

# Etudes spectroscopiques en laboratoire pour la mesure des polluants atmosphériques

- 1- Détermination de sections efficaces UV-visible*
- 2- Intercalibration des spectres IR et UV*

Bénédicte Picquet-Varrault  
Maître de conférence au LISA  
Université de Paris 12

## Téledétection des espèces traces

- La connaissance précise des concentrations des espèces traces est :
  - ❖ une étape incontournable de la compréhension des processus atmosphériques
  - ❖ indispensable pour suivre l'évolution sur le long terme des concentrations des espèces traces (impact des activités anthropiques, décisions par les pouvoirs publics, ...)
- De nombreuses mesures spectrométriques dans différents domaines spectraux (IR, UV, micro-ondes)



# Mesures satellitaires

- Mode actif ou passif
  - Passif : utilisation d'une source naturelle (atmosphère, lune, soleil, étoiles)
  - Actif : utilisation d'une source artificielle
  
- Visées au limb ou au nadir
  
- Utilisation de différents domaines spectraux
  - IR
  - UV-visible
  - Micro-ondes
  
- Mesures en émission, absorption ou diffusion

## Les mesures dans le domaine IR

- IRTF (+ cellule multiréflexion pour les mesures *in situ*)
- Tunable Diode Laser Spectroscopy (TDLS) (+ cellule multiréflexion)

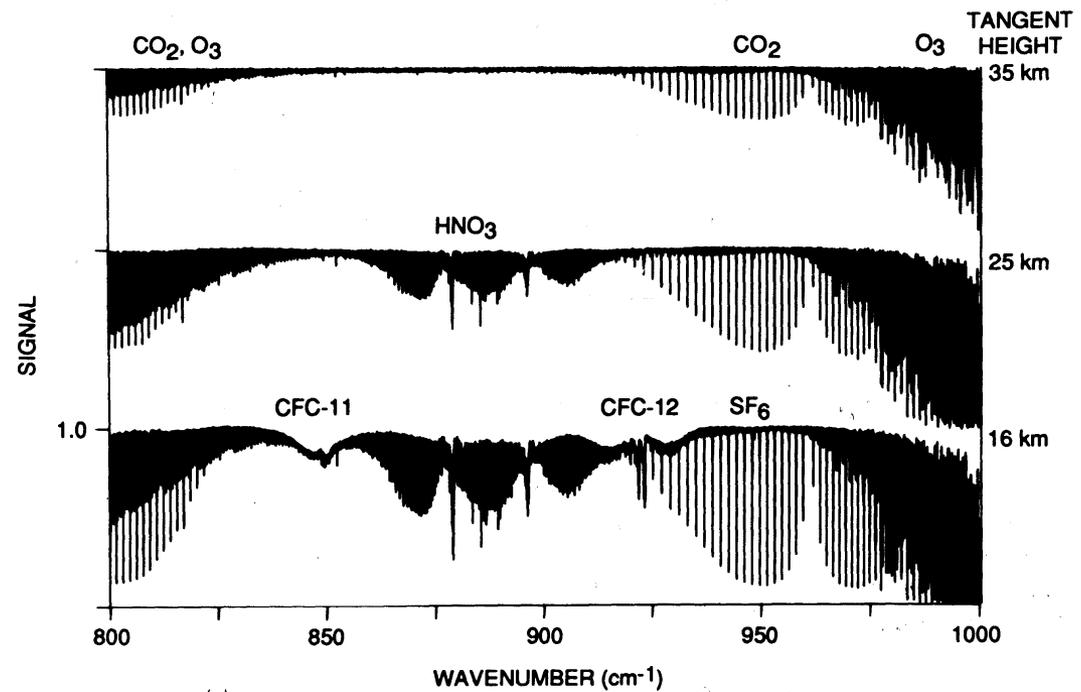


FIGURE 6. Compressed plot of ATMOS/Spacelab 3 spectra in the “atmospheric window” near 11  $\mu\text{m}$  for three tangent heights. The absorption features of carbon dioxide, ozone, nitric acid, and two chlorofluorocarbons can be detected by inspection. The absorption due to sulfur hexafluoride [47] at  $947.9\text{ cm}^{-1}$  is not so easily discerned.

