N₂O ?**

→ **Comment voit-on concrètement les résultats ? (sur le capteur directement ou bine chambre reliée à un ordinateur ?...)**

a) Chambres fermées

Chambres statiques fermées : les plus courantes pour l'analyse des flux de CH₄ et de N₂O

Chambres dynamiques fermées : mesure des gaz à l'intérieur ou à l'extérieur de la chambre.

→ **Version manuelle ou automatique ?** Les chambres automatiques peuvent être équipées d'un couvercle mobile, comparable au couvercle à charnière d'une chope à bière traditionnelle, qui permet l'échange de gaz.

Un **ventilateur** supplémentaire mélange l'air intérieur pour maintenir un niveau constant et homogène de l'augmentation des gaz émis.

Attention aux **problèmes dus à des rapports de mélange élevés** dans l'espace de tête.

Les chambres manuelles sont capables de couvrir la variabilité spatiale car elles sont portables et facilement repositionnables ou déplaçables. Leur principal inconvénient est qu'elles doivent être actionnées manuellement en permanence.

Pour obtenir des performances similaires avec des chambres automatiques, de nombreux systèmes supplémentaires sont nécessaires. Les systèmes automatiques peuvent être utilisés pour un contrôle continu et ne doivent pas être assistés.

Temps d'accumulation pour les mesures de gaz : Le temps d'accumulation pour les mesures de N₂O se situe entre 30 et 90 min.

La spectroscopie par abaissement de l'anneau de cavité (CRDS) existe pour les systèmes de surveillance, où le CO₂, le CH₄ et le N₂O sont analysés à partir d'un seul échantillon, comme la chromatographie en phase gazeuse. Cependant, la CRDS est plus rapide, avec des mesures toutes les 8 secondes, contre 3 à 4 minutes pour la chromatographie en phase gazeuse (GC).

→ **Question du coût ?**

B) Chambres ouvertes

Chambre dynamique ouverte : ses deux ouvertures aspirent l'air ambiant et génèrent un flux continu de gaz. Les concentrations de gaz sont analysées à l'entrée et à la sortie de la chambre (différence des concentrations aux deux extrémités). → Pas de temps d'accumulation, conditions sèches et chaudes en été avec de faibles taux d'échange gazeux.

Notes : article Maljanen et al., 2002 pour une application "du type de celle qui nous intéresse"

Les tourbières boréales naturelles agissent généralement comme des puits pour le dioxyde de carbone et des sources de méthane.

En Finlande, environ 25 % des émissions anthropiques totales de N₂O anthropogènes totales ont été estimées comme étant émises par les sols agricoles organiques.

→ Variation à court terme des flux de N₂O et de CH₄ dans des sols organiques boréaux avec différentes pratiques culturales (prairie, sol labouré nu, forêt), avec un système de chambre automatique in situ. + précipitations et la température de l'air ont aussi été enregistrées

Sur une période d'environ 40 jours en juin±août 1997

→ On regarde les fluctuations en fonction des précipitations et du moment de la journée (nuit, matin, après-midi)

Mesure des flux : système automatique de chromatographie en phase gazeuse pour mesurer les changements à court terme du flux gazeux. Le contrôleur du système était un ordinateur standard équipé de cartes d'acquisition de données. Les flux de gaz ont été mesurés avec six chambres en aluminium (60 £, 60 cm², hauteur 24 cm, équipées d'un ventilateur), qui ont été fermées consécutivement pour la mesure des flux de gaz.

Résultats :

- Pour le CO₂ :

Corrélié positivement avec la température de l'air sur tous les sites. Production plus élevée pendant la journée et la production minimale pendant la nuit.

- Pour le N₂O :

Dans les sols agricoles, les émissions maximales ont généralement eu lieu l'après-midi alors que dans la forêt, l'émission maximale a été trouvée dans la matinée. → émissions moyennes de N₂O durant la période d'étude étaient de 160 mg m⁻² h⁻¹ dans les prairies, 130 mg m⁻² h⁻¹ dans les champs d'orge, 170 mg m⁻² h⁻¹ dans sol coupé nu, 60 mg m⁻² h⁻¹ dans sol labouré nu et 70 mg m⁻² h⁻¹ dans la forêt.

Les précipitations sont connues pour augmenter les émissions de N₂O.

Table 2

Mean daily emissions of N₂O, CO₂ production and mean daily CH₄ uptake calculated from the measurements conducted during the whole day, and mean fluxes calculated using daytime (08:00–20:00 or 10:00–16:00) measurements only (The percentage difference in the flux rates calculated by these two ways is shown in parenthesis)

Time	Barley	Grass	Bare, cut	Bare, tilled	Forest
<i>N₂O</i> $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$					
00:00–24:00	132	159	171	62	73
08:00–20:00	129 (-2%)	176 (+11%)	174 (+2%)	66 (+8%)	77 (+5%)
10:00–16:00	142 (+8%)	206 (+30%)	161 (-6%)	63 (+2%)	81 (+10%)
<i>CO₂</i> $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$					
00:00–24:00	1490	1400	1060	1140	569
08:00–20:00	1710 (+17%)	1590 (+13%)	1160 (+10%)	1270 (+11%)	623 (+10%)
10:00–16:00	1780 (+19%)	1720 (+23%)	1250 (+19%)	1310 (+14%)	662 (+16%)
<i>CH₄</i> $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$					
00:00–24:00	18.2	21.2	17.6	17.3	82.6
08:00–20:00	18.2 (0%)	20.6 (-3%)	18.3 (+4%)	18.1 (+5%)	81.3 (-2%)
10:00–16:00	17.0 (-7%)	20.0 (-6%)	17.2 (-2%)	19.1 (+10%)	81.2 (-2%)

Les émissions de N₂O ont eu lieu plus tard que les taux maximaux de production de CO₂ maximum. L'augmentation de la respiration augmente la consommation d'O₂ dans le sol, créant des conditions de faible teneur en oxygène pour la dénitrification, qui est le mécanisme le plus important pour produire du N₂O dans nos sites d'étude.

De plus, il y a une plus grande variation diurne des flux de N₂O dans la prairie où les plantes ont été coupées que dans le sol labouré nu, indiquant certains mécanismes de régulation des flux de N₂O associés aux plantes. → Certains facteurs influencent la dénitrification → influencent donc les flux de N₂O

Manque d'O₂ = les bactéries utilisent le N plutôt que le O = dénitrification = production de N₂O = dans les tourbières

- Pour le CH₄ :

Pas d'effet significatif des changements diurnes mineurs dans l'absorption du CH₄ dans les tourbières cultivées ou boisées sur les flux cumulés.

