



MESURES *IN SITU* PAR SPECTROSCOPIE LASER

Valéry CATOIRE

⇒ SPECTROSCOPIE ACTIVE :

UTILISATION DE SOURCES DE RAYONNEMENTS (LASERS)

SOMMAIRE

MESURES *IN SITU* PAR SPECTROSCOPIE LASER

- I. LA TECHNIQUE DE SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION LASER INFRAROUGE
 - Principe; avantages et inconvénients; composés mesurables
 - Lasers infrarouges
 - Cellules optiques à réflexions multiples

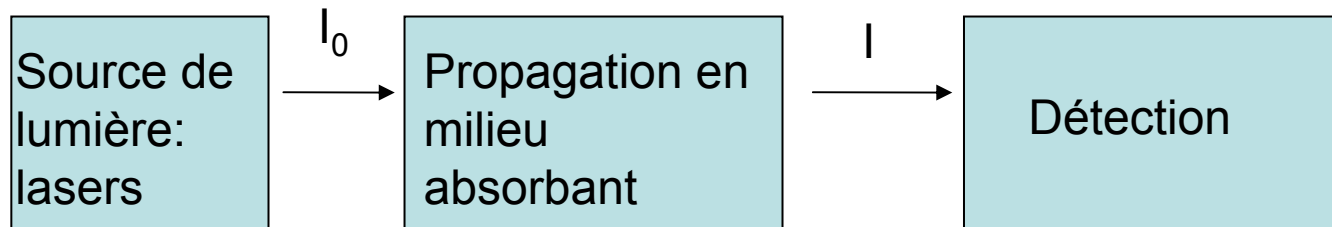
- II. EXEMPLE D'INSTRUMENTS: "SPIRALE" et "SPIRIT" (LPC2E)
 - Description d'un instrument embarqué: SPIRALE
 - Apport des mesures *in situ* à haute résolution de SPIRALE pour l'étude de l'atmosphère
 - Autres spectromètres lasers embarqués
 - Développement en cours: "SPIRIT"

- III. AUTRES TECHNIQUES DE MESURES *IN SITU* PAR SPECTROSCOPIE
 - Photoacoustique, CRDS, CEAS
 - Spectroscopie d'émission : fluorescence, chimiluminescence

I. LA TECHNIQUE DE SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION LASER INFRAROUGE

Principe de la mesure par spectroscopie d'absorption

Mesure de concentrations de composés gazeux en traces



Loi de Beer-Lambert : $I = I_0 \exp(-\sigma L C)$

σ : section efficace d'absorption (signature du gaz) :

C : concentration du gaz (ou "number density" N pour les physiciens anglo-saxons !)

L : longueur du parcours optique

Sensibilité des mesures par spectroscopie d'absorption (Limite de détection)

$$I = I_0 \exp(-\sigma L C) \Rightarrow \text{Transmittance : } T = (I / I_0) = \exp(-\sigma L C)$$

$$\text{Absorption : } A = 1 - T$$

$$\text{Absorption faible pour } T \text{ fort} \Rightarrow \sigma L C \text{ faible} \Rightarrow T = \exp(-\sigma L C) \approx 1 - \sigma L C$$

$$\Rightarrow A \approx 1 - (1 - \sigma L C) = \sigma L C \text{ (= épaisseur optique)}$$

$$\Rightarrow \mathbf{C \approx A / \sigma L}$$

\Rightarrow Détecter une très faible concentration nécessite :

- de mesurer une faible absorption A (ou forte T):

c.à.d. une source lumineuse puissante (I et I_0 forts) \Rightarrow **lasers**

Ex : T=99,99% \Rightarrow Absorption=0,01%= 10^{-4}

- une grande longueur du parcours optique L \Rightarrow **cellules à réflexions multiples**

- une grande section efficace d'absorption $\sigma \Rightarrow$ **spectroscopie (précise !)**

c'est-à-dire une grande force de raie $S = \sigma / g$ (g : profil de raie: Voigt...)

\Rightarrow **préférence: transitions fondamentales** (permises; règles de sélection)₄

Spectroscopie d'absorption laser infrarouge

AVANTAGES:

- Mesures *in situ* :
 - locales: pas de problème d'inversion géophysique !
 - grande résolution spatiale car rapides (< quelques secondes)
- Identification univoque des molécules (\neq UV, visible): spectres ro-vibrationnels typiques
- Grande sensibilité due
 - à la très haute résolution spectrale: raies ro-vibrationnelles peu déformées par la fonction d'appareil laser,
 - à la puissance des sources lasers,
 - au long parcours optique (cellule à réflexions multiples),
 - aux forces de raies S élevées car souvent transitions fondamentales (IR moyen),

INCONVENIENTS:

- Emission du laser dans un micro-domaine spectral ($< 1 \text{ cm}^{-1}$) : molécules à détecter choisies a priori, et en nombre limité
 - Interférences avec les raies d'autres molécules abondantes de l'atmosphère : H_2O , CO_2 , O_3
 - Recouvrement de raies pour les molécules complexes, i.e. lourdes et asymétriques:
 - écart entre 2 raies rot $\Delta E = 2B(J+1)$ faible (car $B = h/8\pi^2 cI$ faible car $I = \sum mr^2$ grand)
 - et grand nombre de niveaux d'énergie E différents proches (i.e. grande densité d'états)
- \Rightarrow inapproprié pour les molécules organiques à nb de C $> \sim 3$

Principaux composés atmosphériques mesurables in situ (?) par spectrométrie infrarouge laser basé sur HITRAN et autres BDD

Composé	Zone spectrale (cm ⁻¹)
O ₃	1050 ou 2100
NH ₃	967
N ₂ O	1260-1310, 2240
NO	autour de 1900
NO ₂	autour de 1600
HNO ₃	896(?), 1700-1723
N ₂ O ₅	740(?), 1248
ClONO ₂	780, 1292
HONO	791(?), 1245-1285, 1700
H ₂ O ₂	1240-1300
HOCl	1220-1260
HCOOH	1105(?), 1765
CH ₂ O (HCHO, H ₂ CO)	2780, 1765
CO ₂ (¹³ C et ¹² C)	2280-2310
CO	2090-2200

Composé	Zone spectrale (cm ⁻¹)
CH ₄	1250-1350
C ₂ H ₆	?
C ₂ H ₄	?
C ₂ H ₂	6520-6590
CH ₃ Cl	?
CH ₃ OH	autour de 980 ?
CH ₃ COO ₂ NO ₂ (PAN)	1162
OCS	autour de 2071
SO ₂	1133 (?), 1361-1370
H ₂ S	?
HCl	2700-3000
HF	1980-2012
COF ₂ (CF ₂ O)	1220-1260
CH ₃ Br	?

UNE SOURCE INFRAROUGE PUISSANTE À FAISCEAU PEU DIVERGENT: LE LASER

Lasers à semi-conducteur (solide) :

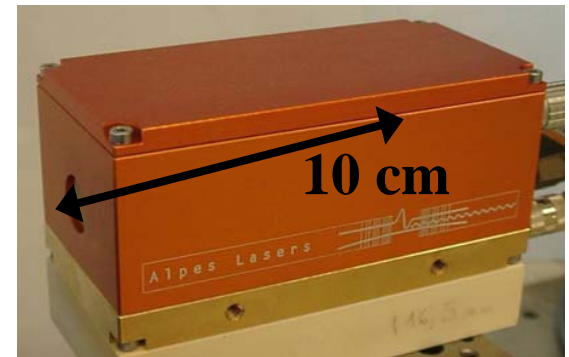
- Obtention de la zone spectrale en variant T
- Balayage précis de la fenêtre spectrale en variant le courant électrique I,

Zone spectrale d'émission

- **Proche IR** :
 - Diodes télécom,
~ 1 à 10 mW ; fonctionnent à T ambiante
- **Moyen IR** :
 - Diodes à sel de plomb (jonction p-n),
~ 100 μ W ; refroidies à l'azote liquide
 - Lasers à cascades quantiques (QCL)
~ 10 à 100 mW ;
-certaines fonctionnent à T ambiante (=RT)
-commercialisés depuis 2005
-mais émettent $< 2500 \text{ cm}^{-1}$ ($> 4 \mu\text{m}$)



Diode Laser PbSe (Laser Components)



Boîtier commercial pour RT QCL7
(Alpes Laser)

CELLULE A REFLEXIONS MULTIPLES POUR LES LONGS PARCOURS OPTIQUES

Cellule de White

Composition : 3 miroirs

Avantages :

- luminosité : admet des faisceaux très ouverts (laser pas obligatoire)
- ajustabilité: réglage du nombre d'aller-retours par modification de l'angle entre les deux miroirs juxtaposés

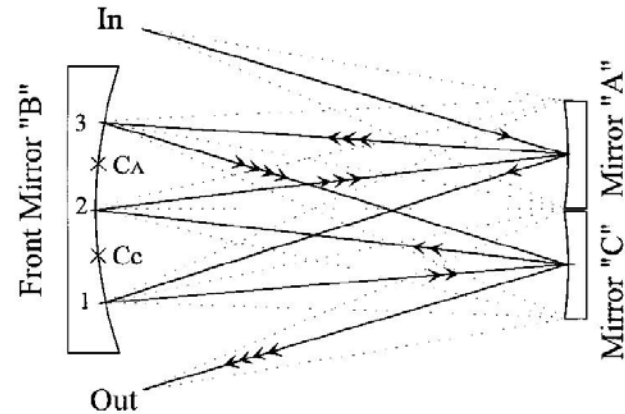
Inconvénients :

- ne permet pas les très grands nombres d'aller-retours
- franges d'interférences parasites en lumière cohérente

Cellule de White à recirculation (= stabilisée)

(Doussin et al. , Appl. Optics, 1999, 38(19), 4145)

- Ajout de 6 petits miroirs pour corriger le désalignement (=3 rétro-rélecteurs coins de cube)
- Permet ainsi d'obtenir de très longs parcours
- Inconvénient: multiplication des composants optiques



ex: 8 passages

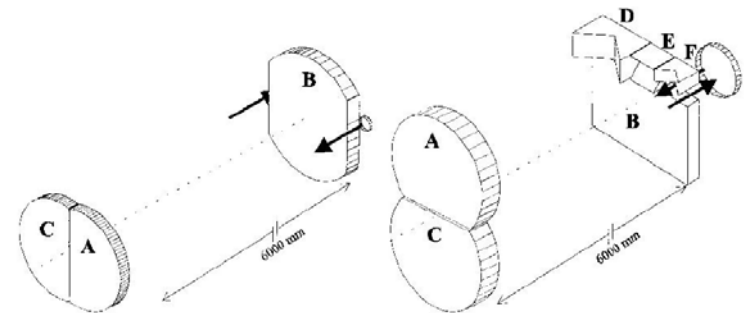


Fig. 3. Comparison between the classical White device (left) and the stabilized systems describe here (right).