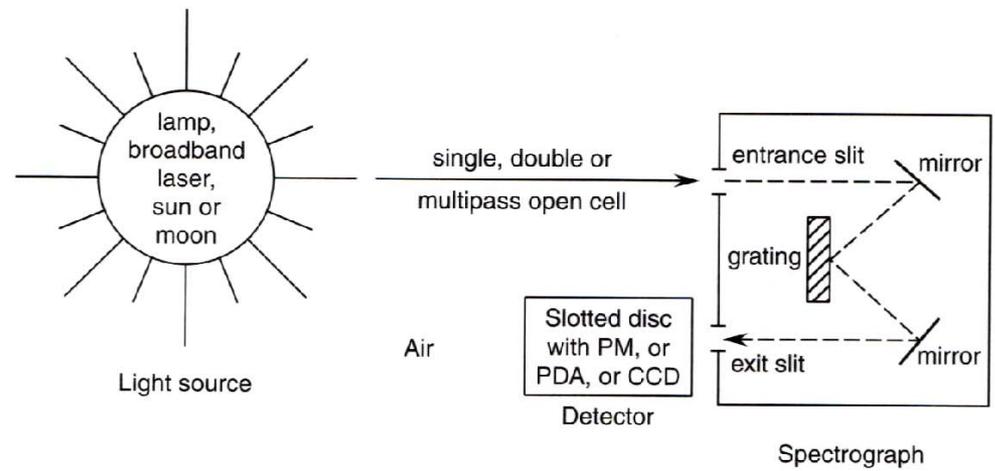
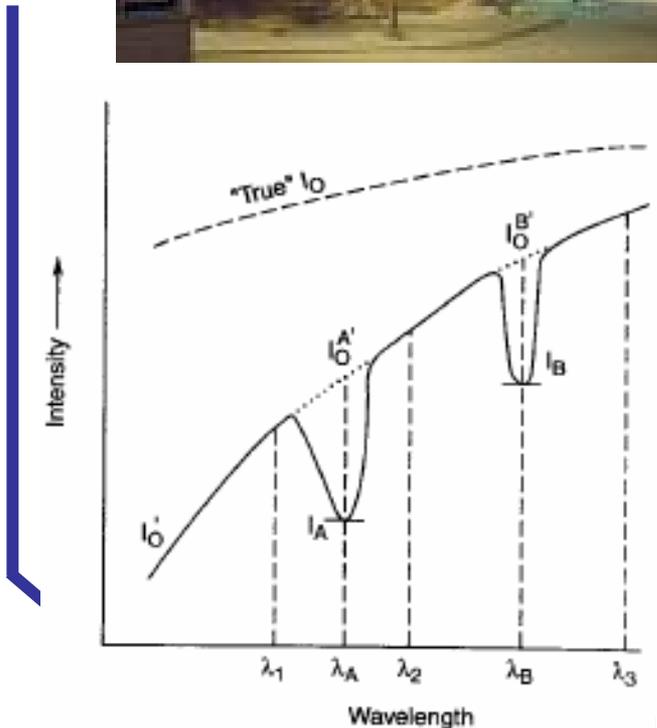
## Les mesures par DOAS (UV-visible)

(Differential Optical Absorption Spectroscopy)