➤ **11/02** : Rendez-vous avec Marie Alexis et Vincent Dupuis

-Envoyer un mail à **Steve Hubert** dans la semaine pour passer me voir (jeudi ou vendredi)

-Recherches sur certains paramètres : prendre le min et le max des émissions, concentration minimale de la captation, temps d'accumulation

-Chercher sur google des capteurs commerciaux N2O : Hello, I would like some information on your N2O sensors. We would like to quantify the N2O emitted by the soil (in a chamber), with a low temperature (in Arctic area). Up to what temperature do your sensors operate? What is the sensitivity? What is the price ? Do you sell it in Europe (France) and what are the delivery times? Thank you, Emilie Noël

→ **Faire un tableau de comparaison** des capteurs (**pour après les vacances**)

Travail perso Emilie :

Tableau comparatif des capteurs commerciaux N2O

Numéro du capteur (repère)	Nom, site internet	Caractéristiques, sensibilité	Prix	Délais de livraison, expéditeur européen ?	Délais de réponse	Remarques éventuelles
1	Dynament : https://www.dynament.com/gas-types/nitrous-oxide/	Capteurs NDIR optiques (infrarouge) <u>Version low range</u> : plage de 0 à 1% ou 1000 ppm. <u>Version Standard « Gold »</u> : plage de 0 à 1% en volume. Gamme de température standard est de -20...+50°C.	Gamme "Standard" au prix de 109 £ pièce pour la version non certifiée, et de 121 £ pièce pour la version certifiée. Les prix des capteurs Premier sont de 120 £ chacun pour la version non certifiée. Les versions certifiées "Ex'd" sont au prix de £125 chacune.	Envoie direct en France. Délais de livraison dépendent de la quantité et du type de capteur	Réponse dans l'heure, beaucoup d'infos dans le mail (différentes gammes et traitement informatique)	Plusieurs gammes de capteurs (dur pour moi de comparer car très technique)
2	Unisense : https://unisense.com/products/n2o-microsensor/	Nous conseille le capteur N2O-R (low detection limit of around 25 nM) : adapté aux mesures en vrac, et aux applications dans les eaux usées. -Temperature range for the N2O sensors are -10C to 50 C. -Jusqu'à 25 nM de N2O (dans des conditions très stables, comme la température) - Limite de détection de 1 ppm	The price for a N2O sensor is around 1000 euro, but it depends on the configuration. For the measurement you would also need an amplifier : A lab N2O UniAmp is 3610 euro, and a Field Multimeter (made for field work) is 17840 euros.	Sell directly to France and the delivery time is 2-3 weeks	Réponse immédiate par chat ! + Un mail de précision le lendemain	On me demande : Do you know how much N2O you expect to measure? On me demande une photo de la chambre. Questions très pertinentes +Un retour par mail pour des précisions : N2O-R et You should also use a temperature sensor to compensate for any temperature variations. This is especially important when measuring low concentrations as the sensor signal is sensitive

						to temperature changes (2-3 % per C).
3	Eurogas : https://euro-gasman.com/product/nitrous-oxide-n2o-gassense-infrared-n2o-gas-sensor-with-analogue-transmitter/	Capteur NDIR : 0-2000ppm ou 0-100% volume N2O. Gammes de mesure spécialisées disponibles (sur demande).	Environ 1000 à 1145 GBP	Expédition en France (85-00 GBP) Délais de 3 à 4 semaines pour standard range. Plutôt 6 à 8 semaines pour gamme d'étalonnage spécialisée disponible sur demande	Réponse dans la journée	Mail avec la présentation de tous les modèles et des pièces jointes explicatives
4	https://www.internationalgasdetectors.com/gases/nitrous-oxide/				Réponse le lendemain	Me demande beaucoup de questions pour pouvoir mieux m'aiguiller... Je ne sais pas trop répondre à ces questions : What is the application/process? Is it an ATEX zoned area? Do you have any drawings and images of the area? (that would be very helpful) How many entrance/exit points are there?
5	SmartGas : https://www.smartgas.eu/gase/n2o-sensor	-Basic Evo (Diffusion) - Prix pour 1 pièce = 484,84 € : https://www.smartgas.eu/fileadmin/10_aktuelle_datenbl/%C3%A4tter_basic/DS_B3-272504-03000_N2O_500ppm_01.pdf -Flow Evo (NDIR) - prix pour 1 pc = 974,67 € : https://www.smartgas.eu/fileadmin/11_aktuelle_datenbl/%C3%A4tter_flow/DS_F3-272504-05000_N2O_500_ppm_01.pdf		Allemagne. En ce moment, les capteurs sont en stock. Délai de livraison habituel de 8-10 semaines.	Réponse dans la journée Mail de relance pour savoir si j'ai des questions le 04/03	Me demande si je préfère NDIR ou diffusion
6	Gas Sensing : https://www.gas-sensing.com/nitrous-oxide-gas-sensor-00-1431.html	Nitrous Oxide 0-1%vol Gas Sensor for the D12-IR.	£600		Réponse dans la journée pour me dire que j'aurai des infos dans les 24h	

- Quelle valeur pour mesurer le N2O ? (Ppm ou mol m⁻² h⁻¹ ?) Et on s'attend à quelle ordre de grandeur ? Est-ce que la zone arctique étudiée est un hot spot d'émissions de N2O ?
- Avant de commander un capteur, il faudrait savoir quelles ordres de grandeurs nous voulons mesurer.
- On veut NDIR ou diffusion ?

Tableau synthétique des manipulations à tester avec Steve Hubert (et l'équipe)

Contraintes du terrain	A discuter avec Steve Hubert	Manipulations à tester	Matériel nécessaire ?
Froid (zone arctique) Randonnée sur plusieurs heures : légèreté et dimensions adaptées des chambres	- Lui montrer le wiki -Contraintes du terrain - Design de la chambre : quelles dimensions (forme et volume pour réduire la hauteur et augmenter la surface au sol mais attention au dosage) ? Quels matériaux ? Cloche statique : type gouttière, PVC opaques pour éviter l'échauffement par soleil, seau ? « Srubber » ? = absorbants pour fixer les molécules et garder que le N2O dans la chambre - Ordre de grandeur des flux à mesurer et temps d'accumulation ? -Type de capteur : IR (très fiable) ou optique (la T°C n'influence pas) ? Quel seuil de détection ?	- Effet de température et humidité sur la sensibilité du capteur - Limite de quantification et de détection du/des capteur(s) optique de N2O - Herméticité de la cloche fabriquée (sur CO2, CH4 et pression pour commencer ?) lors de l'émission par des sols (au greenlab ou à la serre ?)	

