

Introduction

Dans le cadre d'un projet de recherche financé par la Région Wallonne, le CRAW cherche à réduire les émissions de méthane (CH₄) des bovins laitiers en combinant des actions à court terme en améliorant la gestion du troupeau laitier par une alimentation adaptée (choix des rations) et des actions à moyen terme, en sélectionnant génétiquement des animaux présentant une meilleure efficacité à produire du lait en réduisant les émissions de CH₄. Le laboratoire de chimie analytique du CRAW s'est basé sur un protocole appris à l'INRA de Clermont-Ferrand, dans lequel l'estimation des quantités de méthane produit repose sur l'utilisation d'un gaz traceur, l'hexafluorure de soufre, séparé du méthane par chromatographie en phase gazeuse et quantifié par capture d'électrons.

Matériel et méthode

Molécules à doser

Méthane (CH₄) et **Hexafluorure de soufre** (SF₆) dans des gaz produits par des bovins

Préparation des échantillons

Mélange de référence: mélange de CH₄ (100 ppm) et de SF₆ (200 ppt) dans de l'azote

Échantillon de validation :

Mettre une boîte sous vide (-14 psi environ – Pression initiale P₀)
Remplir partiellement avec le mélange de référence (Pression intermédiaire P_i)
Mettre sous pression avec l'azote (+ 14 psi environ – Pression finale P_F)

Calcul de la concentration obtenue :

$$\text{Concentration}_{\text{finale}} = \frac{\text{Pression}_i - \text{Pression}_0}{\text{Pression}_F - \text{Pression}_0} \times \text{Concentration}_{\text{référence}}$$

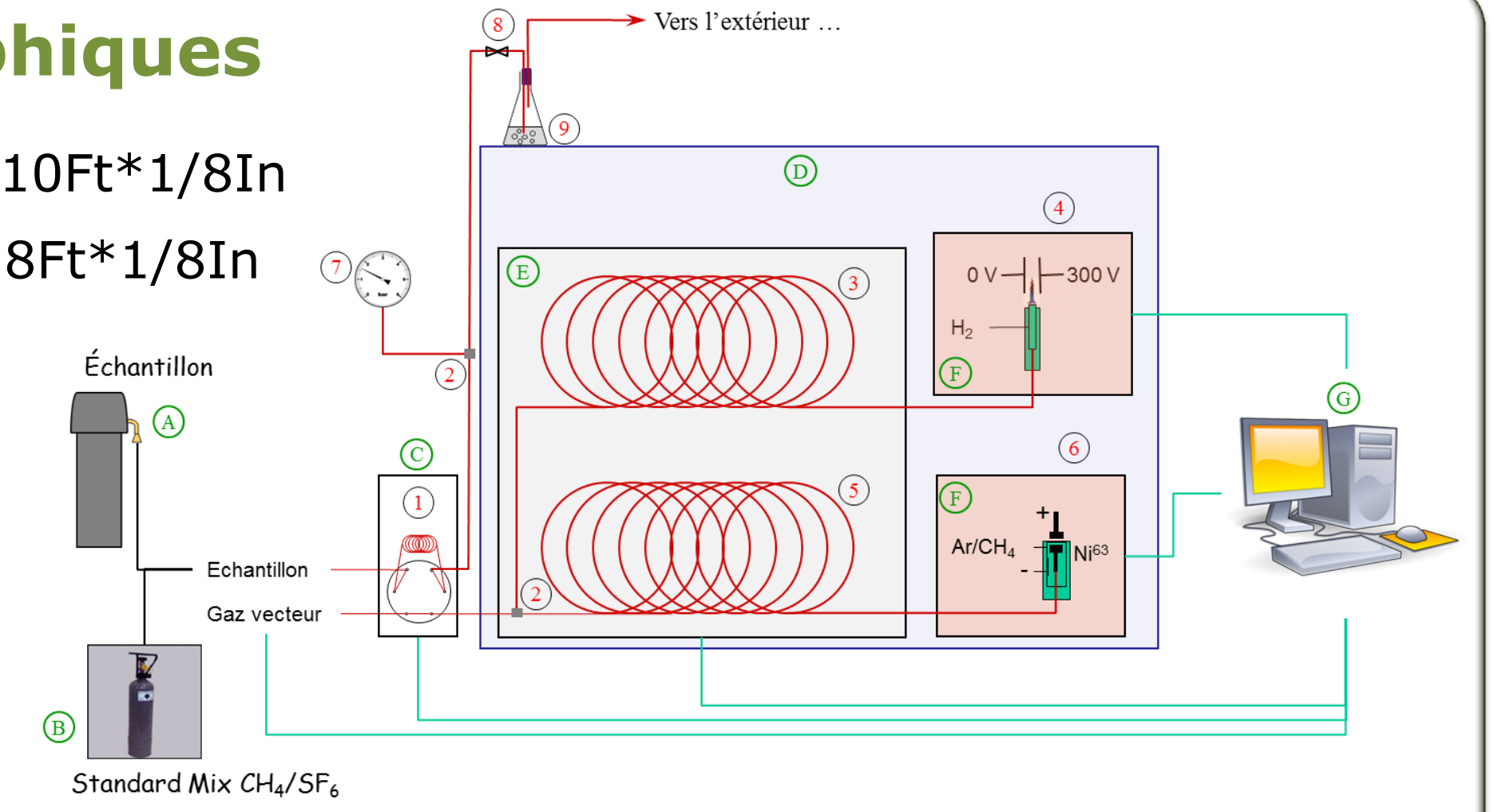
où $\frac{\text{Pression}_i - \text{Pression}_0}{\text{Pression}_F - \text{Pression}_0}$ est le facteur de dilution.