CELLULE A REFLEXIONS MULTIPLES POUR LES LONGS PARCOURS OPTIQUES

Cellule de Chernin

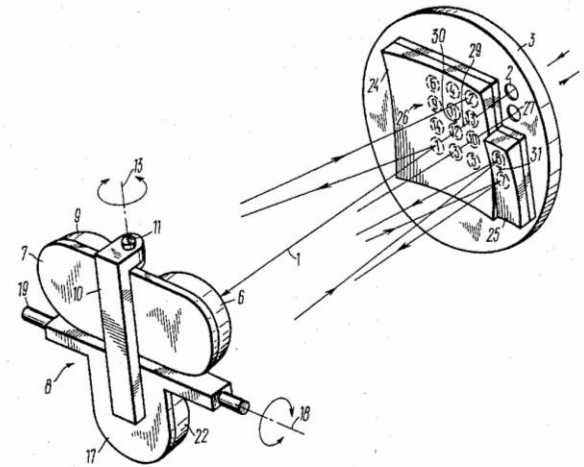
Composition : de 5 à 6 miroirs

Avantages :

- luminosité : admet des faisceaux ouverts
- ajustabilité: réglage du nombre d'aller-retours par modification de l'assiette du bloc formé des 3 ou 4 miroirs juxtaposés

Inconvénients :

- multiplication des composants optiques
- assemblage du bloc des 3 ou 4 miroirs critique
- franges d'interférences parasites en lumière cohérente ? (pas d'info)



CELLULE A REFLEXIONS MULTIPLES POUR LES LONGS PARCOURS OPTIQUES

Cellule de Herriott

Composition : 2 miroirs sphériques

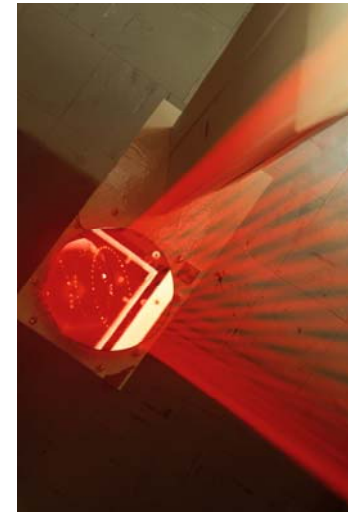
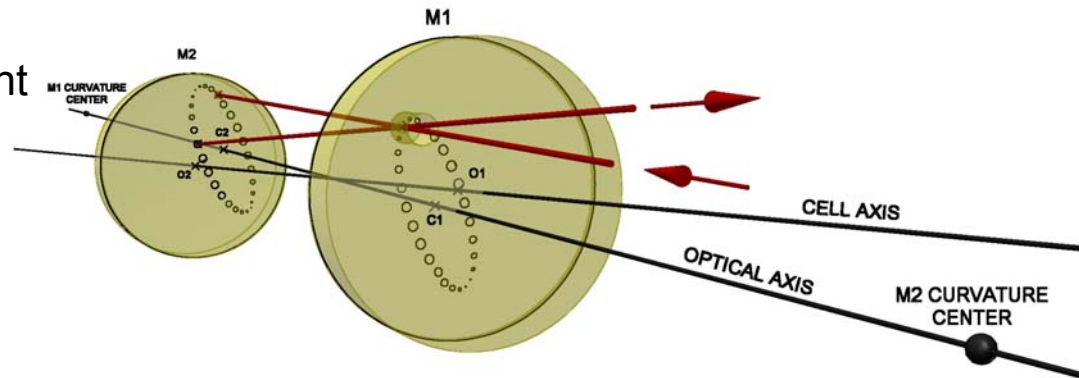
Equivalent d'un miroir sphérique divergent

Avantages :

- simplicité extrême
- stabilité optomécanique
- ajustabilité moyenne: réglage du nombre d'aller-retours par modification de la distance entre les miroirs
- très peu de franges d'interférences parasites en lumière cohérente (10^{-5} sur SPIRALE)

Inconvénients :

- ne permet pas les très grands nombres d'aller-retours (difficulté de compter les réflexions)
- luminosité : admet des faisceaux peu ouverts: utilisée surtout avec des lasers
- la surface des miroirs est peu utilisée: cellule peu compacte



CELLULE A REFLEXIONS MULTIPLES POUR LES LONGS PARCOURS OPTIQUES

Cellule de Robert (LPC2E)

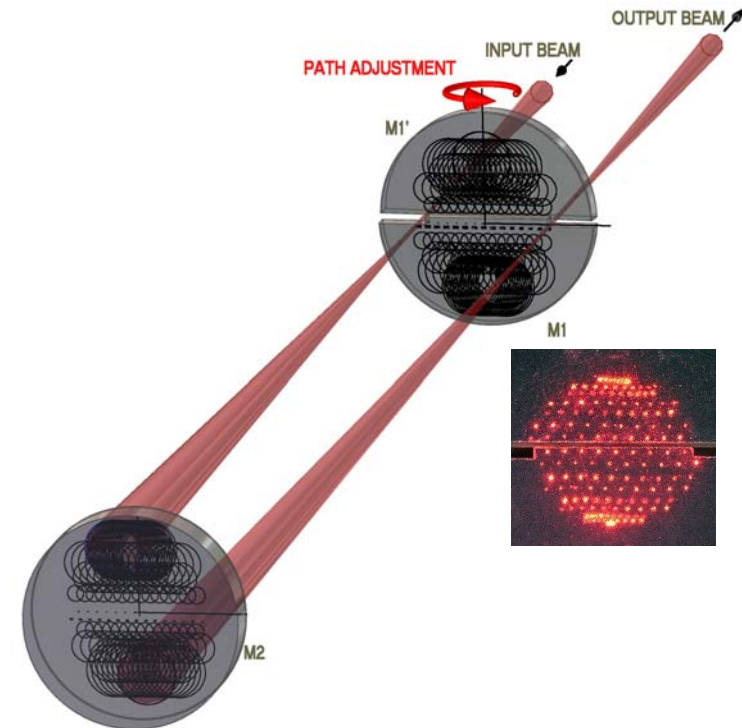
Composition : 3 miroirs sphériques

Avantages :

- Compacte: ex: 5 L (diam=8cm; d=1m)
- Long parcours optique: > 200m
- Simplicité du montage et du réglage du nombre d'aller-retours (rotation d'un seul miroir)
- Excellente stabilité opto-mécanique
- Luminosité : admet des faisceaux relativement ouverts (dépend de la configuration)
- Adaptabilité de la configuration aux caractéristiques de la source de lumière: évolue continûment de la Herriott à la White

Inconvénients :

- Luminosité diminuée pour les parcours optiques extrêmes
- Franges d'interférences parasites en lumière cohérente (au niveau de quelques $A=10^{-4}$ sur SPIRIT)



CELLULE A REFLEXIONS MULTIPLES POUR LES LONGS PARCOURS OPTIQUES

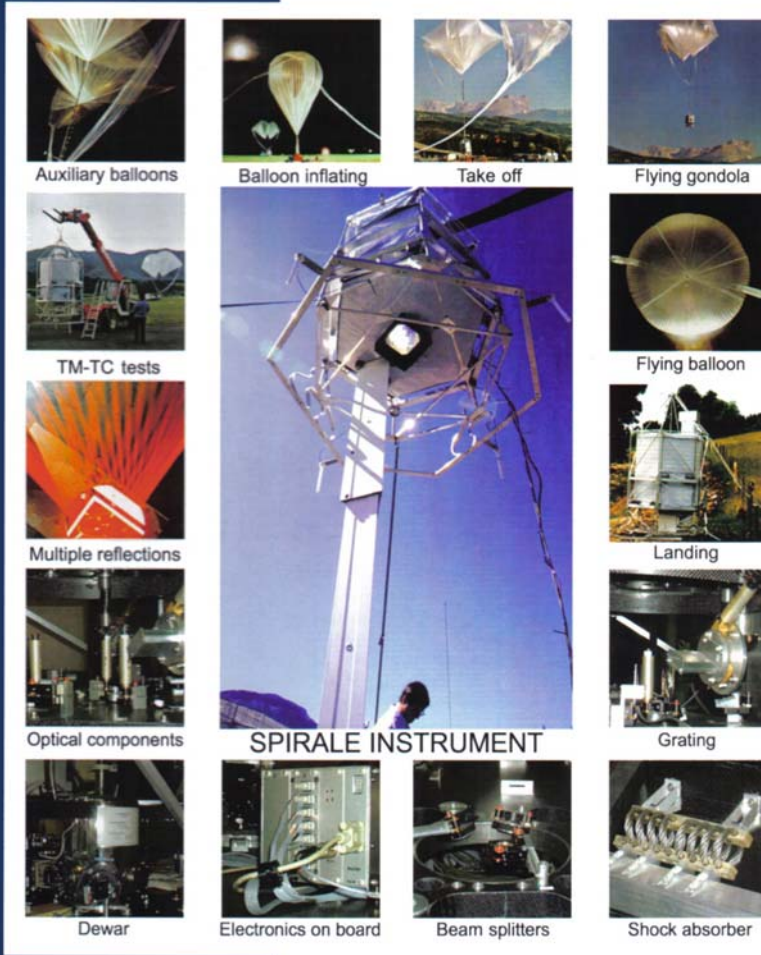
		CRITERES DE QUALITE					
		COMPACTE	LUMINOSITE	STABILITE	FACILITE DE FABRICATION	SOUPLESE D'UTILISATION	COUT DE CONSTRUCTION
TYPE DE CELLULE	HERRIOTT	Red	Red	Green	Green	Yellow	Red
	HERRIOTT ASTIGMATIQUE	Green	Red	Green	Red	Red	Red
	WHITE	Red	Green	Green	Green	Green	Red
	WHITE A RECIRCULATION	Yellow	Green	Green	Red	Green	Yellow
	CHERNIN	Green	Green	Yellow	Red	Green	Red
	C. ROBERT	Green	Yellow	Green	Green	Green	Green

	BON
	MOYEN
	MEDIOCRE

TABLEAU RECAPITULATIF DES CRITERES D'EVALUATION DES DIVERS TYPES DE CELLULES POUR DES PARCOURS OPTIQUES TRES LONGS (PLUSIEURS CENTAINES DE METRES)

Les coûts de fabrications sont extrêmement dépendants de la compacité et donc de la taille des systèmes et de la facilité de fabrication liée au nombre de composants optiques à assembler et de leur type (les surfaces asphériques sont plus chères à fabriquer que des surface planes ou sphériques)

Applied Optics



II. EXEMPLE D'INSTRUMENTS: "SPIRALE"

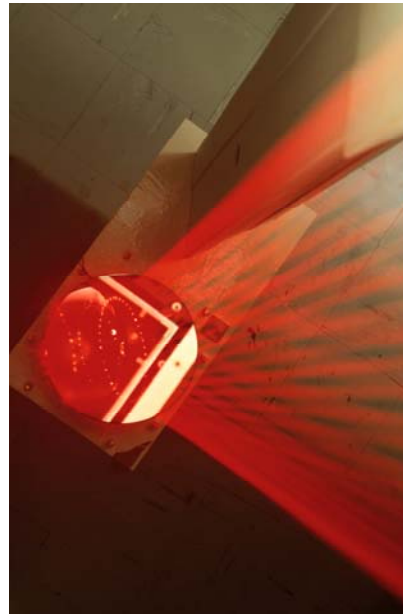
"SPIRALE" : SPectromètre Infra Rouge d'Absorption par Lasers Embarqués

Cellule de Herriott à l'air libre :

- déployée sous la nacelle à la montée: alt > 10km (< 300hPa)
- distance: 3,5 m entre 2 miroirs de diam 35 cm (R=5,74 m)
- parcours optique des lasers vérifié par faisceau rouge:
L = 544m (156 passages) ou 431m (123 passages)
ou 300m (86 passages)
- limite d'absorption $A \sim 10^{-5}$

Inconvénient de la cellule à l'air libre:
raies plus larges (effet collisionnel)
que la fenêtre spectrale utilisée à $P > 300$ hPa (< 10 km alt)

