



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

Evaluation du LIDAR 510M Elight Toluène et Benzène

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

E. FREJAFON - Y. GODET – A. THOMASSON

Direction des Risques Chroniques

Loi sur l'Air - Convention 18/99

Décembre 2000

Evaluation du LIDAR 510M Elight Toluène et Benzène

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air

E. FREJAFON - Y. GODET

DECEMBRE 2000

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Emeric FREJAFON Yves GODET	Rémi PERRET Michel NOMINE	Martine RAMEL
Qualité	Ingénieurs DRC	DRC	DRC/LCSQA
Visa			

Table des matières

1	RESUME	4
2	INTRODUCTION.....	6
3	METHODE D'EVALUATION LIDAR PRATIQUEE A L'INERIS.....	7
4	MISE EN PLACE DES CAMPAGNES D'EVALUATION TOLUENE ET BENZENE	8
4.1	MODIFICATIONS DE LA CELLULE DE CALIBRAGE PAR RAPPORT AUX ESSAIS PRECEDENTS.....	9
4.2	GÉNÉRATION DE GAZ DANS LA CELLULE.....	13
4.2.1	Calcul des concentrations : coefficients de dilution du Benzène	14
4.2.2	Calcul des concentrations : coefficients de dilution du Toluène.....	15
4.3	MÉTHODE D'EXPLOITATION DES RÉSULTATS	15
4.3.1	Calcul de la concentration sur une mesure unique.....	16
4.3.2	Concentration et déviation standard sur un groupe de mesures.....	17
5	EVALUATION DU LIDAR 510 M POUR LE TOLUENE	18
5.1	CHOIX DES LONGUEURS D'ONDE LIDAR POUR LE TOLUENE.....	18
5.2	RÉSULTATS DES ESSAIS D'ÉVALUATION SUR LE TOLUENE.....	19
5.2.1	Etude de la linéarité ou courbe de réponse (Norme X 20-300).....	19
5.2.2	Etude de la reproductibilité pour une concentration de 82.57 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	23
5.2.3	Etude de la limite de quantification.....	25
5.2.4	Etudes des interférents gazeux.....	30
5.2.5	Portée du LIDAR.....	34
6	PRE-EVALUATION PARTIELLE DU LIDAR 510 M POUR LE BENZENE.....	37
6.1	CHOIX DES LONGUEURS D'ONDE LIDAR POUR LE BENZENE.....	37
6.2	RÉSULTATS DES ESSAIS DE PRE-ÉVALUATION SUR LE BENZENE	39
6.2.1	Etude de la linéarité ou courbe de réponse (Norme X 20-300).....	39
6.2.2	Etude de la limite de quantification.....	40
6.2.3	Portée du LIDAR.....	43
7	CONCLUSION DES EVALUATIONS TOLUENE ET BENZENE ET RECAPITULATIF GENERAL DES EVALUATIONS LIDAR	45
8	LISTE DES ANNEXES.....	48

1 RESUME

La caractérisation à distance de la qualité de l'air par technique LIDAR (Light Detection And Ranging) fait partie des nouvelles générations d'instruments dits à long trajet optique. Cette technologie s'est fortement développée au cours de ces 10 dernières années, passant du stade de la recherche à celui d'instruments commerciaux.

L'intégration de ces instruments en réseau nécessite d'évaluer leurs possibilités et d'étudier leurs performances métrologiques.

Depuis septembre 1996 des actions ont été engagées dans ce sens par l'INERIS dans le cadre du LCSQA, pour ce qui concerne le système LIDAR 510 M de la Société ELIGHT.

Les travaux se sont poursuivis au cours de l'année 2000, par des essais d'évaluation sur les gaz Toluène et Benzène, mais également par une analyse spectrale des polluants précédemment évalués (O_3 , NO_2 et SO_2) afin notamment d'évaluer la dépendance de la concentration mesurée en fonction de la température, et enfin par l'étude théorique de mesurage par LIDAR d'autres hydrocarbures tels que le Para Xylène ou bien encore le Styrene.

Les essais d'évaluation ont été réalisés à l'INERIS, sur le LIDAR de l'Association de Surveillance de la Qualité de l'Air, COPARLY avec l'appui technique des équipes de la Ville de LYON.

Essais d'évaluation du LIDAR pour le Toluène.

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- Choix des longueurs d'ondes de mesure : $\lambda_{off} = 266,10 \text{ nm}$ et $\lambda_{on} = 266,90 \text{ nm}$ fournissant une section efficace différentielle $\Delta\sigma = 10,96.10^{-19} \text{ cm}^2$
- Linéarité : le coefficient de réponse est de 1,04 avec un décalage du zéro de $2 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km}$ pour une distance d'intégration entre 400 et 1 400 m.
- Limite de quantification : elle a été déterminée selon trois méthodes différentes ; elle est inférieure à $10 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km}$ pour un temps d'intégration de 15 minutes.
- Interférences : Le Toluène n'a pas d'interférence sur le NO_2 , le SO_2 , le Benzène et l' O_3 ; en revanche le SO_2 et l' O_3 interfèrent sur la mesure du Toluène
- Portée du LIDAR : elle est comprise entre 1 700 et 2 000 m en fonction des conditions météorologiques rencontrées

Essais d'évaluation du LIDAR pour le Benzène.

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- Choix des longueurs d'ondes de mesure : $\lambda_{off} = 257,90 \text{ nm}$ et $\lambda_{on} = 259,10 \text{ nm}$ fournissant une section efficace différentielle $\Delta\sigma = 13,62.10^{-19} \text{ cm}^2$
- Linéarité : coefficient de réponse de 0,9887 avec un décalage du zéro de $2,5 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km}$ pour une distance d'intégration entre 400 et 1 400 m.

- Limite de quantification : elle a été déterminée selon trois méthodes différentes ; elle est inférieure à $7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{km}$ pour un temps d'intégration de 15 minutes.
- Portée du LIDAR : elle est de 1 500m en présence d'une situations météorologique nuageuse.

Ces évaluations montrent donc la faisabilité d'un mesurage du Toluène à l'air ambiant, dans des zones de fort trafic (lorsque le rapport Toluène sur Benzène devient élevé), alors que cela s'avère très peu probable dans le cas du Benzène, compte tenu de son seuil de quantification qui est de l'ordre de grandeur de la concentration en Benzène généralement rencontrée à l'air ambiant.

Ces essais nous ont également amené à effectuer des calculs de la valeur théorique d'interférence de l'Ozone sur le Toluène qui ont montré une différence importante entre les précédentes évaluations effectuées à l'INERIS et les données obtenues lors de cette évaluation. Nous avons alors étudié la dépendance en température du spectre d'absorption de l'Ozone qui a montré une légère dépendance de la concentration pour des températures situées entre -30°C et 25°C : ignorer la dépendance sur cette gamme température entraîne une incertitude sur la mesure de la concentration inférieure à 6%.

Enfin, des études théoriques des spectres d'absorption du Para Xylène et du Styrene montrent la faisabilité de la mesure par LIDAR à l'émission, ou bien encore dans la recherche d'émissions diffuses. En revanche les limites de détections obtenues théoriquement ne semblent pas permettre une étude de ces polluants à l'air ambiant.

2 INTRODUCTION

Ce rapport concerne l'évaluation du LIDAR 510M de la Société Elight Laser System GmbH.

Cette étude fait suite aux différents rapports d'évaluations déjà effectués (SO₂, NO₂, O₃) ainsi qu'au rapport sur la campagne de mesure sur l'Ozone faite à Paris :

1. INERIS-MAN-Ygo/JB n°526/96-14A25/LIDAR.doc dans lequel nous avons présenté les premiers résultats pour le gaz SO₂
2. INERIS-MAN-YGO/AR-98-34C501/cr-252.doc dans lequel nous avons présenté l'évaluation du LIDAR pour le gaz Ozone.
3. INERIS-DRC-EQ2A-Ygo/DR-99-20881/159a- qui s'intéressait aux études relatives aux analyseurs à long parcours optique : LIDAR (évaluations NO₂, évaluation O₃ et campagne LIDAR de Paris sur l'étude de l'Ozone)

Le LIDAR fut mis à notre disposition par le Laboratoire de l'environnement de la ville de Lyon qui est l'opérateur technique du réseau de surveillance de la qualité de l'air pour l'agglomération lyonnaise (COPARLY).

Nous remercions COPARLY et la Ville de LYON qui ont d'une part prêté l'appareil et d'autre part donné de leur temps pour nos essais, la mise en œuvre et l'interprétation des résultats.

La présente étude, menée dans le cadre du LCSQA, a pour objectif d'évaluer la sensibilité de l'appareil LIDAR vis à vis des polluants Toluène et Benzène. En annexe figure également une pré-étude théorique sur le Styrène et le Para Xylène.

Le rapport présente la méthode d'essai ainsi que les principales conclusions et perspectives des travaux réalisés.

3 METHODE D'EVALUATION LIDAR PRATIQUEE A L'INERIS

La méthode d'évaluation de l'instrument LIDAR, s'appuie sur la norme française X 20-300 dont le principe des différents essais est basé sur la mise en œuvre de cycles répétés d'une séquence permettant de réaliser des mesures indépendantes :

- la mesure du gaz de " zéro " pendant $\frac{1}{2}$ période du cycle,
- la mesure de la concentration C_i pendant la deuxième $\frac{1}{2}$ période.

Pour ce faire, on a développé un dispositif composé de deux cellules avec fenêtres en quartz se déplaçant sur un carrousel à 3 positions qui se trouve à l'intérieur de l'appareil dans le trajet du faisceau entre la source laser et le premier miroir du télescope. La première cellule est alimentée en dynamique par un mélange de gaz de référence dans l'air, de concentration connue et reproductible et, la seconde en air de " zéro " (la troisième position ne contient pas de cellule).

Le faisceau, ayant traversé dans un premier temps l'une ou l'autre cellule, est donc émis dans l'atmosphère avec une puissance déjà réduite en fonction de la concentration dans la cellule. Le rayonnement rétrodiffusé est ensuite analysé. L'étude du rapport entre les deux faisceaux laser d'une part et le ratio entre les passages dans une cellule pleine et une cellule vide, permet d'obtenir la concentration en gaz dans la cellule, en supposant que l'atmosphère reste stable et homogène :

- durant la série de mesures,
- sur toute la distance qui correspond à l'intégration spatiale effectuée (de 400m à 1400m dans nos essais).

La simulation des concentrations de polluants, en cellule de longueur réduite par rapport au trajet optique est réalisée en augmentant la concentration du gaz dans la cellule d'un facteur tel que le produit " concentration x longueur = constante " (loi de Beer Lambert).

Cette méthode a permis de déterminer les principales caractéristiques du LIDAR, à savoir :

- la linéarité,
- les seuils de détection et de quantification suivant 3 méthodes, dont la norme X20-300,
- la reproductibilité,
- l'influence des interférents chimiques.

4 MISE EN PLACE DES CAMPAGNES D’EVALUATION TOLUENE ET BENZENE

Cette campagne d’évaluation s’est déroulée, à l’INERIS, du 31 Août au 19 Septembre 2000, avec le LIDAR 510 M du réseau de surveillance de la qualité de l’air lyonnais (COPARLY).



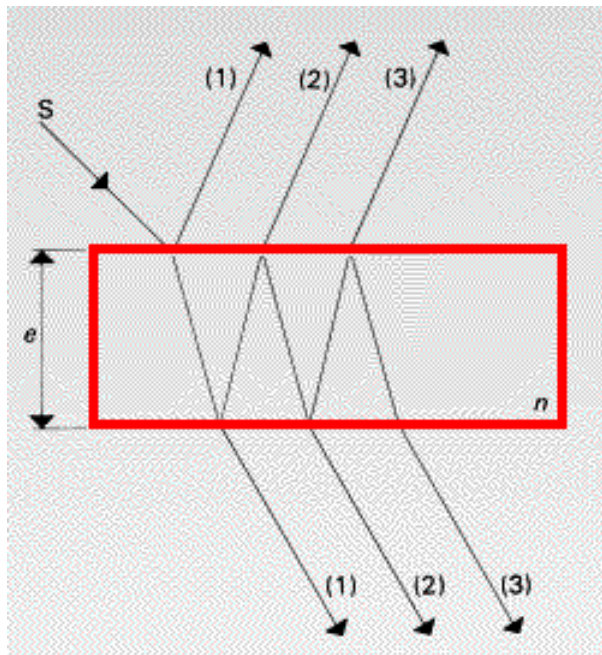
Vues du LIDAR COPARLY lors des campagnes d’évaluation Toluène et Benzène



Vue du LIDAR COPARLY lors des campagnes d'évaluation Toluène et Benzène

4.1 MODIFICATIONS DE LA CELLULE DE CALIBRAGE PAR RAPPORT AUX ESSAIS PRECEDENTS

Les modifications ont consisté à réaliser une nouvelle géométrie du trajet optique du rayon laser par rapport aux cellules à gaz servant au calibrage (voir photo de l'ancienne et de la nouvelle cellule). En effet la précédente configuration entraînait l'établissement de nombreux phénomènes de types « Perrot-Fabry » ou « d'effets coin d'air » entre les faces d'entrée et de sortie des cellules d'une part, mais également sur l'épaisseur de ces dernières.



Lame à faces parallèles schématisant la longueur d'une cellule ou bien encore l'épaisseur d'une face : exemple de phénomènes de type Perrot-Fabry

Lorsqu'un faisceau lumineux traverse (respectivement est réfléchi) une lame à faces parallèles (Figure ci-dessus), une certaine partie subit des réflexions internes (respectivement traverse puis subit des réflexions internes) qui vont engendrer un phénomène d'interférences entre les différents faisceaux (1), (2) et (3). Ces interférences se traduisent par une modulation d'intensité du spectre du faisceau transmis ou réfléchi, par rapport au faisceau incident, d'après la formule ci-dessous :

$\Delta\lambda = n.e.\cos(i)$ qui donne la modulation spectrale entre deux maxima successifs.

On pourrait de même étudier le phénomène d'interférences générées par un effet de type « coin d'air » schématisé par la figure ci-dessous :

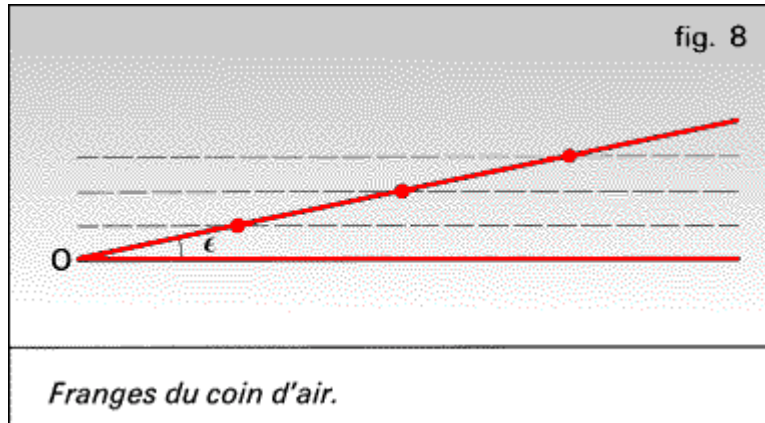


Schéma a : Phénomène de « coin d'air » : faces non parallèles ou cellule non parallèle, se produisant plus généralement lorsque l'on arrive avec un angle d'incidence sur une lame.

Dans cet exemple on constate que l'épaisseur entre les deux faces varie lorsque l'on s'éloigne du centre O. Il s'agit d'un schéma, les angles dans la pratique étant heureusement très petits. Ceci engendre une modulation d'intensité du faisceau traversant une telle lame.