Conditions chromatographiques

Colonnes : CH₄ : 80/100 Porapak N 10Ft*1/8In
SF₆ : 60/80 Molsieve 5A 8Ft*1/8In

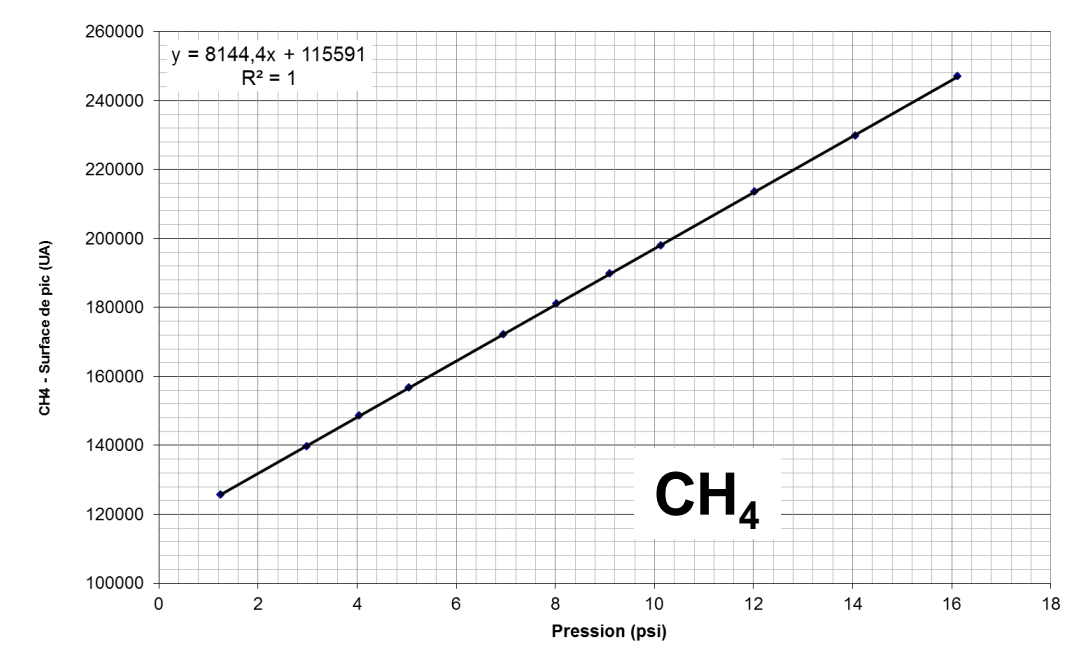
Injection : boucle de 1 mL
Température de la colonne : 80°C
Durée d'analyse : 3,5 minutes
Mode de chromatographie : Isotherme