⇒ mesures difficiles et/ou faussées



Description : optique et mécanique de SPIRALE

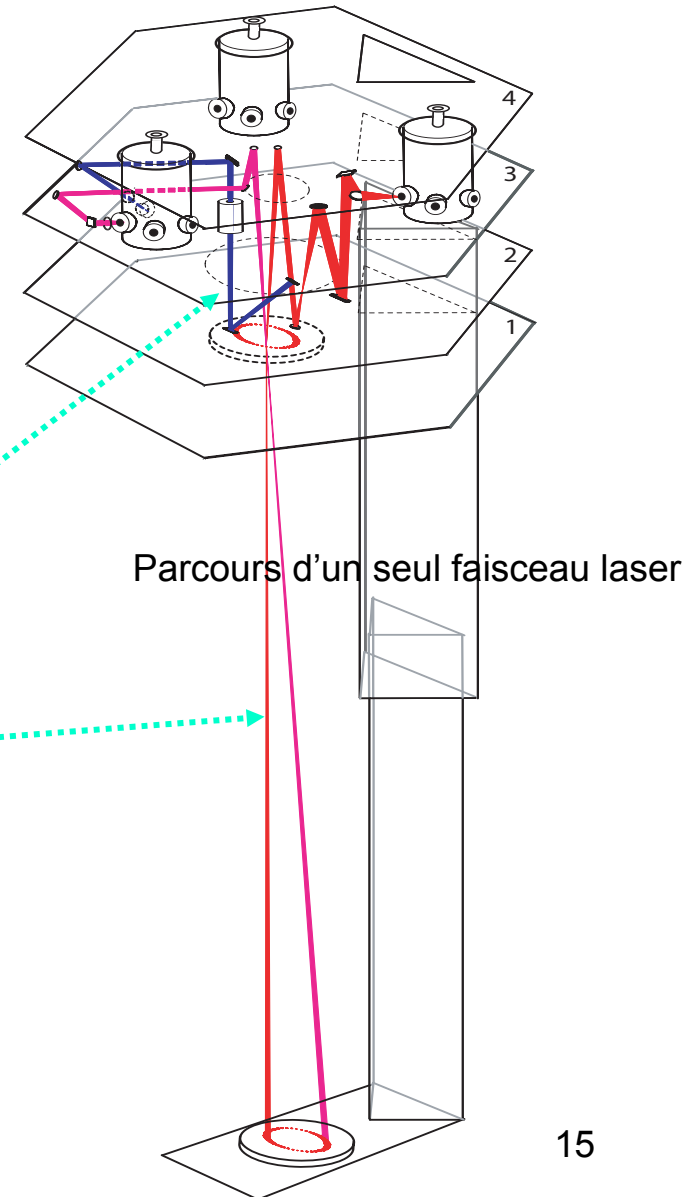
- 3 cryostats (refroidis à T N₂ liq):
 - 6 diodes laser infrarouges (PbSe) :
fonction d'appareil $< 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (30 MHz)
 - 12 détecteurs (InSb ou HgCdTe)
- Mesures simultanées sur les 6 voies dans des micro-fenêtres ($\sim 0.5 \text{ cm}^{-1}$) de la gamme $1250\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ ($3\text{-}8 \text{ }\mu\text{m}$)
- Chaque faisceau laser séparé en deux :
 - 1 vers la cellule avec molécule référence pour étalonnage du domaine spectral
 - 1 vers la cellule à réflexions multiples pour mesures atmosphériques

200 mesures/seconde moyennées

⇒ **Résolution verticale : 1 s \sim 5 m**

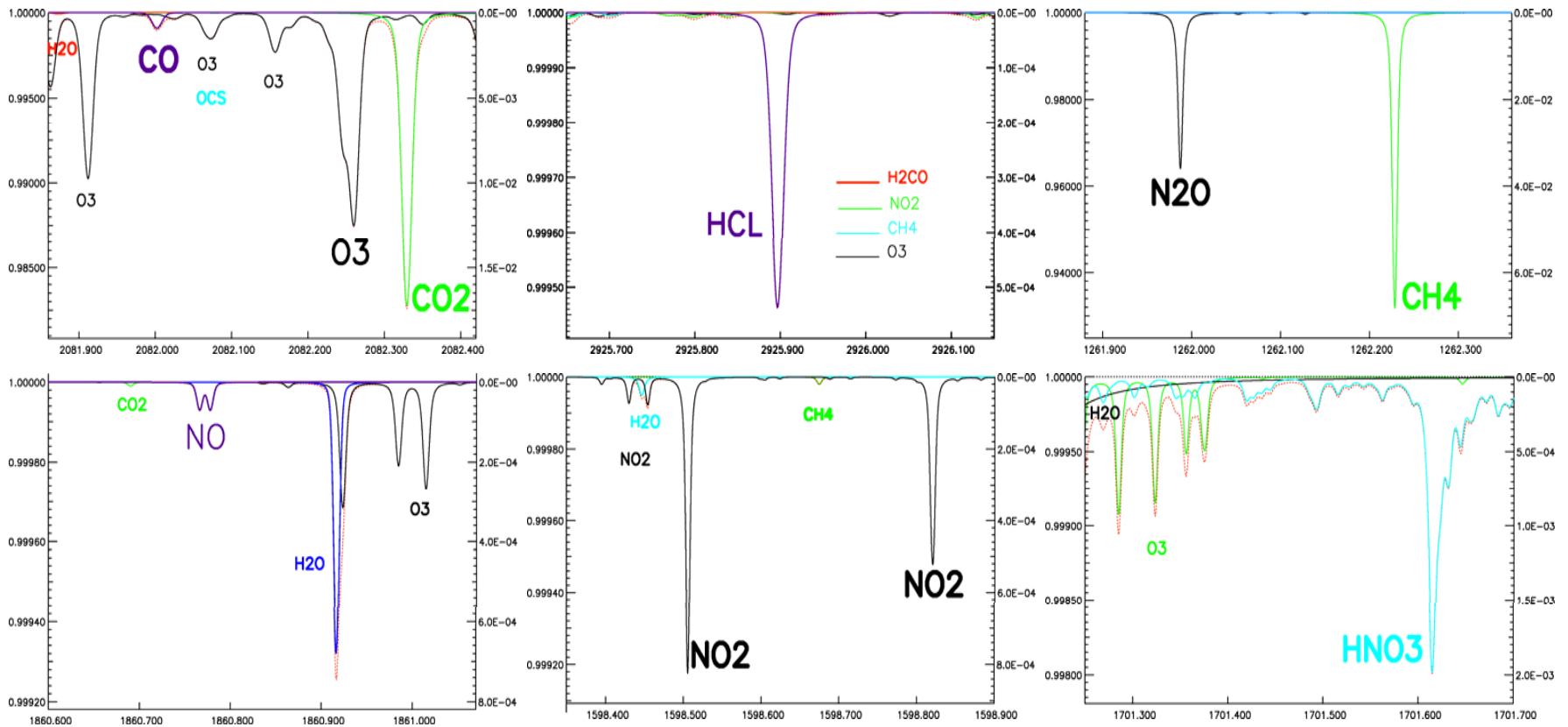
Limite de détection faible :

Ex: 20 pptv pour NO₂, HCl à 15 km alt



Description : spectroscopie de SPIRALE

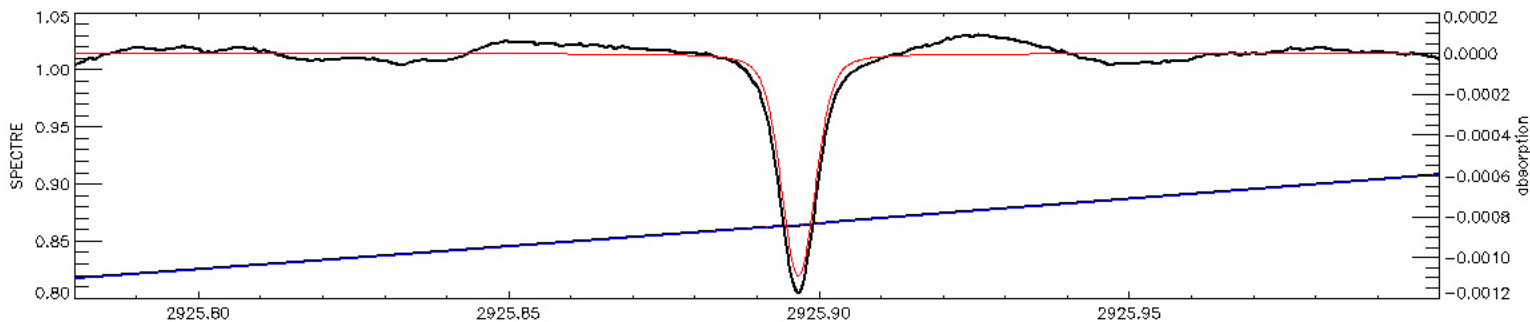
Chaque laser émet dans une micro-fenêtre spectrale ($\sim 0.5 \text{ cm}^{-1}$) contenant les raies d'absorption des molécules



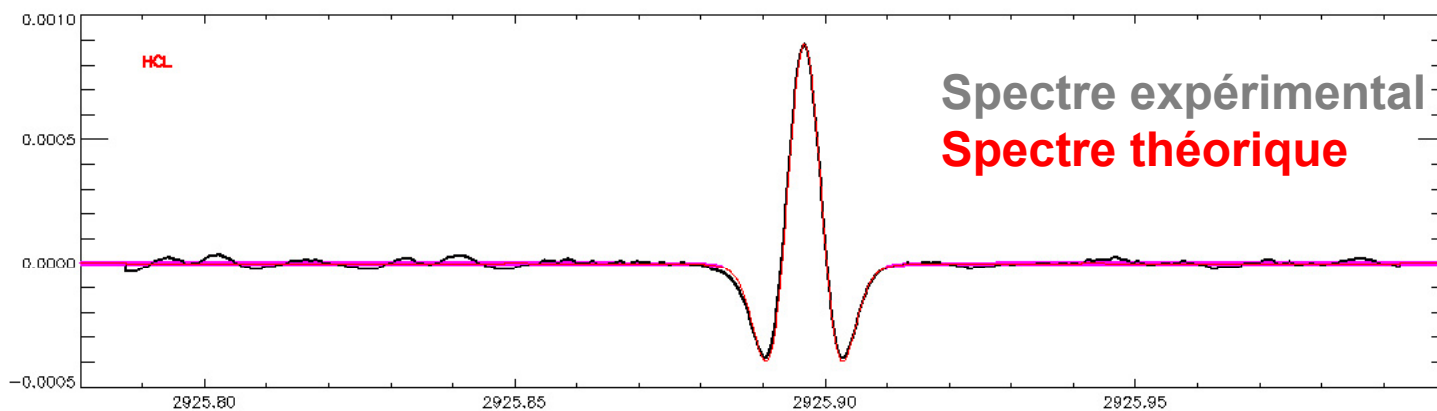
Exemples de spectres simulés à 25 hPa (25 km alt)

Spectre expérimental: traitement des données (ex : HCl)