→ **Savoir quelle type de cloche utiliser et la fabriquer au fablab**

→ **Conduire des tests pour savoir quelle ordre de grandeur d'émission de N2O attendre et ainsi choisir un capteur adapté.**

➤ **18/02** : Rendez-vous avec Marie Alexis en visio (Rencontre de Steve Hubert au GreenLab annulée)

→ Récap sur mon travail de la semaine

Recherche bibliographique :

Ordre de grandeur = entre 60 et 170 $\mu\text{g N}_2\text{O m}^{-2} \text{ h}^{-1}$; entre 0,10 et 10 $\text{mol N}_2\text{O m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Quelle grandeur retenir ?, je suis perdue.

Temps d'accumulation : environ 8 à 12 h ?

→ Je n'arrive pas à écrire sur le Wiki, cmt transmettre les mails et tableaux ?

→ Récap des manips à faire cet après-midi avec Steve Hubert, quoi voir avec lui ?

Ordres de grandeur : en ppmV

Masse molaire du N2O

Masse volumique pour ramener à un volume

Ramener un flux à une concentration (mesurée avec le capteur)

Dépendance au volume de la cloche (surface au sol)

→ Fixer des paramètres sur la surface/volume de la cloche (ex en PVC) et on regarde cb de tps il faut accumuler, calcul approximatif (avec flux, concentration, surface, volume de la chambre)

A faire pendant les vacances :

✓ Lire les 2 autres articles + références sur les capteurs

✓ Compléter le tableau comparatif des capteurs N2O

- Partager mes idées/avancées/questions sur le wiki

-Continuer mes recherches sur la fabrication home-made de capteurs, sur l'instrumentation : taper sur google « Lowcost »

Cloud drop su pour communiquer = espace de partage, et sur le wiki

Notes : article microcapteur_2018_AirPACA, limites et points forts des différents capteurs

Capteur : transformer une grandeur physico-chimique en un signal, généralement électrique
 Micro-capteur de gaz low cost → La donnée délivrée est donc nécessairement une concentration en ppb, ppm, µg/m³ ou mg/m³.

Capteur de gaz : Capteurs électrochimiques - Capteurs semi-conducteurs (MOx) - Capteurs à infrarouge (Absorption IR, NDIR) - Capteurs PID (Photoionisation)
 → **Lequel choisir ?**

Tableau comparatif des différents capteurs de gaz

Type de capteur	Applications	Principe	Points forts	Points faibles
Capteur électrochimique	Surveillance de la qualité de l'air	Réaction d'oxydo-réduction	Limites de détection de quelques ppm pour des mesures de O ₃ ou de NO ₂	Sélectivité. Filtres peuvent améliorer
Capteur semi-conducteur	Capteur de pollution	Couche sensible semi-conductrice (oxyde métallique Mox) ayant une conductivité dépendante de la composition de l'air	Forte sensibilité	Peu sélectif à un gaz spécifique. Thermo-résistance nécessaire. Température et taux d'humidité interfèrent.
Capteur IR	Capteurs à spectroscopie IR, NDIR (Non-dispersive infrared), FTIR (Fourier Transform Infrared) et NIR (Near-Infrared).	Rayonnement électromagnétique infrarouge et le gaz	Peu sensible à la température et au taux d'humidité	Limité à quelques gaz spécifiques : très précis pour le CO ₂
Capteurs PID (détecteur à photo-ionisation)	Gammes de mesure : 0-100 ppm et 0-1000 ppm. Mesure des COV	Les molécules dont le potentiel d'ionisation (PI) est inférieur à l'énergie de la lampe sont ionisées → les ions sont collectés sur la cathode et un courant est créé.	Sensibilité (jusqu'à 1ppb), sa linéarité et son temps de réponse très rapide	Utilisable que pour un certain nombre de gaz. Calibration fréquente et une maintenance régulière

Notes : Nay et al 1994, Biais des méthodes de chambre pour mesurer l'efflux de CO₂ dans le sol

Cette étude a comparé les réponses de deux méthodes de chambre communément utilisées : une méthode de chambre statique avec de la chaux sodée comme absorbant de CO₂ et une méthode de chambre dynamique consistant en un analyseur de gaz infrarouge dans une boucle de circulation d'air fermé.

La boîte de diffusion, construite en plexiglas de 0,5 cm d'épaisseur, avait des dimensions intérieures de 75 x 75 x 40 cm

Les méthodes de chambre statique et dynamique présentaient toutes deux des biais par rapport à l'efflux calculé sur la base de la loi de diffusion de Fick. La méthode de la chambre statique a largement surestimé l'efflux nul, surestimé les deux efflux intermédiaires de CO₂ de 0,12 et 0,24 g.m⁻² h⁻¹ de -25%, et sous-estimé l'efflux de CO₂ le plus élevé de 0,77 g.m⁻² h⁻¹ de 57%. La méthode de la chambre dynamique a systématiquement sous-estimé de 15 % tous les efflux supérieurs à zéro.

Notre étude démontre que les surestimations et les sous-estimations de l'efflux de CO₂ résultent de l'utilisation d'une méthode de calcul de la concentration de CO₂.