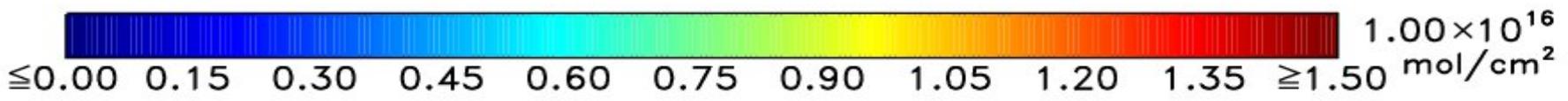
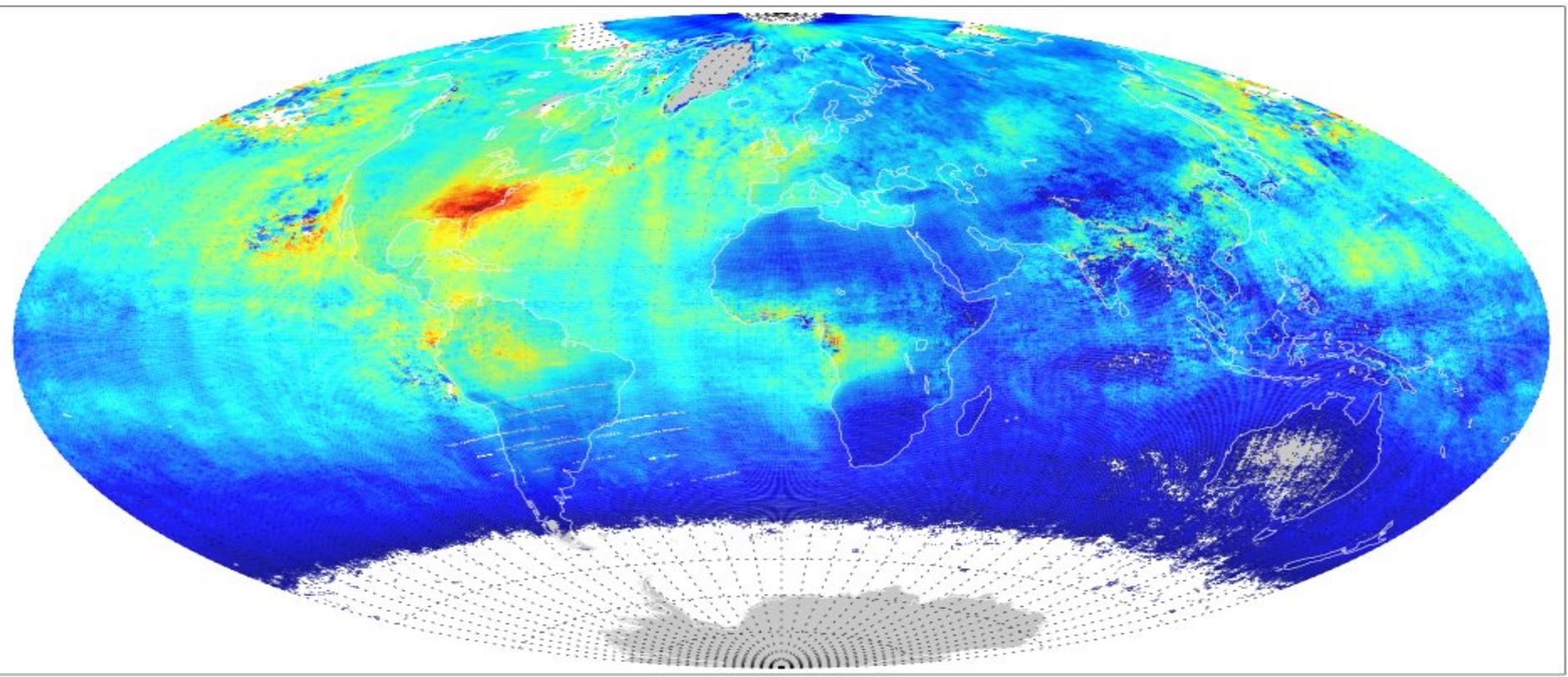
Permet de s'affranchir de la mesure de  $I_0$

- Mesure des variations "haute fréquence" du signal (due à l'absorption des composés)
- Filtre les variations "basse fréquence" du signal (diffusion par les particules, ...)