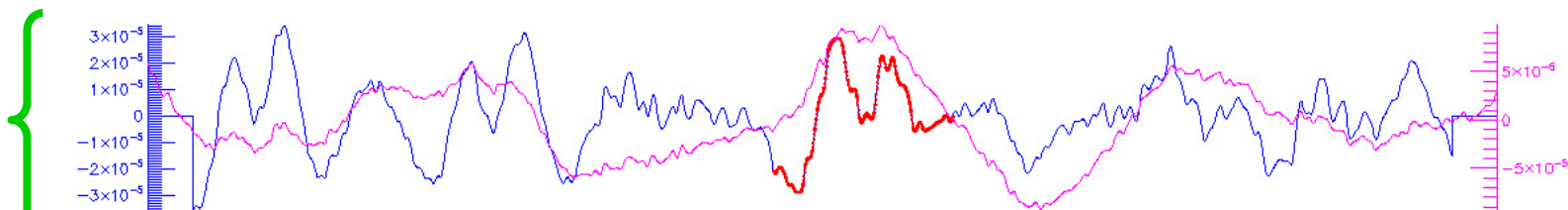
Spectre normalisé



Fit en dérivée seconde



(exp-théo) x100



N° SP : 461 reste : 204 soit : 17.9Minutes

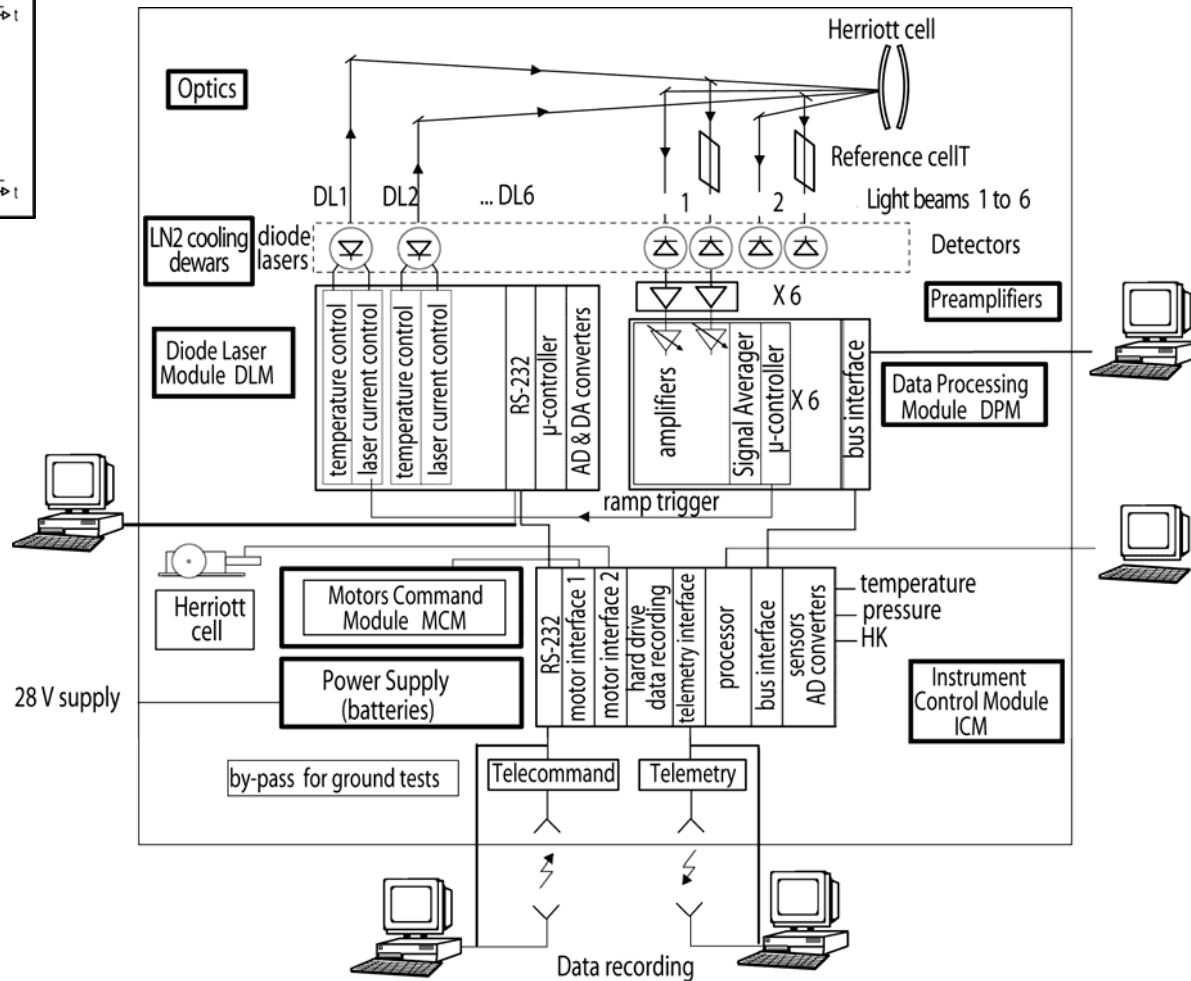
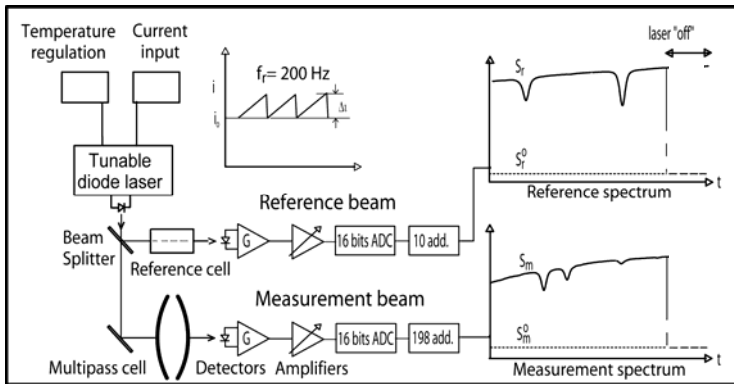
H : 26: 2:20

P(hPa) = 7.01

T(°C) = -42.01

HCL 1.699 ppb 3.735e+008 cm⁻³ 1.82 %

Description : électronique de SPIRALE



Caractéristiques de la nacelle SPIRALE et lancers



Poids: 500 kg
Hauteur = 3,6 m (+ 3,5 m)
Largeur = 2,5 m

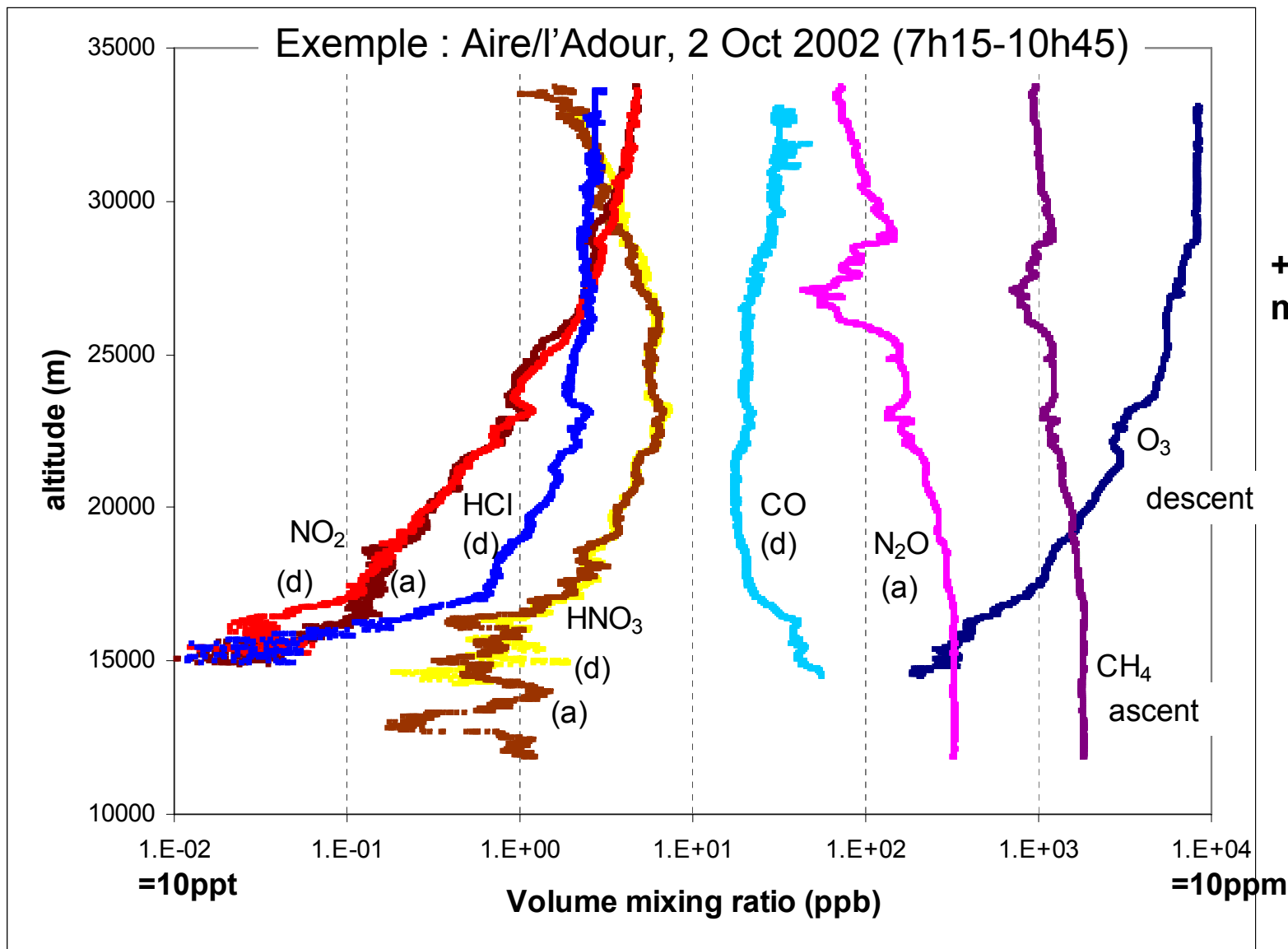
Télémessure / Télécommande
installée dans la nacelle

Ballon : $V = 150\ 000\ \text{m}^3$
diamètre $\sim 70\ \text{m}$
chaîne de vol $\sim 100\ \text{m}$

6 Vols (2001-2008) aux lat. 68°N , 44°N , 5°S
→ données sur Base ETHER
+ 2 prévus en Août 2009 : STRAPOLÉTÉ



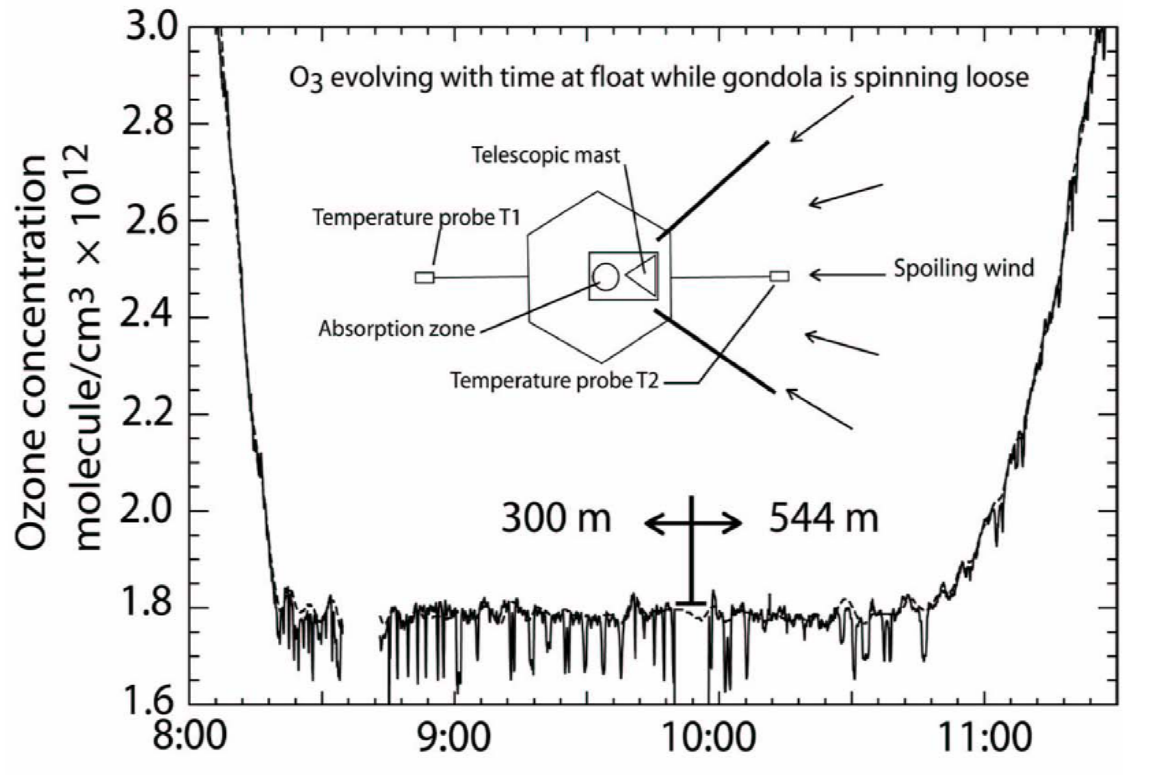
Performances de l'instrument : profils verticaux



+ Profils non montrés :

- OCS
- CO₂
- NO
- H₂O₂
- HOCl
- COF₂

MESURES *IN SITU* : attention à la pollution par la nacelle (voire le ballon)



Evolution de l'ozone dans le temps : pics négatifs corrélés avec le passage de la cellule d'absorption dans le sillage de la nacelle, repérés par la différence de T entre les 2 capteurs

Même problème pour : H₂O (dégazage permanent)

CO & HCHO (productions photochimiques)

HCl (destruction intermittente à la montée de la nacelle)

