



Développement d'un analyseur pour l'étalonnage de mélanges gazeux de NO₂

**Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air**

**DEVELOPPEMENT D'UN ANALYSEUR POUR LA MESURE DU
DIOXYDE D'AZOTE (NO₂)**

**Claire Kaiser, Christophe Sutour, Joffray Guillory,
Jean-Pierre Wallerand, Tatiana Macé**

Novembre 2014



LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de Mines Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie (MEDDE). Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au MEDDE et aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

TABLE DES MATIERES

RESUME	7
REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS.....	8
1. CONTEXTE	9
2. OBJECTIFS DE L'ETUDE	9
3. LE SYSTEME OPTIQUE : L'IBBCEAS	10
3.1 Montage expérimental.....	10
3.2 Principe de fonctionnement	11
3.3 Approche théorique	12
4. APPLICATION A LA MESURE DU NO₂.....	13
4.1 Raies d'absorption.....	13
4.2 Spectre	15
5. DETAILS SUR LES DIFFERENTS COMPOSANTS DU SYSTEME OPTIQUE	16
5.1 LED.....	16
5.2 Lentille.....	20
5.3 Cellule.....	20
5.4 Miroir.....	21
5.5 Spectromètre	22
6. PREMIERS ESSAIS ET RESULTATS	23
6.1 Détermination de la réflectivité des miroirs.....	23
6.2 Temps de réponse et stabilité à 0 et autour de 200 nmol/mol.....	24
6.2.1 Stabilité autour de zéro.....	25
6.2.2 Temps de réponse	26
6.2.3 Stabilité autour de 200 nmol/mol.....	26
6.2.4 Redescente et stabilité autour de zéro	27
6.3 Répétabilité au point échelle	28
6.4 Limite de détection	28
7. NOUVEAUX ESSAIS ET RESULTATS	29
7.1 Temps de réponse et stabilité à 200 nmol/mol.....	30
7.2 Améliorations du traitement de données.....	31
7.3 Répétabilité au point échelle	32

7.4 Linéarité	32
8. CONCLUSION.....	33
9. PERSPECTIVES	34
RÉFÉRENCES	36

RESUME

En 2013, le LCSQA-LNE a réalisé une étude bibliographique sur les méthodes optiques (photo-acoustique, QC-Laser, Cavity-Ring Down System) pour l'analyse du NO₂ qui présentent les avantages suivants :

- Méthode d'analyse "directe",
- Temps de stabilisation et d'analyse relativement courts,
- Stabilité des mesures supérieure à celle des analyseurs basés sur le principe de la chimiluminescence.

Ces méthodes présentant des performances techniques qui correspondent aux performances requises pour l'étalonnage des mélanges gazeux de NO₂, le LCSQA-LNE a proposé de réaliser en 2014 un système d'analyse basé sur une mesure optique. Au sein du LNE, une équipe de chercheurs physiciens opticiens a acquis de solides compétences en spectroscopie depuis une quinzaine d'années. De ce fait, une collaboration a été entreprise afin de s'appuyer sur leurs compétences et leur expérience.

La technologie IBCEAS pour Incoherent BroadBand Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy est la méthode optique qui a été retenue du fait de sa simplicité à être mise en œuvre.

Les différents éléments constitutifs de notre montage ont été choisis de telle sorte qu'ils correspondent au mieux à notre cahier des charges. Un travail sur les LEDs a tout d'abord été effectué afin que les variations de la température ambiante n'affectent plus la puissance émise par la LED et ainsi la stabilité des mesures. Une fois notre montage opérationnel, la mesure de la réflectivité de nos miroirs a été entreprise. Nous avons alors constaté que celle-ci était très dépendante de l'état de surface des miroirs. Des trajets optiques effectifs entre 1 et 6 km ont été calculés. Des mesures de NO₂ ont été réalisées à environ 200 nmol/mol. La stabilité à 0 et 200 nmol/mol, ainsi que le temps de réponse du système ont été caractérisés. Enfin, une répétabilité et une limite de détection ont été évaluées.

Ces premiers résultats ont pu être améliorés grâce au changement de la cellule d'acier inoxydable en Téflon, limitant ainsi les phénomènes d'adsorption et les volumes morts. Une nouvelle caractérisation du temps de réponse, de la stabilité, de la répétabilité ainsi que de la linéarité de notre système a été réalisée. Les résultats sont très encourageants. L'influence de différents paramètres sur la mesure reste encore à tester.

REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

Nous tenons à remercier Joffray Guillory et Jean-Pierre Wallerand, ingénieurs chercheurs au CNAM, pour leur collaboration, leur implication dans le projet et leur disponibilité. Leur aide en optique et en traitement de données a été précieuse et très enrichissante.

1. CONTEXTE

Les analyseurs de gaz utilisés par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) dans les stations de mesure sont étalonnés au point zéro et au point échelle, ce qui permet de garantir la justesse des mesures de pollution atmosphérique. Ces analyseurs sont basés sur des méthodes de référence décrites dans des normes européennes (NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626) et leurs étalonnages au point zéro et au point échelle sont effectués avec des gaz d'étalonnage.

Le LCSQA-LNE effectue l'étalonnage périodique des étalons de transfert des laboratoires d'étalonnage de niveaux 2 par comparaisons analytiques des concentrations à un étalon de référence.

Dans le cas du NO et du NO₂, la même technique analytique basée sur le principe de la chimiluminescence (norme NF EN 14211) est utilisée à chaque niveau de la chaîne nationale d'étalonnage. Par conséquent, l'utilisation de la même méthode de mesure tout au long de la chaîne nationale d'étalonnage peut être à l'origine de biais systématiques sur les mesures de NO et de NO₂ qui peuvent rester indétectés.

Cela est d'autant plus critique que l'analyse du NO₂ par chimiluminescence est une méthode de dosage indirecte : en effet, le composé NO₂ est d'abord converti en NO par l'intermédiaire d'un four de conversion contenant du molybdène, avant d'être analysé par chimiluminescence en présence d'ozone. Cette technique pose non seulement un problème de traçabilité du fait de son fonctionnement, mais peut également engendrer une erreur liée au rendement de conversion du four et à sa non-sélectivité, car d'autres oxydes d'azote peuvent être convertis et donc assimilés par erreur à du NO₂.

La littérature scientifique montre que les récentes évolutions des techniques analytiques basées sur des mesures optiques permettent de réaliser des mesures directes du NO₂ avec des sensibilités très intéressantes. Le LCSQA-LNE s'est donc intéressé à différentes techniques optiques directes permettant de réaliser des mesures de concentrations en NO₂ avec une bonne précision (<0,5 nmol/mol), une bonne sensibilité (proche de 1 nmol/mol), un temps de réponse rapide et un coût modéré, en vue de remplacer les appareils basés sur la chimiluminescence utilisés actuellement par le LCSQA-LNE. A terme, cela permettra une amélioration de la justesse des résultats et une diminution des incertitudes des étalonnages.

2. OBJECTIFS DE L'ETUDE

En 2013, le LCSQA a effectué les travaux suivants :

- Etude de la faisabilité de réalisation des étalonnages de NO et NO₂ avec une autre méthode de mesure que la chimiluminescence à savoir une méthode optique (spectromètre DUAL QC-TILDAS-210) ;

- Réalisation d'une étude bibliographique sur les méthodes optiques pour l'analyse du NO et NO₂ ; définition d'un cahier des charges des performances requises pour l'étalonnage des mélanges gazeux de NO₂ ; conception de l'appareil, achat des différents éléments (laser, cellule, détecteur...) (le NO devra être considéré dans une deuxième phase au vu des coûts d'investissement, l'appareil pouvant être évolutif puisque développé par le LCSQA-LNE).

Suite à la bonne collaboration avec une équipe de chercheurs du CNAM lors d'un projet européen intitulé MacPoll, le LCSQA-LNE a proposé de réaliser le développement d'un nouvel analyseur basé sur une mesure optique, en s'appuyant sur leurs compétences et leur expérience. L'orientation vers la fabrication d'un analyseur maison plutôt que vers l'achat d'un analyseur commercial a été motivée par le fait de vouloir se différencier du matériel utilisé dans les AASQAs. Cela permettait également de pouvoir choisir les éléments constitutifs du système adaptés à notre cahier des charges, et être en mesure de maîtriser les différents paramètres.

L'objectif de 2014 était de réaliser pour la mesure du NO₂ un système d'analyse basé sur une mesure optique, avec le matériel acheté sur la subvention LCSQA-LNE 2013, et de faire une première évaluation de ses performances métrologiques (stabilité, répétabilité, limite de détection, linéarité).

3. LE SYSTEME OPTIQUE : L'IBBCEAS

Parmi toutes les techniques optiques réalisables, celle qui a retenue notre attention se nomme l'IBBCEAS pour Incoherent BroadBand Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy. Elle a en effet l'avantage de permettre une mesure directe et rapide du NO₂ ; elle est reconnue comme sensible, robuste et peu onéreuse à mettre en œuvre.

3.1 Montage expérimental

L'analyseur développé est composé de différents éléments. Une source lumineuse, une LED (Light Emitting Diode), diffuse de la lumière qui est collimatée par une lentille convergente, puis injectée dans une cavité optique de haute finesse (cellule dotée de deux miroirs de haute réflectivité). La lumière transmise est focalisée sur une seconde lentille puis injectée dans une fibre optique elle-même connectée à un spectromètre à haute résolution. Cela permet une mesure de NO₂ en continu et en temps réel. Le montage expérimental est schématisé en Figure 1.

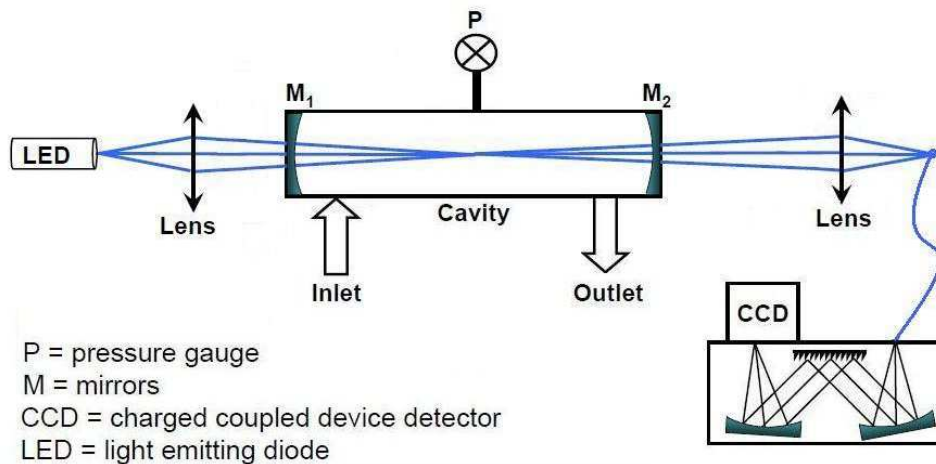


Figure 1 : Schéma expérimental de l'IBBCEAS

3.2 Principe de fonctionnement

La technique IBBCEAS consiste à mesurer l'intensité lumineuse émise par une LED fonctionnant en régime continu et transmise en sortie de cavité. Ainsi, plus il y aura de réflexions à l'intérieur de la cavité, en d'autres termes, plus le nombre d'aller-retour sera grand, plus l'intensité lumineuse reçue par le spectromètre sera importante (Figure 2). En effet, l'intensité résultante I correspond à la somme des intensités transmises issues de chaque réflexion à l'intérieur de la cavité.