Détection : FID et ECD



Résultats

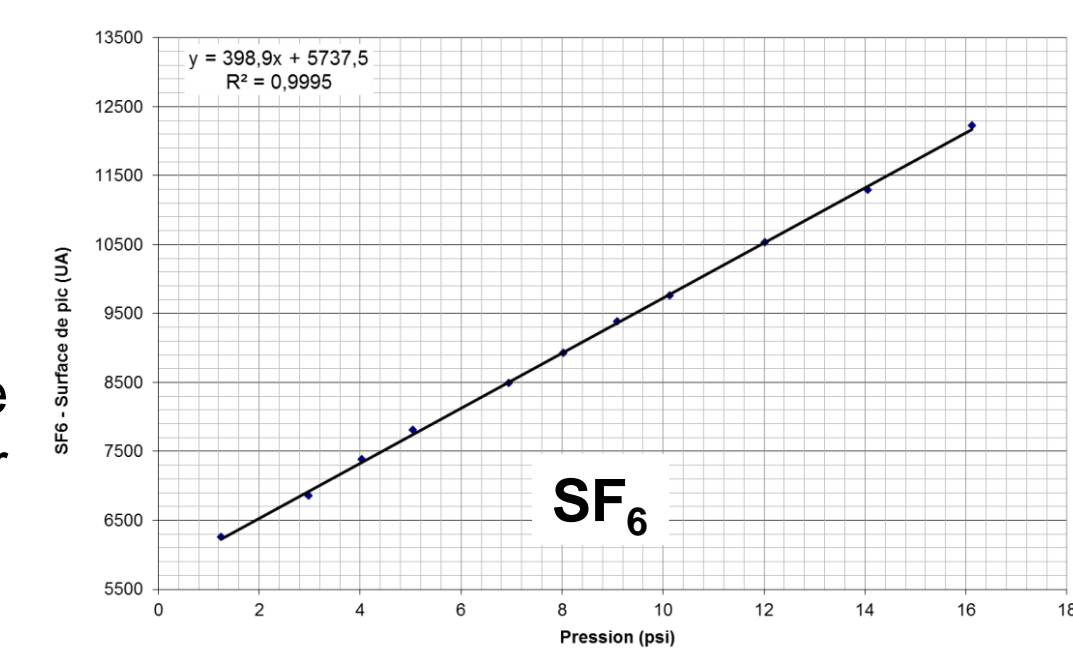
Calibrage en fonction de la pression dans la boucle d'injection



Dans l'équation

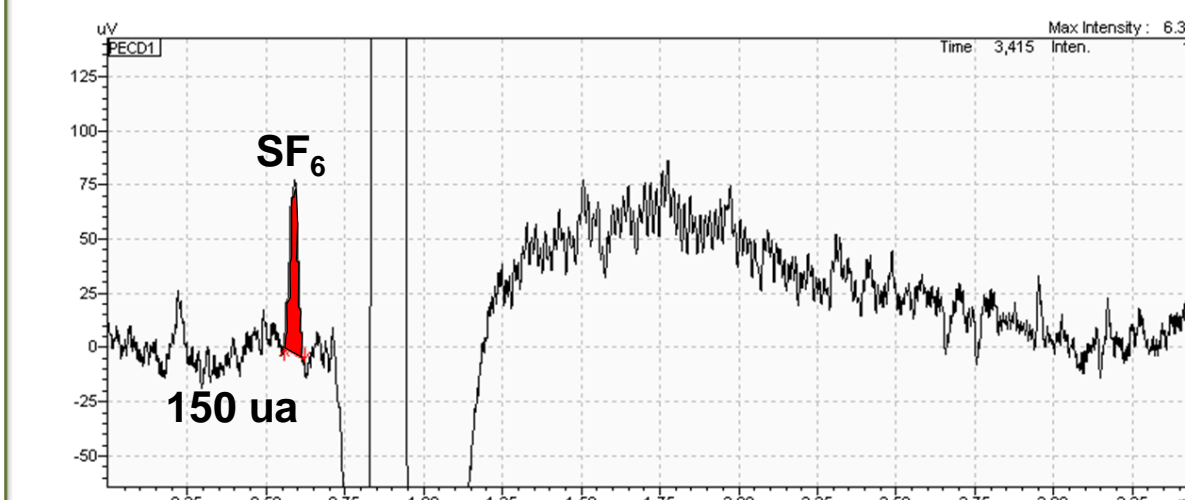
$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Seule P permet de faire varier n pour calibrer les détecteurs