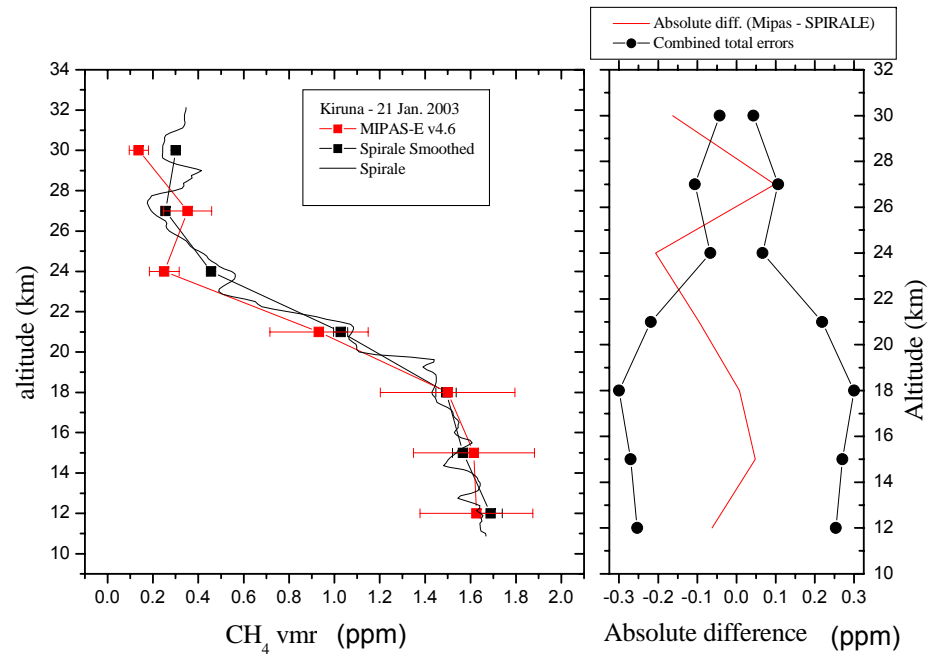
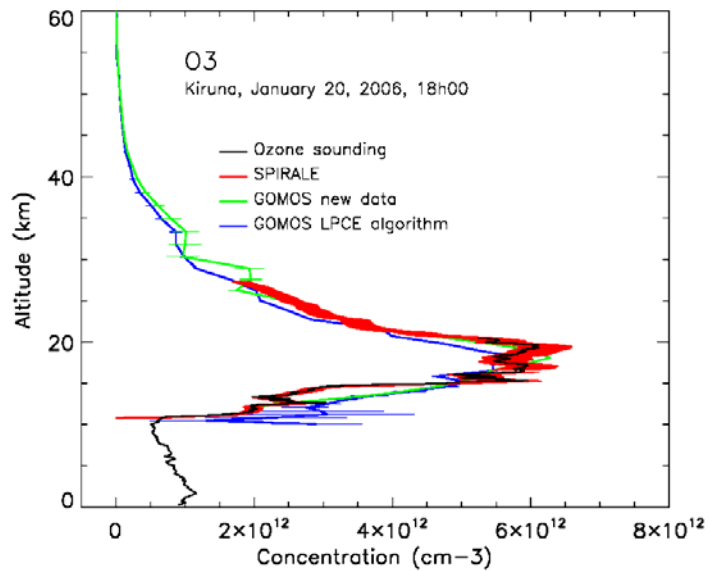
Apport des mesures *in situ* à haute résolution verticale de SPIRALE pour l'étude de l'atmosphère

1. Validation satellites (publiées dans J. Geophys. Res. et Atmos. Chem. Phys.)
 - ENVISAT
 - MIPAS (N₂O, O₃, CH₄, NO₂, HNO₃, T)
 - GOMOS (O₃, NO₂)
 - ODIN : SMR (N₂O, O₃)
 - ACE (NO₂, O₃, CH₄, N₂O, CO, HCl, HNO₃, T)

2. Chimie in situ :
 - Polaire: HNO₃ et PSC
 - Equatoriale : HCl dans la haute troposphère et basse stratosphère (UTLS)

3. Dynamique atmosphérique

VALIDATION SATELLITES: ENVISAT → GOMOS & MIPAS

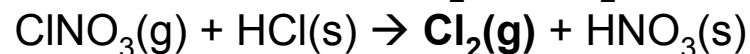
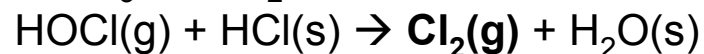


Fiabilité des mesures à distance et de leur interprétation par les modèles

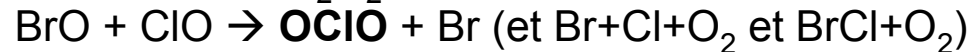
Trou d'ozone polaire & NO₂ dans la basse stratosphère

Pendant l'hiver polaire, formation du vortex avec PSC à ~15-25km alt.

⇒ 1°) **Activation du chlore** des réservoirs:



puis $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{Cl}$ et $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{ClO}$



& 2°) **Dénoxyfication/Dénitrification sur PSC**: $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{HNO}_3(\text{s})$

⇒ **NO₂ absent de la basse stratosphère polaire en présence de chlore activé**

Sinon NO₂ serait consommé par ClO: $\text{ClO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{ClNO}_3$

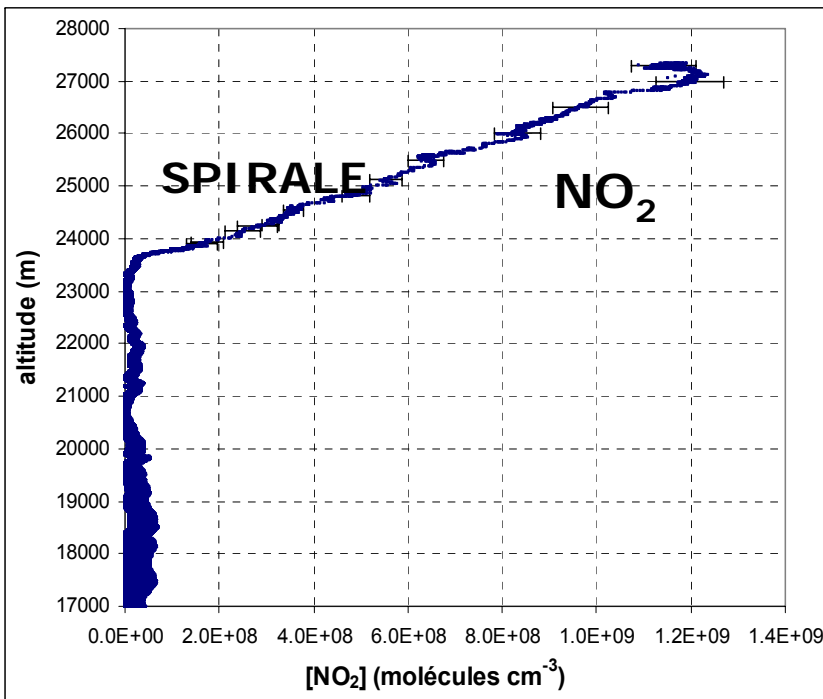
Mais les instruments à distance (sous ballon et satellites) mesurent régulièrement NO₂ (> 0.1 ppb) en présence de OCIO !

⇒ **Connaissance incomplète de la chimie stratosphérique polaire ?**

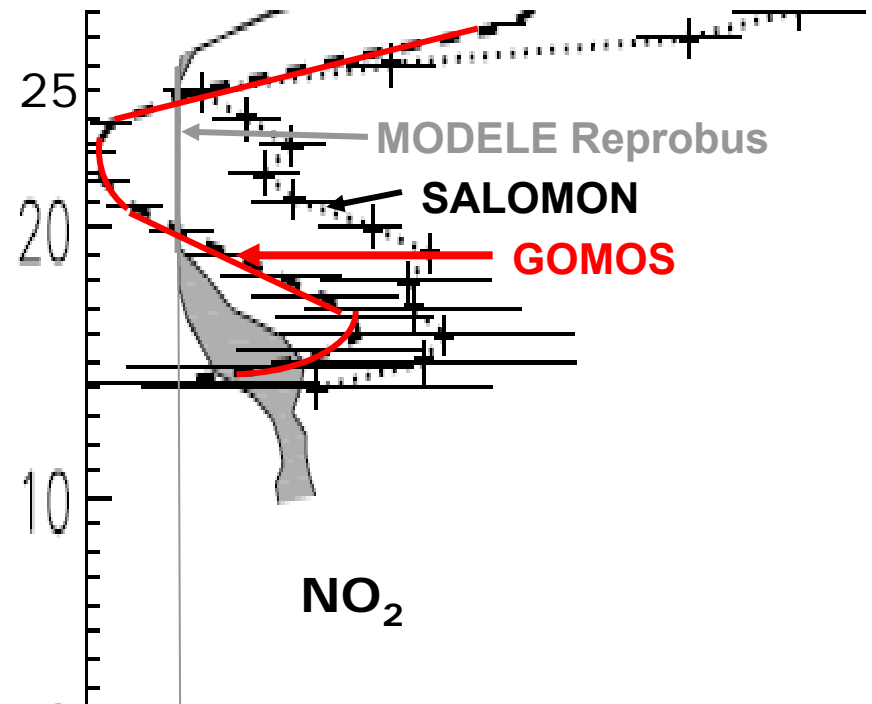
ou **Artefact dû à la méthode de mesure (à distance) ?**

Vols coordonnés dans le vortex polaire arctique (Kiruna, Suède, 68°N) en Janvier 2006

1°) SPIRALE a mesuré *in situ* l'absence de NO_2 aux alt. < 23 km, en accord avec la modélisation en général



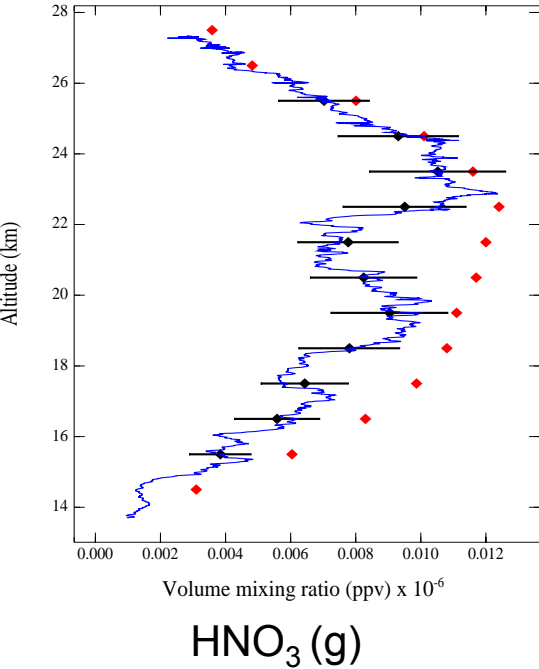
2°) Les instruments à distance SALOMON (sous ballon) et GOMOS (satellite) ont mesuré la présence simultanée de OClO et NO_2 aux alt. < 22 km



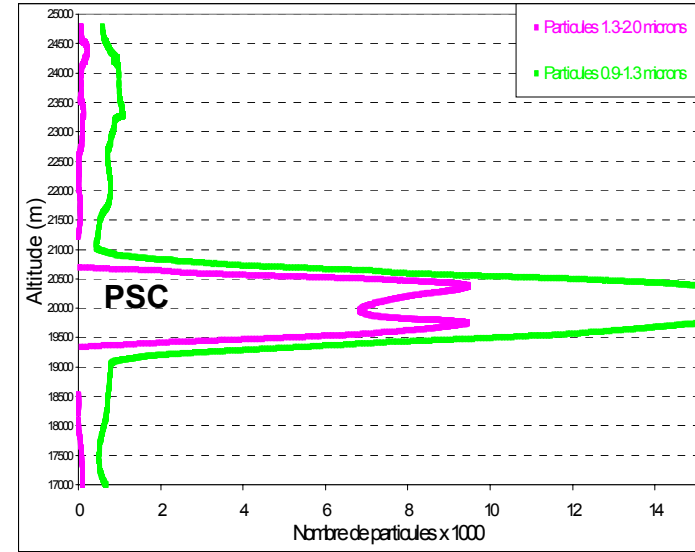
⇒ Artefact dû à la méthode de mesure à distance