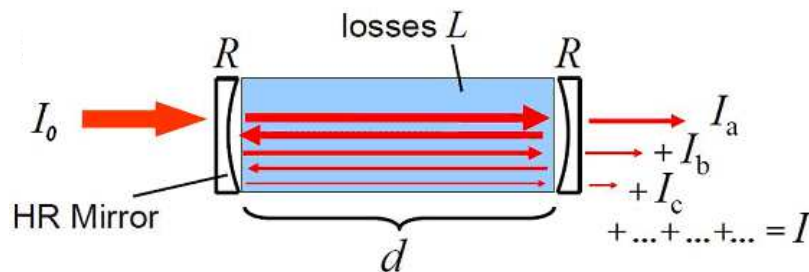


Figure 2 : Schéma illustrant le principe de la réflexion de la lumière dans une cavité optique

Pour que la propagation de la lumière puisse se faire à l'intérieur de la cavité, il est nécessaire que les miroirs possèdent un coefficient de réflexion élevé ($> 99,9\%$). Cependant un compromis doit être trouvé entre un coefficient de réflectivité élevé et une bonne intensité lumineuse reçue par le spectromètre. En effet, plus le coefficient de réflectivité sera élevé, plus en théorie le nombre d'aller-retour dans la cavité sera important. Toutefois cela sera contrebalancé par le fait que moins d'intensité lumineuse traversera le premier miroir, et de la même manière, moins d'intensité sera transmise et donc reçue par le spectromètre. Le signal global risque ainsi d'être moins intense et plus bruité.

Pour remédier à ce type de problème, la solution est d'augmenter le temps d'intégration du signal afin d'accroître la quantité de lumière reçue par le spectromètre, puis de moyennner par un nombre important de spectres. Cela a un impact direct sur le ratio signal sur bruit.

3.3 Approche théorique

Dans le cas d'une cellule simple passage (sans miroir), l'intensité lumineuse sortante s'écrit :

$$I = I_0 \times (1 - L)$$

avec L les pertes dues à l'absorption de molécules.

D'après la loi de Beer-Lambert, $I = I_0 \times e^{-\alpha d}$

avec α le coefficient d'absorption (cm^{-1}) et d la longueur de la cavité optique (cm).

Ainsi $1 - L = e^{-\alpha d}$

Dans le cas d'une cellule multipassage avec R le coefficient de réflectivité des miroirs, chaque intensité peut être exprimée séparément :

$$I_a = I_0 \times (1 - R) \times (1 - L) \times (1 - R)$$

$$I_b = I_0 \times (1 - R) \times (1 - L) \times R \times (1 - L) \times R \times (1 - L) \times (1 - R)$$

.....

$$I_n = I_0 \times (1 - R)^2 \times (1 - L)^{2n+1} \times R^{2n}$$

L'intensité reçue par le spectromètre à un temps donné correspond à la somme de toutes ces intensités reçues individuellement. Elle peut alors s'écrire comme une série géométrique :

$$I = I_0 \times (1 - R)^2 \times \sum_{n=0}^{\infty} (1 - L)^{2n+1} \times R^{2n}$$

Cette série étant convergente ($R < 1$ et $L < 1$), il est possible de la simplifier :

$$I = I_0 \times \frac{(1 - R)^2 \times (1 - L)}{1 - R^2 \times (1 - L)^2}$$

Après calculs (résolution d'une équation de second ordre et utilisation de développements limités ($L \rightarrow 0$ et $R \rightarrow 1$)), le coefficient d'absorption peut être approximé comme suit :

$$\alpha(\lambda) = \frac{1 - R}{d} \times \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} - 1 \right)$$

Dans la mesure où le gaz qui est mesuré (NO_2) est dilué dans de l'air, nous devons également tenir compte dans notre calcul de la diffusion de Rayleigh α_{ray} due aux molécules d'air. En effet, l'absorption observée est la somme de l'absorption due aux molécules de NO_2 et de l'adsorption due aux molécules d'air. L'équation précédente s'écrit alors :

$$\alpha(\lambda) = \left(\frac{1-R}{d} + \alpha_{ray}(\lambda) \right) \times \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} - 1 \right)$$

Cette équation permet de mettre en évidence l'importance de la connaissance du coefficient de réflectivité des miroirs R dans la détermination du coefficient d'absorption α des molécules mesurées.

Le coefficient d'absorption α est directement proportionnel à la concentration des molécules présentes dans la cavité. Il s'exprime comme suit :

$$\alpha(\lambda) = \sum_i \sigma_i(\lambda) \times N_i$$

avec σ_i les sections efficaces (cm²/molécules) et N_i la densité moléculaire (molécules/cm³) de la molécule i.

L'air n'absorbant pas aux longueurs d'onde auxquelles nous travaillons, nous pouvons considérer que le NO₂ est la seule molécule à absorber la lumière dans notre cavité. La formule précédente s'écrit alors :

$$\alpha(\lambda) = \sigma_{NO_2}(\lambda) \times N_{NO_2}$$

4. APPLICATION A LA MESURE DU NO₂

4.1 Raies d'absorption

Le NO₂ présente des raies d'absorption plus ou moins intenses entre 230 nm et 670 nm. Les raies disposant du meilleur rapport intensité sur amplitude se situent entre 430 et 450 nm (Figure 3); c'est pourquoi nous avons décidé de travailler à ces longueurs d'onde.

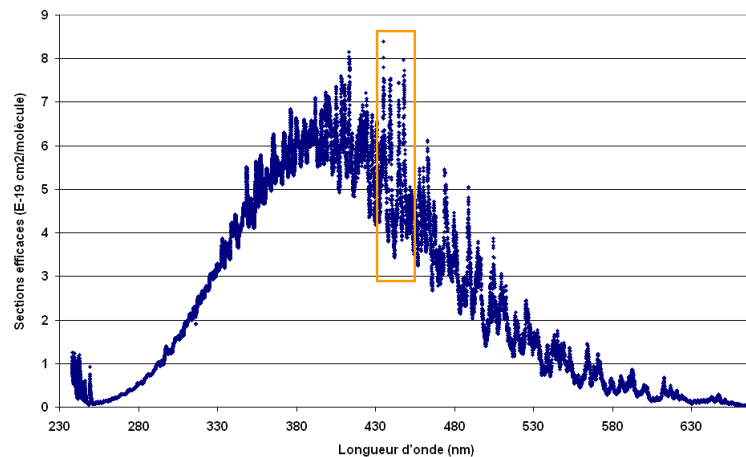


Figure 3 : Sections efficaces de NO₂ entre 230 et 670 nm issues de la base Hitran russe; longueur d'onde de travail entre 430 et 450 nm (rectangle orange)

Il est important de noter que ces raies d'absorption ne sont pas connues avec une grande précision. En effet, bien qu'elles soient disponibles dans la littérature sous forme de bases de données, elles émanent de données expérimentales établies par différents groupes de chercheurs. Force est de constater qu'elles peuvent légèrement différer d'une base à l'autre. Elles dépendent en effet des conditions expérimentales de température et de pression dans lesquelles elles ont été déterminées, de la résolution du spectromètre utilisé ainsi que de la pureté du gaz qui a servi à établir ces données. La figure 4 présente des comparaisons entre plusieurs bases de données disponibles.

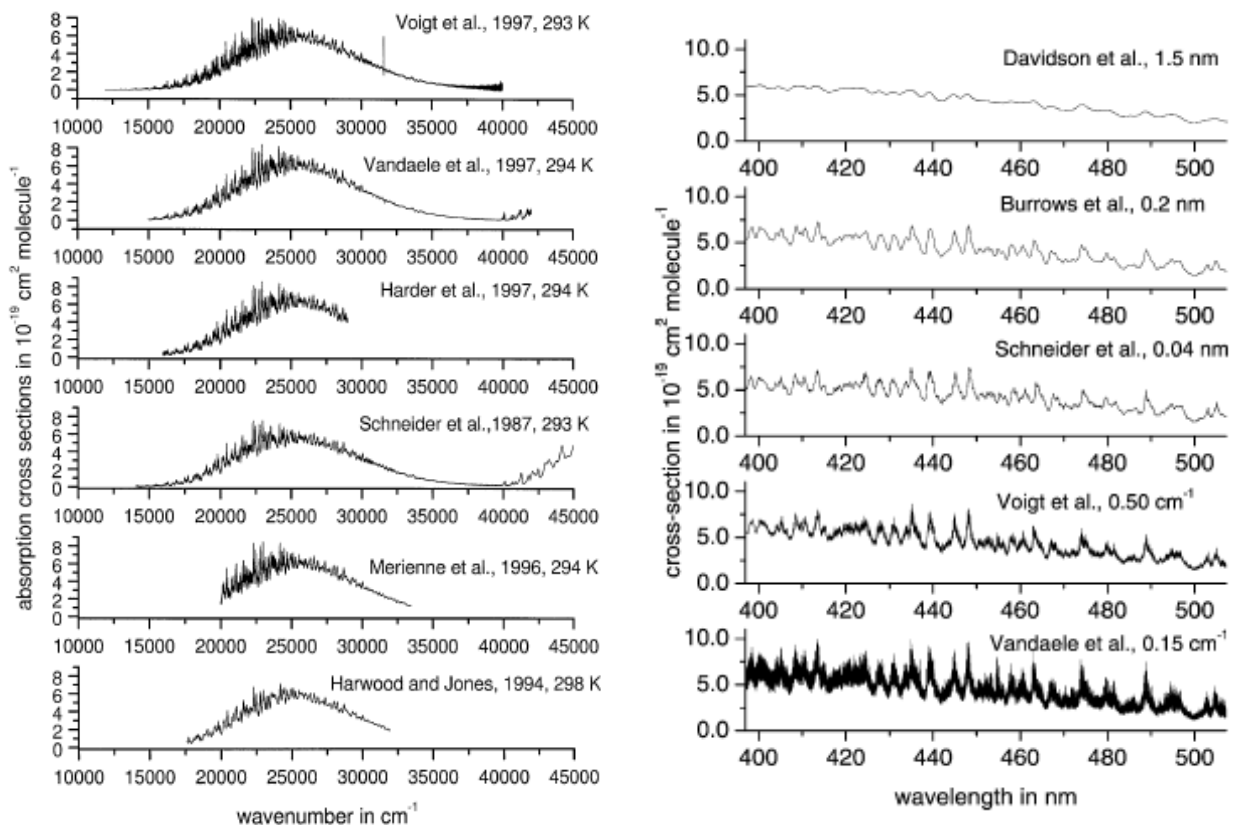


Figure 4 : Comparaison des sections efficaces de NO₂ entre différentes bases de données a) de 200 à 1000 nm à température constante ; b) de 400 à 500 nm avec différentes résolutions spectrométriques

Des écarts jusqu'à 5 % sont observés entre les bases dans tout le domaine spectral de la figure 4a). En restreignant aux longueurs d'onde de travail (Figure 4b), l'auteur précise que des écarts jusqu'à 100 % peuvent être calculés. En effet, les résolutions des spectromètres sont si faibles qu'un léger décalage en longueur d'onde suffit à donner une valeur de section efficace très différente d'une base à l'autre. Ainsi, il préconise de ne pas comparer les valeurs à une longueur d'onde particulière (dépendance trop importante de la résolution spectrale et de la justesse en longueurs d'onde du spectromètre), mais d'ajuster les jeux de données entre eux en les décalant de quelques dixièmes de nanomètres au maximum.