Ces phénomènes de « Perrot-Fabry » ainsi que ces effets de type « coin d'air » engendrent une modification spectrale du laser émis (appelée aussi modulation spectrale en intensité), pouvant dans certaines conditions éteindre l'émission laser. Cette modulation spectrale entraîne enfin une très forte augmentation de l'incertitude de la mesure d'une part, mais aussi un décalage de l'origine (offset) plus ou moins important sur la concentration dans la cellule.

En effet, lors de l'étude précédente (avec le gaz d'ozone), le rayon laser pénétrait par les fenêtres des cellules avec un angle de 6,9°. Cet angle, nécessaire au trajet « aller et retour » dans la cellule, produisait des réflexions parasites (du type de celles décrites précédemment, avec un angle d'incidence de 6,9°) qui perturbaient les mesures.

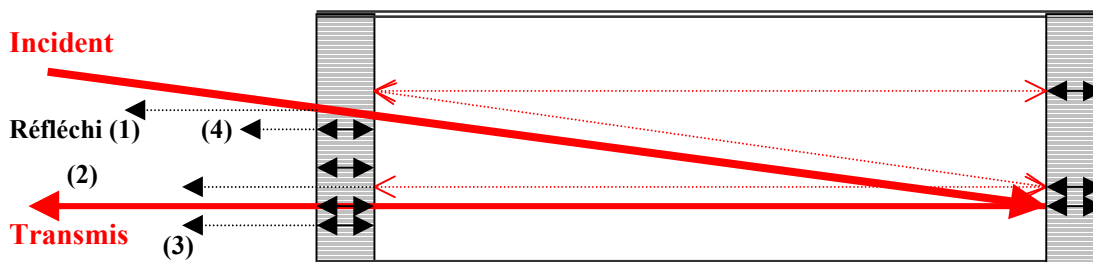


Schéma b : Interférences de type Perrot-Fabry sur une lame à faces parallèles.

Le diagramme ci-dessus montre les différentes interférences générées dans la cellule à double passage où le faisceau transmis est modulé par les faisceaux réfléchis, ainsi que ceux par exemple ayant subi 1 aller-retour dans la cavité et ceux ayant subi des réflexions internes dans les faces « d'entrée » de la cellule.

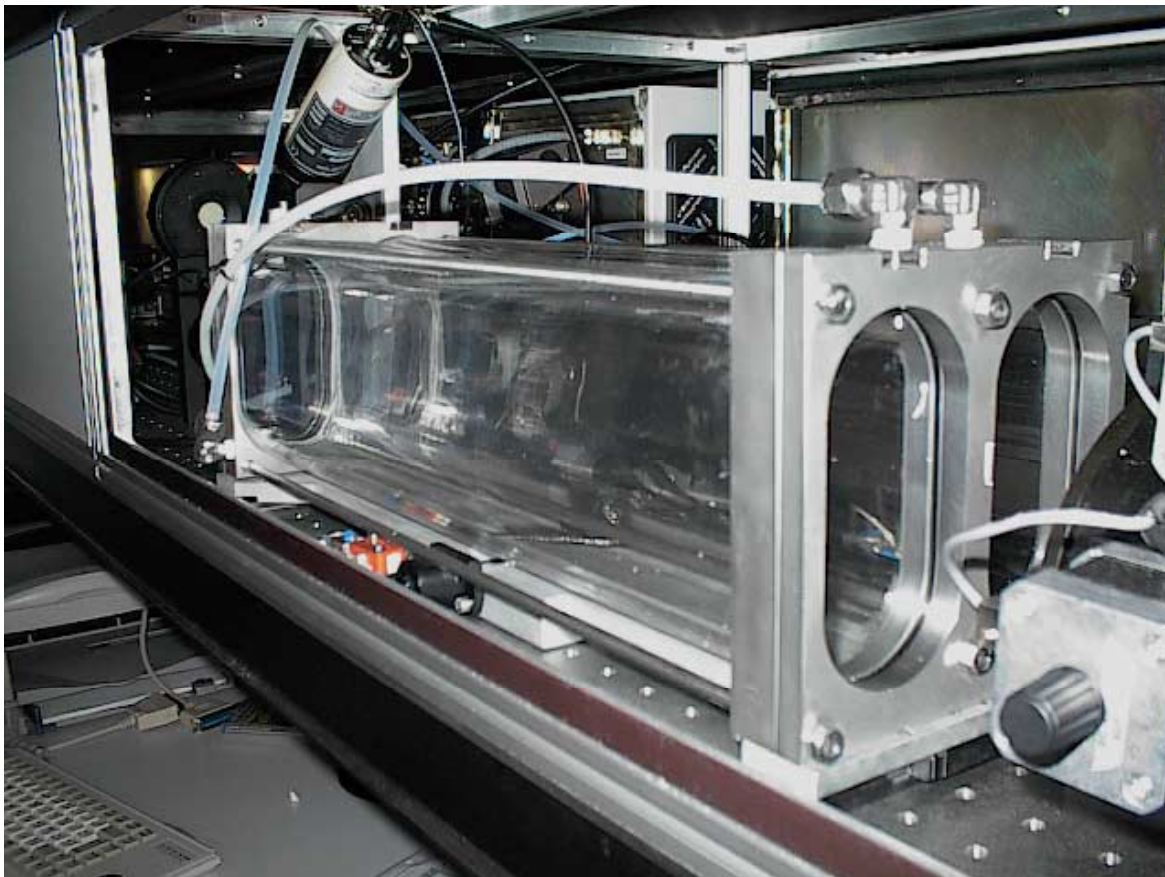
Afin de limiter ceci, les nouvelles cellules sont donc plus longues. Elles mesurent 1 mètre de long (au lieu de 0.457 m précédemment) et donc le rayon laser ne traverse la cellule qu'une seule fois. Le rayon laser entre et sort perpendiculairement aux faces des fenêtres des cellules, en effectuant un seul passage. C'est le fait marquant par rapport à la configuration précédente.

Chaque cellule est montée sur un barillet (carrousel) comprenant trois positions (voir photo) :

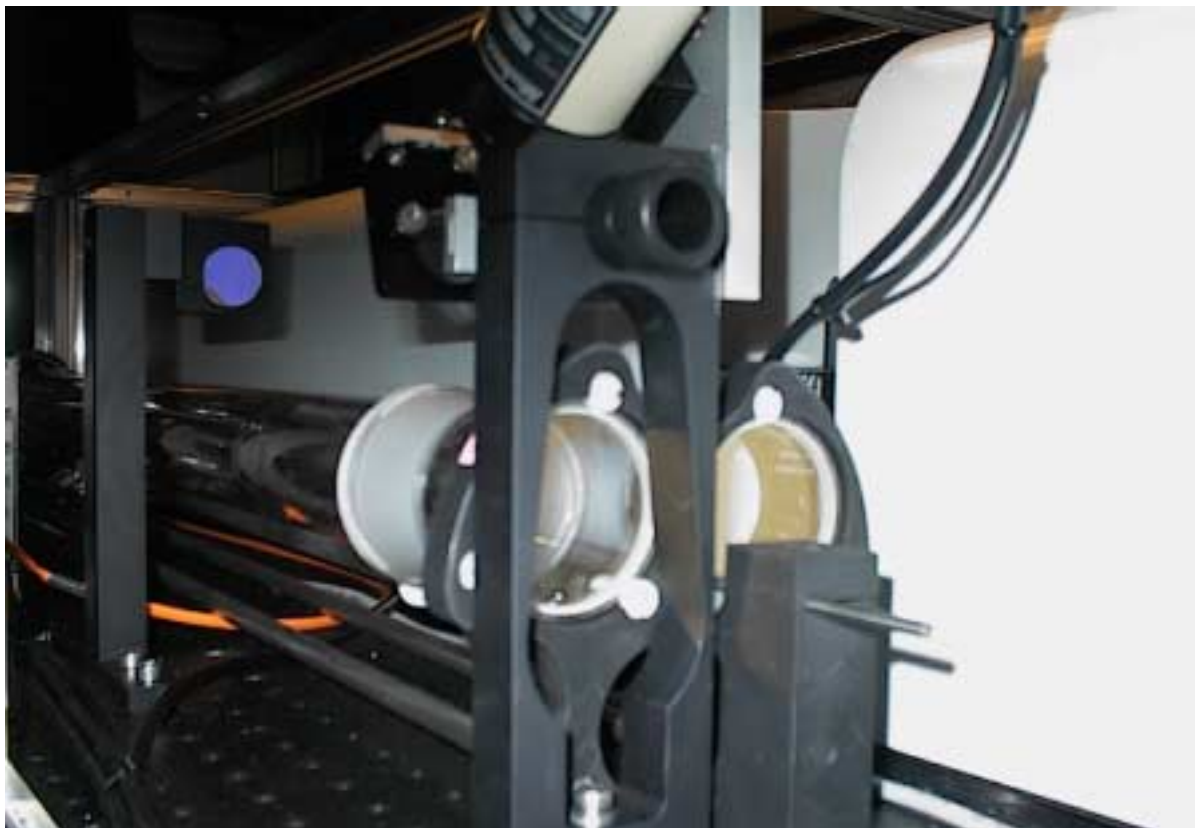
- la cellule remplie de mélange air et d'un polluant gazeux à détecter, selon différentes concentrations, afin d'effectuer les tests de linéarité, dite cellule pleine
- la cellule remplie d'air de zéro, dite cellule vide
- sans cellule pour les mesures à l'atmosphère.

Les 2 positions (cellules pleine et cellule vide) sont utilisées pour les opérations d'évaluation selon la norme X 20-300

Une telle configuration en montage de type barillet, permet d'effectuer un passage de la cellule pleine à la cellule vide tout en gardant les faces de ces dernières dans un plan parfaitement perpendiculaire au trajet du laser, limitant ainsi un changement d'angle entre les deux cellules et supprimant finalement l'effet de type « coin d'air ».



Ancienne cellule à gaz de type double passage et montage de type superposé, ayant permis l'évaluation du LIDAR SO₂ et la pré-évaluation O₃



Nouvelles cellules à gaz permettant un passage unique, montées en Barillet, permettant l'évaluation du LIDAR (Evaluation NO₂, Benzène et Toluène)

4.2 GENERATION DE GAZ DANS LA CELLULE

Les concentrations en Toluène et Benzène ont été mises en œuvre à l'aide d'un diluteur par buses soniques de type SONIMIX 8021/SN1797 (Réf. M-CE-12705). Cet appareil possède un certificat d'étalonnage établi par LNI, daté du 21 Décembre 1999, garantissant une précision de concentration (débit) meilleure que 2%.



Vue du Diluteur SONIMIX, Face avant

4.2.1 Calcul des concentrations : coefficients de dilution du Toluène

Tableau de mesure des concentrations de gaz
SONIMIX 8021 - SN 1797 - M-CE-12705

Date de l'impression des calculs : 25/08/00
 Nom du gaz constituant dilué : toluène
 Concentration dans la bouteille en mg/m³ à 35.5°C : 709,89
 Incertitude de la bouteille en ppm : 2
 $195\text{ppm} \times 92.15 / (22.4 \times (273 + 35.5) / 273) = \text{concentration en toluène en mg/m}^3$

combinaison des buses soniques	Débit des buses soniques en Nml/min	Rapport des dillutions complé/consti+tuant	Concentration des mélanges en mg/m ³ à la température de 35.5°	temps de résidence dans la cellule en seconde
B1+C+D	7263	1486,49	0,48	20
B1+D	4809	984,21	0,72	30
A1+C+D	7268	750,26	0,95	20
B1+C	4809	503,29	1,41	30
A1+D	4814	496,92	1,43	30
B2+C+D	7277	383,61	1,85	20
B2+D	4823	254,24	2,79	30
A1+C	2464	254,35	2,79	58
A2+C+D	7308	147,72	4,81	20
B2+C	2473	130,37	5,45	58
A2+D	4853	98,11	7,24	29
B3+C+D	7355	76,17	9,32	19
A2+C	2504	50,61	14,03	57
B3+D	4901	50,75	13,99	29
A3+C+D	7506	30,30	23,43	19
B3+C	2551	26,42	26,87	56
A3+D	5052	20,39	34,81	28
B4+C+D	7749	15,78	44,99	18
B4+D	5295	10,78	65,84	27
A3+C	2702	10,91	65,08	53
B5+C+D	8195	8,75	81,15	17
B4+C	2945	6,00	118,37	48
B5+D	5741	6,13	115,84	25
B5+C	3391	3,62	196,11	42

4.2.2 Calcul des concentrations : coefficients de dilution du Benzène

Tableau de mesure des concentrations de gaz
SONIMIX 8021 - SN 1797 - M-CE-12705

Date de l'impression des calculs : 25/08/00
 Nom du gaz constituant dilué : benzène
 Concentration dans la bouteille en mg/m3 à 40°C : 623,41
 Incertitude de la bouteille en ppm : 2
 $205\text{ppm} \times 78.1 / (22.4 \times (273 + 40) / 273) = \text{concentration en benzène en mg/m}^3$

combinaison des buses soniques	Débit des buses soniques en Nml/min	Rapport des dilutions complé/consti+tuant	Concentration des mélanges en mg/m3 à la température de 35.5°	temps de résidence dans la cellule en seconde
B1+C+D	7263	1486,49	0,42	20
B1+D	4809	984,21	0,63	30
A1+C+D	7268	750,26	0,83	20
B1+C	4809	503,29	1,24	30
A1+D	4814	496,92	1,25	30
B2+C+D	7277	383,61	1,63	20
B2+D	4823	254,24	2,45	30
A1+C	2464	254,35	2,45	58
A2+C+D	7308	147,72	4,22	20
B2+C	2473	130,37	4,78	58
A2+D	4853	98,11	6,35	29
B3+C+D	7355	76,17	8,18	19
A2+C	2504	50,61	12,32	57
B3+D	4901	50,75	12,28	29
A3+C+D	7506	30,30	20,57	19
B3+C	2551	26,42	23,60	56
A3+D	5052	20,39	30,57	28
B4+C+D	7749	15,78	39,51	18
B4+D	5295	10,78	57,82	27
A3+C	2702	10,91	57,15	53
B5+C+D	8195	8,75	71,27	17
B4+C	2945	6,00	103,95	48
B5+D	5741	6,13	101,73	25
B5+C	3391	3,62	172,22	42

4.3 METHODE D'EXPLOITATION DES RESULTATS

Suivant les diverses utilisations qui peuvent être faites du LIDAR, différents logiciels sont à notre disposition.

Pour des essais d'évaluation à l'aide de cellules à gaz nous utilisons un logiciel fourni par le constructeur : "EvalCell".

Il nous permet de vérifier le bon fonctionnement du LIDAR vis à vis des différents gaz (NO₂, SO₂, Ozone, Benzène, Toluène) générés dans la cellule à gaz.

Cette vérification repose d'une part sur l'application de la loi de Beer-lambert, mais également sur la connaissance des sections efficaces de chacun des polluants en fonction des longueurs d'onde laser utilisées. Une approche théorique, permettant de retrouver l'équation d'obtention de la concentration dans la cellule, est fournie à titre informatif en annexe.

L'équation d'obtention de la concentration en polluant dans la cellule est donnée par le constructeur, dans le cadre d'une mesure unique ainsi que lors de groupes de mesures.