Sensibilité

Concentration correspondant à la surface de pic la plus petite mesurable, rapportée à la surface du standard dans les mêmes conditions de pression



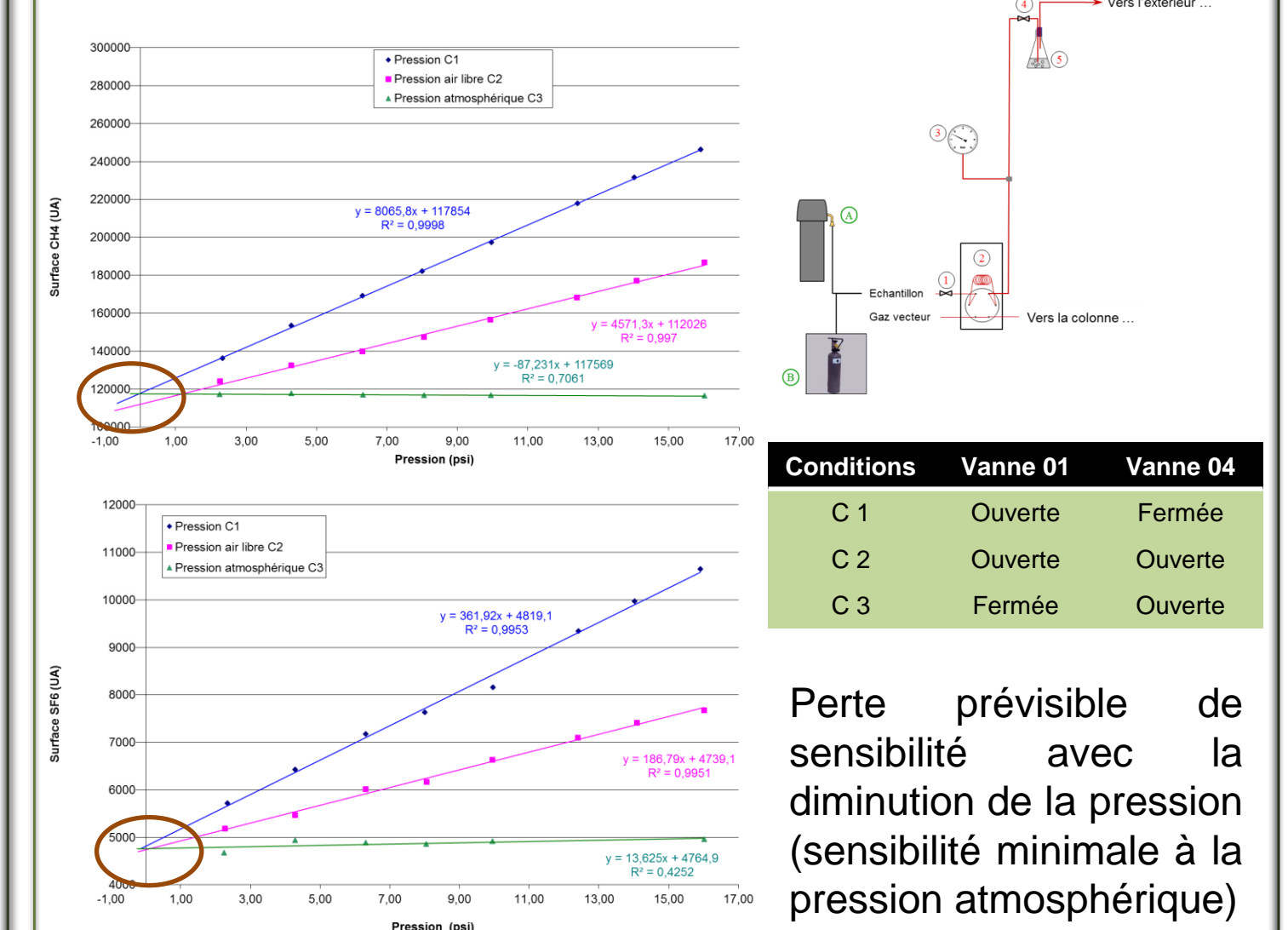
Pour le SF₆ (à 12 psi) : 3 ppt

Surface = 150 UA