Dans notre cas, la base d'Hitran russe (non visible sur les figures 4), de Voigt et de Vandaele seront utilisées et comparées pour le fit de notre signal.

4.2 Spectre

Le traitement du signal a été confié à un chercheur du CNAM. Il s'est chargé de nous développer un logiciel sur mesure sous Matlab. Ainsi, tous les signaux et spectres contenus dans ce rapport émaneront de ce logiciel.

La réponse de notre système à une cavité contenant de l'air sec est présentée en bleu sur la figure 5. La réponse avec 195 nmol/mol de NO₂ figure en rouge. La différence entre les deux signaux correspond à l'absorption du NO₂ présent dans la cellule.

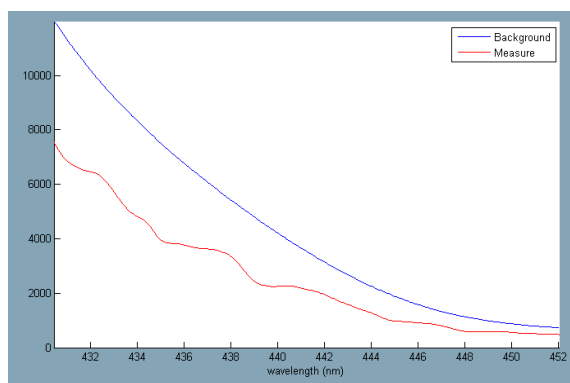


Figure 5 : Intensité lumineuse reçue par le spectromètre pour du N₂ (bleu) puis du NO₂ à 195 nmol/mol (rouge)

Le traitement du signal nous permet d'obtenir le coefficient d'absorption α (Figure 6) et d'en déduire, à partir des différents paramètres et des formules précédemment citées, la concentration en NO₂ dans la cavité. Il est à noter que les sections efficaces des bases de données utilisées sont corrigées en pression et en température lorsque cela est possible (seule la base de Vandaele permet cette double correction) à partir des conditions dans lesquelles les essais ont été réalisés. Chacune d'elles est convoluée avec une gaussienne afin d'obtenir les raies d'absorption observées ; on parle alors de fitting.

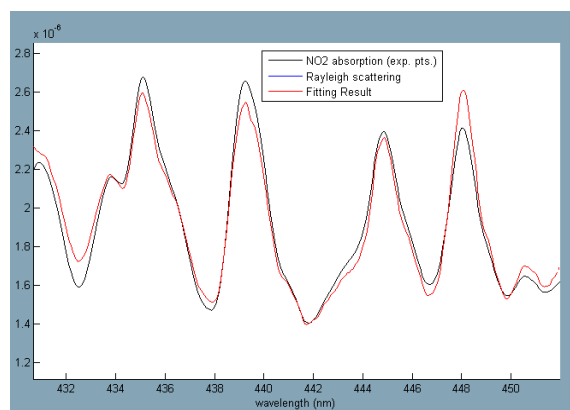


Figure 6 : Spectres de NO₂ à 195 nmol/mol mesuré (noir) et fitté à partir de la base de Vandaele (rouge)

Le fitting à partir de la base de données de Vandaele semble sous-estimer le signal jusqu'à 445 nm et le surestimer au-delà.

5. DETAILS SUR LES DIFFERENTS COMPOSANTS DU SYSTEME OPTIQUE

5.1 LED

Les premiers essais ont été réalisés en utilisant des LED commerciales déjà montées. Deux types de LED ont été utilisées : une LED non fibrée (M455L3) et une LED fibrée à 400 μm de cœur (M455F1), toutes deux achetées chez Thorlabs.



Figure 7 : a) LED montée non fibrée (M455L3) ; b) LED montée fibrée (M455F1)

Les caractéristiques de ces deux LED sont résumées dans le tableau ci-dessous.

	M455L3	M455F1
Centrée à	455 nm	455 nm
Largeur à mi-hauteur	18 nm	25 nm
Puissance théorique maximale émise	1020 mW à 1 A	11 mW à 1 A

Tableau 1 : Caractéristiques techniques des LEDs M455L3 et M455F1 (données fabricant)

Les essais menés avec ces deux LEDs ont permis de nous familiariser avec cette technique analytique. En effet, collimater un faisceau, faire un alignement et des réglages optiques demandaient d'acquérir de nouvelles compétences.

Les premiers problèmes que nous avons rencontrés émanaient de la collimation du faisceau qui était difficile à réaliser, en particulier pour la LED non fibrée. En effet, malgré l'essai avec plusieurs lentilles de focale différente, notre faisceau finissait toujours par être très divergent à une distance de 1 m (diamètre supérieur à 10 cm). Ainsi, force est de constater que nous perdions de la lumière lors de l'injection du faisceau dans la cavité. Le diamètre du faisceau est en effet en entrée supérieur à la taille de la fenêtre d'injection dans la cavité et en sortie supérieur à la taille du miroir.

Le problème était légèrement différent avec la LED fibrée. Le faisceau était correctement collimaté et de petite taille (diamètre de 1 cm maximum à 1 m). Cependant le peu de puissance injectée dans la cavité (4 mW) a été rapidement handicapant car cela a induit un faible signal en réception sur le spectromètre. Ainsi, le ratio signal sur bruit était faible.

Enfin, nous avons constaté qu'avec ces deux LEDs notre système dérivait énormément. En mesurant la puissance émise par la LED en fonction du temps, nous nous sommes aperçus qu'elle était très sensible et corrélée aux variations de la température ambiante. Les recherches effectuées dans la littérature ont confirmé notre résultat ; une bonne régulation de la LED en température et en courant est nécessaire pour éviter une dérive du système. Ces deux LEDs ne permettant pas d'être régulées en température avec un module Peltier, nous nous sommes orientés vers deux autres types de LED.

La première, pré montée (M455D2), a été achetée chez Thorlabs. Elle est composée uniquement d'un support sur lequel est mise la LED. Elle est très semblable à la LED M455L3 précédente, l'alimentation et le radiateur de dissipation de chaleur en moins.

La seconde LED choisie (LXML-PR01-0500) a été achetée sur RadioSpare et est entièrement à monter. Elle se présente sous la forme d'un petit rectangle de 3 x 5 mm². Elle a été collée avec une crème à braser (Henkel) sur un support ou tampon d'écart thermique (Bergquist, ref 803117).



Figure 8 : a) LED pré montée (M455D2) ; b) LED nue à monter (LXML-PR01-0500) et son support

Les caractéristiques de ces deux LED sont résumées dans le tableau ci-dessous :

	M455D2	LXML-PR01-0500
Centrée à	452 nm	448 nm
Largeur à mi-hauteur	18 nm	20 nm
Surface de la LED	2 mm ²	1 mm ²
Puissance théorique maximale émise	1020 mW à 1 A	910 mW à 700 mA

Tableau 2 : Caractéristiques techniques des LEDs M455D2 et LXML-PR01-0500 (données fabricant)

Les spectres de ces deux LEDs sont représentés ci-après (Figure 9).

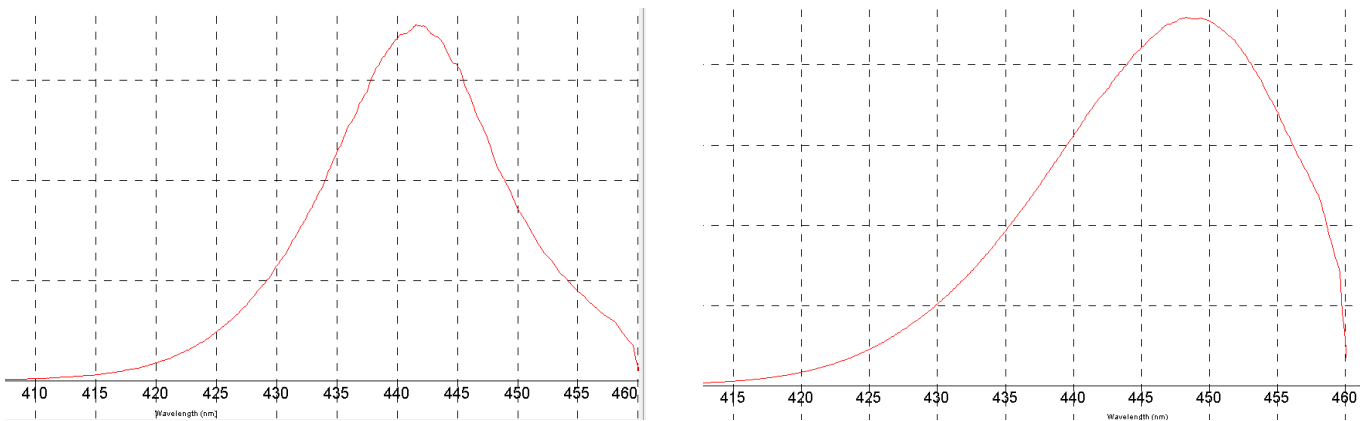


Figure 9 : Spectres d'émission de la LED a) M455D2 ; b) LXML-PR01-0500

Il est étonnant de constater que la LED M455D2 n'émet pas à la longueur d'onde donnée par le fabricant mais à 10 nm de moins. Différentes LEDs ont été testées et nous avons constaté le même « décalage » pour toutes. L'explication pourrait provenir de la caractérisation de la LED par le fabricant qui n'a pas été effectuée dans les mêmes conditions de température et de courant que notre utilisation (20 °C et 1000 mA contre 25 °C et 350 mA).

L'alimentation de ces LEDs est contrôlée par un régulateur de courant acheté chez Laserlabs et réalisé sur mesure. Les variations observées ont une amplitude maximale de 0,1 mA pour un courant de 1000 mA. Un exemple est présenté en Figure 10 sur un délai d'environ 5h. L'écart-type sur les mesures est de 0,01 mA.