4.3.1 Calcul de la concentration sur une mesure unique

Concentration dans la cellule :

$$\rho_{Cell,n} = sign \cdot \frac{\ln(E_n / E_{n-1}) \cdot M_{mol}}{L_{total} \cdot \Delta\sigma \cdot N_A} \text{ avec } E_n = \left(\frac{I_{on} \cdot P_{off}}{I_{off} \cdot P_{on}} \right)_{\text{fichier_numéro_n}}$$

Avec d'une part :

I_{on} et I_{off} la Puissance LIDAR rétrodiffusée à chacune des 2 longueurs d'onde, pour une intégration spatiale définie (dans notre cas entre 400m et 1400m)

P_{on} et P_{off} la Puissance LIDAR émise avant la traversée des cellules pleine ou vide, pour chacune des deux longueurs d'onde,

Et d'autre part :

n le numéro du fichier étudié (le numéro du profil LIDAR)

signe +1 si n correspond à la cellule vide, -1 sinon

L_{total} = 1.00 m (longueur physique de la cellule)

$\Delta\sigma$ = $\sigma_1 - \sigma_0$: section efficace différentielle pour le polluant dans la cellule pleine

σ_1 Section efficace d'absorption du gaz (cm^2), pour la longueur d'onde λ_1

σ_0 Section efficace d'absorption du gaz (cm^2), pour la longueur d'onde λ_0

M_{mol} Masse molaire du polluant gazeux considéré

N_A = $6.02217 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (Nombre d'Avogadro)

Concentration dans l'atmosphère, dans le cas d'un fichier unique:

$\rho_{atm,n}$ = Résultat standard issu de l'évaluation d'un profil LIDAR pour une intégration spatiale donnée.

Ce mode de détermination entraîne une limitation importante : on doit en effet supposer que l'atmosphère est homogène sur le domaine d'intégration spatiale (par exemple entre 400m à 1400m de distance). Les essais doivent ainsi être d'une part réalisés aussi rapidement que possible (par exemple lors d'une journée anticyclonique). Ces essais doivent d'autre part être effectués dans une zone exempt

de toute activité susceptible de générer des sources polluantes et donc des instabilités atmosphériques (panaches).

4.3.2 Concentration et déviation standard sur un groupe de mesures

Concentration moyenne et Déviation standard dans la cellule

$$\overline{\rho}_{cell} = \frac{\ln\left(\overline{E}_{odd} / \overline{E}_{even}\right) \cdot M_{mol}}{L_{total} \cdot \Delta\sigma \cdot N_A}$$

$$StdDev(\rho_{cell}) = \sqrt{\frac{\sum \rho_{cell,n}^2}{N-1} - \left(\frac{\sum \rho_{cell,n}}{N-1}\right)^2}$$

avec:

$$\overline{E}_{odd} = \frac{\sum E_{cell,n}}{N_{odd}}$$

$$\overline{E}_{even} = \frac{\sum E_{cell,n}}{N_{even}}$$

Concentration moyenne et Déviation standard dans l'atmosphère:

$$\overline{\rho}_{atm} = \frac{\sum \rho_{atm,n}}{N}$$

$$StdDev(\rho_{atm}) = \sqrt{\frac{\sum \rho_{atm,n}^2}{N} - \left(\frac{\sum \rho_{atm,n}}{N}\right)^2}$$

avec:

N = le nombre de fichiers (le nombre de profils LIDAR)

N_{odd} = le nombre de fichiers effectués pour une cellule vide

N_{even} = le nombre de fichiers effectués pour une cellule pleine

N-1 = le nombre de résultats obtenus pour N fichiers; N-1 = N_{odd} + N_{even}

Ce mode de détermination entraîne une limitation importante : on doit en effet supposer que l'atmosphère est homogène sur le domaine d'intégration spatiale (par exemple entre 400m à 1400m de distance). Les essais doivent ainsi être d'une part réalisés aussi rapidement que possible (par exemple lors d'une journée anticyclonique). Ces essais doivent d'autre part être effectués dans une zone exempt de toute activité susceptible de générer des sources polluantes et donc des instabilités atmosphériques (panaches).

5 EVALUATION DU LIDAR 510 M POUR LE TOLUENE

5.1 CHOIX DES LONGUEURS D'ONDE LIDAR POUR LE TOLUENE

Section efficaces d'absorption en cm^2 , pour le domaine spectral considéré :

	Lambda (nm)	Benzène	Para xylène	Toluène (cm^2)
λ_{off}	265.91	3.31053E-20	7.92296E-19	2.03468E-19
	266.03	2.81581E-20	7.4022E-19	1.95284E-19
	266.05	2.09791E-20	7.55099E-19	1.9454E-19
	266.07	1.81149E-20	7.55099E-19	1.93424E-19
	266.09	2.1723E-20	7.55099E-19	1.85985E-19
	266.11	2.1723E-20	7.55099E-19	1.88589E-19
	266.13	1.52508E-20	7.51379E-19	1.88217E-19
	266.15	1.38373E-20	7.58819E-19	1.85985E-19
	266.17	1.74082E-20	7.4766E-19	1.83009E-19
	266.19	1.4544E-20	7.73698E-19	1.78546E-19
λ_{on}	266.81	8.51811E-20	1.68874E-18	1.11219E-18
	266.83	8.81569E-20	1.66643E-18	1.20518E-18
	266.85	9.44804E-20	1.62923E-18	1.29446E-18
	266.87	1.00432E-19	1.63667E-18	1.30933E-18
	266.89	9.44804E-20	1.61807E-18	1.3019E-18
	266.91	9.29925E-20	1.58831E-18	1.26842E-18
	266.93	8.48092E-20	1.57715E-18	1.21262E-18
	266.95	8.10895E-20	1.56227E-18	1.12707E-18
	266.97	7.29061E-20	1.55483E-18	1.02292E-18
	266.99	6.28629E-20	1.55111E-18	9.55963E-19
	267.01	5.91432E-20	1.53996E-18	8.89008E-19
	267.03	6.28629E-20	1.54368E-18	8.33213E-19
	267.05	5.76554E-20	1.52136E-18	7.77417E-19
	267.07	4.72402E-20	1.49904E-18	7.03023E-19
	267.09	3.98008E-20	1.473E-18	6.65826E-19
267.29	1.97516E-20	1.27958E-18	6.13751E-19	

L'étude spectrale ci-dessus confirme le choix du couple de longueurs d'onde défini par le constructeur :

$$\lambda_{\text{off}} = 266,10\text{nm} \quad \text{et} \quad \lambda_{\text{on}} = 266,90\text{nm} \quad \text{soit donc} \quad \Delta\sigma = 10,98 * 10^{-19} \text{cm}^2$$

En effet :

$$\text{soit } \Delta\sigma = 13,019 * 10^{-19} - 1,85985 * 10^{-19} = 11,160 * 10^{-19} \text{cm}^2$$

$$\text{et } \Delta\sigma = 12,684 * 10^{-19} - 1,88589 * 10^{-19} = 10,798 * 10^{-19} \text{cm}^2$$

ce qui donne bien une section efficace différentielle moyenne de $\Delta\sigma = 10,98 * 10^{-19} \text{cm}^2$

5.2 RESULTATS DES ESSAIS D’EVALUATION SUR LE TOLUENE

Les essais effectués ont été les suivants :

- linéarité ou réponse de l’instrument en fonction de la concentration,
- reproductibilité sur une concentration de 82.57 mg.m^{-3} générée quotidiennement,
- limite de quantification selon les trois méthodes différentes,
- étude des interférents,
- portée du LIDAR.

5.2.1 Etude de la linéarité ou courbe de réponse (Norme X 20-300)

D’après la norme X 20-300, on génère p concentrations différentes C_j . Parmi ces concentrations figurent les deux concentrations C_a et C_b faible et élevée servant à l’établissement de la droite de calibrage. Selon la norme, on effectue également pour chaque concentration C_j : X_{ij} mesures. On détermine donc pour chaque concentration C_j une moyenne X_j et un écart-type S_j .

Compte tenu de la spécificité de l’instrument LIDAR et de la technique DIAL (absorption différentielle), les essais de calibrage et de linéarité ont été menés simultanément, les réglages séparés de “ sensibilité ” et de “ zéro ” d’un instrument classique n’ayant pas de sens ici (la technique DIAL se fonde sur une analyse différentielle dont le référentiel est fonction des conditions atmosphériques). Par application de la théorie DIAL, et avec la connaissance des coefficients d’absorption pour chacune des longueurs d’onde, en fonction de la température, la mesure LIDAR devient alors une mesure absolue.

Le tableau et la courbe ci-après présentent les résultats obtenus où nous avons porté en abscisse les différents niveaux de concentration en toluène injectés dans la cellule soit :

0 ; 14.03 ; 23.43 ; 44.99 ; 65.08 ; 81.15 ; 118.37 ; 196.11 mg.m⁻³ de Toluène.

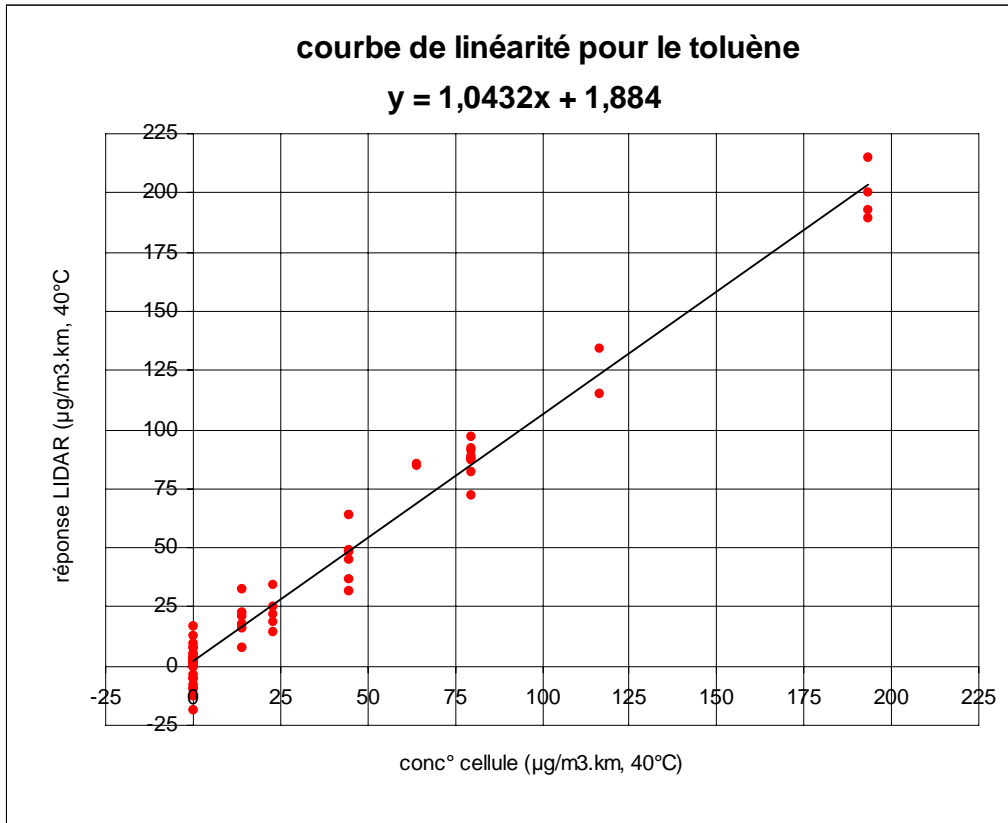
La température interne de la cellule est de 35°C. Cette dernière est en effet située à l’intérieur de l’enceinte laser qui possède une température réglée de 40°C.

En étudiant l’ensemble des données obtenues lors de cette évaluation, la réponse moyenne du LIDAR selon la régression linéaire est de **1.0432**.

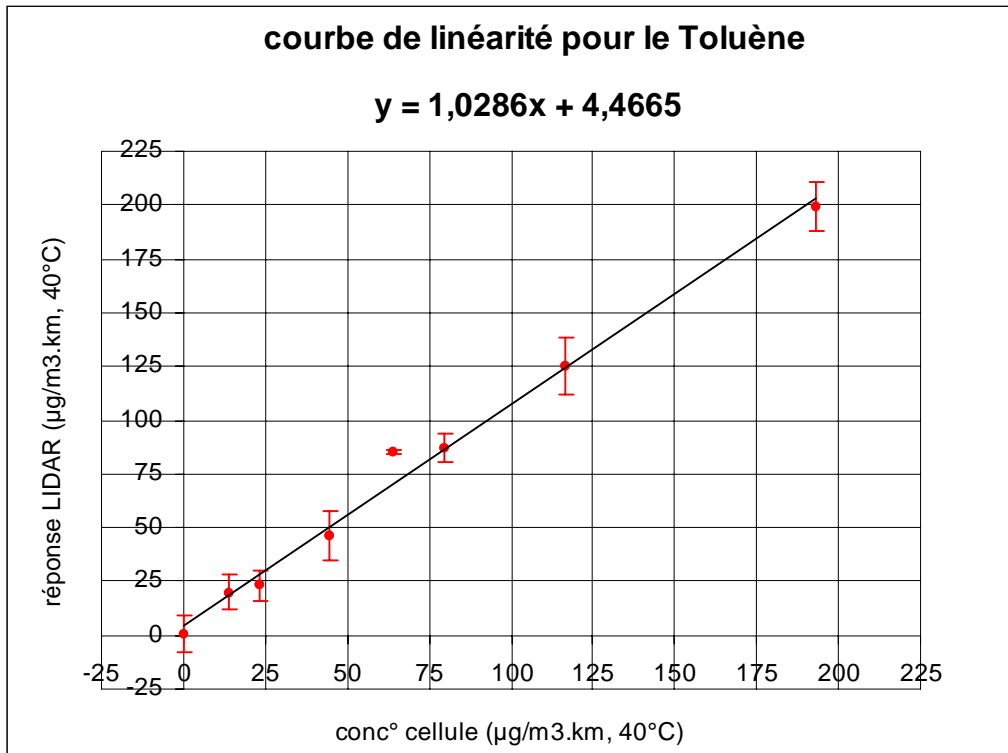
Voir ci-après la courbe de réponse obtenue dans le cas du Toluène.