Pour le CH₄ (à 12 psi) : 70 ppb

Influence de l'ouverture des vannes

Comparaison de trois conditions de pression

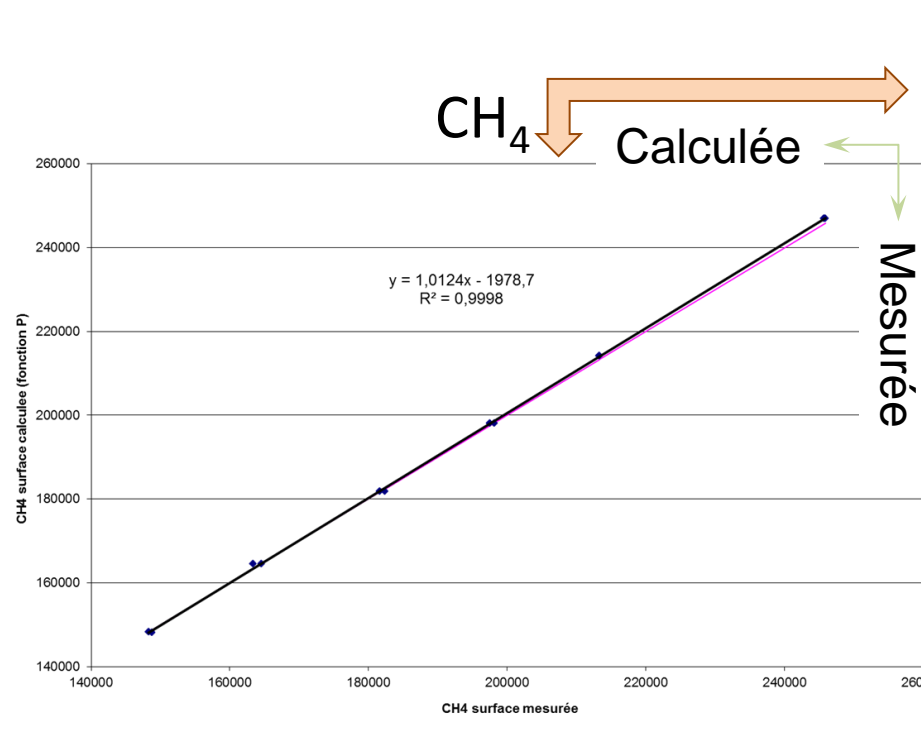


Conditions	Vanne 01	Vanne 04
C 1	Ouverte	Fermée
C 2	Ouverte	Ouverte
C 3	Fermée	Ouverte