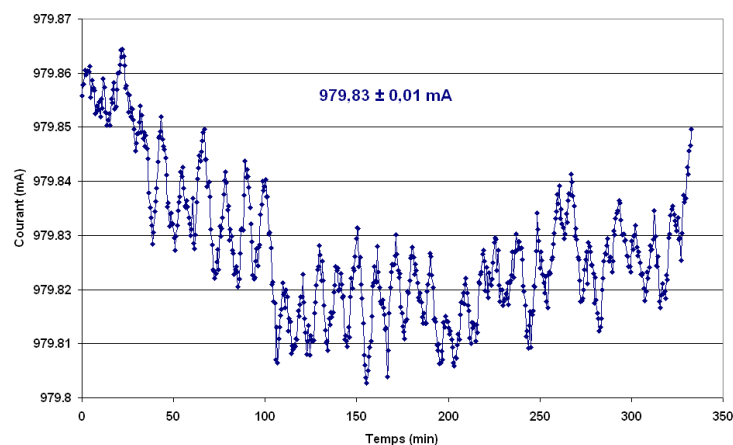


Figure 10 : Variations du courant de la LED sur environ 5h

Les LEDs sont également régulées en température grâce à un module Peltier (TEC3-6, Thorlabs) collé sur le support de la LED à l'aide d'une pâte thermique. Un capteur de température (AD592CNZ) a été préalablement collé thermiquement juste à côté de la LED afin de relever sa température en temps réel. L'asservissement du module Peltier en lien avec le capteur est réalisé par un contrôleur de température (TED200C, Thorlabs). Les variations observées sont de l'ordre de $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ pour une température de 20°C .



Figure 11 : a) Contrôleur de courant ; b) capteur de température ; c) module Peltier ; d) contrôleur de température

Enfin, le système LED+support+module Peltier a été collé thermiquement sur un petit radiateur d'ordinateur avec un ventilateur intégré afin de dissiper la chaleur émanant du Peltier (Figure 12). Le tout a été collé sur un support de lentille.

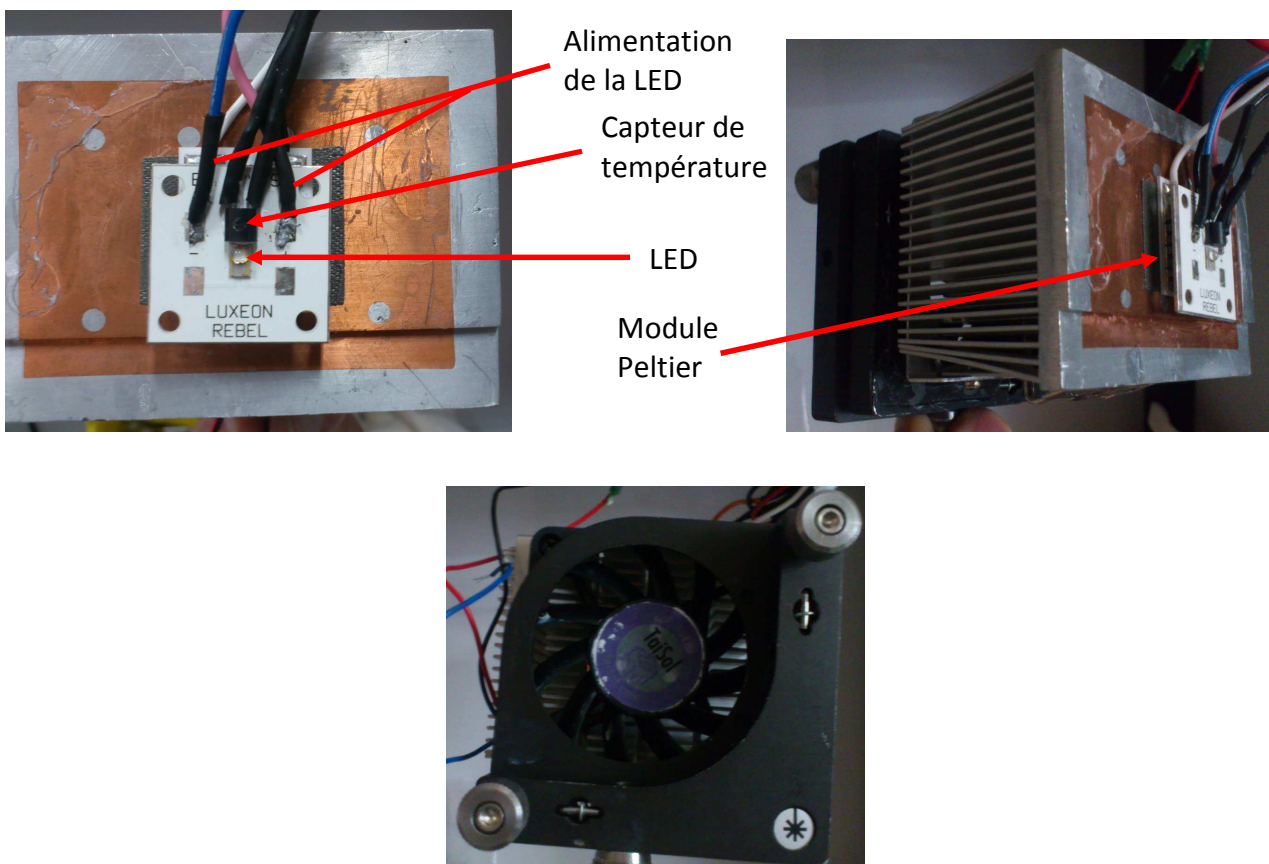


Figure 12 : LED entièrement montée a) de face ; b) de profil ; c) de dos

Toutes ces améliorations ont permis de limiter l'effet des variations de la température ambiante sur la LED. Ainsi la puissance lumineuse délivrée par la LED est supposée quasi constante, ce qui a un impact direct sur la stabilité du système. La puissance lumineuse émise par la LED en périphérie, c'est-à-dire une partie de la lumière non injectée dans la cellule a été mesurée par une photodiode (PDA36A-EC, Thorlabs). Les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous.

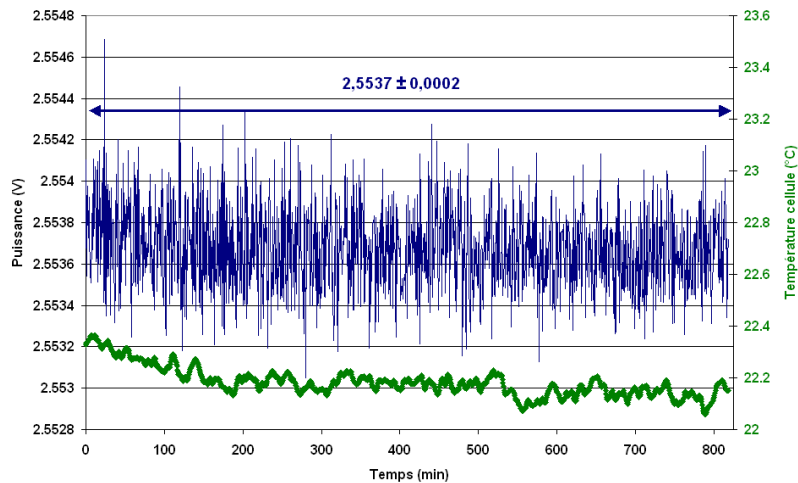


Figure 13 : Puissance lumineuse émise par la LED en périphérie, et température relevée dans le système

La puissance délivrée par la LED en périphérie est très stable ($2,5537 \pm 0,0002$ V soit une variation inférieure à 0,01 %), ce qui nous laisse en déduire que la lumière injectée dans la cellule présente le même profil de variations.

Grâce au travail sur la régulation en température de la LED, cette dernière ne semble plus impactée par les variations de la température ambiante. Ainsi, les éventuels problèmes de stabilité observés par la suite ne pourront pas être expliqués par l'influence de la température sur la LED.

5.2 Lentille

Une lentille biconvexe de 1" de diamètre avec une focale de 25,4 mm (LB1761-A, Thorlabs) est utilisée pour collimater le faisceau. Elle est positionnée dans un support (LM1XY, Thorlabs) permettant un réglage fin.

5.3 Cellule

La cellule utilisée a été fabriquée sur mesure par CRD Optics. Ce fabricant a été choisi car ses cellules sont connues pour équiper actuellement les analyseurs Los Gatos. D'une longueur d'un mètre et d'un diamètre interne de 35 mm, soit un volume total d'environ 1 L, la cellule est en acier inoxydable recouverte de quartz. Aux extrémités se fixent des supports de miroirs en acier inoxydable recouverts de quartz également, qui se règlent grâce à 3 vis (Figure 14).



Figure 14 : a) Cavité optique (cellule + support de miroir) commercialisée par CRD Optics ;
b) support de miroir seul

L'entrée et la sortie du gaz à chaque extrémité de la cellule se situent à environ 10 cm des miroirs. Au centre de la cellule est prévu un raccord afin d'y connecter un capteur de pression.

Les premiers essais ont été effectués avec une pression à l'intérieur de la cellule de 1100 mbar et un débit d'1 L/min. Pour cela, un régulateur de débit massique a été installé en amont de la cellule et un régulateur de pression (déverseur) en aval de la cellule.

5.4 Miroir

Deux paires de miroirs émanant de deux fabricants différents avec deux réflectivités différentes ont été achetées. Tous deux ont un diamètre de 1" et un rayon de courbure de 1 m (Figure 15).

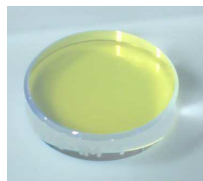


Figure 15 : Miroir à haute réflectivité

La première paire, commercialisée par Layertec, présente une réflectivité maximale de 99,989 % à 460 nm, équivalent à un trajet optique de 9,1 km.

La seconde paire, commercialisée par CRD Optics, présente une réflectivité maximale de 99,9973 % à 435 nm, équivalent à un trajet optique de 37 km.

La réflectivité des deux miroirs et leur trajet optique effectif en fonction de la longueur d'onde sont présentés en Figure 16.