	Concentration générée dans la cellule de 1m		Concentration LIDAR: Réponse Moyenne	
	ppb/m-3.km	µg/m-3.km,30°C	µg/m-3.km,30°C	écart-type LIDAR
moyennes	0	0,00	0,67	8,13
sur la	3,85	13,81	19,79	8,19
totalité des	6,44	23,09	23,04	7,34
mesures	12,36	44,32	45,95	11,34
	17,88	64,12	85,27	0,71
	22,29	79,94	87,32	6,91
	32,51	116,59	124,89	13,19
	53,87	193,19	199,16	11,54

Vol. molaire à 30°C =	25,8321	libres/mole						
Mtoluène =	92,1	g/mole						
fichiers	métho	concentration toluène ppb km équiv.	idem µg/m3 km équiv. 30°C	distance d'intégration	réponse LIDAR µg/m3 km , 30°C	écart-type µg/m3 km , 30°C	Nb coups (coups)	Nb fichiers N
000905_081-084	nuageux	0	0,00	400m - 1400m	17,38	9,82	1100	4
000905_085-088	nuageux	0	0,00	400m - 1400m	1,24	4,86	1100	4
000905_097-100	nuageux	0	0,00	400m - 1400m	-18,19	8,06	1100	4
000905_101-104	nuageux	0	0,00	400m - 1400m	2,79	3,5	1100	4
000905_113-116	nuageux	0	0,00	400m - 1400m	-3,68	8,54	1100	4
000907_060-065	nuageux	0	0,00	400m - 1400m	12,61	8,26	800	6
000907_066-071	nuageux	0	0,00	400m - 1400m	8,35	3,62	800	6
000907_084-089	nuageux	0	0,00	400m - 1400m	2,28	7,72	800	6
000907_102-107	nuageux	0	0,00	400m - 1400m	3,38	6,86	800	6
000907_132-137	nuageux	0	0,00	400m - 1400m	5,46	3,78	800	6
000907_156-161	nuageux	0	0,00	400m - 1400m	-9,17	8,29	800	6
000907_162-167	nuageux	0	0,00	400m - 1400m	9,99	10,35	800	6
000907_168-173	nuageux	0	0,00	400m - 1400m	-7,74	7,15	800	6
000907_186-191	nuageux	0	0,00	400m - 1400m	-0,34	9,29	800	6
000907_204-209	nuageux	0	0,00	400m - 1400m	4,82	4,65	800	6
000907_222-227	nuageux	0	0,00	400m - 1400m	-9,01	3,37	800	6
000907_246-251	nuageux	0	0,00	400m - 1400m	3,94	5,29	800	6
000907_264-269	nuageux	0	0,00	400m - 1400m	8	14,08	800	6
000908_039-044	dégage	0	0,00	400m - 1400m	2,78	8,03	1000	6
000908_045-050	dégage	0	0,00	400m - 1400m	-12,86	9,26	1000	6
000908_063-068	dégage	0	0,00	400m - 1400m	0,48	10,9	1000	6
000908_081-086	dégage	0	0,00	400m - 1400m	3,39	5,88	1000	6
000908_099-104	dégage	0	0,00	400m - 1400m	-5,28	4,01	1000	6
000908_117-127	dégage	0	0,00	400m - 1400m	-5,03	7,72	1000	6
000908_153-158	dégage	0	0,00	400m - 1400m	1,06	10,17	1000	6
000907_228-233	nuageux	3,85	13,81	400m - 1400m	7,65	6,24	800	6
000907_234-239	nuageux	3,85	13,81	400m - 1400m	17,77	7,94	800	6
000907_240-245	nuageux	3,85	13,81	400m - 1400m	21,25	10,84	800	6
000908_069-074	dégage	3,85	13,81	400m - 1400m	16,66	13,22	1000	6
000908_075-080	dégage	3,85	13,81	400m - 1400m	32,52	14,21	1000	6
000908_123-128	dégage	3,85	13,81	400m - 1400m	22,88	10,81	1000	6
000907_108-113	nuageux	6,44	23,09	400m - 1400m	25,52	9,53	800	6
000907_114-119	nuageux	6,44	23,09	400m - 1400m	14,56	17,68	800	6
000907_138-143	nuageux	6,44	23,09	400m - 1400m	22,05	12,35	800	6
000907_144-149	nuageux	6,44	23,09	400m - 1400m	34,02	14,2	800	6
000907_150-155	nuageux	6,44	23,09	400m - 1400m	19,06	8,2	800	6
000905_105-108	nuageux	12,38	44,32	400m - 1400m	64,2	25,32	1100	4
000905_109-112	nuageux	12,38	44,32	400m - 1400m	49,39	21,78	1100	4
000907_090-095	nuageux	12,36	44,32	400m - 1400m	45,44	23,35	800	6
000907_096-101	nuageux	12,36	44,32	400m - 1400m	48,41	20,48	800	6
000908_105-110	dégage	12,38	44,32	400m - 1400m	36,52	14,52	1000	6
000908_111-116	dégage	12,38	44,32	400m - 1400m	31,71	16,94	1000	6
000907_252-257	nuageux	17,88	64,12	400m - 1400m	84,76	31,19	800	6
000907_258-263	nuageux	17,88	64,12	400m - 1400m	85,77	32,24	800	6
000905_089-092	nuageux	22,29	79,94	400m - 1400m	88,88	39,34	1100	4
000905_093-096	nuageux	22,29	79,94	400m - 1400m	85,05	38,02	1100	4
000907_072-077	nuageux	22,29	79,94	400m - 1400m	86,91	32,59	800	6
000907_078-083	nuageux	22,29	79,94	400m - 1400m	87,5	34,38	800	6
000907_210-215	nuageux	22,29	79,94	400m - 1400m	92,04	36,94	800	6
000907_216-221	nuageux	22,29	79,94	400m - 1400m	81,94	30,01	800	6
000908_051-056	dégage	22,29	79,94	400m - 1400m	96,8	37,28	1000	6
000908_057-062	dégage	22,29	79,94	400m - 1400m	91,53	35,1	1000	6
000908_159-164	dégage	22,29	79,94	400m - 1400m	72,45	28,53	1000	6
000907_192-197	nuageux	32,51	116,59	400m - 1400m	134,21	47,74	800	6
000907_198-203	nuageux	32,51	116,59	400m - 1400m	115,56	47,15	800	6
000907_174-179	nuageux	53,87	193,19	400m - 1400m	215,13	75,22	800	6
000907_180-185	nuageux	53,87	193,19	400m - 1400m	189,15	72,85	800	6
000908_087-092	dégage	53,87	193,19	400m - 1400m	192,53	72,7	1000	6
000908_093-098	dégage	53,87	193,19	400m - 1400m	199,84	72,15	1000	6



Courbe de linéarité pour le Toluène, selon la méthode X20-300 ; Construite à partir de tous les points obtenus sur tous les essais, intégration spatiale effectuée de 400 m à 1 400 m



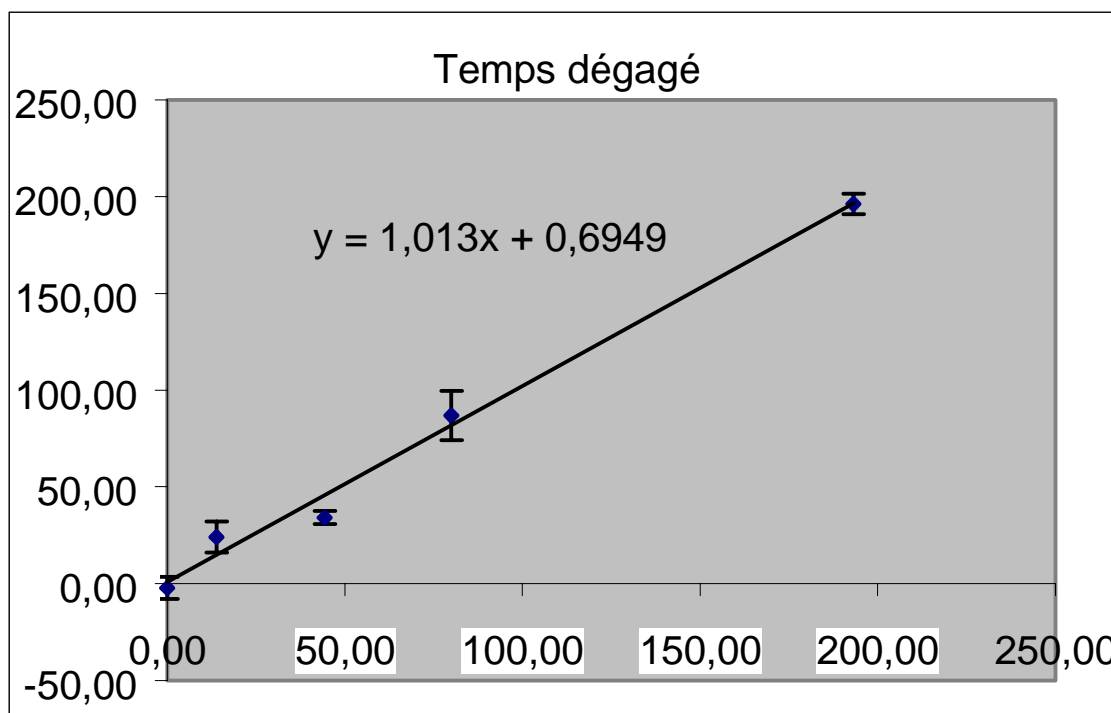
Courbe de linéarité du Toluène, méthode X20-300 ; Construite à partir des moyennes des mesures, obtenues à chaque concentration, intégration spatiale de 400 m à 1 400 m

Lors de cette campagne de mesure, diverses conditions météorologiques ont été rencontrées. Or la stabilité atmosphérique, en réduisant le rapport Signal/Bruit et donc en modifiant l'écart-type associé, influence largement les mesures. Les deux tableaux ci-dessous montrent des courbes de linéarité effectuées :

- par temps clair, donc avec une très bonne visibilité et une forte stabilité atmosphérique

Tableau des mesures LIDAR obtenues lors de essais effectués par temps dégagé :

moyennes	0	0,00		-2,21	5,84
par temps	3,85	13,81		24,02	7,99
dégagé	6,44	23,09			
	12,36	44,32		34,12	3,40
	17,88	64,12			
	22,29	79,94		86,93	12,81
	32,51	116,59			
	53,87	193,19		196,19	5,17

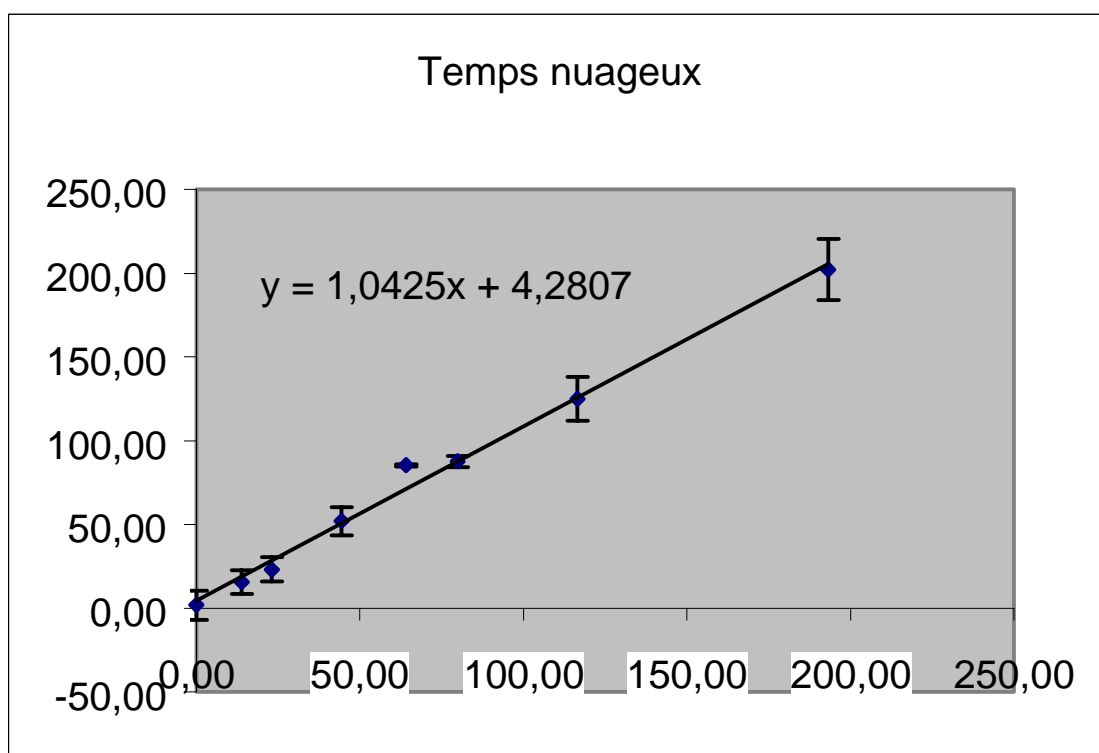


Courbe de linéarité pour le Toluène, par temps clair et dégagé

- par temps nuageux avec un plafond bas et donc une mauvaise visibilité

Tableau des mesures LIDAR obtenues lors de essais effectués par temps nuageux :

	Concentration générée dans la cellule de 1m		Concentration LIDAR: Réponse Moyenne	
	ppb/m-3.km	µg/m-3.km,30°C	µg/m-3.km,30°C	écart-type LIDAR
moyennes	0	0,00	1,78	8,75
par temps	3,85	13,81	15,56	7,06
nuageux	6,44	23,09	23,04	7,34
	12,36	44,32	51,86	8,40
	17,88	64,12	85,27	0,71
	22,29	79,94	87,52	3,27
	32,51	116,59	124,89	13,19
	53,87	193,19	202,14	18,37



Courbe de linéarité pour le Toluène, par temps nuageux

5.2.2 Etude de la reproductibilité pour une concentration de $82.57 \mu\text{g.m}^{-3}$

. Elle fut effectuée une fois par jour, durant toute la période d'évaluation du LIDAR, donc suivant diverses conditions météorologiques. La reproductibilité se base sur un arrêt général du système entre deux mesures. Ainsi chaque fin de journée, le LIDAR est arrêté, puis il est remis en route chaque matin. Une concentration de 82.57 mg.m^{-3} , obtenu à l'aide de Toluène était générée dans la cellule de 1 mètre. Chaque mesure correspond à la moyenne de 8 mesures de 1 minute.

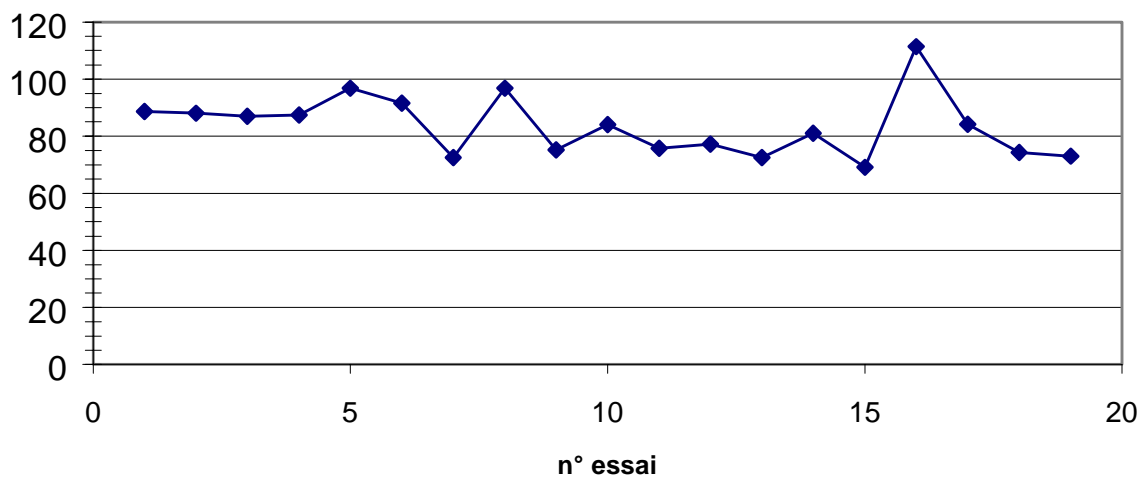
La moyenne des réponses LIDAR est de $83 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km}$ et son écart type de $11 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km}$

Voir graphique Ci-après

Tableau de reproductibilité obtenus lors de cette campagne d'évaluation :

Essais de reproductibilité							
date	concentration cellule ppb km équiv.	idem µg/m ³ .km équiv. 30°C	réponse LIDAR µg/m ³ .km, 30°C	écart-type µg/m ³ .km, 30°C	fichiers	Nb fichiers	Nb coups
05/09/00	0	0	1,24	4,66	000905_085-088	4	1100
	22,29	82,57	88,68	39,34	000905_089-092	4	1100
	22,29	82,57	88,05	38,02	000905_093-096	4	1100
07/09/00	0	0	8,35	3,62	000907_066-071	6	800
	22,29	82,57	86,91	32,59	000907_072-077	6	800
	22,29	82,57	87,5	34,38	000907_072-083	6	800
08/09/00	0	0	2,26	7,72	000907_084-089	6	800
	0	0	2,76	8,03	000908_039-044	6	1000
	0	0	-12,88	9,28	000908_045-050	6	1000
	22,29	82,57	96,8	37,28	000908_051-056	6	1000
	22,29	82,57	91,53	35,1	000908_057-062	6	1000
	0	0	0,48	10,9	000908_063-068	6	1000
	0	0	1,06	10,17	000908_153-158	6	1000
11/09/00	22,29	82,57	72,45	28,53	000908_159-164	6	1000
	0	0	-0,65	8,72	000911_000-005	6	1000
	22,29	82,57	96,78	37,56	000911_006-011	6	1000
	22,29	82,57	75,23	40,35	000911_012-017	6	1000
	22,29	82,57	83,99	35,33	000911_026-029	4	1000
	22,29	82,57	75,74	34,86	000911_030-033	4	1000
	0	0	-4,18	1,78	000911_034-037	4	1000
	22,29	82,57	77,19	31,12	000911_038-041	4	1000
	22,29	82,57	72,52	29,68	000911_042-045	4	1000
	0	0	-4,17	12,18	000911_046-049	4	1000
	22,29	82,57	80,99	34,42	000911_050-053	4	1000
	22,29	82,57	69,16	30,91	000911_054-057	4	1000
	0	0	0,20	3,53	000911_058-061	4	1000
	0	0	12,02	7,19	000911_062-065	4	1000
	22,29	82,57	111,43	43,67	000911_066-069	4	1000
22,29	82,57	84,12	36,35	000911_070-073	4	1000	
22,29	82,57	74,34	32,14	000911_078-081	4	1000	
22,29	82,57	72,96	32,23	000911_082-085	4	1000	
0	0	0	6,42	9,45	000911_086-089	4	1000

**étude de reproductibilité à la concentration
82,57 µg/m³.km (40°C)**



Reproductibilité du Toluène

à partir de toutes les mesures effectuées lors des essais à 82,57 µg.m⁻³.km

5.2.3 Etude de la limite de quantification

5.2.3.1 Selon la norme X 20-300

La limite de quantification est une fonction de l'écart type de n répétitions avec une concentration basse de moins de $35 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{km}$ équivalent. Cette limite de quantification a été calculée sur des séries de concentrations qui étaient de $14.26 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ et $23.86 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ de Toluène dans la cellule de 1 mètre soit donc 14.26 et $23.86 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{km}$ dans la cellule équivalente de 1km.