Influence des nuages stratosphériques polaires (PSC) sur HNO_3

Validation de HNO_3 du satellite ACE-FTS par SPIRALE



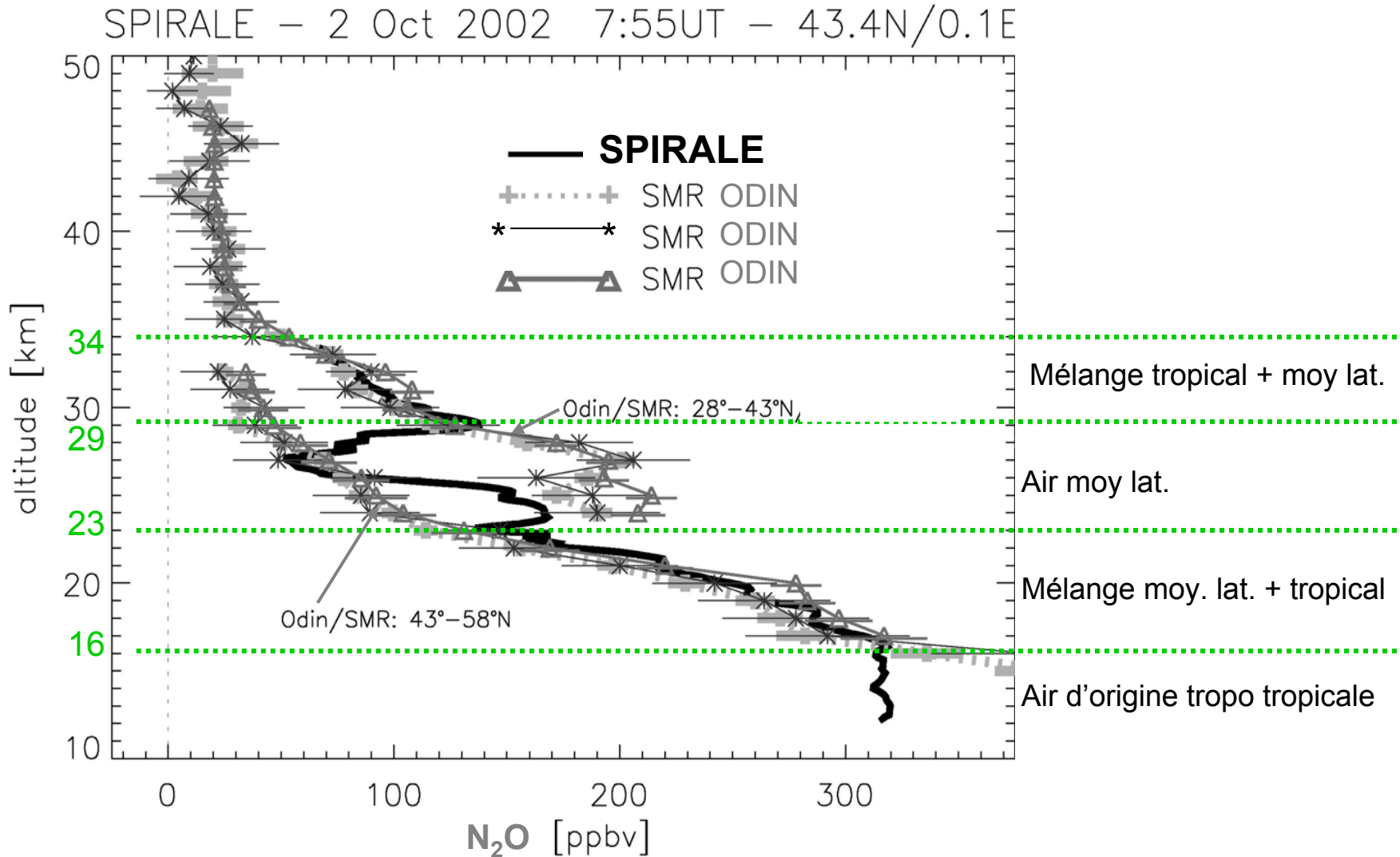
Profil vertical de particules solides (PSC) mesuré par STAC (Renard et al., LPC2E)



HNO_3 (g) \rightarrow HNO_3 (s): dénitrification

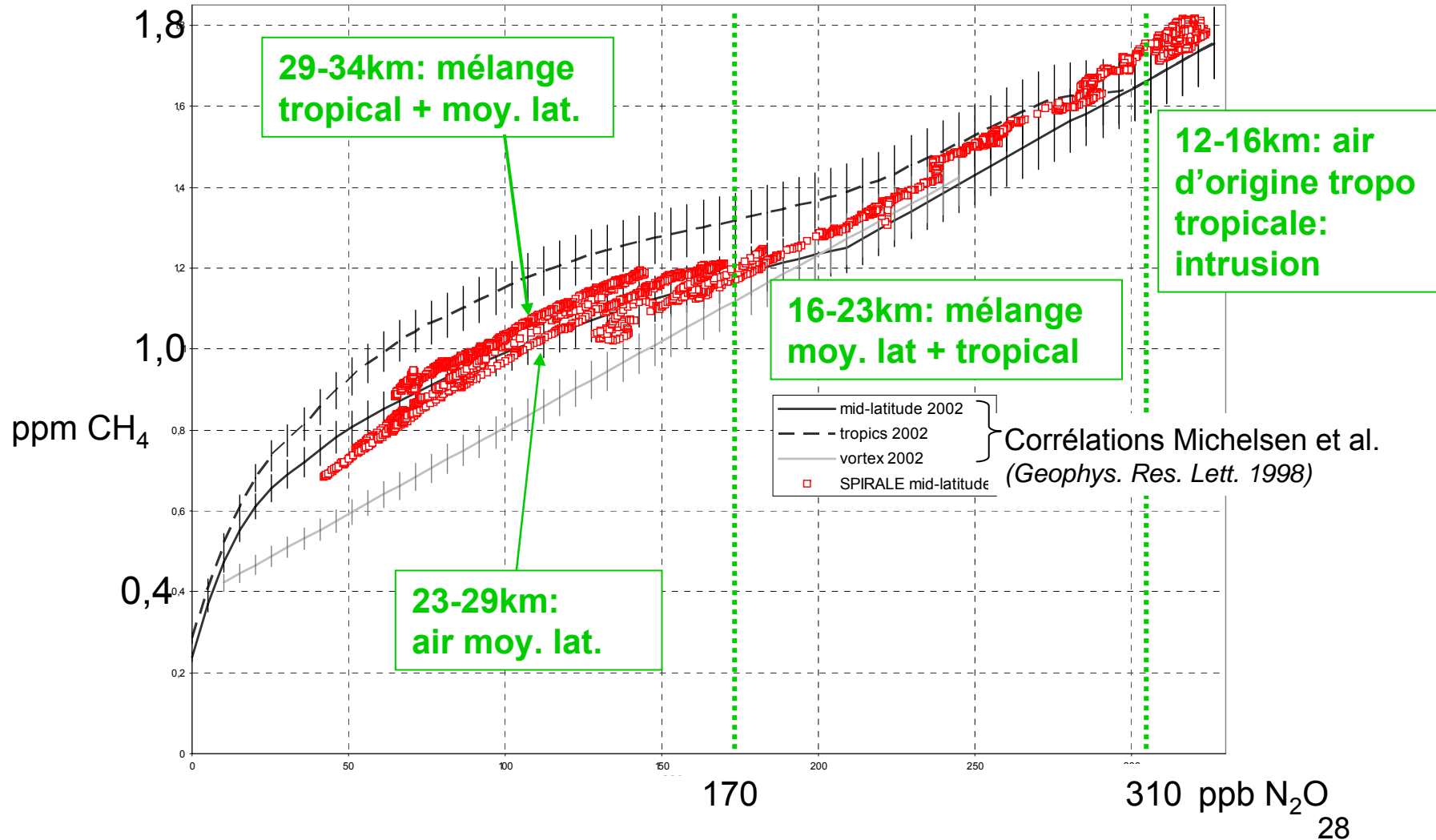
Validation ODIN-SMR et dynamique de la stratosphère

N₂O à moyenne latitude (Aire/l'Adour)

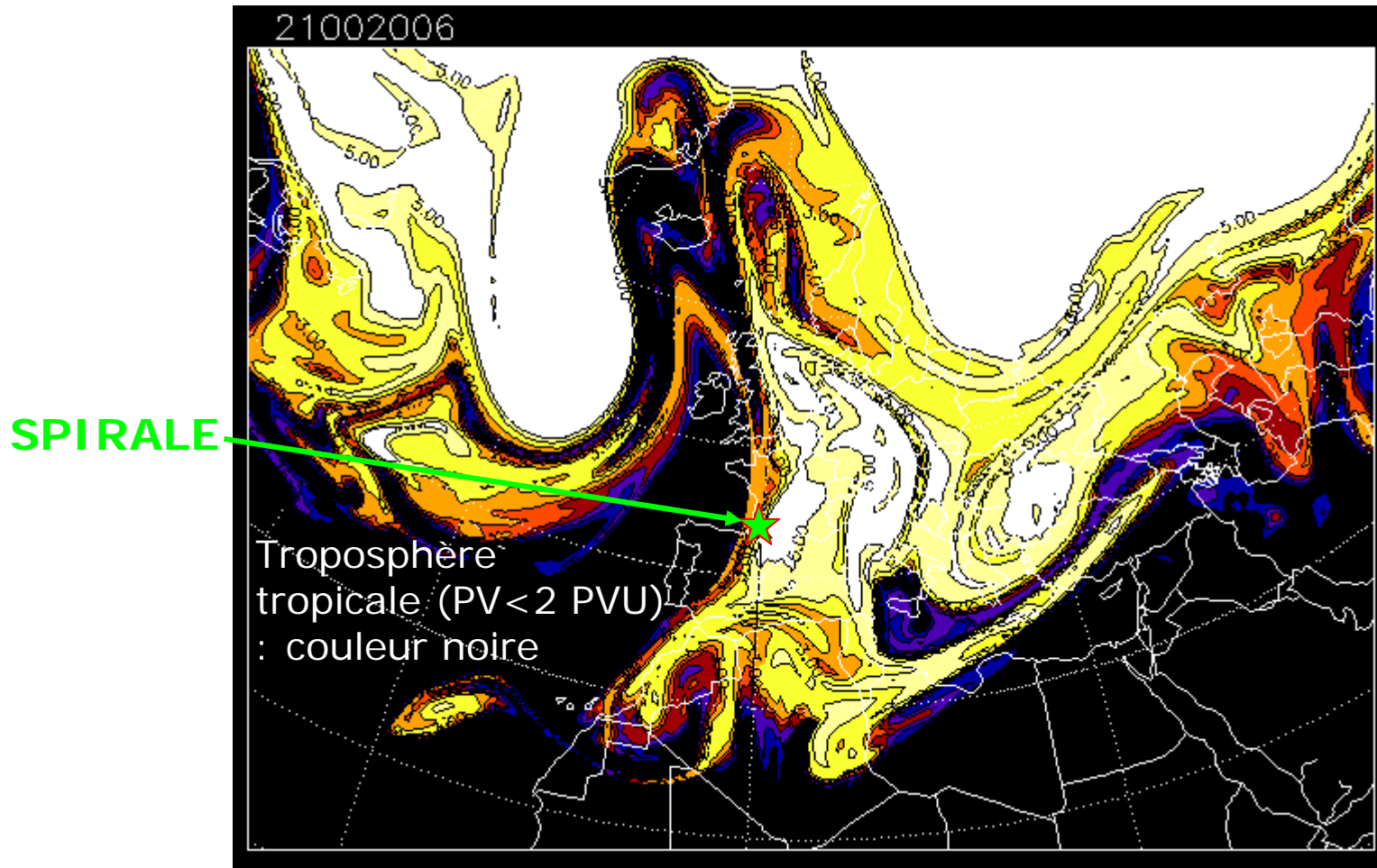


Dynamique de la stratosphère : Structure verticale

Corrélations $\text{CH}_4:\text{N}_2\text{O}$ à moyenne latitude (Oct. 2002, Aire/l'Adour)