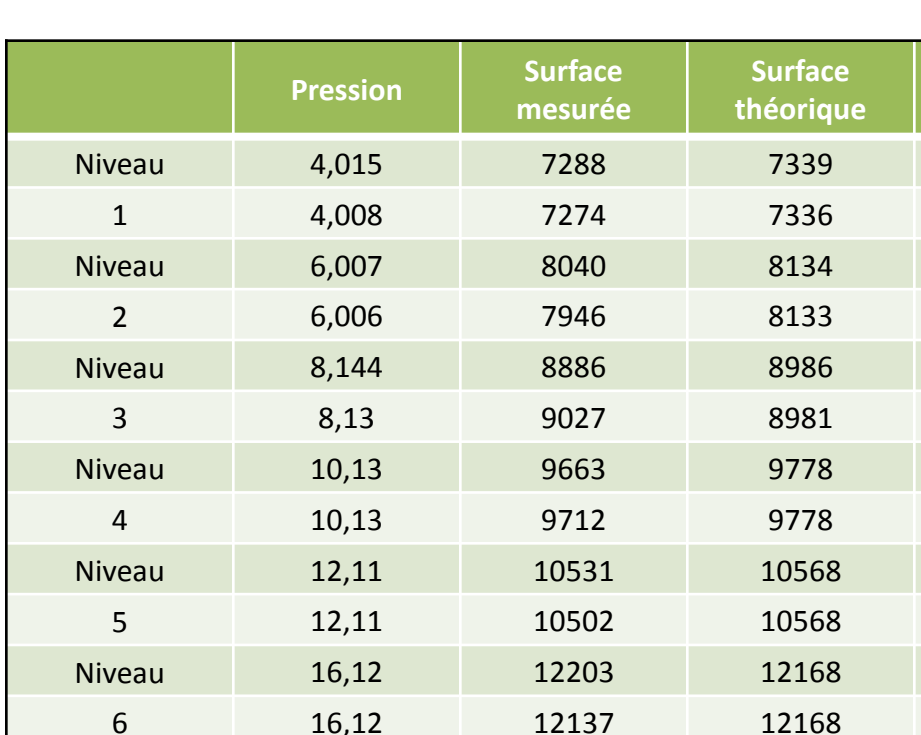
Perte prévisible de sensibilité avec la diminution de la pression (sensibilité minimale à la pression atmosphérique)

Validation du calibrage

Injection du mélange de référence à 6 niveaux de pression – Injection du mélange de référence après dilution – Comparaison des réponses obtenues et des réponses théoriques



Niveau	Pression	Surface mesurée	Surface théorique	Différence relative (%)	Moyenne (surface mes.)	Écart type (surface mes.)	CV (%)
1	4,015	148292	148291	0,001	148516	316,08	0,213
2	6,007	164587	164514	0,044	163982	855,60	0,522
3	8,13	181628	181919	0,227	181980	497,80	0,274
4	10,13	198158	198094	0,032	197826	469,52	0,237
5	12,11	213240	214220	0,457	213280	56,57	0,027
6	16,12	245887	246879	0,402	245801	122,33	0,050



Niveau	Pression	Surface mesurée	Surface théorique	Différence relative (%)	Moyenne (surface mes.)	Écart type (surface mes.)	CV (%)
1	4,008	7274	7336	0,849	7281	9,90	0,136
2	6,006	8040	8134	1,152	7993	66,47	0,832
3	8,144	8886	8986	1,114	8957	99,70	1,113
4	10,13	9027	8981	0,517			
5	12,11	10531	10568	0,352	10517	20,51	0,195
6	16,12	12203	12168	0,290	12170	46,67	0,383

Exemple de résultats obtenus avec le mélange de référence dilué (facteur de dilution de 1,9)