La moyenne de la limite de quantification obtenue sur l'ensemble de la campagne de mesure, donc suivant diverses conditions météorologiques, est de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{km}$ (à 40°C).

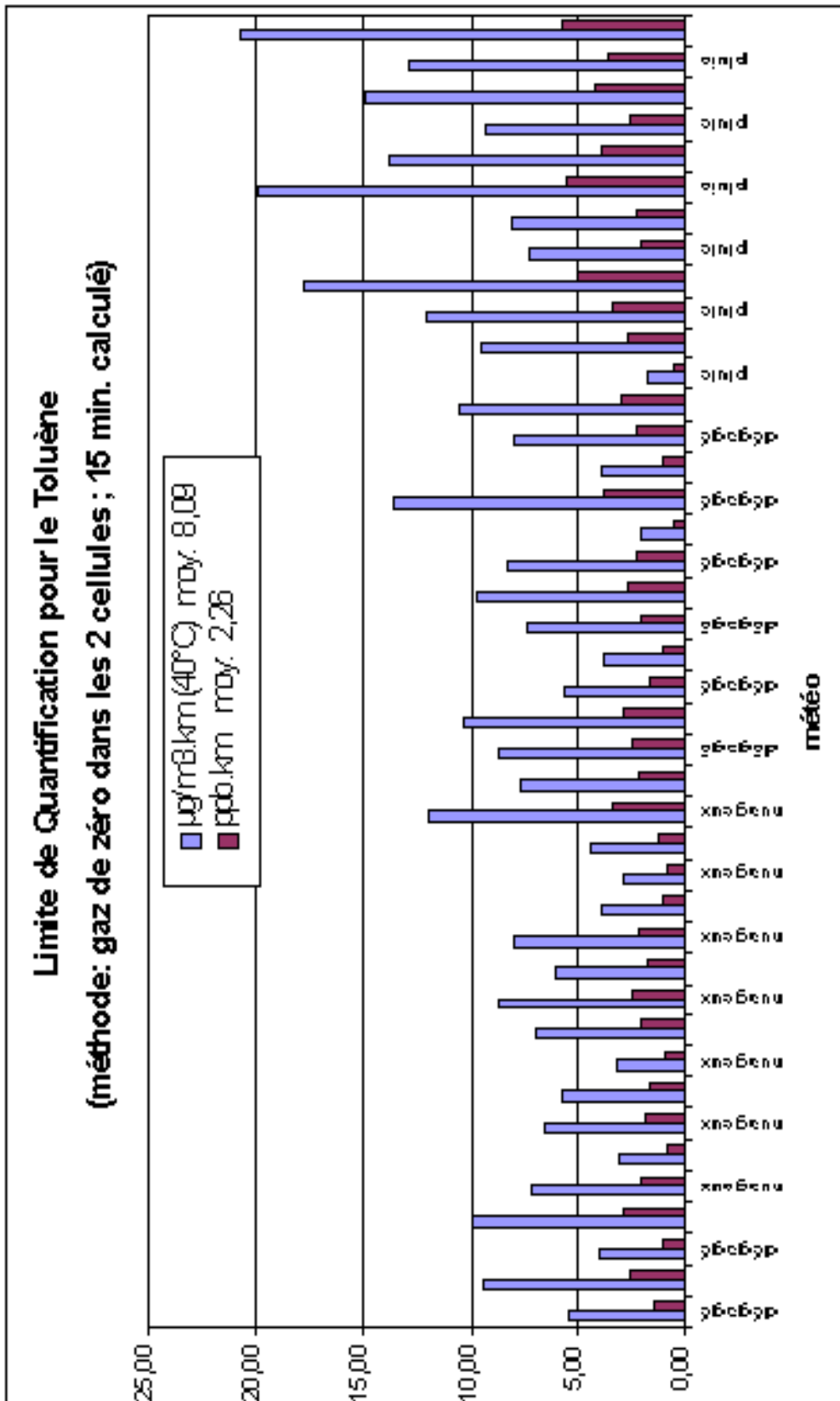
Voir tableau des résultats ci-après.

5.2.3.2 En utilisant du gaz zéro dans les deux cellules

Cette deuxième méthode donne des résultats du même ordre de grandeur soit $8 \mu\text{g.m}^3.km$ (à 30°C) en moyenne sur 41 déterminations.

Remarque : en cette période de l'année le temps n'était cependant pas très favorable pour avoir une bonne répétabilité.

VM Méthode = 52.1	25.66095		Brevé de général		Mém	Distance d'intégration	résonance LIDAR ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ à 30°C)	écart-type ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ à 30°C)	Nb courses (topages)	temps épaule (secondes)	écart-type ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ à 30°C)	Nb lectures (M)	Standard ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ à 30°C)	limD (15mm calculé) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ à 30°C)	limD (15mm calculé) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ à 30°C)
	répétitions	répétitions	Concentration totale	écart-type											
000605_001-004	épaule	0	0,00	0	0,00	400m - 1400m	1,24	4,68	1100	55	1,15	4	2,353	5,42	1,51
000605_007-100	épaule	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	-10,19	8,08	1100	55	1,09	4	2,353	9,28	2,91
000605_011-104	épaule	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	2,74	3,5	1100	55	0,67	4	2,353	4,07	1,14
000605_113-116	épaule	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	-3,66	8,54	1100	55	2,15	4	2,353	9,04	2,77
000607_000-005	nuageux	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	12,61	8,28	800	40	1,76	8	2,015	7,19	1,96
000607_006-071	nuageux	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	6,56	3,62	800	40	0,74	8	2,015	3,68	0,96
000607_204-009	nuageux	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	2,28	7,72	800	40	1,63	8	2,015	6,58	1,83
000607_102-107	nuageux	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	3,28	6,89	800	40	1,45	8	2,015	5,63	1,63
000607_132-137	nuageux	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	5,48	3,78	800	40	0,68	8	2,015	3,71	0,90
000607_150-161	nuageux	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	-9,17	8,28	800	40	1,75	8	2,015	7,04	1,96
000607_162-167	nuageux	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	9,89	10,35	800	40	2,18	8	2,015	6,79	2,45
000607_168-173	nuageux	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	-7,74	7,15	800	40	1,50	8	2,015	6,07	1,69
000607_190-191	nuageux	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	-8,34	9,28	800	40	1,98	8	2,015	7,88	2,20
000607_204-209	nuageux	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	4,62	4,69	800	40	0,66	8	2,015	3,96	1,10
000607_222-227	nuageux	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	-8,81	3,37	800	40	0,71	8	2,015	2,96	0,80
000607_240-251	nuageux	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	3,94	5,28	800	40	1,12	8	2,015	4,43	1,25
000607_204-209	nuageux	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	0	14,06	800	40	2,96	8	2,015	11,95	3,33
000608_030-044	épaule	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	2,78	8,03	1000	50	1,68	8	2,015	7,63	2,13
000608_040-050	épaule	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	-12,66	9,28	1000	50	2,18	8	2,015	8,80	2,45
000608_061-066	épaule	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	6,48	93,8	1000	50	2,67	8	2,015	10,26	2,89
000608_081-086	épaule	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	3,28	5,68	1000	50	1,36	8	2,015	5,68	1,56
000608_090-104	épaule	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	-5,20	4,61	1000	50	0,95	8	2,015	3,60	1,06
000608_111-122	épaule	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	-8,93	7,72	1000	50	1,82	8	2,015	7,33	2,04
000608_132-150	épaule	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	1,08	10,17	1000	50	2,40	8	2,015	6,66	1,86
000611_000-005	épaule	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	-8,45	8,72	1000	50	2,06	8	2,015	8,28	2,31
000611_014-017	épaule	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	-4,18	1,78	1000	50	0,42	8	2,353	1,97	0,56
000611_040-049	épaule	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	-4,17	12,18	1000	50	2,67	4	2,353	13,61	3,77
000611_050-061	épaule	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	8,20	3,43	1000	50	0,63	4	2,353	3,92	1,09
000611_062-065	épaule	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	12,02	7,19	1000	50	1,88	4	2,353	7,98	2,22
000611_080-089	épaule	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	6,42	8,45	1000	50	2,23	4	2,353	10,40	2,92
000605_204-207	plate	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	-2,79	1,25	1100	55	0,38	4	2,353	1,78	0,50
000605_090-091	plate	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	11,54	8,22	1100	55	2,03	4	2,353	6,98	1,97
000605_082-085	plate	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	-19,17	10,36	1100	55	2,67	4	2,353	12,08	3,37
000605_092-099	plate	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	-23,74	15,24	1100	55	3,77	4	2,353	17,73	4,94
000605_074-077	plate	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	-2,86	6,24	1100	55	1,64	4	2,353	7,28	2,02
000605_070-081	plate	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	-13,57	6,9	1100	55	1,71	4	2,353	8,03	2,24
000605_090-099	plate	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	-3,9	17,09	1100	55	4,22	4	2,353	19,08	5,44
000605_092-097	plate	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	-13,29	13,95	1100	55	3,44	8	2,015	13,88	3,87
000605_080-103	plate	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	-8,82	9,28	1100	55	2,28	8	2,015	9,25	2,50
000605_110-121	plate	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	10,67	15,01	1100	55	3,71	8	2,015	14,95	4,17
000605_122-127	plate	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	32,72	12,91	1100	55	3,19	8	2,015	12,86	3,69
000605_120-133	plate	0	0,00	0,00	0,00	400m - 1400m	-5,43	20,03	1100	55	5,15	8	2,015	20,15	5,79
moyenne totale ($\mu\text{g}/\text{m}^3.km$)														8,45	
écart-type =														2,36	



2ème méthode : limite de quantification pour le Toluène avec un gaz de zéro dans les deux cellules

5.2.4 Etudes des interférents gazeux

5.2.4.1 Interférence du Toluène sur un autre polluant

Les essais d'interférence du Toluène sur un polluant donné (Ozone, SO₂, NO₂, Benzène) ont consisté : à introduire dans la cellule une concentration connue de Toluène et à mesurer un autre polluant (par exemple Ozone, SO₂, NO₂, Benzène,...), en se calant sur les longueurs d'onde respectives de chacun des gaz interférents. On observe alors le résultat de la présence de Toluène sur la mesure d'un polluant. L'étude des spectres d'absorption du Toluène, du Benzène, du SO₂, du NO₂ et de l'ozone, permet d'en déduire les coefficients théoriques traduisant l'interférence du Toluène sur un autre polluant :

- Pour étudier l'interférence du Toluène sur du SO₂, on se cale sur les longueurs d'onde du SO₂, soit $\lambda_{\text{on}} = 286.9 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{off}} = 286.3\text{nm}$ et on envoie une concentration donnée de Toluène dans la cellule. On obtient alors des sections efficaces différentielles qui sont :

$$\Delta\sigma_{\text{SO}_2} = 4,02.10^{-19}\text{cm}^2 \text{ et } \Delta\sigma_{\text{Toluène}} = 1.10^{-22}\text{cm}^2$$

Soit donc une interférence théorique du Toluène sur le SO₂ qui est de 0%

- Pour étudier l'interférence du Toluène sur de l'Ozone, on se cale sur les longueurs d'onde de l'Ozone, soit $\lambda_{\text{on}} = 286.3 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{off}} = 282.4\text{nm}$ et on envoie une concentration donnée de Toluène dans la cellule. On obtient alors des sections efficaces différentielles qui sont :

$$\Delta\sigma_{\text{O}_3} = 10,12.10^{-19}\text{cm}^2 \text{ et } \Delta\sigma_{\text{Toluène}} = 1.10^{-22}\text{cm}^2$$

Soit donc une interférence théorique du Toluène sur l'Ozone qui est de 0%

- Pour étudier l'interférence du Toluène sur du NO₂, on se cale sur les longueurs d'onde du NO₂, soit $\lambda_{\text{on}} = 298.3 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{off}} = 297.0\text{nm}$ et on envoie une concentration donnée de Toluène dans la cellule. On obtient alors des sections efficaces différentielles qui sont :

$$\Delta\sigma_{\text{NO}_2} = 1,02.10^{-19}\text{cm}^2 \text{ et } \Delta\sigma_{\text{Toluène}} = 1.10^{-24}\text{cm}^2$$

Soit donc une interférence théorique du Toluène sur le NO₂ qui est de 0%

- Pour étudier l'interférence du Toluène et du Benzène, on se cale sur les longueurs d'onde du Benzène, soit $\lambda_{\text{on}} = 259.1 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{off}} = 257.9\text{nm}$ et on envoie une concentration donnée de Toluène dans la cellule. On obtient alors des sections efficaces différentielles qui sont :

$$\Delta\sigma_{\text{Benzène}} = 13,69.10^{-19}\text{cm}^2 \text{ et } \Delta\sigma_{\text{Toluène}} = 0,19.10^{-19}\text{cm}^2$$

Soit donc une interférence théorique du Toluène sur le Benzène qui est de 1,4%

Le tableau ci-dessous montre les résultats théorique obtenus.

Interférent	SO ₂	O ₃	NO ₂	Benzène
Toluène	0%	0%	0%	1,4%

Tableau regroupant les interférences théorique du Toluène sur des polluants, obtenues en étudiant les différents spectres d'absorption

Le tableau ci-dessous montre les résultats expérimentaux obtenus.