Notes : Heinemeyer and McNamara 2011, comparaison chambres fermées dynamiques et statiques pour les flux de CO₂

Tableau comparatif des chambres fermées statiques et dynamiques

Type de chambre	Chambre statique fermée (CSC)	Chambre dynamique fermée (CDC)
Principe	Utilisée manuellement avec une analyse ultérieure sur un chromatographe en phase gazeuse (GC) de laboratoire → ici, système manuel CSCcover-box avec analyse GC ultérieure	système automatisé in situ basé sur un flux de gaz en boucle fermée connecté à un analyseur de gaz à infrarouge (IRGA) → ici, système automatisé CDC IRGA
Caractéristiques de la chambre	Un couvercle de collier en PVC (20 cm de diamètre, 35 cm de hauteur). Un orifice d'échantillonnage de gaz SubaSeal de 25,5 mm (Scientific Laboratory Supplies, UK) au sommet permettant l'insertion répétée d'aiguilles. L'ensemble de la boîte recouvert d'un matériau réfléchissant (feuille d'aluminium) pour éviter toute surchauffe. Fixée au collier de sol à l'aide d'une bande caoutchoutée étanche à l'air pendant l'échantillonnage. Une aiguille d'échantillon	Mesures horaires automatisées à partir de 16 chambres à long terme (Li-Cor 8100-101) à tour de rôle → les taux de flux de CO ₂ (μmolCO ₂ m ⁻² s ⁻¹) sont calculés à partir de l'augmentation de la concentration de CO ₂ au fil du temps (fermeture de la chambre de 5 min), en tenant compte du volume d'air total du système et de la surface du sol.

	supplémentaire pour permettre l'équilibrage de la pression.	
Avantages	bon marché, maniable	plus coûteuse
Inconvénients	Durée longue des périodes d'échantillonnage manuel des gaz → sous-estimation des flux calculés car augmentation asymptotique des concentrations de CO ₂ dans l'espace aérien Il faut raccourcir les périodes d'échantillonnage	
Temps d'échantillonnage	3, 5, 15, 30, 45, 60 et 75 minutes après la fermeture	Lectures de 1 s

Artefact d'échantillonnage = une augmentation de l'espace de tête de CO₂ pendant l'échantillonnage de la boîte de couverture.

Résultats : Le flux moyen (\pm SE) de CO₂ du sol de tous les colliers mesurés par le système CDC était de 58 ± 12 mg C m⁻² h⁻¹, un flux moyen de décomposition du sol au printemps dans le nord de l'Angleterre.

Les flux de la chambre CSC se comparent bien aux flux du Li-Cor du CDC, mais seulement si l'augmentation initiale du CO₂ du CSC (c'est-à-dire la pente plus élevée) est considérée (c'est-à-dire en excluant les quatre dernières mesures d'échantillons de gaz).

Le flux moyen global calculé de CSC est 30% plus bas que les flux CDC correspondant → C'est une sous estimation qui peut être résolue par l'utilisation continue des systèmes CSC pour obtenir des mesures de flux précises par rapport aux systèmes CDC.

→ les études de boîtes de couverture CSC peuvent fournir des estimations fiables de l'efflux de CO₂ dans le sol, mais seulement si un échantillonnage adéquat est envisagé, en évitant les augmentations de concentration de CO₂ dans l'espace de tête de la chambre limitant le flux, en évitant de couper les racines et de modifier l'humidité du sol en raison de l'insertion du collier.

→ En conclusion, les taux de flux ont tendance à être sous-estimés avec la méthode de la boîte de couverture CSC, mais cette erreur peut être réduite en prenant des échantillons initiaux plus fréquents sur des périodes de temps plus courtes.

Notes : Sensors-21-01189(1), Un dispositif de détection de gaz N₂O basé sur le NDIR à faible coût pour les sols agricoles : Assemblage, validation du modèle d'étalonnage et essais en laboratoire

Article assez difficile, très technique.

Une cellule à gaz de 59 cm de long, disponible dans le commerce, un émetteur infrarouge basé sur des systèmes micro-électromécaniques (MEMS), un détecteur pyroélectrique, deux fenêtres optiques recouvertes d'un revêtement anti-reflet (AR) et une lentille convexe ont été assemblés en un instrument simple avec une précision et une réactivité garanties

Le dispositif développé nécessite beaucoup moins d'espace (longueur : 750 mm, largeur : 80 mm, hauteur : 80 mm) et ne pèse que 1,2 kg, ce qui le rend portable sur le terrain. Compte tenu de la sensibilité et de la capacité de l'instrument, le niveau minimum qu'il peut mesurer est de 1 ppm, ce qui est suffisant lorsque les mesures sont effectuées dans l'atmosphère au sol. Cellule de diffusion submergée basée sur un tube de silicone.

Table 2. Comparison in cost and other specifications of the developed device with commercially available gas analyzers.

Gas Monitoring Device	Applied Technology	Type of Gas	Measuring Range	Dimensions (Length × Width × Height in mm), Weight (kg)	Power Requirement	Approximate Initial Cost (US Dollar)
Developed device	NDIR	N ₂ O	1–2000 ppm	750 × 80 × 80, 1.2	9 V, 670 mA DC	2780
[48] Innova 1314i	* PAS	Multi-gas	From sub-ppm level to above	483 × 375 × 175, 14	100–240 V AC	40,000
[49] Gaset -DX4040 Portable gas Analyzer	FTIR	Multi-gas (up to 25 gasses)	From sub-ppm level to above	360 × 200 × 150, 13.8	230 V AC/2.5 h Battery power	65,000
[50] PerkinElmer—Spectrum Two FT-IR (plus a long path gas cell)	FTIR	Multi-gas	From sub-ppm level to above	450 × 300 × 210, 13	100–240 V AC	37,000

* photoacoustic spectroscopy.

➤ **11/03 : Rendez-vous avec Marie Alexis**

- Récap sur mon travail des vacances : lecture de tous les articles partagés sur le DropSU. Mais je n'ai plus accès au Wiki (Page non trouvée) donc je n'ai pas lu l'article partagé par Vincent Dupuis.
- On avait parlé d'un tableau de conversion des ordres de grandeurs mais je ne l'ai pas fait : trop complexe et j'aurai voulu me rendre compte des ordres de grandeurs avec Steve Hubert pour fixer les paramètres possibles de la cloche (rencontre décalée au 14/03).

A faire pour la semaine prochaine :

- Continuer mes recherches sur la fabrication home-made de capteurs, sur l'instrumentation : taper sur Google « Lowcost »
- Lecture des nouveaux articles partagés par Marie Alexis si il y en a
- Rencontre avec Steve Hubert → Connaître les ordres de grandeur des flux (et les conversions), dimensions de la chambre, choix des matériaux, type de capteur N2O.