## Exemple de mesure par DOAS

Carte globale de HCHO produite par GOME (*Chance et al., 2000*)



# Quels besoins pour les mesures spectrométriques ?

## 1. Besoin de sections efficaces **précises**

- Mesures en labo de sections efficaces dans les différents domaines spectraux (UV-visible, IR, micro-ondes)
- Besoin de spectres à haute résolution pour extraire paramètres spectraux
- Dépendance en température et pression pour sondage dans les différentes couches de l'atmosphère (troposphère et stratosphère)

⇒ Utilisation des données expérimentales pour l'exploitation des spectres atmosphériques

⇒ Utilisation pour le calcul de spectres théoriques à n'importe quelles  $t^\circ$  et pression

# Quels besoins pour les mesures spectrométriques ?

## 2. Besoin de sections efficaces **cohérentes**

- Mesures simultanées de la même masse d'air par spectrométrie IR et UV-visible (depuis le sol, les satellites, ...)
- Campagnes d'intercomparaison d'instruments (en atmosphère simulée)
- Combinaison des mesures IR et UV pour améliorer la résolution des profils verticaux (ex : ozone)

# *1- Détermination de sections efficaces UV-visible en laboratoire*

# Quels besoins ?

- Des besoins pour la télédétection des espèces traces
- Des besoins également pour la **photochimie** – calcul des fréquences de photolyse des espèces traces :

$$J = \int \sigma (\lambda ) . \Phi (\lambda ) . F (\lambda ) . d \lambda$$

Section efficace UV

Rendement quantique

Flux actinique

- **Besoin de sections efficaces précises (mieux que 1% pour ozone)**
- **Besoin d'étudier la dépendance en température et pression pour la mesure des polluants à différentes altitudes**

# Les principales techniques

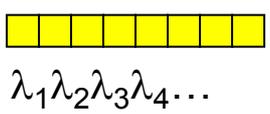
- Les spectromètres dispersifs
- Les spectromètres à TF
- Les manip à laser accordable UV
- Les nouvelles techniques à cavité (ex : IBBCEAS)

## Les spectromètres dispersifs

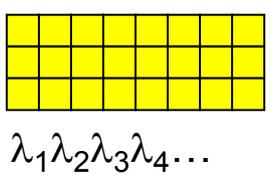
- Composés d'une source, d'un monochromateur et d'un détecteur
- Différents types (et génération) de détecteurs :



✓ **photomultiplicateur** – balayage longueurs d'ondes par longueurs d'ondes...