Polluant	Concentration toluène ppb.km équiv.	idem µg/m3.km équiv. 30°C	réponse LIDAR µg/m3.km, 30°C	écart-type µg/m3.km, 30°C	incertitude relative (%) (écart-type/réponse)	interférence théorique(%)	interférence expérimentale (réponse/concentration)%	incertitude sur l'interf. Expér.	Nb coups (coups)	Nb fichiers	Fichiers	météo	distance d'intégration
OZONE	22,29	82,57	-2,24	3,87	-1,728	0,00%	-2,71%	4,69%	1000	16	000914_127-142	déagagé	400m-1400m
lambdaON (nm)	53,87	199,56	0,53	2,7	5,094		0,27%	1,35%	1000	7	000914_147-153	déagagé	400m-1400m
286,3						moyenne=	-1,22%	3,02%					
lambdaOFF (nm)													
282,4													
Delta Sigma (cm ²)													
9,93E-19													
mesures de zéro	0	0,00	-9,86	4,84					1000	11	000914_084-084	déagagé	400m-1400m
	0	0,00	9,6	6,59					1000	16	000914_095-110	déagagé	400m-1400m
	0	0,00	-0,66	5,01					1000	16	000914_111-126	déagagé	400m-1400m
	0	0,00	13,27	5,33					1000	4	000914_143-146	déagagé	400m-1400m
		moyenne=	3,0875	6,4425									
SO2													
lambdaON (nm)	22,29	82,57	4,8	9,63	2,006	0,00%	5,81%	11,68%	1000	9	000914_194-202	déagagé	400m-1400m
286,9	53,87	199,56	-7,62	14,72	-1,932		-3,82%	7,38%	1000	7	000914_208-214	déagagé	400m-1400m
lambdaOFF (nm)						moyenne=	1,00%	9,52%					
286,3													
Delta Sigma (cm ²)													
4,76E-19													
mesures de zéro	0	0,00	-9,41	11,03					1000	11	000914_182-192	déagagé	400m-1400m
	0	0,00	3,31	9,53					1000	5	000914_203-207	déagagé	400m-1400m
		moyenne=	-3,05	10,28									

Tableau regroupant les essais d'interférence en étudiant la réponse pour le Toluène, en se calant sur les longueur d'onde des polluants Ozone et SO₂

Les résultats ci-dessus montrent des interférences du Toluène sur l’ozone et le SO₂ qui sont :

- SO₂ : 5,8 % +/- 11,7 % avec 22,3 ppb.km de toluène (9 essais)
- SO₂ : -3,8 % +/- 7,4 % avec 53,9 ppb.km du toluène (7 essais)
Soit une interférence moyenne de 1 % +/- 9,5 % du Toluène sur le SO₂ ce qui correspond à une interférence non significative
- O₃ : -2,7 % +/- 4,7 % avec 22,3 ppb.km de toluène (9 essais)
- O₃ : 0,3 % +/- 1,4 % avec 53,9 ppb.km du toluène (7 essais)
Soit une interférence moyenne de -1 % +/- 3 % du Toluène sur l’Ozone ce qui correspond à une interférence non significative

Nous n’avons pas pu obtenir d’essais d’interférence du Toluène vis à vis du Benzène et du NO₂ en raison :

- d’une impossibilité de réaligner l’optique du laser dans les domaines de longueur d’onde du NO₂ en mode manuel,
- d’un problème de choix de longueur d’onde concernant la mesure du Benzène entraînant une instabilité des résultats. Ce problème fut étudié en détail et corrigé lors de la pré-évaluation Benzène décrite dans le chapitre suivant.

5.2.4.2 Interférence d’un polluant donné sur le Toluène

Les essais d’interférence d’un polluant donné sur le Toluène consistent à introduire dans la cellule une concentration connue d’un gaz autre que le Toluène et à mesurer la concentration en Toluène, en se calant sur ses longueurs d’onde. Par exemple, pour étudier l’interférence du SO₂ vis à vis du Toluène, on se cale sur les longueurs d’onde du Toluène. Cette étude est la réciproque de la précédente. Le tableau d’interférence entre le Toluène et les autres polluants se construit donc en se reportant aux précédentes évaluation. Les 2 tableaux ci-dessous donnent respectivement les résultats théoriquement attendus ainsi que ceux obtenus lors des différentes évaluations.

L’études des spectres d’absorption de différents polluants gazeux ainsi que du Toluène, permet d’en déduire les coefficients théorique d’interférence :

- Pour étudier l’interférence du SO₂ sur du Toluène, on se cale sur les longueurs d’onde du Toluène, soit $\lambda_{on} = 266.9\text{nm}$; $\lambda_{off} = 266.1\text{nm}$. On obtient alors des sections efficaces différentielles qui sont :

$$\Delta\sigma_{\text{Toluène}} = 10,98.10^{-19}\text{cm}^2 \text{ et } \Delta\sigma_{\text{SO}_2} = 0,64.10^{-19}\text{cm}^2$$

Soit donc une interférence théorique du SO₂ sur le Toluène qui est de 6%

- Pour étudier l’interférence du NO₂ sur du Toluène, on se cale sur les longueurs d’onde du Toluène, soit $\lambda_{on} = 266.9\text{nm}$; $\lambda_{off} = 266.1\text{nm}$. On obtient alors des sections efficaces différentielles qui sont :

$$\Delta\sigma_{\text{Toluène}} = 10,98.10^{-19}\text{cm}^2 \text{ et } \Delta\sigma_{\text{NO}_2} = -0,2.10^{-21}\text{cm}^2$$

Soit donc une interférence théorique du NO₂ sur le Toluène qui est de 0%

- Pour étudier l’interférence de O₃ sur du Toluène, on se cale sur les longueurs d’onde du Toluène, soit $\lambda_{on} = 266.9\text{nm}$; $\lambda_{off} = 266.1\text{nm}$. On obtient alors des sections efficaces différentielles qui sont :

$$\Delta\sigma_{\text{Toluène}} = 10,98.10^{-19}\text{cm}^2 \text{ et } \Delta\sigma_{\text{O}_3} = -5,29.10^{-19}\text{cm}^2$$

Soit donc une interférence théorique du O₃ sur le Toluène qui est de -48%

- Pour étudier l'interférence du Benzène sur du Toluène, on se cale sur les longueurs d'onde du Toluène, soit $\lambda_{\text{on}} = 266.9\text{nm}$; $\lambda_{\text{off}} = 266.1\text{nm}$. On obtient alors des sections efficaces différentielles qui sont :

$$\Delta\sigma_{\text{Toluène}} = 10,98.10^{-19}\text{cm}^2 \text{ et } \Delta\sigma_{\text{Benzène}} = 0,71.10^{-19}\text{cm}^2$$

Soit donc une interférence théorique du Benzène sur le Toluène qui est de 6,5%

Le tableau ci-dessous montre les résultats théorique obtenus.

Interférence	SO ₂	O ₃	NO ₂	Benzène
Toluène	6%	-48%	0%	7%

Tableau regroupant les interférences théorique des polluants sur du Toluène, obtenues en étudiant les différents spectres d'absorption

Le tableau ci-dessous montre les résultats expérimentaux obtenus, d'après les précédentes évaluations :

Interférence	SO ₂	O ₃	NO ₂	Benzène
Toluène	-3±7 % essais Dec. 96	-41±10 % essais Avr. 98	Non déterminée	Non déterminée

Tableau regroupant les résultats obtenus des essais d'interférence des polluants sur du Toluène, issus des précédentes évaluations

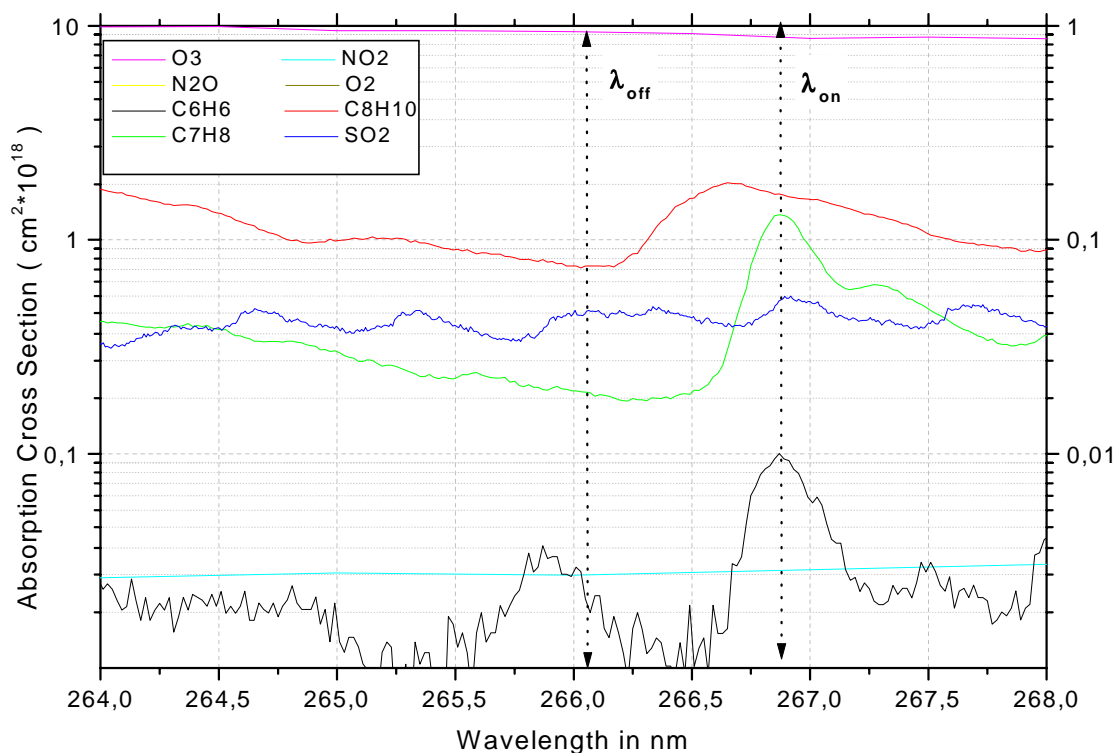
Les deux tableaux ci-dessus montrent une bonne corrélation des mesures effectuées et des valeurs théoriques, concernant les interférents SO₂ et O₃.

On notera que la valeur théorique concernant l'interférence de l'Ozone sur le Toluène est très différente de celle précédemment calculée (Evaluation O₃) qui donnait une interférence de 89%. Une erreur avait été faite sur l'analyse spectrale : le calcul de la valeur théorique avait en effet été fait à partir d'une analyse spectrale effectuée à 0°K et dans le vide. Or cette analyse doit être faite dans l'air, pour une température d'environ 300°K.

Tableau de dépendance en température des section efficace d'absorption de l'ozone.

Température (°C)	-70°C	-55°C	-45°C	-30°C	0°C	25°C
$\Delta\sigma = \lambda_{\text{on}} - \lambda_{\text{off}} (10^{-20}.\text{cm}^2)$	96,1	96,8	98,7	100,8	106,1	99,2

En toute rigueur, le calcul de la concentration devrait donc être fonction de la température de l'atmosphère. En effet on observe une dépendance spectrale vis à vis de la température d'analyse (cf figures en annexe) : la section efficace différentielle d'absorption évolue avec la température, comme le montre le tableau ci-dessus. Cette analyse détaillée montre néanmoins que la dépendance engendre une erreur inférieure à 6%, qui reste donc faible dans la basse troposphère (correspondant à des variations de la température entre -30°C et 25°C).



T° = 298°K

Spectre d'absorption de divers polluants, sur le couple de longueur d'onde du Toluène

5.2.5 Portée du LIDAR

N.B. : Voir définitions de la limite optimale de détection et de la portée du LIDAR (Annexe)

Les résultats sont présentés pour trois conditions météorologiques différentes et un intervalle d'intégration de 1km (entre 400m et 1400m), mais avec des conditions d'acquisition différentes :

- tirs verticaux par temps dégagé et avec une bonne visibilité
- tirs horizontaux par temps nuageux ou pluvieux.

L'intégration temporelle d'une mesure était de 1 minute, le calcul de la portée a donc été obtenu en calculant l'écart-type sur 15 minutes.

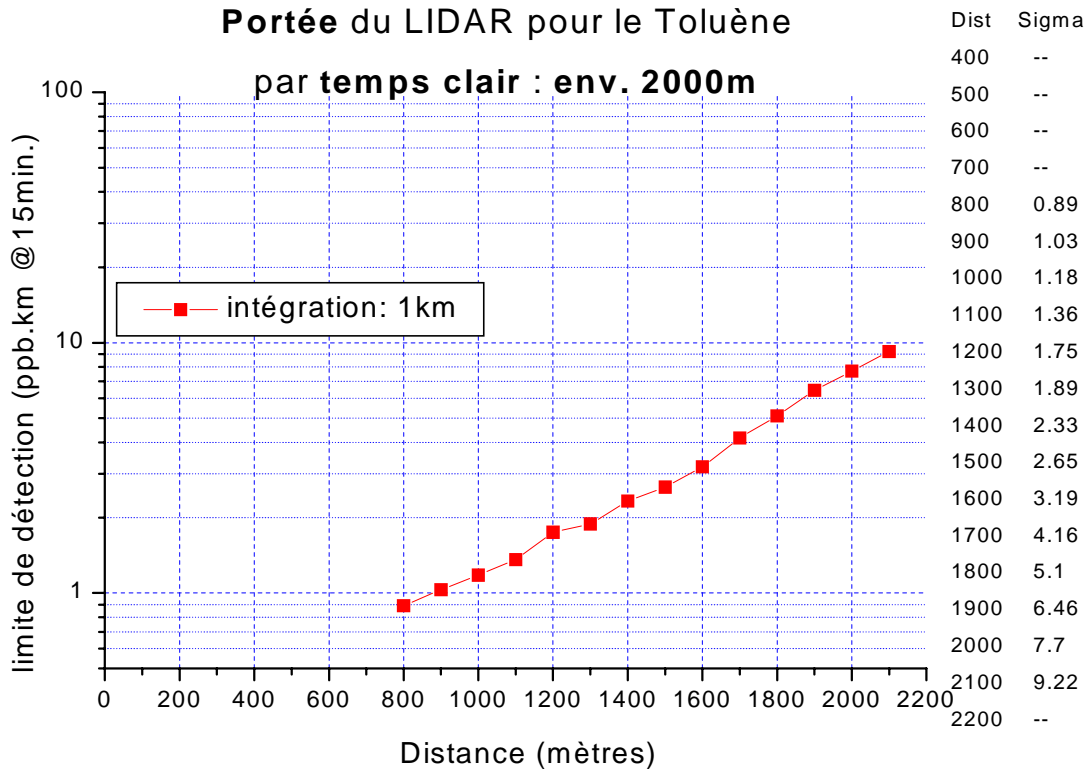
Lors de l'évaluation de la portée, un gaz de zéro était généré dans la cellule. Il est bien entendu que la portée est également une fonction de la concentration en Toluène dans la cellule ou bien encore dans l'atmosphère.