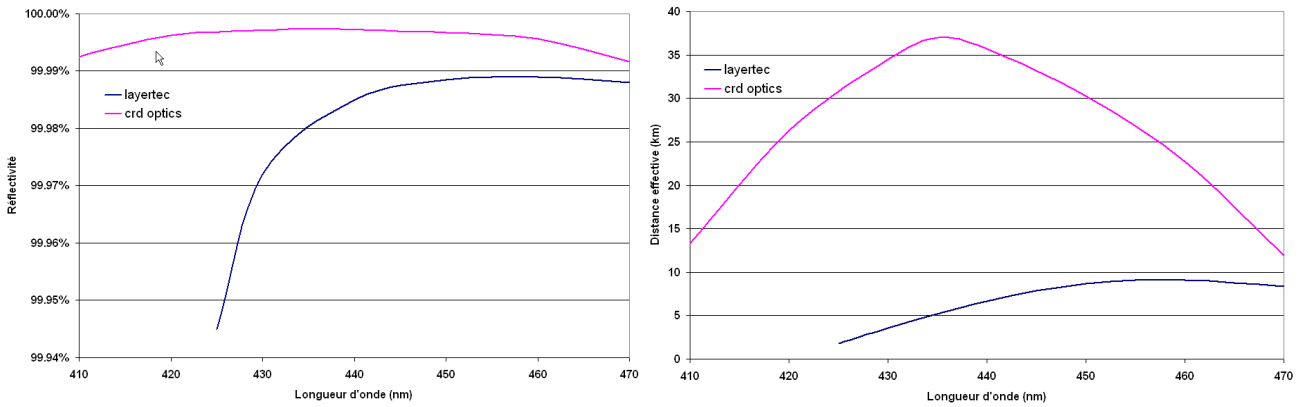


Figure 16 : a) Réflectivité des miroirs commercialisés par Layertec et CRD Optics en fonction de la longueur d'onde (données fabricant) ; b) trajet optique effectif

5.5 Spectromètre

Le spectromètre utilisé est le modèle QE65000 commercialisé par la société Ocean Optics (Figure 17). Le faisceau lumineux arrive via une fibre optique multimode (7 fibres de diamètre de cœur 100 μm) avec une ouverture numérique de 0,22 (1). La lumière passe ensuite dans une fente de 100 μm (2) sans filtre de longueur d'onde (3) avant d'atteindre un miroir (4) chargé de collimater le faisceau sur un réseau (5). Ce dernier diffracte la lumière entre 385 et 459 nm sur un miroir (6) chargé de focaliser le faisceau sur une barrette de capteurs CCD (7) de 1024 x 58 pixels actifs, sans filtre (8). Ainsi la résolution spectrale qui dépend de la longueur d'onde, se situe aux alentours de 0,07 nm. 20 autres pixels sont disponibles : 12 sont non actifs et 8 sont utilisés pour retrancher au signal le bruit électrique du spectromètre (bruit noir, lorsqu'aucune intensité lumineuse ne parvient sur les pixels).

La barrette de capteurs CCD est réglée à -15°C pour augmenter le ratio signal sur bruit. Il est possible d'intégrer un signal entre 8 ms et 15 min. Pour également augmenter le ratio signal sur bruit, il convient de moyenner un nombre conséquent de spectres. Nous travaillons actuellement avec une capture de spectres réalisée en 100 ms que nous moyennons 300 fois ; ainsi nous obtenons un signal moyen tous les 30 s.



Figure 17 : Spectromètre QE65000 commercialisé par Ocean Optics

6. PREMIERS ESSAIS ET RESULTATS

6.1 Détermination de la réflectivité des miroirs

Il est important de bien connaître la réflectivité des miroirs afin de ne pas faire d'erreurs sur l'estimation du coefficient d'absorption, ce dernier étant directement proportionnel à la concentration en molécules présentes dans la cavité.

Trois possibilités existent pour la déterminer : une technique dite par CRDS, une seconde par analyse d'une concentration de gaz connue, et la troisième par différence entre deux gaz ayant des coefficients d'absorption de Rayleigh différents. C'est cette dernière méthode qui a été retenue du fait de sa simplicité à être mise en œuvre.

Les deux gaz utilisés pour la détermination de la réflectivité des miroirs sont l'hélium et l'azote car leurs coefficients d'absorption de Rayleigh sont bien renseignés dans la littérature et sont très différents.

A partir des formules données au §3.3, il est possible d'en déduire l'expression suivante afin d'en tirer la réflectivité des miroirs R :

$$\frac{1-R}{d} = \frac{I_{He} \times \alpha_{ray}^{He} - I_{N2} \times \alpha_{ray}^{N2}}{I_{N2} - I_{He}}$$

avec d la longueur de la cavité optique (cm), α_{ray}^i le coefficient d'absorption de Rayleigh de la molécule i (cm^{-1}) et I_i l'intensité du signal de sortie pour la molécule i .

Le trajet optique effectif L (km) se calcule à partir de l'expression suivante :

$$L = \frac{d}{1-R} \times 10^{-5}$$

Plusieurs essais ont été réalisés pour les miroirs commercialisés par Layertec. Les résultats obtenus lors d'un essai sont présentés ci-dessous (Figure 18).

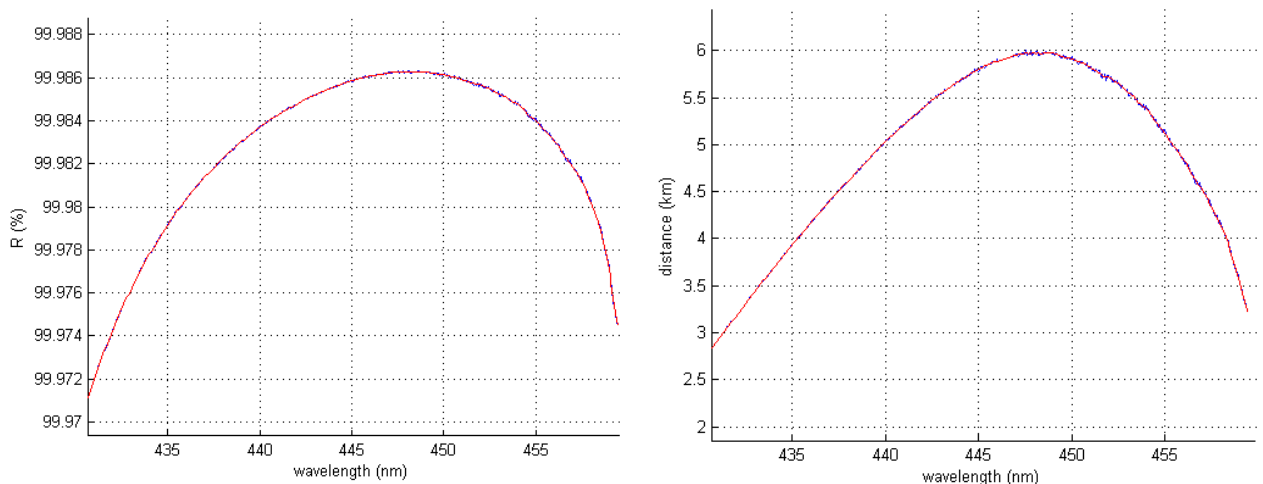


Figure 18 : a) Réflectivité expérimentale des miroirs commercialisés par Layertec en fonction de la longueur d'onde ; b) trajet optique effectif

Le maximum de réflectivité se situe à 448 nm avec 99,9864 %, correspondant à un trajet optique effectif de 5,95 km. Si nous comparons avec les données fabricant (9 km, cf. Figure 16), nous constatons non seulement que la réflectivité expérimentale trouvée est inférieure, mais également que le profil est différent, le maximum ne se situe pas à la même longueur d'onde.

Après plusieurs essais, nous avons constaté que le trajet optique effectif pouvait varier de 1 à 6 km selon les conditions. L'alignement optique et le réglage des miroirs étant désormais des actions maîtrisées, nous nous sommes intéressés à l'état de propreté des miroirs. Nous nous sommes alors aperçus qu'un miroir qui semblait au premier abord avoir un état de surface propre à la lumière du jour, ne l'était pas en réalité sous une lumière bleue UV. D'infimes particules pouvaient être visibles sur sa surface. Plusieurs nettoyages des miroirs ont été effectués afin de voir l'influence de ce paramètre sur les réflectivités mesurées. A la vue des différences de distance obtenues à réglage optique similaire (de 1 à 6 km), cela confirme l'importance de la propreté des miroirs.

Une bonne mesure de réflectivité des miroirs passe donc par un bon nettoyage ou plutôt par une vérification de leur non encrassement. Dans la mesure où il est impossible de suivre visuellement l'évolution de cet encrassement, il est important de mesurer périodiquement la réflectivité des miroirs afin d'être certain qu'elle ne se soit pas dégradée au cours du temps. Un filtre de 7 μm pour filtrer les éventuelles poussières a été installé en amont de la cellule afin de limiter l'encrassement des miroirs.

A l'heure actuelle, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer l'écart de trajet optique entre la valeur donnée par le fabricant (9 km) et la valeur expérimentale (1 à 6 km). De plus, la différence de forme au niveau de la courbe de réflectivité en fonction de la longueur d'onde n'est pas non plus expliquée.

6.2 Temps de réponse et stabilité à 0 et autour de 200 nmol/mol

Un mélange gazeux de NO_2 en bouteille à une concentration de l'ordre de 200 nmol/mol a été analysé.

Une mesure du gaz zéro (air) sur plusieurs minutes a tout d'abord été effectuée. L'analyse du mélange gazeux de NO_2 en bouteille a ensuite été réalisée. Puis, une nouvelle analyse de l'air a été effectuée afin d'évaluer la dérive de notre système. Les résultats sont disponibles ci-dessous (Figure 19).

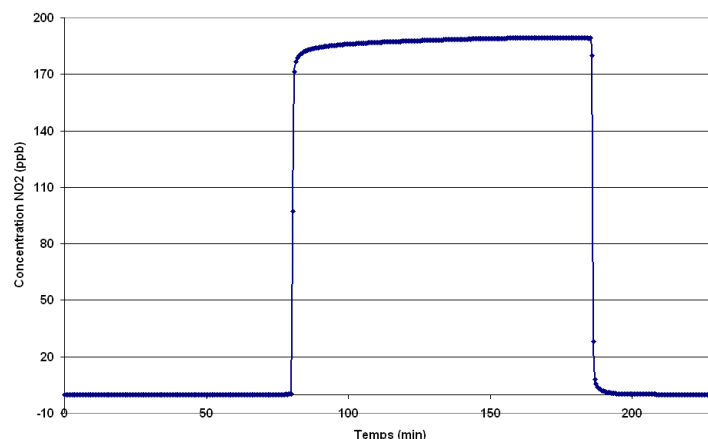


Figure 19 : Mesure d'un mélange gazeux de NO₂ en bouteille à une concentration d'environ 200 nmol/mol

6.2.1 Stabilité autour de zéro

De l'air a été analysé en continu par notre système pendant un peu plus d'une heure. Les résultats sont présentés sur la figure 18. Les données brutes figurent en bleu. Les données en magenta correspondent aux données brutes retraitées en tenant compte de la dérive du système au cours du temps.