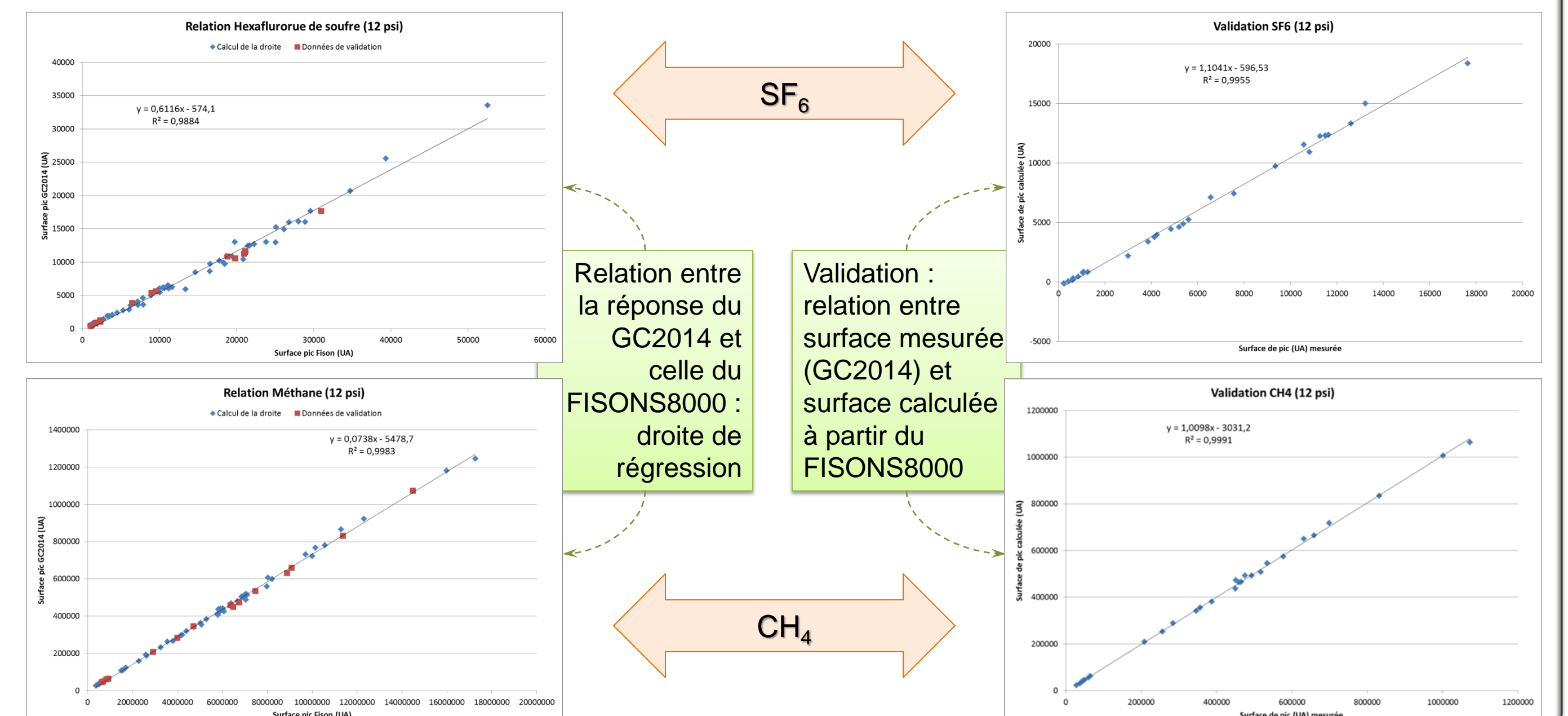
	Pression	Surface mesurée	Surface standard	Concentration CH ₄ (ppm)		Concentration SF ₆ (ppt)	
				Échantillon	Avant dilution	Échantillon	Avant dilution
MM200a	12,39	108557	4525	217789	9303	49,8	94,6
MM200a	10,60	100270	4183	202534	8558	49,5	94,0
MM200a	0,042	56791	2480	115768	4818	49,1	93,3
	Théorique					100	200

Taux de récupération de l'ordre de 95 % tant pour le CH₄ que pour le SF₆

Validation par rapport à l'ancienne configuration

Analyse de 6 séries de 15 échantillons réels sur le Fison 8000 (pression atmosphérique)
Analyse de ces 6 séries sur le GC2014 en modifiant la pression : 12 psi (pression initiale) – 6 psi (pression intermédiaire) – pression atmosphérique

Calcul des droites de régression sur les 4 premières séries d'échantillons
Validation des droites de calcul sur les deux dernières séries d'échantillons