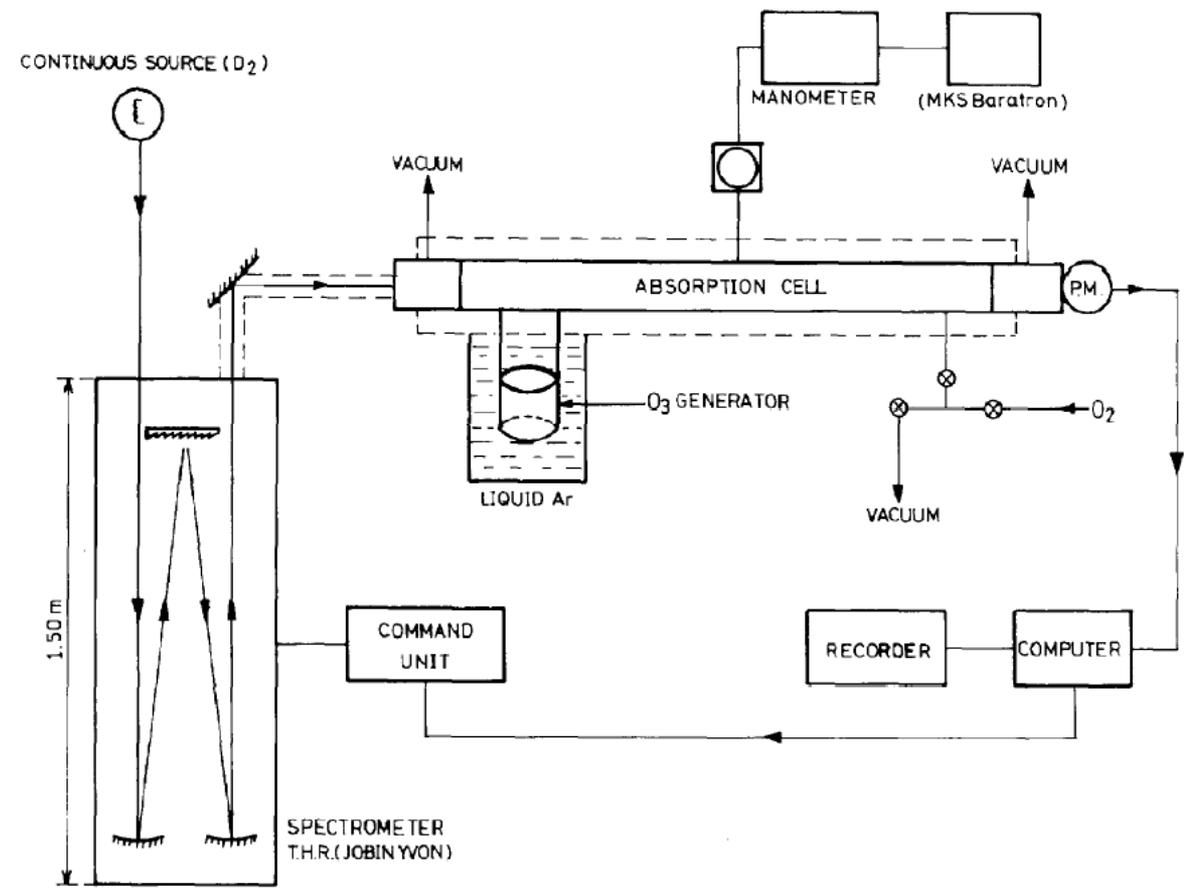


✓ **Barrette de diode** – acquisition sur un domaine spectral



✓ **caméra CCD** (Charge Coupled Device) – gain de sensibilité + possibilité de détecter plusieurs faisceaux simultanément