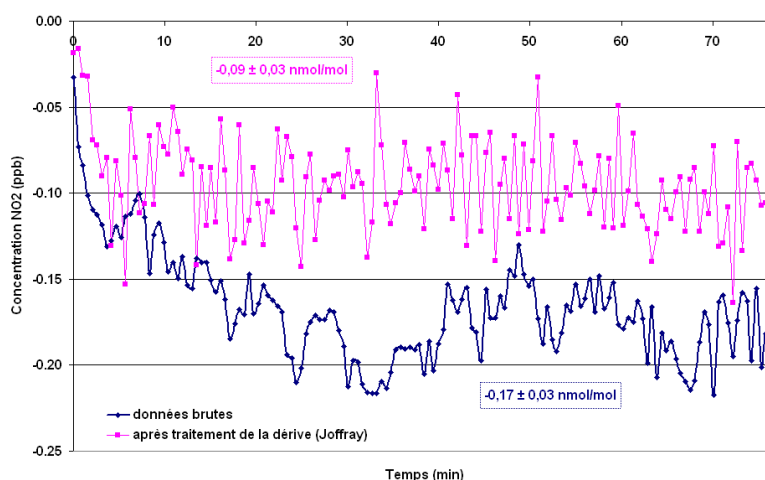


Figure 20 : Mesure d'air sec en fonction du temps , données brutes (bleu) et données retraitées (magenta)

Nous constatons qu'en une heure, le système a dérivé d'environ $-0,2$ nmol/mol. Le signal n'est pas très bruité ce qui nous permet d'obtenir un écart-type de $0,03$ nmol/mol sur les données. Si nous nous intéressons aux données qui ont été retraitées (magenta), nous constatons que plus aucune dérive n'est visible pendant la durée de l'essai. Nous obtenons alors des données à $-0,09 \pm 0,03$ nmol/mol. Ces dernières sont plus bruitées que les données brutes, ce qui n'est pas étonnant du fait du retraitement des données. Dans les deux cas, les résultats obtenus sont satisfaisants.

6.2.2 Temps de réponse

Le temps de réponse du système a été évalué en mesurant le temps de montée nécessaire pour obtenir 95 % de la valeur finale. Les données sont disponibles en figure 21.

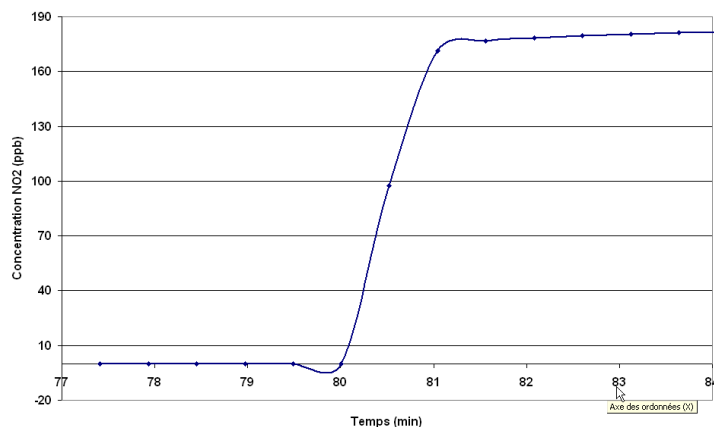


Figure 21 : Temps de réponse du système pour mesurer une concentration d'environ 200 nmol/mol de NO₂

La cellule étant balayée à 1L/min, le temps de réponse du système est rapide. Il a été estimé entre 1 et 2 minutes. Ce temps est satisfaisant. En effet, cela représente non seulement un gain de temps pour l'opérateur mais également une moindre consommation de gaz dans la bouteille.

6.2.3 Stabilité autour de 200 nmol/mol

L'évaluation de la stabilité est un paramètre complémentaire du temps de réponse. Il est nécessaire de le qualifier car le système peut répondre très rapidement mais mettre un temps important à se stabiliser autour d'une valeur moyenne. Cela est d'autant plus critique pour le NO₂ dans la mesure où ce gaz est connu pour être difficile à mesurer du fait de sa forte adsorption sur les parois. Les résultats sont présentés en Figure 22.

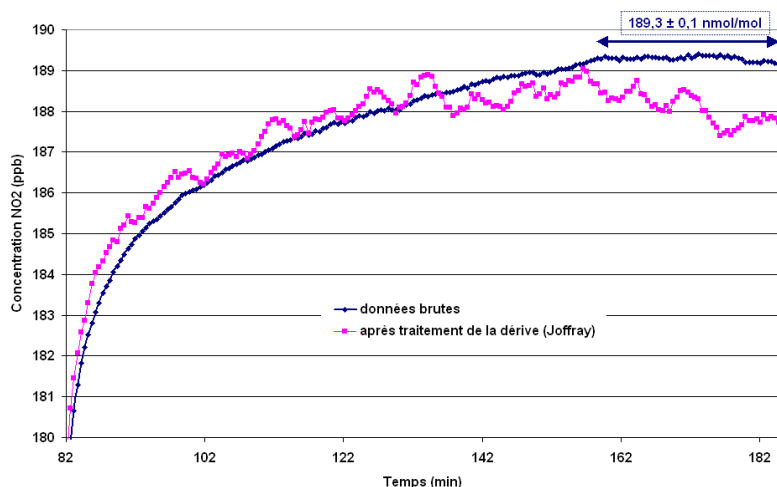


Figure 22 : Mesure d'un mélange gazeux de NO₂ en bouteille à une concentration d'environ 200 nmol/mol, données brutes (bleu) et données retraitées (magenta)

Ces résultats montrent que la stabilité de la mesure d'un mélange gazeux de NO₂ en bouteille à environ 200 nmol/mol est loin d'être instantanée. Notre système met un temps important à se stabiliser (données en bleu), de l'ordre de 80 minutes. Un palier semble avoir été atteint sur les 25 dernières minutes de cet enregistrement à 189,3 ± 0,1 nmol/mol. Si nous regardons les données retraitées (magenta) qui tiennent compte de la dérive de notre système, nous constatons qu'en réalité il semblerait qu'il soit stable plus tôt, au bout de 45 minutes. Cependant un phénomène d'oscillations est visible sans que nous soyons capables pour le moment de l'expliquer. Une dérive de notre système est observée sans que le retraitement des données apporté actuellement permette de la corriger correctement.

En ce qui concerne le temps de stabilité très long à obtenir (>1h), nous pensons qu'il pourrait être lié au design de la cellule. En effet, actuellement l'arrivée et la sortie du gaz sont situées à 10 cm des miroirs (Figure 23), occasionnant un volume dans la cellule qui n'est jamais réellement purgé. De plus, bien que la cellule ait subi un traitement au quartz pour limiter les phénomènes d'adsorption, il n'est pas à exclure qu'ils aient toujours lieu dans une moindre mesure.



Figure 23 : Photo de la cavité optique mettant en avant la distance entre l'entrée/sortie du gaz et les miroirs

6.2.4 Redescente et stabilité autour de zéro

De l'air sec a de nouveau été mesuré. Cela a permis de mesurer le temps de décroissance du système pour retourner aux alentours de zéro après l'analyse de NO₂ à environ 200 nmol/mol. Les résultats sont représentés ci-dessous (Figure 24).

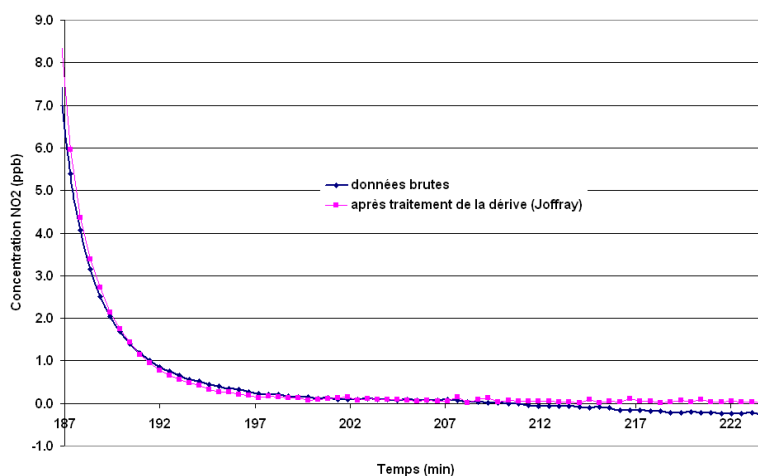


Figure 24 : Mesure d'air sec, temps de redescente à zéro, données brutes (bleu) et données retraitées (magenta)

Nous constatons que le temps de décroissance est relativement long (> 10min). Cela nous confirme les hypothèses émises dans le paragraphe précédent, à savoir que le volume mort et les phénomènes d'adsorption qui se sont produits /désorption qui se produisent ralentissent fortement le retour à zéro. Les données brutes (bleu) finissent par atteindre le zéro puis deviennent négatives. La dérive de notre système est bien visible. Les données retraitées (magenta) sont correctement corrigées dans la mesure où elles restent autour de zéro sans jamais devenir négatives.

6.3 Répétabilité au point échelle

La répétabilité au point échelle a été estimée en analysant un mélange gazeux issu d'un tube à perméation balayé par un flux d'air, en intercalant des mesures d'air sec entre chaque analyse. Cette méthode de génération de NO₂ est en effet plus robuste et stable plus rapidement qu'une génération de NO₂ à partir d'une bouteille de gaz. Les mesures (Figure 25) ont été effectuées pendant deux jours consécutifs.

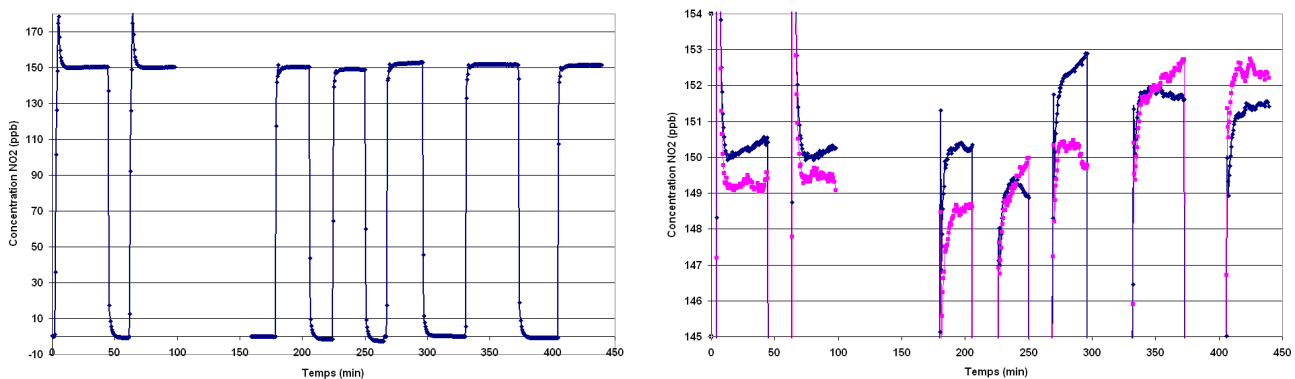


Figure 25 : Répétabilité à environ 150 nmol/mol par dilution d'un tube à perméation a) cycles réalisés ; b) zoom autour de 150 nmol/mol, données brutes (bleu) et données retraitées (magenta)

La génération d'une concentration de NO₂ aux alentours de 150 nmol/mol avec un tube à perméation révèle lors de l'analyse de sérieuses instabilités. Quelles que soient les données exploitées (brutes ou retraitées), les concentrations mesurées varient de ± 2 nmol/mol. Le retraitement des données ne corrige pas efficacement la dérive du système, et des phénomènes d'oscillations sont encore visibles.