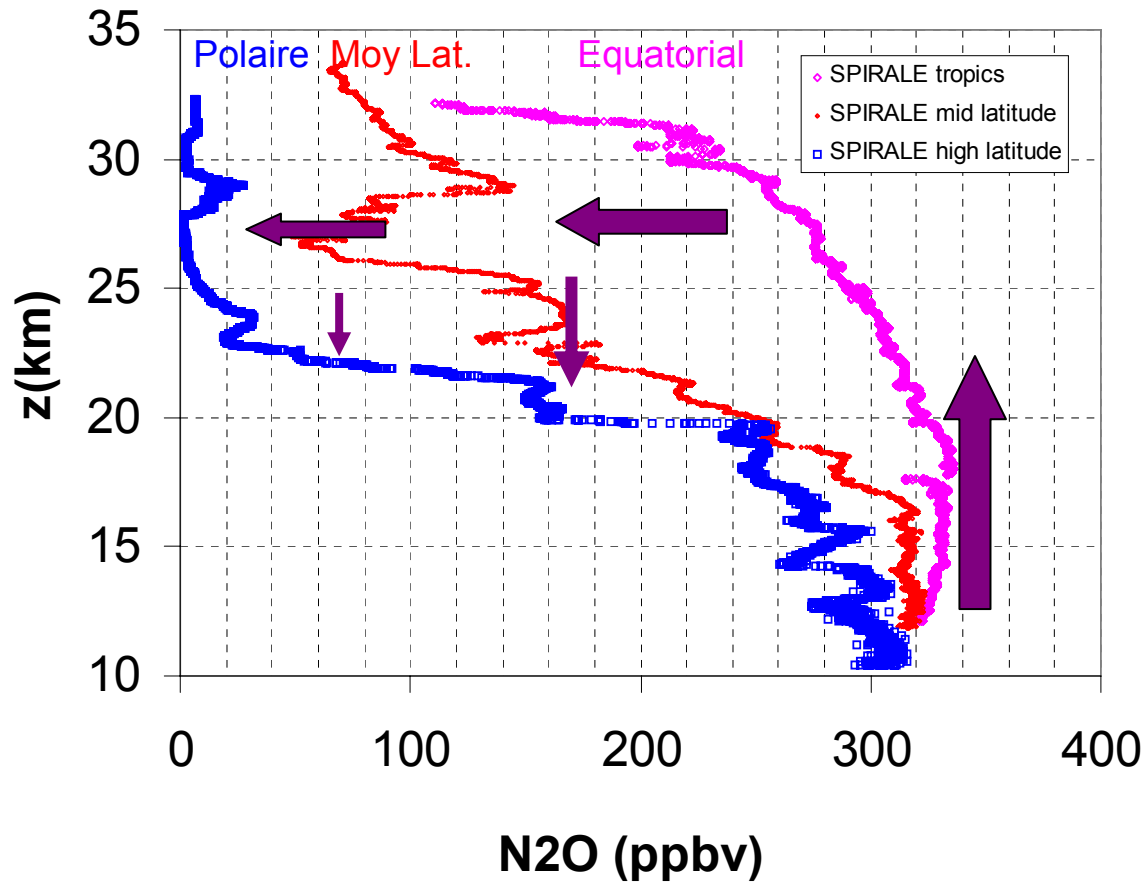
Modélisation de l'intrusion d'air tropical troposphérique à moyenne latitude à 14km alt



(Modèle MIMOSA de A. Hauchecorne et al.,
J. Geophys. Res., 2002)

Dynamique à grande échelle: circulation Brewer-Dobson

N_2O : espèce émise par les sols, source des NO_x stratosphériques : $\text{N}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow 2 \text{NO}$



Autres spectromètres lasers embarqués

- Sous ballon stratosphérique

1^{ère} démonstration d'utilisation de diodes laser il y a environ 20 ans par JPL :

BLISS (C. Webster et al., JGR, 1987 & 1990) : NO, NO₂, O₃, CH₄, H₂O, CO₂

puis ALIAS-II (D. Scott et al., Appl. Optics, 1999) : N₂O, CH₄, CO, NO₂, HCl

et SDLA, micro-SDLA, pico-SDLA (Durry et al. 1999) : CH₄, H₂O, CO₂
→ miniaturisation



- En avion :

ALIAS sur l'ER-2 (C. Webster et al., Appl. Optics, 1994): N₂O, CH₄, NO₂, HNO₃, HCl

COLD sur M-55 Geophysica (Mazzinghi et al.) : CO, CH₄, HNO₃

- Fusée :

MASERATI (F.J. Lübken et al.)

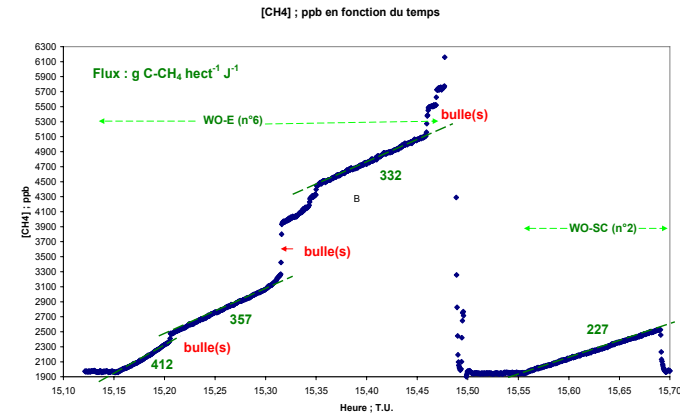
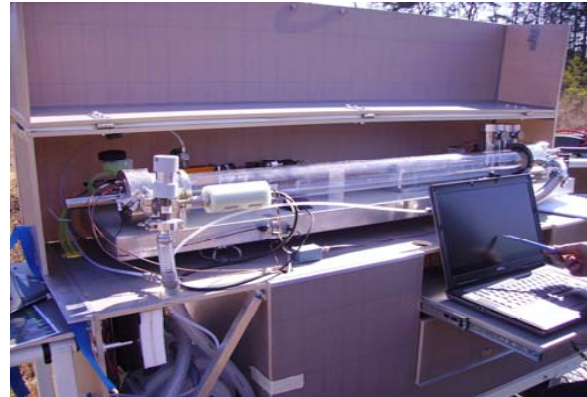
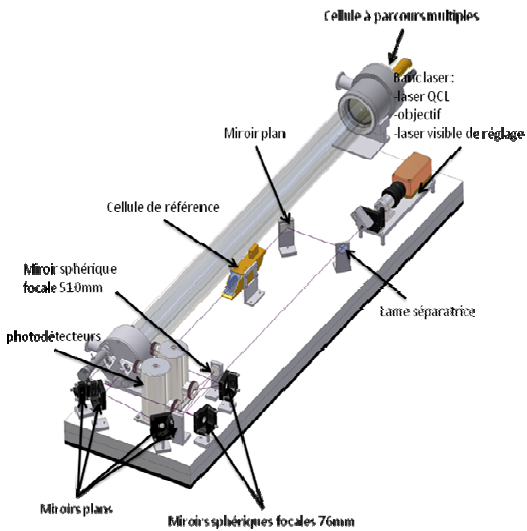
Développement en cours: "SPIRIT"

SPIRIT: SPectromètre Infra-Rouge In situ Toute altitude

- Miniaturisation tout en augmentant les performances de SPIRALE: mesures in situ rapides (<1 min), simultanées multi-espèces, précises, avec bonne sensibilité (>10 pptv)
- Simplifier le système optique pour simplifier la préparation de l'instrument et les opérations de mesure, pour être embarqué sur avion et pour augmenter les opportunités de vol ballon
- Lasers à cascades quantiques (QCL) en mode continu (CW)
 - très haute résolution spectrale: fonction d'appareil $< 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (6 MHz)
⇒ négligeable ⇒ largeurs de raies proviennent uniquement des absorptions par molécules
⇒ meilleure précision et sensibilité que les TDL (diodes laser)
 - émission puissante: >10 mW : facteur 100 / TDL ⇒ possibilité de plus nombreuses réflexions sur miroirs
 - large bande spectrale: $>10 \text{ cm}^{-1}$ ⇒ multi-espèces par laser
 - monomodes DFB ⇒ monochromatiques sans réseau externe
 - opération à température proche de l'ambiante ⇒ sans cryostats à N₂ liq
- Nouvelle cellule optique fermée à réflexions multiples (C. Robert, LPC2E)
 - pression réduite contrôlée: largeur de raie modérée pour mesures dès la basse troposphère
 - prélèvement possible éloigné de la nacelle: sans pollution ⇒ mesure de H₂O ?
 - mesure du signal de fond (cellule vide): meilleure sensibilité ?

SPIRIT version Sol: flux de N₂O et CH₄ émis par les tourbières et les cultures

Les composants

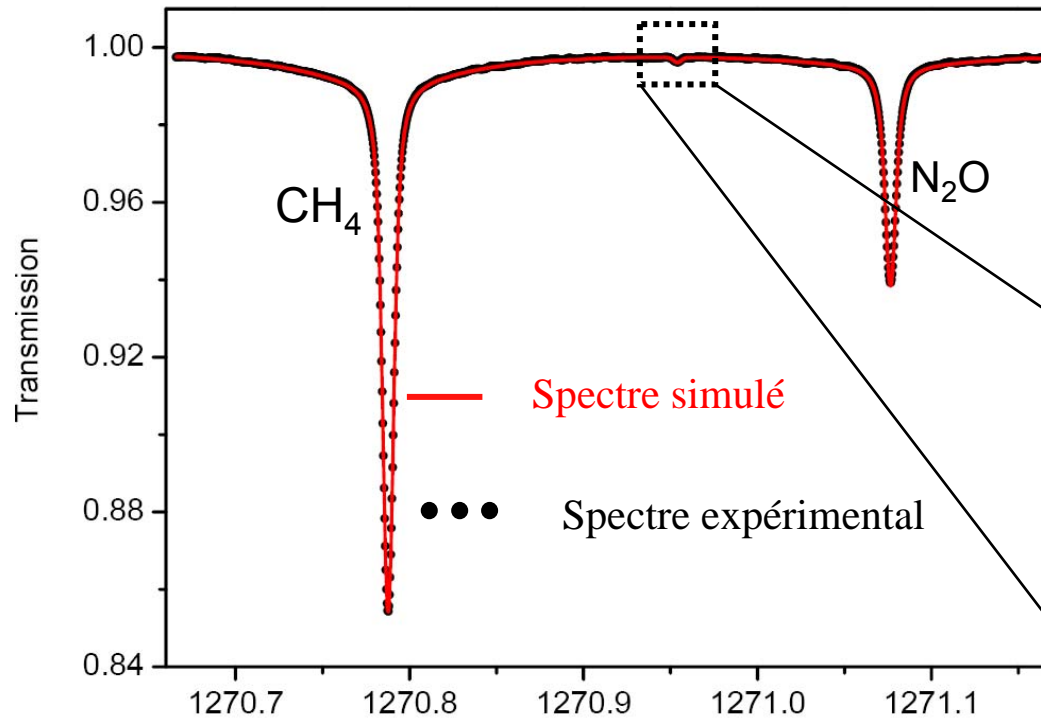


SPIRIT Avion (Projet européen SHIVA)

⇒ Mesures sur avion HALO de composés chimiques à longue durée de vie: O₃, N₂O, CH₄, CO, CO₂, (H₂O?)