- Relier mes notes de chaque article pour voir comment appliquer ça à notre travail.
- Lire la ref sur les cycles (donné par Marie Alexis)

➤ **14/03 : Rendez-vous avec Steve Hubert**

Tableau synthétique des manipulations à tester avec Steve Hubert (et l'équipe)

Contraintes du terrain	A discuter avec Steve Hubert	Manipulations à tester	Matériel nécessaire ?
Froid (zone arctique) Randonnée sur plusieurs heures : légèreté et dimensions adaptées des chambres	<ul style="list-style-type: none"> - Lui montrer le wiki : https://wiki.fablab.sorbonne-universite.fr/wiki/doku.php?id=wiki:projets:cloches_pour_mesures_d_emission_n2o_des_sols - Design de la chambre : quelles dimensions (forme et volume pour réduire la hauteur et augmenter la surface au sol mais attention au dosage) ? Quels matériaux ? Cloche statique : type gouttière, PVC opaques pour éviter l'échauffement par soleil, seau ? « Scrubber » ? = absorbants pour fixer les molécules et garder que le N2O dans la chambre - Ordre de grandeur des flux à mesurer et temps d'accumulation ? -Type de capteur : IR (très fiable) ou diffusion (la T°C n'influence pas) ? Quel seuil de détection ? 	<ul style="list-style-type: none"> - Effet de température et humidité sur la sensibilité du capteur - Limite de quantification et de détection du/des capteur(s) optique de N2O - Herméticité de la cloche fabriquée (sur CO2, CH4 et pression pour commencer ?) lors de l'émission par des sols (au greenlab ou à la serre ?) 	<ul style="list-style-type: none"> -Plastique pour la cloche car malléable et léger -

- **Savoir quelle type de cloche utiliser et la fabriquer au fablab**
- **Conduire des tests pour savoir quelle ordre de grandeur d'émission de N2O attendre et ainsi choisir un capteur adapté.**

1/ Matériaux et qui les commande ?

- je dois faire une liste du matériel nécessaire pour réaliser une cloche

2/ Dimensions, quel volume de sol ramener pour tester les émissions de gaz au FabLab (dès la semaine prochaine ou bien début avril ? (car Marie Alexis va deux fois dans le Morvan et pourra éventuellement prélever du sol)

Petite quantité juste pour tester le fonctionnement de la cloche, pas un grand sac poubelle car pas de place pour le stocker, stockage au froid et si on ne s'en sert pas dès maintenant, en ramener de nouveau en avril.

3/ Dans quelles conditions mettre le sol (tourbières) pour le tester ? (ex changer la T°, l'humidité (pour avoir anoxie), ajouter du nitrates ?)

Bilan des lectures bibliographiques

Le N₂O, est un gaz à effet de serre à l'état de traces appelé protoxyde d'azote ou encore oxyde nitreux. Il est produit principalement par dénitrification dans des conditions anaérobies, où l'espace de pore rempli d'eau (WFPS) est supérieur à 50%. En effet, sans O₂, les bactéries utilisent le N plutôt que le O : c'est la dénitrification qui aboutit à la production de N₂O, en particulier dans les tourbières.

Nous souhaitons concevoir et fabriquer des chambres de piégeage et de prélèvement des gaz à effet de serre émis par les sols, plus particulièrement du N₂O.

Une chambre est une boîte ou un cylindre qui est placé sur la surface du sol de manière à ce que la section de sa base soit ouverte sur le sol. Les gaz émis s'accumulent dans l'espace de tête de sa chambre. Toutes les chambres doivent être installées sur un collier (en acier ou en PVC bon marché) afin d'éviter les fuites de gaz de la chambre. Un ventilateur supplémentaire mélange l'air intérieur pour maintenir un niveau constant et homogène de l'augmentation des gaz émis.

Le changement du rapport de mélange peut être analysé avec divers capteurs de gaz, par exemple la chromatographie en phase gazeuse (CO₂, N₂O, CH₄), spectrométrie IR, ...

→ Nous devons encore choisir quel type de capteur N₂O nous voulons et le commander sur le marché (cf tableau comparatif des capteurs N₂O), probablement NDIR car seuil de détection suffisant pour le N₂O (de 1 à 2000 ppm) [Sensors-21-01189(1)], de environ 120 à 1200 euros selon les capteurs.

→ Nous allons probablement nous diriger vers une **chambre statique fermée** car moins coûteuse et plus légère et maniable. Mais il faudra faire attention aux problèmes dus à des rapports de mélange élevés dans l'espace de tête qui font que les taux de flux ont tendance à être sous-estimés. Mais cette erreur peut être réduite en prenant des échantillons initiaux plus fréquents sur des périodes de temps plus courtes [Heinemeyer and McNamara 2011].

Caractéristiques des flux de N₂O :

Ordres de grandeur des flux de N₂O : Mesure de l'émission en mol de N₂O m⁻² h⁻¹ ou en µg de N₂O m⁻² h⁻¹, ou bien en ppm (→ attention aux conversions entre les unités).

Le flux annuel moyen des émissions de N₂O varie entre 0,10 ± 0,08 mol N₂O m⁻² h⁻¹ pour des sols de la forêt boréale et 10 mol N₂O m⁻² h⁻¹ pour des prairies [Oertel et al., 2016].

Ou encore 160 µg m⁻² h⁻¹ dans les prairies, 130 µg m⁻² h⁻¹ dans les champs d'orge, 170 µg m⁻² h⁻¹ dans sol coupé nu, 60 µg m⁻² h⁻¹ dans sol labouré nu et 70 µg m⁻² h⁻¹ dans la forêt [Maljanen et al., 2002].

Temps d'accumulation pour les mesures de N₂O se situe entre 30 et 90 min [Oertel et al., 2016].

Sullivan 2015 Static chamber : Construction d'une chambre statique ventilée et d'un collier

S'en inspirer pour notre chambre !

Embout d'un tuyau d'égout en PVC de 20 cm de diamètre. Collier pour étanchéité.

Matériel : perceuse, mèche à bêche, mèche torsadée, tube de ventilation, septum

- **31/03** : Appel téléphonique avec Steve Hubert

Aide financière acceptée ! Quel budget peut-on utiliser ?
Tests au début avec du CO₂ pour monter la cloche
Acheter une sonde N₂O, pas cher plutôt (Dynament)

Fabriquer la chambre en elle-même :
Format boîte à camembert ou cloche plus classique ?

- Rendez-vous mercredi en matinée au GreenLab avec Steve Hubert → Mail de récap à Marie Alexis et Vincent Dupuis
- **08/04** : Rendez-vous en visio avec Marie Alexis

Financement accepté
Je peux bosser au FabLab sans convention
Une semaine en avance pour sortir un prototype en avance
Sortie sur le terrain le 28 ou 29 avril ? Voir le 6 mai mais pas sûr.