6.4 Limite de détection

L'analyse de faibles concentrations de NO₂ nous donne des résultats prometteurs. En effet, la détection de NO₂ jusqu'à une concentration de 0,4 nmol/mol est possible avec un temps d'intégration de 30 s (temps de capture de 100 ms, moyenne sur 300 spectres). Une amélioration de cette limite de détection doit être possible en utilisant un temps d'intégration plus long, ce qui aura également pour conséquence d'améliorer le ratio signal sur bruit. La superposition de trois spectres de NO₂ à 3,4 (bleu), 1,6 (rouge) et 0,4 nmol/mol (vert) est présentée en figure 26.

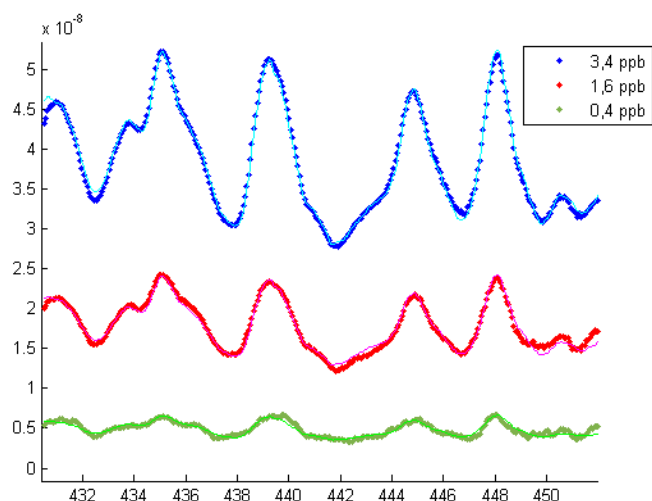


Figure 26 : Spectres de NO₂ à 3,4 (bleu), 1,6 (rouge) et 0,4 nmol/mol (vert)

Une concentration de 0,4 nmol/mol de NO₂ étant bien visible par notre analyseur dans les conditions actuelles d'utilisation, il est envisageable de détecter des concentrations encore plus faibles.

7. NOUVEAUX ESSAIS ET RESULTATS

Une cellule d'un mètre, d'un diamètre externe de 38 mm et d'un diamètre interne de 17 mm, tout en Téflon a été achetée. Le but était de voir si les phénomènes d'adsorption/désorption que nous suspicions dans la cellule en acier inoxydable recouverte de quartz avaient bien lieu. Si tel était le cas, la nouvelle cellule en Téflon devait nous permettre d'obtenir un signal stable plus rapidement.

De plus, la longueur de la cellule a été réduite à 90 cm afin d'une part de diminuer le volume de la cellule et ainsi accélérer la stabilité de notre système, et d'autre part d'éviter de se trouver à la confocale (Figure 27). Ce point est en effet, d'après la littérature, une source d'instabilité. Cette situation se produit lorsque la cellule est de la même longueur que le rayon de courbure des miroirs (1 m dans notre cas).

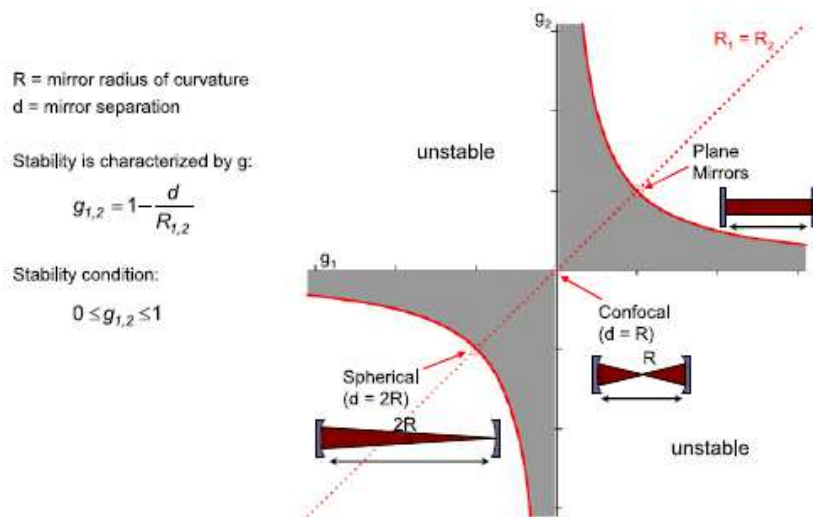


Figure 27 : Schéma montrant les zones de stabilité et d'instabilité avec un système du type IBCEAS

De nouveaux essais ont été réalisés. Une dérive moindre de notre système par rapport à la cellule en acier inoxydable utilisée auparavant a été constatée. Cependant, la stabilité de notre système était toujours longue à obtenir (de l'ordre de l'heure) et la répétabilité des mesures étaient toujours à ± 2 nmol/mol.

De ce fait, une nouvelle modification de notre montage a été entreprise. De nouvelles brides de support de miroir en acier inoxydable ont été achetées puis usinées de telle sorte que l'entrée et la sortie du gaz soient au plus près des miroirs, limitant ainsi les volumes morts aux deux extrémités de la cellule (Figure 28). La longueur de la cellule a alors été réduite à 82 cm.

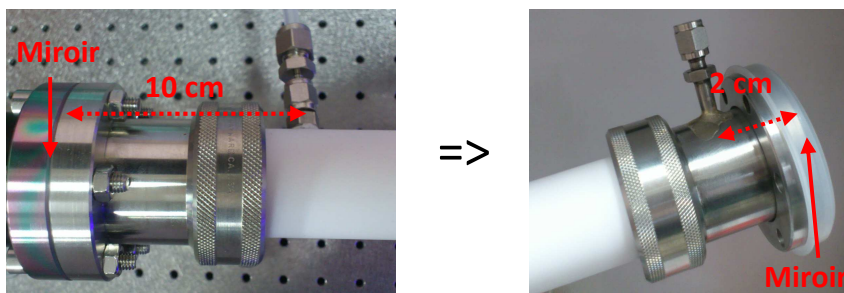


Figure 28 : Brides de support de miroir a) anciennes, b) nouvelles

7.1 Temps de réponse et stabilité à 200 nmol/mol

Un mélange gazeux de NO_2 en bouteille à une concentration de l'ordre de 200 nmol/mol a été analysé avec les nouvelles brides de support de miroir. Une comparaison avec les résultats obtenus avec les anciennes brides est présentée en Figure 29.

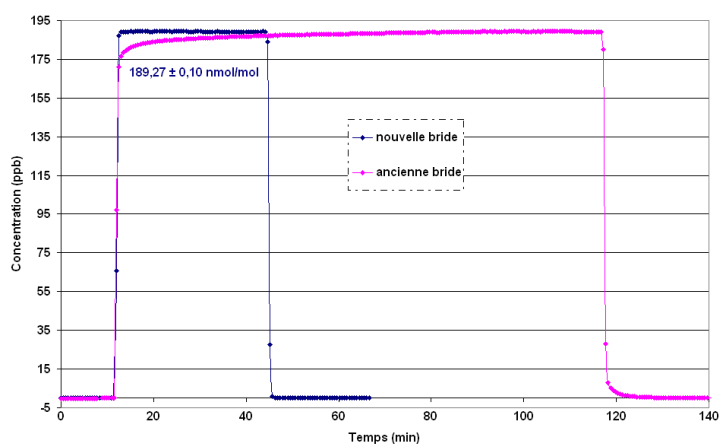


Figure 29 : Analyse d'un mélange gazeux de NO₂ en bouteille à une concentration d'environ 200 nmol/mol avec les anciennes brides (magenta) et les nouvelles brides (bleu)

Les bénéfices du changement des brides sont très nets. En effet, le temps de réponse de notre système, aussi bien pour atteindre le point échelle que le point zéro, a considérablement diminué, et l'état d'équilibre est atteint beaucoup plus rapidement. Ces brides nous permettent d'avoir une concentration stable en 5 min contre environ 80 min auparavant. L'écart-type de mesure sur les 30 minutes d'analyse est de $\pm 0,10$ nmol/mol, soit du même ordre de grandeur que ce que nous obtenions avec les anciennes brides.

Ces résultats montrent que les problèmes rencontrés initialement étaient majoritairement liés à la présence de volumes morts aux deux extrémités de notre cellule, et non à l'adsorption/désorption des molécules de NO₂ sur le matériau.

Cette amélioration est très satisfaisante dans la mesure où cela permet non seulement un gain de temps pour l'opérateur mais également cela limite la consommation de gaz de la bouteille à étalonner.

7.2 Améliorations du traitement de données

Un travail sur le traitement des données en collaboration avec une équipe du CNAM a été réalisé. Les oscillations observées au § 6.2.3 ont été affranchies. En effet, elles étaient liées à une double correction en température sur le signal. Une correction tenant compte de la dérive de notre système au cours du temps a été mise en place. Elle se présente sous la forme d'une équation de type $ax+b$. Les coefficients a et b sont déterminés automatiquement de telle sorte à obtenir un spectre le plus plat possible afin de coller au mieux avec les valeurs des sections efficaces disponibles dans les bases de données. Ce type de correction en terme de ligne de base a été retrouvé plusieurs fois dans la littérature.

Des essais avec une correction de ligne de base du type ax^2+bx et ax^2+b ont également été effectués, sans donner de résultats concluants.

7.3 Répétabilité au point échelle

Les problèmes de temps de réponse et de stabilité ayant été résolus en grande partie grâce à l'utilisation de nos nouvelles brides de support de miroir, nous avons entrepris de redéterminer la répétabilité de notre système au point échelle (environ 200 nmol/mol). Pour cela, un mélange gazeux issu d'un tube à perméation balayé par un flux d'air a été analysé 5 fois consécutivement, en intercalant des mesures d'air sec entre chaque analyse. Les résultats sont présentés en Figure 30.