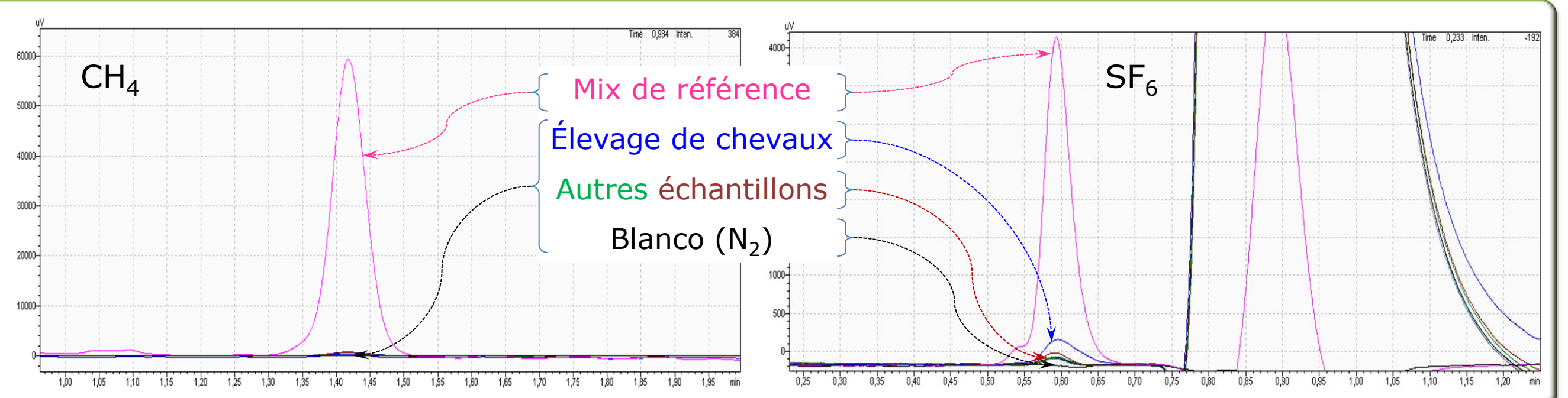


Spécificité

Spécificité de la méthode d'analyse : prélèvement d'échantillons dans des conditions expérimentales exemptes de SF₆ et de CH₄

Comparaison des chromatogrammes obtenus pour ces échantillons avec les chromatogrammes de référence (azote et mix CH₄ – SF₆), les chromatogrammes provenant d'éffluents gazeux d'animaux ayant reçu le traceur et les chromatogrammes d'échantillons d'air prélevés en divers endroits non contaminés par les gaz à analyser

- Élevage de porcs
- Élevage de chevaux
- Élevage de volailles
- Élevage de moutons
- Élevage de bovins
- Industrie chimique
- Bois
- Terre de culture
- Route très fréquentée



Conclusions et perspectives

Dans le cadre d'un projet visant à influencer la production de méthane par les bovins laitiers, le CRAW a implémenté au sein de son laboratoire analytique, une méthode, issue de l'INRA Clermont-Ferrand, permettant de doser le CH₄ et le SF₆ (traceur utilisé pour calculer la quantité de gaz produite quotidiennement).

L'évaluation de la méthode mise en place au CRAW repose sur l'utilisation d'un mélange de référence (200 ppt SF₆ – 100 ppm CH₄) qui a permis de calibrer les détecteurs utilisés : la variation de pression dans la boucle d'injection a conduit à modifier la quantité d'analyte à mesurer. Les relations obtenues, pour des pressions entre 0 et 16 psi, en conditions de reproductibilité présentent un R² de 0,9995 pour le SF₆ et de 0,9999 pour le CH₄. La validation de ces droites a été réalisée par l'analyse de gaz « mélange » obtenus par dilution du mélange de référence. Les R² de validation sont de l'ordre de 0,98 pour les deux gaz.

Les résultats de cette nouvelle configuration analytique ont été confrontés avec la configuration analytique originale : 60 échantillons réels ont conduit à établir une régression entre les données brutes de deux configurations (R² de l'ordre de 0,99 pour le SF₆ et de 0,999 pour le méthane). Les R² de validation (30 échantillons) sont supérieurs à 0,99 pour les deux gaz.

Remerciements

Cette recherche a pu être menée grâce au soutien financier de la Région Wallonne, dans le cadre du projet Methamilk « Aide à la diminution de la production de méthane des bovins laitiers au moyen d'une méthode précise et rapide d'estimation des émissions individuelles (acronyme : METHAMILK) » - Ref. D31-1304