La présence de polluants dans l'atmosphère engendre une absorption du signal LIDAR, donc une chute du rapport Signal/Bruit et finalement une réduction de la portée. C'est pour cette raison que la norme VDI-DIN 4210 impose un calcul de la portée LIDAR, qui doit être fait

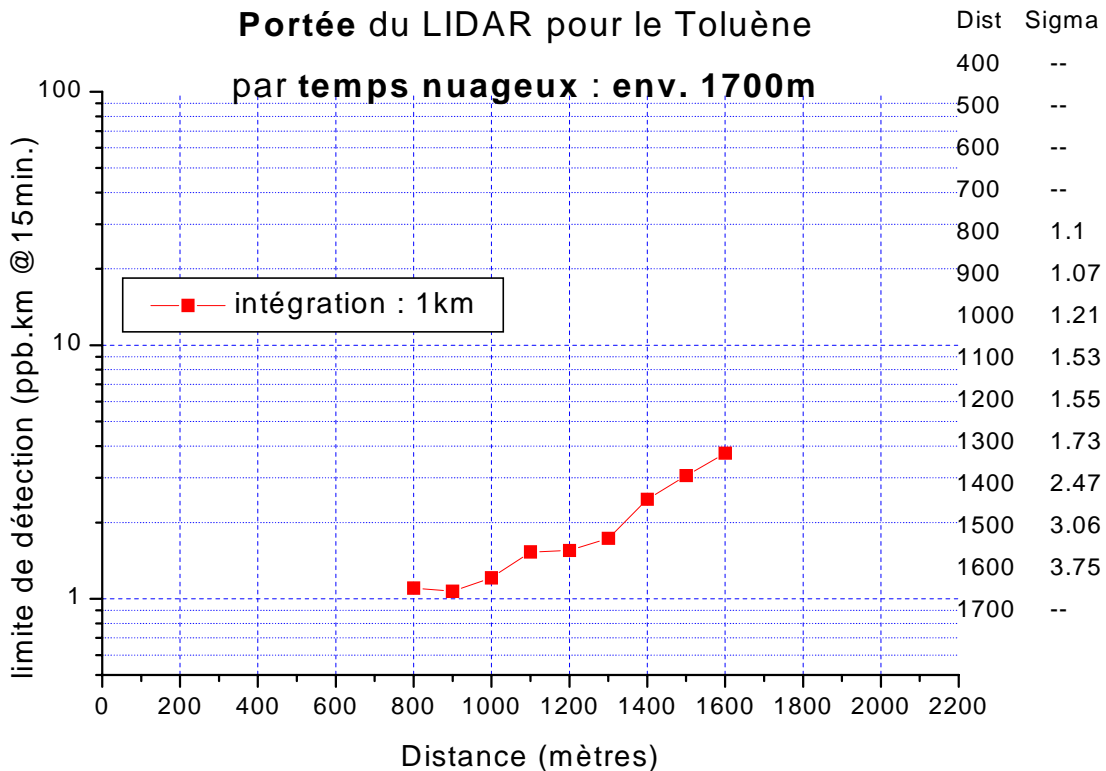
- avec des conditions atmosphériques stables entre 2 mesures successives
- avec une bonne visibilité (sans nuages ni trop d'aérosols)
- avec une concentration en ozone dans l'atmosphère inférieure à 30 µg.m⁻³

En effet, l'ozone étant très généralement un interférent en raison de son spectre d'absorption (cf annexe), il réduit ainsi d'autant la portée du LIDAR que sa concentration est élevée, indépendamment du polluant mesuré sur la gamme 260-300 nm.

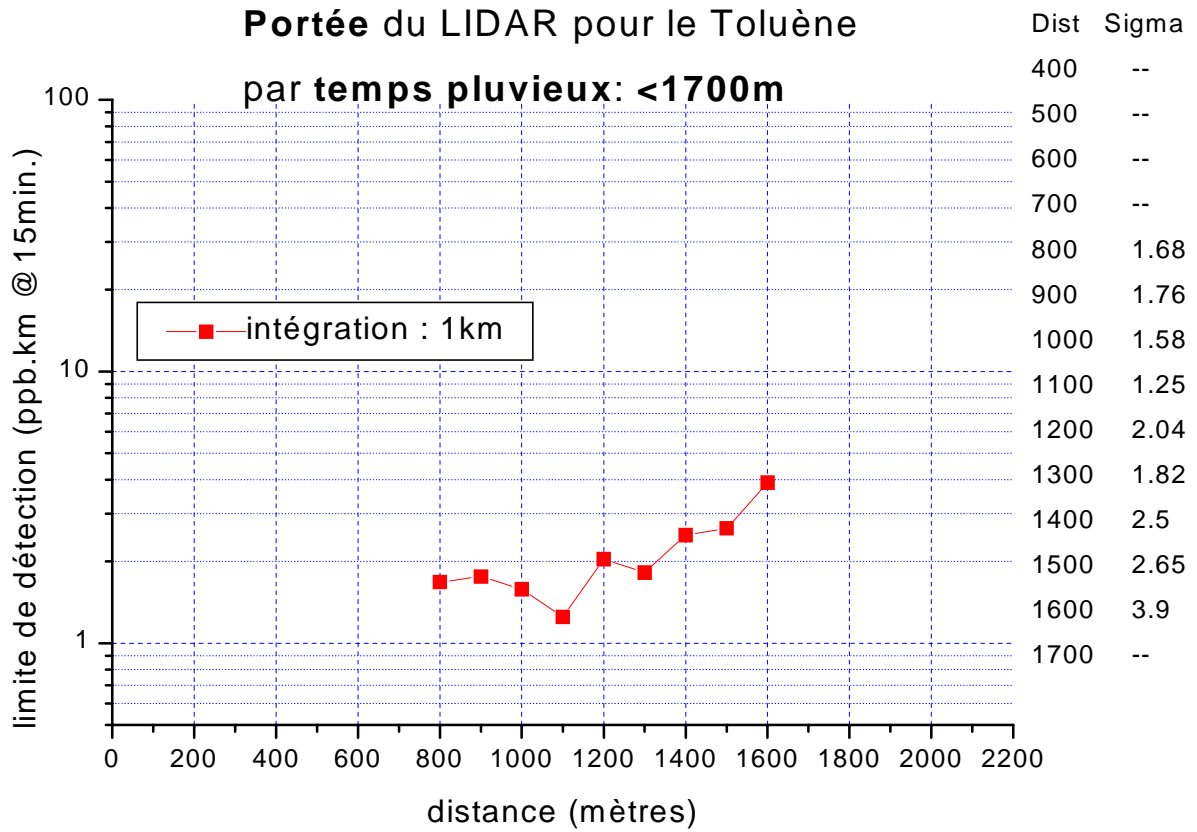
De plus dans la pratique il est préférable d'évaluer la portée du LIDAR pour un polluant donnée, avec une concentration de ce polluants dans l'atmosphère qui reste inférieure à 10 fois le seuil de détection.



PORTEE DU LIDAR PAR TEMPS DEGAGE, AVEC UNE BONNE VISIBILITE



PORTEE DU LIDAR PAR TEMPS NUAGEUX, AVEC UN PLAFOND BAS



PORTEE DU LIDAR PAR TEMPS PLUVIEUX

Il faut souligner le fait que les tirs étaient effectués presque horizontalement pour les 2^{ème} et 3^{ème} essais (angle de 20° par rapport à l’horizontale) lorsque les nuages étaient bas, ce qui nous permettait de ne pas être gêné avant une assez grande distance

Toluène
Portée estimée : 1600m à 2000m suivant les conditions météorologiques

6 EVALUATION PARTIELLE DU LIDAR 510 M POUR LE BENZENE

6.1 CHOIX DES LONGUEURS D'ONDE LIDAR POUR LE BENZENE

Compte tenu des données constructeur ainsi que des spectres d'absorption du benzène, un choix de longueur d'onde différent a été fait lors de cette pré-évaluation Benzène. En effet, le spectre d'absorption présenté en annexe montre que le choix de longueurs d'onde fournies par le constructeur ne correspond pas à une absorption différentielle maximale.

Une étude de la dépendance et de la précision de la mesure montre que le calcul de la concentration est une fonction inversement proportionnelle à la section efficace différentielle :

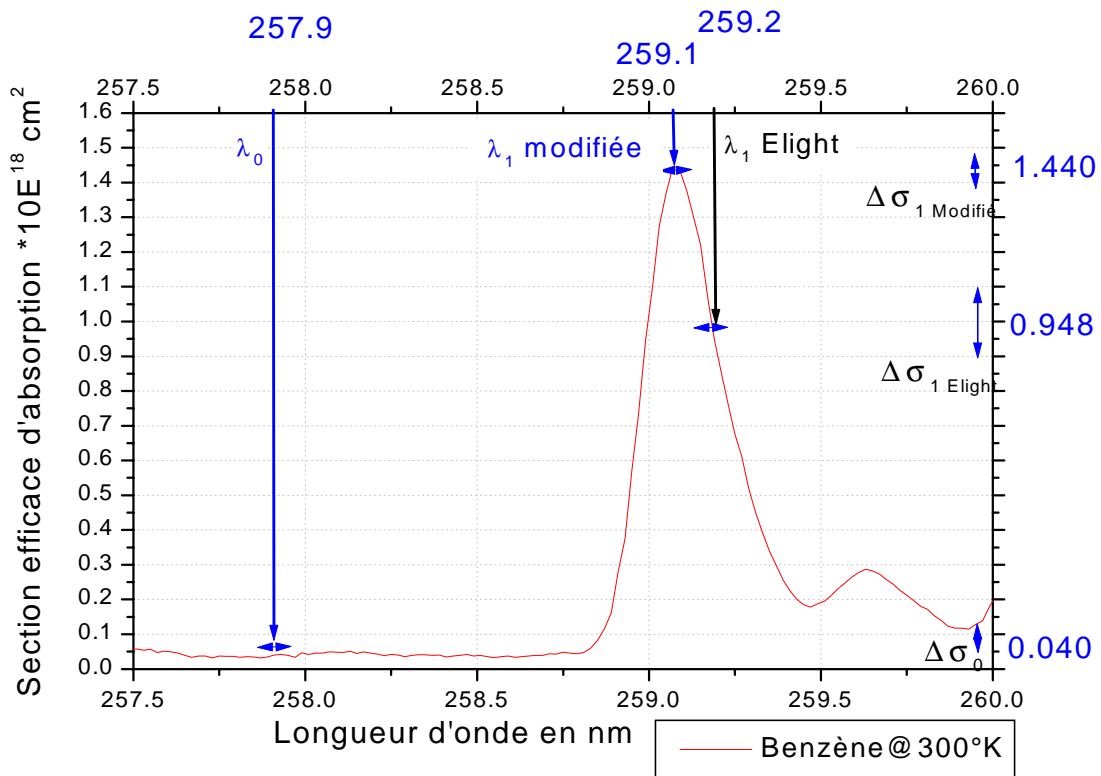
$$C_{cellule} \propto \frac{1}{\Delta\sigma} \text{ donc } \frac{\delta(C_{cellule})}{C_{cellule}} = \frac{\delta(\Delta\sigma)}{\Delta\sigma}$$

Lorsque l'on fait un choix de longueur d'onde, une incertitude lui est associée, engendrant de même une incertitude sur les sections efficaces correspondantes. Cette dernière traduit alors la pente du spectre d'absorption aux longueurs d'ondes considérées.

Ainsi le choix d'une section efficace coïncidant avec un des maxima du spectre d'absorption engendre une incertitude sur la section qui est minimale. En revanche, le choix d'une section efficace coïncidant avec le flanc montant ou descendant d'un pic d'absorption entraîne une large incertitude sur la valeur de la section efficace, comme le montre l'exemple ci-dessous.

Spectre d'absorption du Benzène exprimé en cm^2 , sur le domaine spectral considéré :

	Lambda (nm)	Benzène (cm^2)	Para xylène	Toluène	
λ_{off}	257.87	3.17662E-20	6.47228E-19	4.9472E-19	
	257.89	3.51884E-20	6.58387E-19	4.91E-19	
	257.91	4.01728E-20	6.47228E-19	4.9844E-19	
	257.93	4.20326E-20	6.39788E-19	5.09599E-19	
	257.95	3.90569E-20	6.39788E-19	5.17038E-19	
λ_{on}	258.99	9.44804E-19	1.05268E-18	5.20758E-19	
	259.01	1.10103E-18	1.04152E-18	5.20758E-19	
	259.03	1.27586E-18	1.03408E-18	5.20758E-19	
	259.05	1.37257E-18	1.01548E-18	5.17038E-19	
	259.07	1.44696E-18	9.9688E-19	5.20758E-19	
	259.09	1.4358E-18	9.8944E-19	5.09599E-19	
	Modifié	259.11	1.37629E-18	9.9316E-19	5.17038E-19
	259.13	1.3019E-18	9.70842E-19	5.09599E-19	
	259.15	1.22006E-18	9.48523E-19	5.0216E-19	
	259.17	1.07127E-18	9.37364E-19	5.0216E-19	
λ_{off}	259.19	9.48523E-19	9.29925E-19	4.9472E-19	
	Elight	259.21	8.51811E-19	9.03887E-19	4.9472E-19
	259.23	7.62538E-19	8.96448E-19	4.87281E-19	
	259.25	6.76985E-19	8.96448E-19	4.87281E-19	
	259.27	6.10031E-19	8.59251E-19	4.72402E-19	



Spectre d'absorption du Benzène, pour deux couples de longueur d'onde et incertitudes sur les sections efficaces d'absorption

A titre d'exemple, on suppose une incertitude de $\delta\lambda=0.02nm$ sur le choix des longueurs d'onde ce qui entraîne

- une incertitude $\delta\sigma_0 < 0,05*10^{-19}cm^2$
- une incertitude $\delta\sigma_1 Elight < 1,37*10^{-19}cm^2$
- une incertitude $\delta\sigma_1 Modifiée < 0,78*10^{-19}cm^2$

comme le montre la figure ci-dessus

Ainsi on obtient une incertitude sur la section efficace différentielle qui change du simple au triple :

- $\Delta\sigma Elight = (8,62 \pm 1,37)10^{-19}cm^2$ soit donc $\frac{\delta(C_{cellule})}{C_{cellule}} = \frac{\delta(\Delta\sigma)}{\Delta\sigma} = 16,2\%$
- $\Delta\sigma Modifiée = (13,62 \pm 0,78)10^{-19}cm^2$ soit donc $\frac{\delta(C_{cellule})}{C_{cellule}} = \frac{\delta(\Delta\sigma)}{\Delta\sigma} = 5,7\%$

Finalement nous choisirons le couple de longueurs d'onde suivant qui ne confirme pas le choix défini par le constructeur (Elight) :

Benzène	
$\lambda_0 = 257.90nm$	et $\lambda_1 = 259.10nm$ soit donc $\Delta\sigma = 13,62*10^{-19}cm^2$

6.2 RESULTATS DES ESSAIS DE PRE-EVALUATION SUR LE BENZENE

L'étude sur le benzène s'est effectuée uniquement sur 3 jours, ce qui ne nous a pas permis d'évaluer la reproductibilité du LIDAR vis à vis du Benzène. En effet, le LIDAR devait être restitué impérativement à COPARLY afin qu'il puisse intervenir dans une étude lors « des journées sans ma voiture » de Villeurbanne. Certains résultats néanmoins ont été obtenus :

- linéarité ou réponse de l'instrument en fonction de la concentration,
- limite de quantification selon les trois méthodes différentes,
- étude de quelques interférents,
- portée du LIDAR.

6.2.1 Etude de la linéarité ou courbe de réponse (Norme X 20-300)

D'après la norme X 20-300, on génère p concentrations différentes C_j . Parmi ces concentrations figurent les deux concentrations C_a et C_b , faible et élevée servant à l'établissement de la droite de calibrage. Pour chaque concentration C_j , on effectue X_{ij} mesures. On détermine donc pour chaque concentration C_j une moyenne X_j et un écart-type S_j .

Compte tenu de la spécificité de l'instrument LIDAR et de la technique DIAL (absorption différentielle), les essais de calibrage et de linéarité ont été menés simultanément, les réglages séparés de "sensibilité" et de "zéro" d'un instrument classique n'ayant pas de sens ici (la technique DIAL se fonde sur une analyse différentielle dont le référentiel est fonction des conditions atmosphériques).