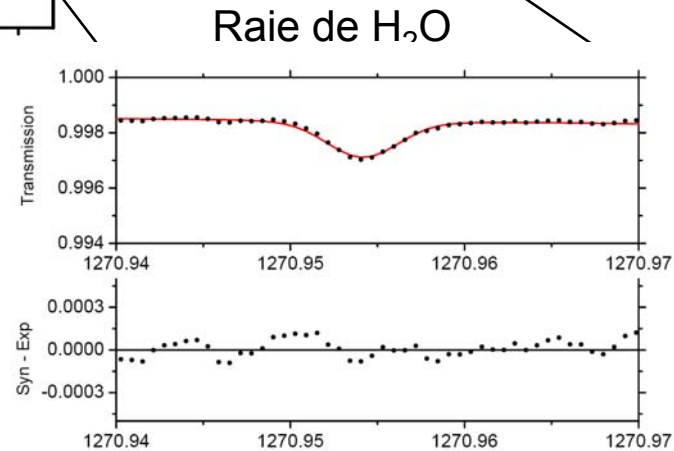


SPIRIT: exemple de spectres expérimental et **simulé** (profil de Voigt)



$P_{\text{gaz}} = 45 \text{ hPa (ou mbar)}$
 $T_{\text{gaz}} = 20^\circ\text{C}$

Limite de détection sans optimiser : $< 1.5 \times 10^{-4}$ en absorption



III. AUTRES TECHNIQUES DE MESURES IN SITU PAR SPECTROSCOPIE

Spectroscopie photo-acoustique

Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)

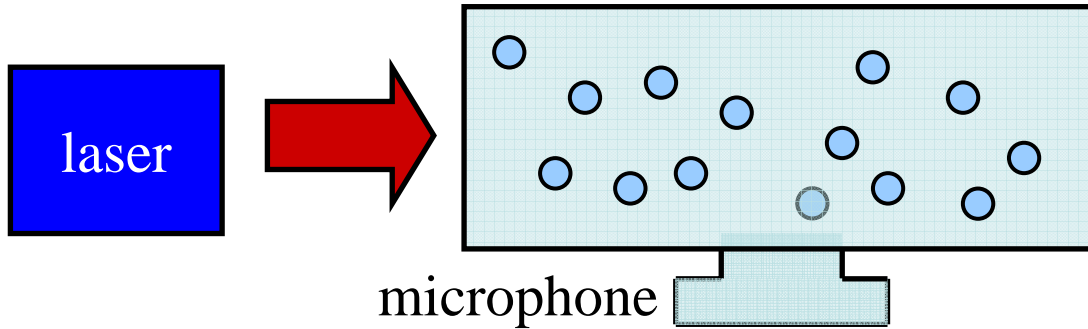
Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (CEAS)

SPECTROSCOPIE D'EMISSION:

Fluorescence Induite par Laser : Laser Induced Fluorescence (LIF)

Chimiluminescence

Spectroscopie photo-acoustique



Principe

- Le rayonnement laser modulé est absorbé par le gaz \Rightarrow variation de T
 \Rightarrow variation de P \Rightarrow convertie en onde acoustique, détectée par microphone
- Faible concentration : signal proportionnel à la concentration

Avantages

- Grande dynamique de détection (6 ordres de grandeur)
- Mesures à pression atmosphérique (au moins validées pour CH_4 , N_2O , H_2O , NO)
- Mesures de terrain (spectro mobile) quasi-automatisées

Inconvénient: assez peu sensible

Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)

Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (CEAS)

**Principe: voir cours
B. Piquet-Varrault**

MESURES DANS L'ATMOSPHERE: très récentes (≥ 2005)

CRDS

NO₃ avec diode laser (He-Ne) à 662 nm et **N₂O₅** (+ 80°C → NO₃)

Limite détection: NO₃ : 2 pptv en 5 s; incertitude totale: 15% pour NO₃ > 10 pptv

N₂O₅ : 2.4 pptv en 25 s

NO₂ et **IO** avec diode laser UV/Vis (350-400nm); limites détection respectives 200 pptv et 5 pptv

CH₄ avec diodes IR-proche; limite détection : 52 ppbv (/ 1800 ppbv): excellente

C₂H₄ , **C₂H₂**

Mazurenka et al., Annu. Rep. Prog. Chem., Sect C., 101, 100–142, 2005.

CEAS

CHOCHO (glyoxal) et **NO₂**, avec lampe à arc de Xenon (441 à 469 nm)

Incertitudes respectives de 29 pptv et 20 pptv en 1 min

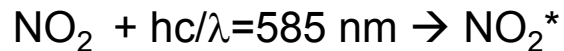
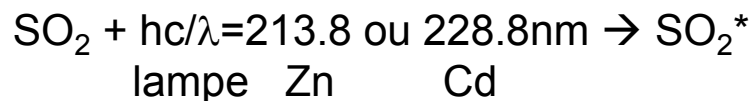
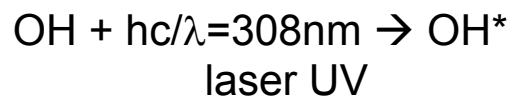
Washenfelder et al., Atmos. Chem. Phys., 2008

SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION : Fluorescence Induite par Laser Laser Induced Fluorescence (LIF)

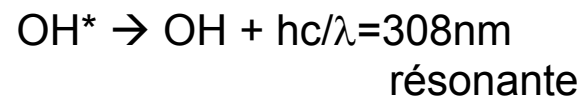
Principe : la fluorescence correspond à l'émission de photons après excitation de la molécule par rayonnement, UV ou visible en général

Fluorescence "basique": ex : OH, SO₂, NO₂

Excitation:



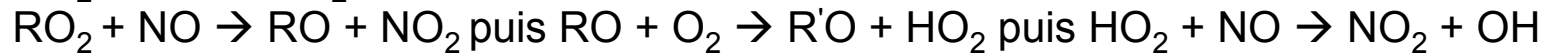
Fluorescence:



Fluorescence indirecte :

détection du composé après conversion en un autre composé

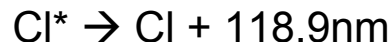
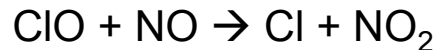
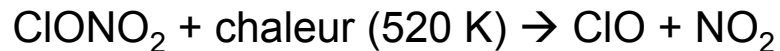
Détection de HO₂, RO₂ sous forme de OH:



excitation: $\text{OH} + 308\text{nm} \rightarrow \text{OH}^*$ et fluorescence: $\text{OH}^* \rightarrow \text{OH} + 308\text{nm}$

Fuchs et al., Atmos. Meas. Tech. Discuss. 2008

Détection de ClONO₂ sous forme de Cl, dans la basse stratosphère par avion ER-2 (NASA)



Limite de détection ClONO₂ : 10 pptv en 35 s; Incertitude : 20%

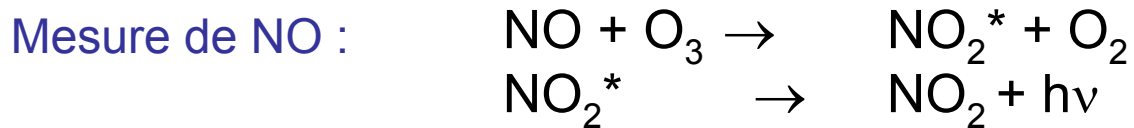
ClO 3 pptv en 35 s 17%

Stimpfle et al. J. Geophys Res 1999

Mesure des oxydes d'azote (NOx): chimiluminescence à l'ozone

Méthode automatique par chimiluminescence (analyseur)

Principe : la chimiluminescence correspond à l'émission de photons après réaction chimique (spectroscopie d'émission)



Après oxydation de NO en NO₂^{*}, retour à un état électronique fondamental de NO₂^{*} par émission d'un photon (750-850 nm)

Mesure de NO₂

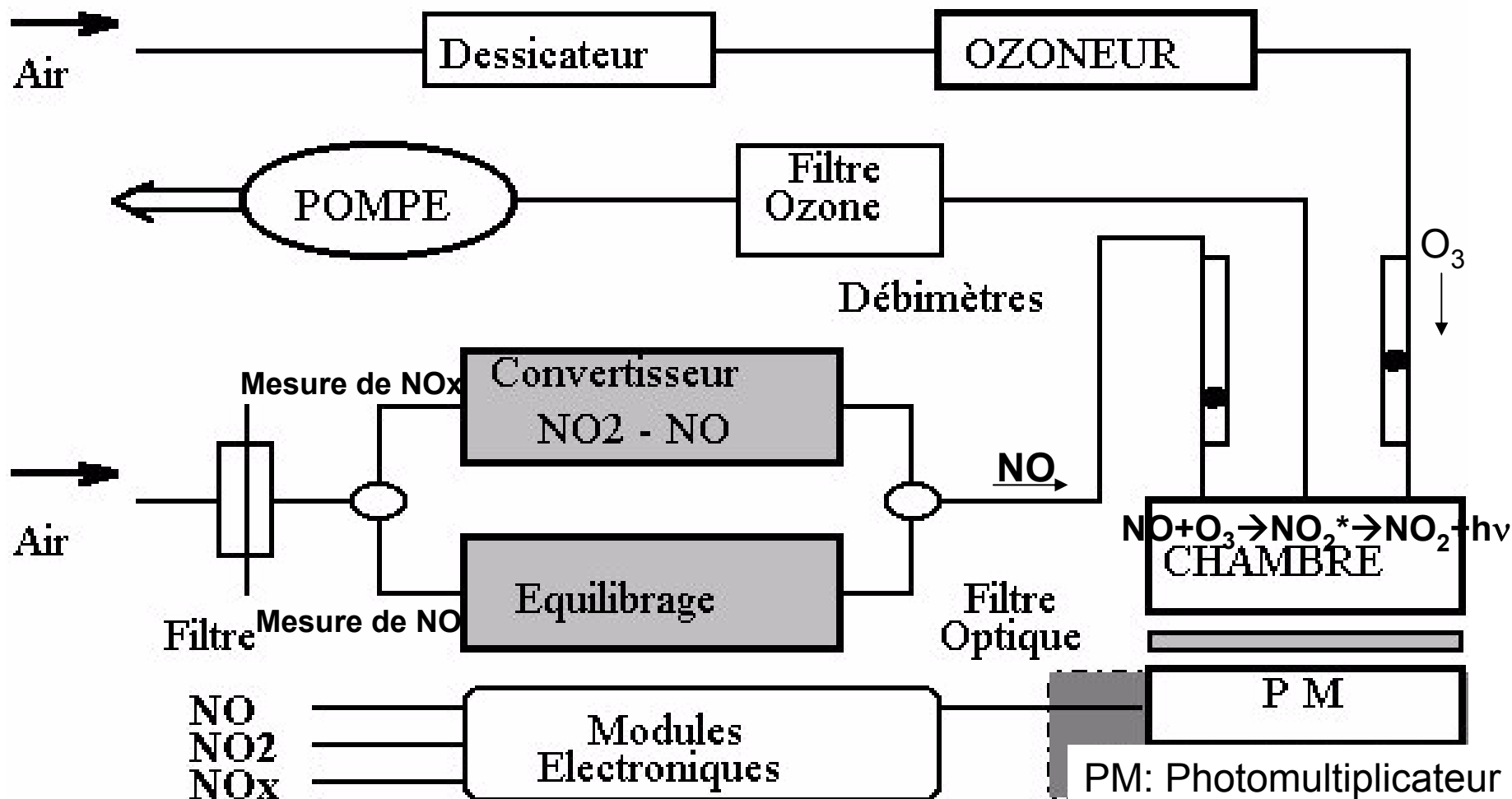
NO₂ réduit en NO, par réduction catalytique,

ou par photolyse: $\text{NO}_2 + h\nu (320-420\text{nm}) \rightarrow \text{NO} + \text{O}^3(\text{P})$.

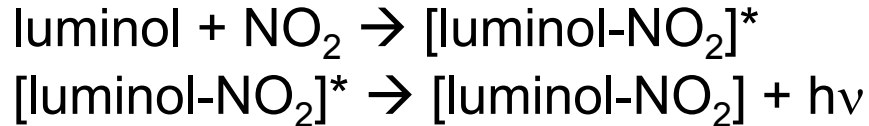
Par le même principe que précédemment, on analyse alors $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$

d'où $\text{NO}_2 = \text{NO}_x - \text{NO}$

Mesure des oxydes d'azote (NOx): chimiluminescence à l'ozone



Mesure des oxydes d'azote (NOx): chimiluminescence au luminol



Réactif spécifique de NO₂

Pour mesurer NO, il faut l'oxyder en NO₂ : passage sur une cartouche d'oxyde de chrome (CrO₃).

Le luminol est un composé liquide entraîné par une pompe péristaltique.
L'air prélevé entre en contact avec un film liquide du réactif.
Les photons émis sont détectés par un PM.

Fréquence de mesure élevée : ~1 s.

Inconvénient : réactif liquide.