Steve Hubert : envoyer un message pour commencer à travailler le 19 avril.

Demander à Vincent et Steve (Fablab ou labo de Vincent ?) OU passer pour que ce soit le plus rapide et simple possible ? Demande de devis pour les capteurs, bon de commande en échange... A quelle adresse de livraison (chez Marie?) ? Et quelle adresse de facturation (fablab ou Vincent ?) Capteur CO₂ et CH₄ disponibles chez Vincent Dupuis ? Demander pour les bouteilles de gaz ? Ou fabriquer des poches de gaz qui ne sont pas sous pression ? Mettre en copie Marie Alexis

Faire un petit schéma avec les matériaux pour Marie Alexis (connectique, chambre et capteur)

Exemples de tests à conduire sur la chambre :

Tester au congélateur la connectique
Tester étanchéité (fuites au-delà de quelles pressions?)
Effet de la saturation en eau de l'atmosphère sur le capteur ?
Sur le sol que l'on teste : ajouter une solution de nitrates + de l'H₂O pour favoriser la dénitrification
Bouteilles de gaz pour injecter un volume dans la chambre et voir si le capteur donne une valeur correcte, combien de temps pour obtenir une valeur stable ?

- Appel avec Steve Hubert le jeudi **14 avril**.
 - ✓ Fixer les dates où on commence la chambre la semaine prochaine : mardi matin 9h30-10h (avec mon ordi), mercredi après-midi ou fin de matinée, et on voit mardi pour la suite
- Jours et horaires de travail pendant mon stage
Élaborer un schéma de la chambre avec le matériel nécessaire
- ✓ Pas de réponse à mon mail : concernant la commande de capteurs (adresse de livraison et facturation pour devis, capteurs CO₂ et CH₄ disponibles, bouteilles de gaz) Capteurs CO₂ on a, CH₄ non, Ozone oui.
 - ✓ Sortie sur le terrain dans le Morvan sûrement le 28 ou 29 avril, tourbière

Platine qui consomme peu (SP32) pour un processeur qui consomme moins (batterie sensible au froid), mais attention au délais car fabriquer une platine est long ! Donc on prend le capteur avec la platine ! Ou bien faire 2 devis.

Adresse de livraison/facturation :

FabLab Sorbonne Université tour 32-33 1^{er} étage, salle 111
4 place Jussieu
75005 Paris
n° de téléphone de Steve Hubert

➤ **14/04** visio avec Marie Alexis

26 après-midi et le 29 avril = sortie sur le terrain, arrivée le 28 matin et jusqu'au 29 avril
Nuit au gîte, confirmer à Marie Alexis mon mode de transport (un véhicule de terrain pour rentrer le vendredi si je viens en train le jeudi).

Gare Avalon la plus proche dans le Morvan prise en charge du billet et de l'essence.

Tester l'herméticité et la cloche sans les capteurs lors de cette session terrain.

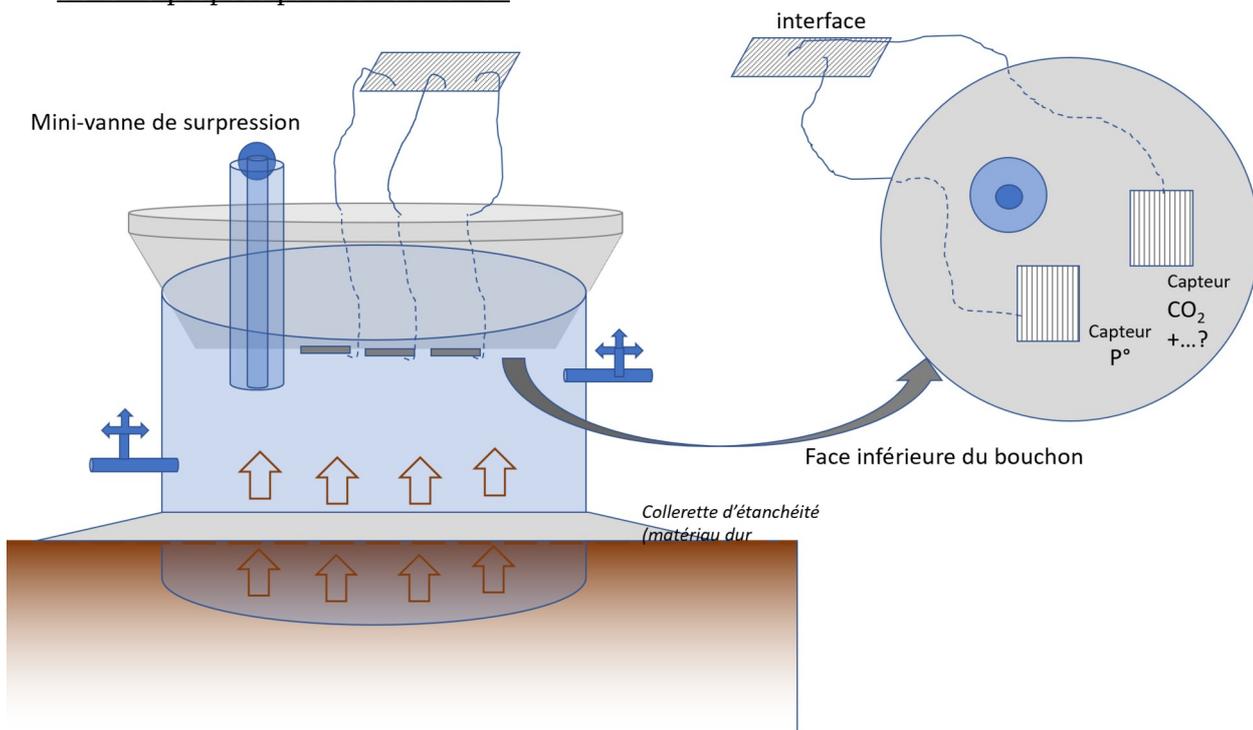
Donner un exemplaire de convention à Marie Alexis.

Faire un ordre de mission, Marie Alexis s'en charge, c'est pour les éventuels remboursements.

➤ **19/04** : Rdv avec Steve Hubert au GreenLab

- Faire un schéma de la chambre avec les matériaux

Schéma proposé par Marie Alexis :



- Fixer les dates de stage pour cette semaine et les suivantes
- Devis et commande de capteurs : pas de réponse de Vincent (carte d'évaluation)
- Commencer la chambre, thermoformeuse ?