Le tableau et la courbe ci-après présentent les résultats obtenus où nous avons porté en abscisse les différents niveaux de concentration en benzène injectés dans la cellule, soit :

$0, 20.57, 30.57, 39.51, 57.15, 101.73, 172.22 \text{ mg.m}^{-3}$ de Benzène calculé à 40°C, dans la cellule de 1 mètre ce qui correspond à :

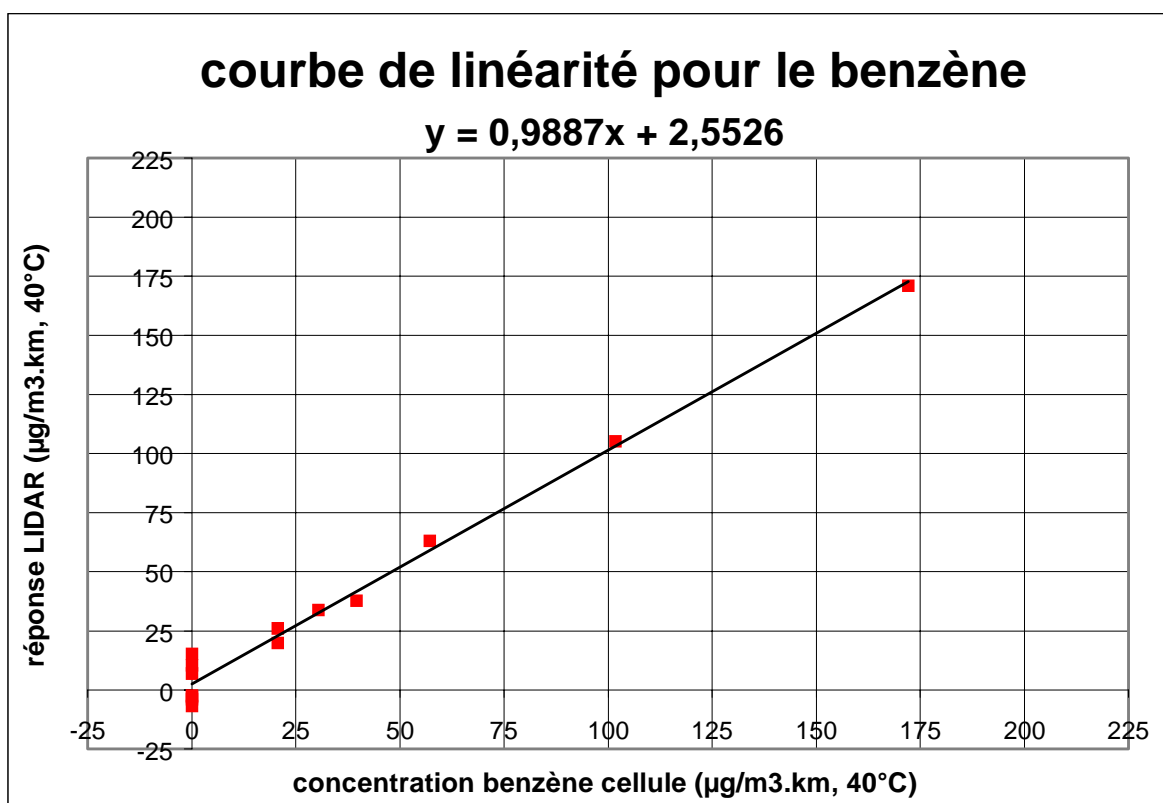
$0, 20.57, 30.57, 39.51, 57.15, 101.73, 172.22 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km}$ de Benzène calculé à 40°C, dans une cellule équivalente de 1km.

La température interne de la cellule est de 35°C. Cette dernière est en effet située à l'intérieur de l'enceinte laser qui possède une température régulée de 40°C.

Nous avons effectué 14 mesures de concentration de benzène par LIDAR. Ceci nous a permis d'obtenir la réponse moyenne du LIDAR selon la régression linéaire qui est de **0.9887**

Voir le graphique récapitulatif ci-après

litres/mole		lambdaON=259,1nm		(au lieu de 259,2)		
g/mole		lambdaOFF=257,9nm				
concentration benzène	idem	distance	réponse LIDAR	écart-type	Nb coups	Nb fichiers
ppb.km équiv.	µg/m3.km équiv. 30°C	d'intégration	µg/m3.km , 30°C	µg/m3.km , 30°C	(coups)	N
0	0,00	400m - 1400m	6,86	8,62	1000	8
0	0,00	400m - 1400m	-3,93	7,55	1000	14
0	0,00	400m - 1400m	15,32	11,04	1000	12
0	0,00	400m - 1400m	-2,42	1,79	1000	4
0	0,00	400m - 1400m	-6,85	11,88	1000	6
0	0,00	400m - 1400m	-2,96	5,01	1000	6
0	0,00	400m - 1400m	10,41	10,29	500	18
6,8	20,68	400m - 1400m	26,12	9,98	1000	17
6,8	20,68	400m - 1400m	19,86	7,45	500	10
10	30,41	400m - 1400m	33,73	12,42	1000	14
13	39,53	400m - 1400m	37,77	13,71	1000	10
18,8	57,17	400m - 1400m	63,09	19,26	1000	14
33,45	101,72	400m - 1400m	105,18	33,58	1000	10
56,6	172,12	400m - 1400m	170,88	46,23	1000	14



Courbe de linéarité obtenue pour le Benzène, selon la méthode X20-300 ;
Intégration spatiale effectuée de 400 m à 1 400 m

6.2.2 Etude de la limite de quantification

6.2.2.1 Selon la norme X 20-300

La limite de quantification est une fonction de l'écart type de n répétitions avec une concentration basse. Cette limite de quantification a été calculée sur 2 séries de concentrations qui étaient de $21.36 \mu\text{g.m}^{-3}$ de Benzène dans la cellule. Ce faible nombre de répétitions vient d'un manque de temps : le LIDAR devait être rendu impérativement le 20 Septembre à LYON, afin qu'il puisse participer à « La Journée Sans ma Voiture » de Villeurbanne.

6.2.3 Portée du LIDAR

N.B. : Voir définitions de la limite optimale de détection et de la portée du LIDAR (Annexe)

Les résultats sont présentés pour trois conditions météorologiques différentes et un intervalle d'intégration de 1 km (entre 400m et 1400m), avec la présence d'un plafond nuageux relativement bas.

L'intégration temporelle d'une mesure était de 1 minute, le calcul de la portée a donc été obtenu en calculant l'écart type sur 15 minutes.

Lors de l'évaluation de la portée un gaz de zéro était généré dans la cellule. Il est bien entendu que la portée est également une fonction de la concentration en Benzène dans la cellule ou bien encore dans l'atmosphère.

La présence de polluants dans l'atmosphère engendre une absorption du signal LIDAR, donc une chute du rapport Signal/Bruit et finalement une réduction de la portée.

C'est pour cette raison que la norme VDI-DIN 4210 impose un calcul de la portée LIDAR, qui doit être fait

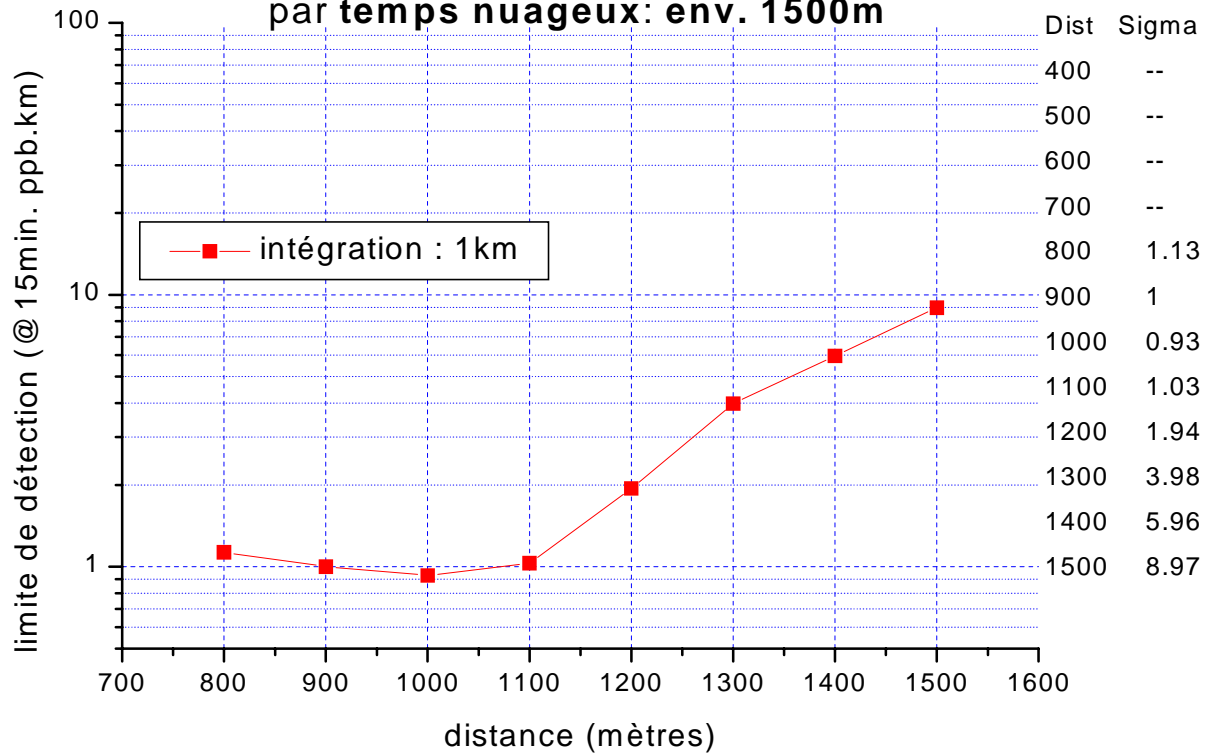
- avec des conditions atmosphériques stables entre 2 mesures successives
- avec une bonne visibilité (sans nuages ni trop d'aérosols)
- avec une concentration en ozone dans l'atmosphère inférieure à $30 \mu\text{g.m}^{-3}$

En effet, l'ozone étant très généralement un interférant en raison de son spectre d'absorption (cf annexe), il réduit ainsi d'autant la portée du LIDAR que sa concentration est élevée, indépendamment du polluant mesuré sur la gamme 260-300 nm.

De plus dans la pratique il est préférable d'évaluer la portée du LIDAR pour un polluant donnée, avec une concentration de ce polluants dans l'atmosphère qui reste inférieure à 10 fois le seuil de détection.

Portée du LIDAR pour le Benzène

par temps nuageux: env. 1500m



PORTEE DU LIDAR PAR TEMPS NUAGEUX, AVEC UN PLAFOND BAS

Benzène
 Portée estimée à 1500m pour une situation météorologique nuageuse

7 CONCLUSION DES EVALUATIONS TOLUENE ET BENZENE ET RECAPITULATIF GENERAL DES EVALUATIONS LIDAR

7.1 RECAPITULATIF : CHOIX DES LONGUEURS D'ONDE

	λ (nm)	NO ₂	SO ₂	O ₃	Toluène	Benzène
NO ₂	$\lambda_{on} = 398.30$ nm	6.73	0.00	0.00	0.00	0.00
	$\lambda_{off} = 397.00$ nm	5.71	0.00	0.00	0.00	0.00
	$\Delta\sigma$ (10 ⁻¹⁹ cm ²)	1.02	0.00	0.00	0.00	0.00
	Interférence Théorique		0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
SO ₂	$\lambda_{on} = 286.90$ nm	0.00	10.47	20.33	0.00	0.00
	$\lambda_{off} = 286.30$ nm	0.00	6.39	21.65	0.00	0.00
	$\Delta\sigma$ (10 ⁻¹⁹ cm ²)	0.00	4.08	-1.32	0.00	0.00
	Interférence Théorique	0.00%		-32.4%	0.00%	0.00%
O ₃	$\lambda_{on} = 282.4$ nm	0.00	6.82	31.77	0.00	0.00
	$\lambda_{off} = 286.3$ nm	0.00	6.39	21.65	0.00	0.00
	$\Delta\sigma$ (10 ⁻¹⁹ cm ²)	0.00	0.43	10.12	0.00	0.00
	Interférence Théorique	0.0%	4.2%		0.0%	0.0%
Toluène	$\lambda_{on} = 266.90$ nm	0.00	5.33	89.05	12.85	0.93
	$\lambda_{off} = 266.10$ nm	0.00	4.69	94.34	1.87	0.22
	$\Delta\sigma$ (10 ⁻¹⁹ cm ²)	0.00	0.64	-5.29	10.98	0.71
	Interférence Théorique	0.0%	5.8%	-48.2%		6.5%
Benzène	$\lambda_{on} = 259.10$ nm	0.00	2.49	112.45	5.13	14.06
	$\lambda_{off} = 257.90$ nm	0.00	1.86	112.04	4.94	0.37
	$\Delta\sigma$ (10 ⁻¹⁹ cm ²)	0.00	0.63	0.41	0.19	13.69
	Interférence Théorique	0.0%	4.6%	3.0%	1.4%	

NB : l'interférence théorique exprime l'interférence des autres polluants du tableau sur celui exprimé en caractère gras.

7.2 RECAPITULATIF : LINEARITE, LIMITE DE DETECTION ET PORTEE

Linéarité	$y = 0,987x - 0,45$	$y = 1,11x + 10,17$	$y = 1,069x + 3,53$	$y = 1,04x + 1,88$	$y = 0,989x + 2,55$
Limite de détection Données Constructeur	8 µg/m ³ .km	20 µg/m ³ .km	2 µg/m ³ .km	10 µg/m ³ .km	10 µg/m ³ .km
Limite de quantification (INERIS)	entre 2,1 et 8,7 µg/m ³ .km	entre 11,9 et 15,5 µg/m ³ .km	entre 7,8 et 11,2 µg/m ³ .km	10 µg/m ³ .km	6 µg/m ³ .km
Portée Données Constructeur	2200m	2500m	2100m	1700m	1600m
Portée (INERIS)	2500m	4000m	4000m	2000m	1500m

7.3 CONCLUSION SUR LES EVALUATIONS TOLUENE ET BENZENE

Les principaux résultats obtenus lors de ces deux évaluations, sont les suivants :

Essais d'évaluation du LIDAR pour le Toluène.

- Choix des longueurs d'ondes de mesure : $\lambda_{off} = 266,10 \text{ nm}$ et $\lambda_{on} = 266,90 \text{ nm}$ fournissant une section efficace différentielle $\Delta\sigma = 10,96.10^{-19} \text{ cm}^2$
- Linéarité : le coefficient de réponse est de 1,04 avec un décalage du zéro de 1,8 µg.m⁻³.km pour une distance d'intégration entre 400 et 1 400 m.
- Limite de quantification : elle a été déterminée selon trois méthodes différentes ; elle est inférieure à 10 µg.m⁻³.km pour un temps d'intégration de 15 minutes.
- Interférences : Le Toluène n'a pas d'interférence sur le NO₂, le SO₂, le Benzène et l'O₃ ; en revanche le SO₂ et l'O₃ interfèrent sur la mesure du Toluène
- Portée du LIDAR : elle est comprise entre 1 700 et 2 000 m en fonction des conditions météorologiques rencontrées

Essais d'évaluation du LIDAR pour le Benzène.

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- Choix des longueurs d'ondes de mesure : $\lambda_{off} = 257,90 \text{ nm}$ et $\lambda_{on} = 259,10 \text{ nm}$ fournissant une section efficace différentielle $\Delta\sigma = 13,62.10^{-19} \text{ cm}^2$
- Linéarité : coefficient de réponse de 0,9887 avec un décalage du zéro de 2,5 µg.m⁻³.km pour une distance d'intégration entre 400 et 1 400 m.
- Limite de quantification : elle a été déterminée selon trois méthodes différentes ; elle est inférieure à 7 µg.m⁻³.km pour un temps d'intégration de 15 minutes.

- Portée du LIDAR : elle est de 1 500 m en présence d'une situations météorologique nuageuse.

Ces évaluations montrent donc la faisabilité d'un mesurage du Toluène à l'air ambiant, alors que cela s'avère très peu probable dans le cas du Benzène, compte tenu de son seuil de quantification qui est de l'ordre de grandeur de la concentration en Benzène généralement rencontrée à l'air ambiant.

Ces essais nous ont enfin amené à effectuer des calculs de la valeur théorique d'interférence de l'Ozone sur le Toluène. Ils ont montré une différence importante entre les précédentes évaluations effectuées à l'INERIS et les données obtenues lors de cette évaluation. Nous avons alors étudié la dépendance en température du spectre d'absorption de l'Ozone qui a montré une légère dépendance de la concentration pour des températures situées entre -30°C et 25°C : ignorer la dépendance sur cette gamme température entraîne une incertitude sur la mesure de la concentration inférieure à 6%.