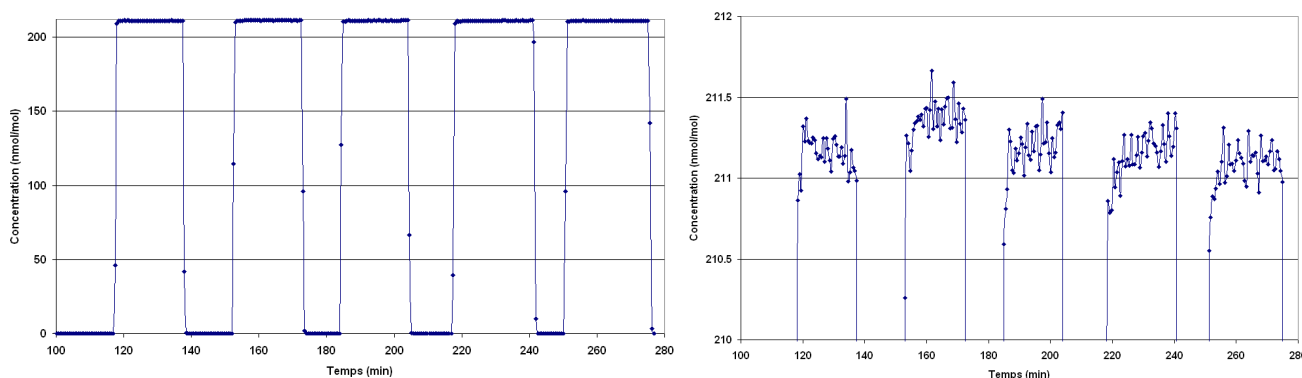


Figure 30 : Répétabilité à environ 200 nmol/mol par dilution d'un tube à perméation
a) cycles réalisés ; b) zoom autour de 200 nmol/mol

La répétabilité de notre système s'est nettement améliorée. En tenant compte de l'écart-type de mesure maximum obtenu sur une analyse ($\pm 0,12$ nmol/mol) et de l'écart-type sur la moyenne des 5 analyses ($\pm 0,11$ nmol/mol), nous obtenons une concentration de $211,21 \pm 0,16$ nmol/mol ($k=1$). La répétabilité est donc inférieure à 0,1 %.

7.4 Linéarité

Une linéarité entre 200 et 850 nmol/mol a été effectuée à partir d'un mélange gazeux issu d'un tube à perméation balayé par un flux d'air. Deux traitements de données ont été réalisés, l'un sur le signal brut sortant directement du spectromètre, l'autre sur le signal prétraité c'est-à-dire corrigé du zéro et de la ligne de base. Les résultats sont disponibles ci-dessous en Figure 31.

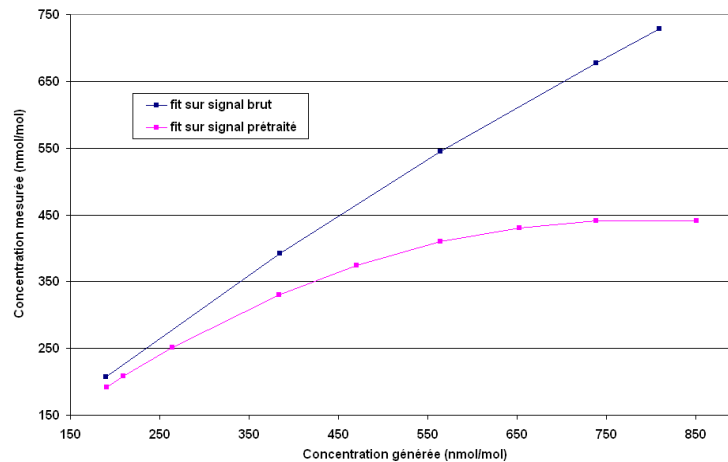


Figure 31 : Linéarité du système à partir de deux types de traitement de données

La réponse de l'analyseur est différente selon le traitement de données réalisé. En effet, lorsque le fit est effectué sur le signal brut (bleu), l'analyseur répond avec un polynôme de degré 2, très proche néanmoins d'un polynôme de degré 1. Cependant lorsque le fit est effectué sur le signal déjà prétraité (magenta), l'analyseur n'est plus linéaire du tout. A partir de 750 nmol/mol, la concentration de NO₂ ne varie plus, elle atteint un pallier. Ce traitement de données n'est donc pas adapté dans la mesure où il ne permettra pas un étalonnage des mélanges gazeux à 800 nmol/mol. L'explication de ce résultat serait d'ordre mathématique, cet écart proviendrait du produit de convolutions des spectres qui n'est pas distributif comme attendu.

Le fit sera donc dorénavant uniquement réalisé sur les spectres bruts.

8. CONCLUSION

La mesure du NO₂ par IBBCEAS se révèle prometteuse pour notre application.

La travail effectué sur le développement et le montage de nouvelles LEDs contrôlées en courant et en température nous a permis de nous affranchir des gros problèmes de stabilité que nous rencontrions au début de l'étude. Les variations de température ambiante n'affectent plus la puissance émise par nos LEDs.

La détermination de la réflectivité des miroirs qui est un paramètre clé pour la justesse de nos mesures a montré qu'elle était très dépendante de l'état de propreté en surface des miroirs. A réglage optique similaire, un trajet optique de 1 à 6 km peut être calculé. L'encrassement des miroirs au cours du temps étant un phénomène difficile à évaluer, il a été décidé que leur réflectivité serait mesurée périodiquement. A l'heure actuelle, le trajet optique maximum mesuré a été de 6 km ce qui est quelque peu éloigné de la spécification fabricant avec un maximum à 9 km. Cet écart n'est pas encore expliqué.

Les premiers essais réalisés avec la cellule en acier inoxydable ont montré une bonne stabilité de notre système au point zéro (écart-type de mesure à $\pm 0,03$ nmol/mol) et un faible écart-type de mesure au point échelle à 200 nmol/mol ($\pm 0,1$ nmol/mol). Cependant, bien que le temps de réponse de l'analyseur soit rapide, le temps nécessaire pour obtenir une mesure stable était très long (environ 1h). Deux explications potentielles ont été identifiées : les phénomènes d'adsorption/désorption dans la cavité et la présence à chaque extrémité de la cellule d'un volume mort.

Des essais de répétabilité à 200 nmol/mol ont été réalisés, mais l'écart-type obtenu n'a pas été satisfaisant (± 2 nmol/mol), car des phénomènes d'oscillations ont été observés.

La limite de détection a été estimée à 0,4 nmol/mol, mais a priori cette dernière pouvait être améliorée.

Un travail sur le traitement de données a été réalisé en collaboration avec une équipe du CNAM. Une prise en compte de la dérive de notre système sous forme d'un réajustement de notre spectre au moyen d'une correction de ligne de base de type $ax+b$ a été effectuée. De plus, l'erreur de traitement de données engendrant les oscillations (double prise en compte de la température) a été corrigée.

La mise en place d'une nouvelle cellule tout en Téflon à la place de celle en acier inoxydable a permis d'améliorer les résultats aussi bien en terme de temps de réponse que de stabilité et de répétabilité. Cela a permis de mettre en évidence un problème d'inhomogénéité au sein de la cellule dû au volume mort aux deux extrémités de la cellule.

La stabilité de la mesure d'un mélange gazeux à environ 200 nmol/mol est obtenue au bout de 5 min quand auparavant, celle-ci nécessitait plus d'une heure.

Le nouvel écart-type de répétabilité a été estimée à $\pm 0,16$ nmol/mol pour une concentration d'environ 200 nmol/mol, ce qui est très satisfaisant ($< 0,1$ %).

La quasi linéarité de notre système a été démontrée sur une gamme de 200 à 800 nmol/mol lorsque le fit est réalisé à partir du spectre brut. Le fit à partir du spectre déjà prétraité entraîne une non linéarité sur le domaine précédemment cité.

9. PERSPECTIVES

Notre système étant à présent plus robuste, l'influence de différents paramètres devra être testée afin de déterminer les conditions optimales de mesure.

- ◆ Essais à différents débits à travers la cellule,
- ◆ Essais à différentes dépressions dans la cellule ,
- ◆ Influence de la variation de la température dans l'enceinte,
- ◆ Variations du temps d'acquisition du spectre et du moyennage du nombre de spectres,
- ◆ Variations du lissage des points du spectre,
- ◆ Etalonnage en longueur d'onde du spectromètre.

La justesse de notre analyseur devra également être vérifiée en comparant les résultats avec ceux obtenus avec l'analyseur par chimiluminescence.

Une réflexion sur « comment améliorer la stabilité mécanique de la cavité optique » pourra également être entreprise, si cela s'avère nécessaire.

Enfin, l'autre paire de miroirs achetée chez CRD Optics avec une réflectivité plus importante devra être testée.

En terme de traitement du signal, un travail sur d'éventuelles améliorations sur le programme de fit devra également être envisagé.

RÉFÉRENCES

- S. M. Ball, J. M. Langridge, R.L. Jones, *Chemical Physics Letters* 398, 68-74 (2004)
- K. Bogumil, J. Orphal, J. P. Burrows, *Proc. ERS - Envisat Symposium, Gothenburg 16 - 20 October 2000*
- K. Bogumil, J. Orphal, T. Homann, S. Voigt, P. Spietz, O.C. Fleischmann, A. Vogel, M. Hartmann, H. Kromminga, H. Bovensmann J. Frerik, J.P. Burrows, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157, 167-184 (2003)
- J. P. Burrows, A. Dehn, B. Deters, S. Himmelmann, A. Richter, S. Voigt, J. Orphal, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 60, 1025-1031 (1998)
- S. E. Fiedler, A. Hese, A. A. Ruth, *Chemical Physics Letters* 371, 284-294 (2003)
- S. E Fiedler, A. Hese, U. Heutmann, *Review of Scientific Instrument* 78, 073104 (2007)
- T. Gherman, D. S. Venables, S. Vaughan, J. Orphal, A. A. Ruth, *Environmental Science & Technology* 42, 890-895 (2008)
- O. J. Kennedy, B. Ouyang, J. M. Langridge, M. J. S. Daniels, S. Bauguitte, R. Freshwater, M. W. McLeod, C. Ironmonger, J. Sendall, O. Norris, R. Nightingale, S. M. Ball, R. L. Jones, *Atmospheric Measurement Techniques* 4, 1759-1776 (2011)
- J. M. Langridge, S. M. Ball, R. L. Jones, *Royal Society of Chemistry* 131, 916-922 (2006)
- J. Orphal, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157, 185-209 (2003)
- R. Thalman, R. Volkamer, *Atmospheric Measurement Techniques* 3, 1797-1814 (2010)
- R. Thalman, K. J. Zarzana, M. A. Tolbert, R. Volkamer, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 147, 171-174 (2014)
- A. C. Vandaele, C. Hermans, S. Fally, M. Carleer, R. Colin, M-F. Mérienne, A. Jenouvier, B. Coquart, *Journal of Geophysical Research* 107, 4348 (2002)
- I. Ventrillard-Courtillot, E. Sciamma O'Brien, S. Kassi, G. Méjean, D. Romanini, *Applied Physics B: Lasers and Optics* 101, 661-669 (2010)
- S. Voigt, J. Orphal, J. P. Burrows, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 149, 1-7 (2002)
- R. A. Washenfelder, A. O. Langford, H. Fuchs, S. S. Brown, *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 7779- 7793 (2008)
- T. Wu, C. Coeur-Tourneur, G. Dhont, A. Cassez, E. Fertein, X. He, W. Chen, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 133, 199-205 (2014)



direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 64 04 - www.lcsqa.org