➤ **20/04** : Début de la confection de la chambre au FabLab : découpeuse laser
Travail avec Steve Hubert puis en autonomie, avec l'aide des gérants du FabLab.

On hésite sur la forme de la chambre (carré, rectangle, cylindre...) car chacune a ses avantages et inconvénients. Il faut trancher en faisant le meilleur compromis. De même pour les dimensions de la chambre (petites pour être transportable et convenir aux dimensions de la thermoformeuse, mais pas trop pour que la pression ne fausse pas les mesures).

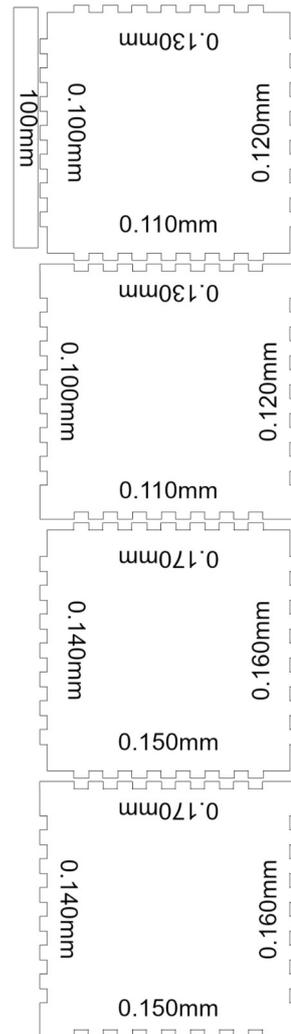
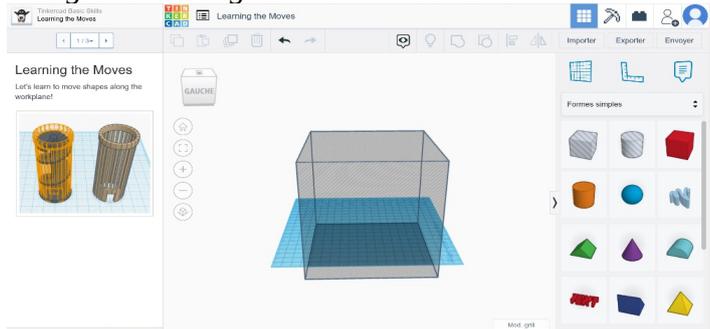
On commence par créer le moule : à l'imprimante 3D ou à la graveuse laser ? On tranche pour la graveuse laser car plus rapide.

Chambre carré de 13 cm²

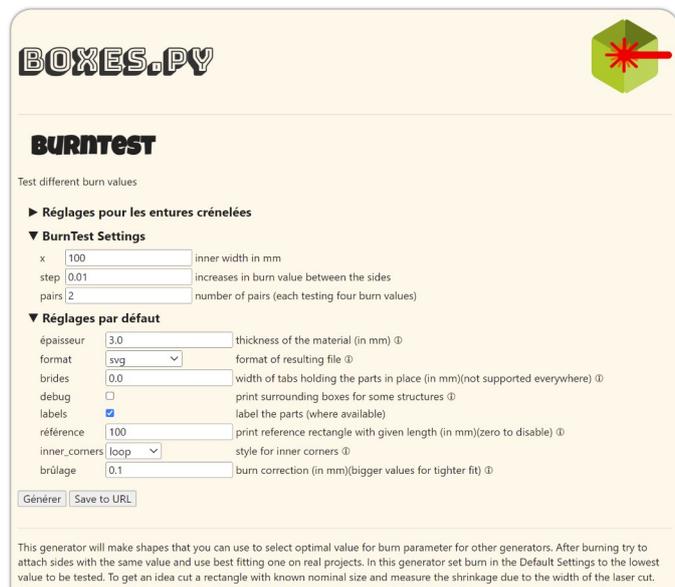
Graveuse/Découpeuse laser pour former une boîte de moule pour former la boîte en plastique à la thermoformeuse par la suite.

Connectique → Steve va en essayer 3 pour voir quel est le mieux

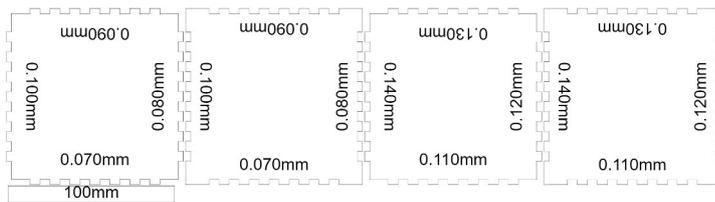
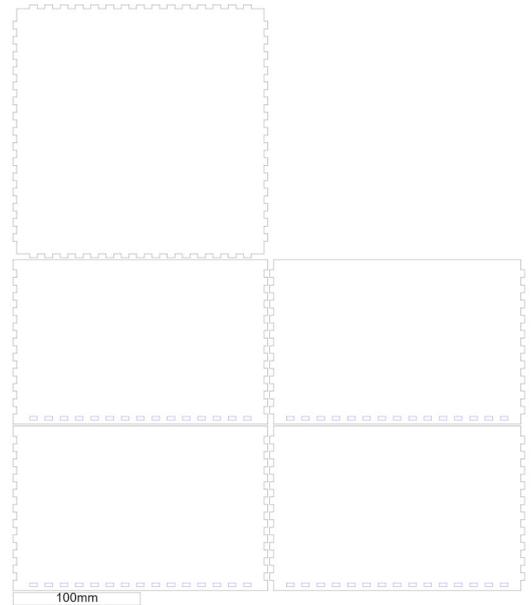
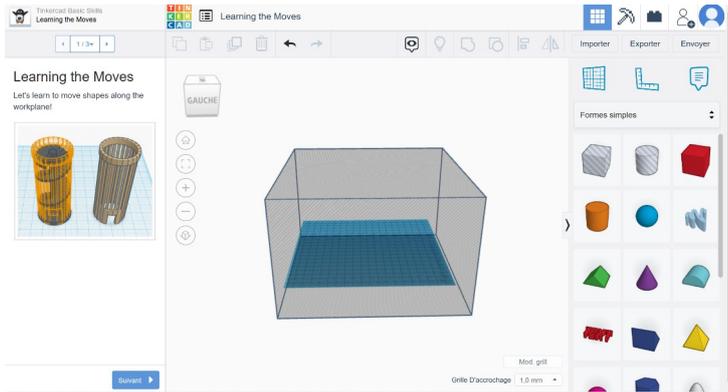
Design avec le logiciel Tinkercad



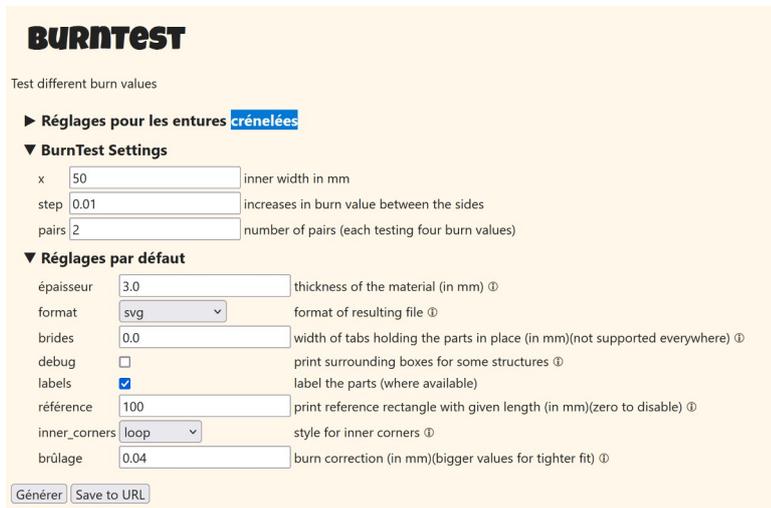
On choisit les dimensions de la boîte avec le site Boxes.PY



Mais problème car on ne peut pas emboîter les plaques entre elles : les crans sont trop serrés ! Donc on recommence en mettant brûlage 0,07. Et je modifie aussi la taille de la boîte qui me paraît trop petite : 20 cm de large et longueur mais toujours 13 cm de hauteur pour respecter les dimensions de la thermoformeuse.



➤ **25/04** : thermoformage échoué, retour sur découpeuse laser, test silicone
 Mais la thermoformeuse n'a pas les dimensions attendues : la boîte modèle ne permet pas un thermoformage dessus car trop grande + Le plastique se troue et se déforme.
 Donc autre plan : créer une boîte en plastique directement avec la découpeuse à laser, comme jeudi dernier. Comme la semaine dernière mais on utilise du plastique 3mm comme matériau.
 BurnTest pour être sûre de la taille des crans puis découpe finale. On choisit brûlage 0,1 mm.
 Silicone pour combler les cotés pour éviter un maximum les fuites.



➤ **27/04** : FabLab avec Santiago
 Trou à la découpeuse laser sur une façade pour fixer le robinet + assemblage et jointure de la boîte avec du silicone.

➤ **28/04** : Stage sur le terrain jour 1
 Arrivée dans le Morvan à 14h : je rejoins Marie, Hugo et Christine
 Dans la tourbière : voir photos, Hugo et Marie testent la cloche et l'appareil de mesure (12kg) = gazmètre qu'ils ont amené, Christine et moi nous utilisons le conductimètre et pHmètre pour mesurer 11 échantillons à des endroits différents dans la tourbière. La végétation n'est pas la même partout. Voir son mail pour les résultats.

Passage au magasin de bricolage pour acheter des pièces manquantes à la cloche.

Hugo m'explique comment fonctionne l'appareil de mesure. On fait le blanc on mesurant les quantités en gaz dans l'air, puis on mesure les gaz dans la cloche. Mais attention la machine ne mesure que en continu (et non pas en point par point) donc il faudra lancer une mesure continue de 20 sec toutes les 10 min. Plus de batterie dans le gazmètre.

➤ **29/04** : Stage sur le terrain jour 2

Test du gazmètre relié à la chambre avec Hugo. On cherche à savoir le temps d'accumulation nécessaire à la quantification, quel volume est prélevé. On essaie tout d'abord des mesures pendant 30 secondes espacées de 10min : on ne détecte pas de gaz. Mais le gazmètre fonctionne car il détecte du CO2 quand on souffle dessus. Hypothèses : problèmes de fuites de gaz (cloche pas étanche), temps d'accumulation trop court, le sol ne respire pas...

Puis on essaie des mesures pendant 60 sec espacées de 30min : toujours aucune détection de gaz... Puis le gazmètre s'éteint car plus de batterie.

Prélèvements d'eau à différents endroits de la tourbière avec Marie : on prélève et on filtre l'eau pour pouvoir l'analyser ensuite en laboratoire.

➤ **02/05** : Travail bibliographique autonome à Jussieu

Bouquin sur les cycles globaux de N, S, P (partie sur le N)

Gruber and Galloway, 2008

➤ **03/05** : étiquetage et calculs de pH et conductivité sur les échantillons d'eau prélevés sur le terrain

Conditions : 18 à 19°C

Solutions étalons pH :

Solution pH=7 : on a pH=7,11 (1 % d'erreur)

Solution pH=4 : on a pH=4,20 (2 % d'erreur)

Solution étalon conductivité : 1427 µS/cm

Échantillon	Res R1 Non Filtré	Res R3 Non filtré	Gaz 1/2	Gaz Non filtré	WP 1 1/2	WP 1 Non filtré	WP 6.14 1/2	WP 6.14 Non filtré	WP 11 1/2	WP 11 Non filtré	WP 16 1/2	WP 16 Non filtré
pH	5.70	5.80	4.25	4.18	5.69	5.47	4.76	4.80	5.34	4.49	4.76	4.77
Conductivité	95.5	94.0	61.0	71.8	72.5	68.4	58.1	54.8	120.9	113.7	88.3	87.8

➤ **04/05** : test de ma chambre avec le gaset, avec Marie Alexis et Véronique (cf mes diapos pour l'oral.

➤ **05/05** : HPLC et analyseur de Carbone avec Emmanuel sur les échantillons d'eau sur le terrain.

➤ **18/05** : Rédaction du petit résumé de stage et oral de stage ! J'ai mis les diapos et le résumé sur le drop.

- **31/05** : Dernier rendez-vous récapitulatif avec Marie Alexis. Retour sur mon évaluation et auto-analyse du stage. Comment valoriser mon stage, suite du projet, avancée de la thèse d'Hugo Potier.