## Les spectromètres dispersifs

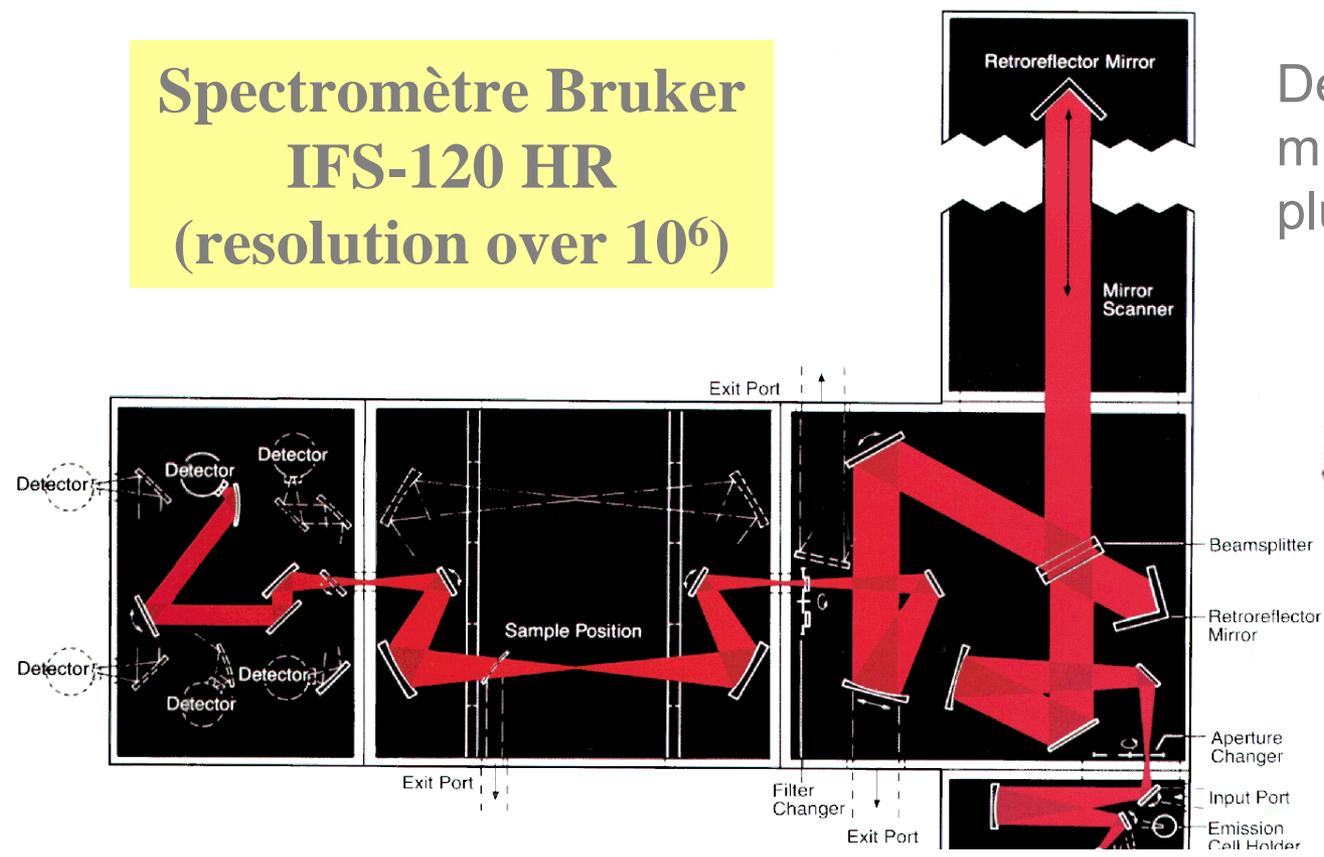


- ⊖ Limités en résolution
- ⊖ Besoin de balayer tout le domaine spectral

## Les spectromètres à Transformée de Fourier

**Spectromètre Bruker  
IFS-120 HR  
(resolution over  $10^6$ )**

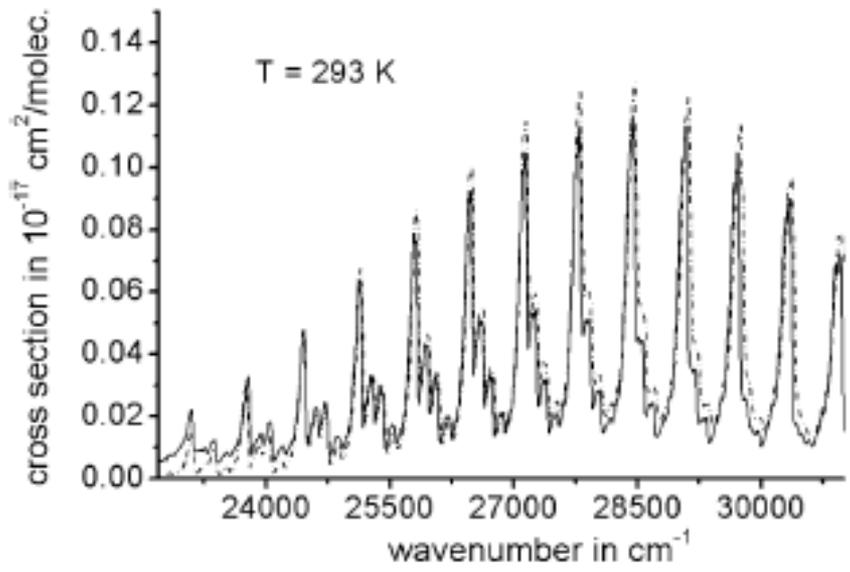
Déplacement du miroir mobile sur plus de 300 cm



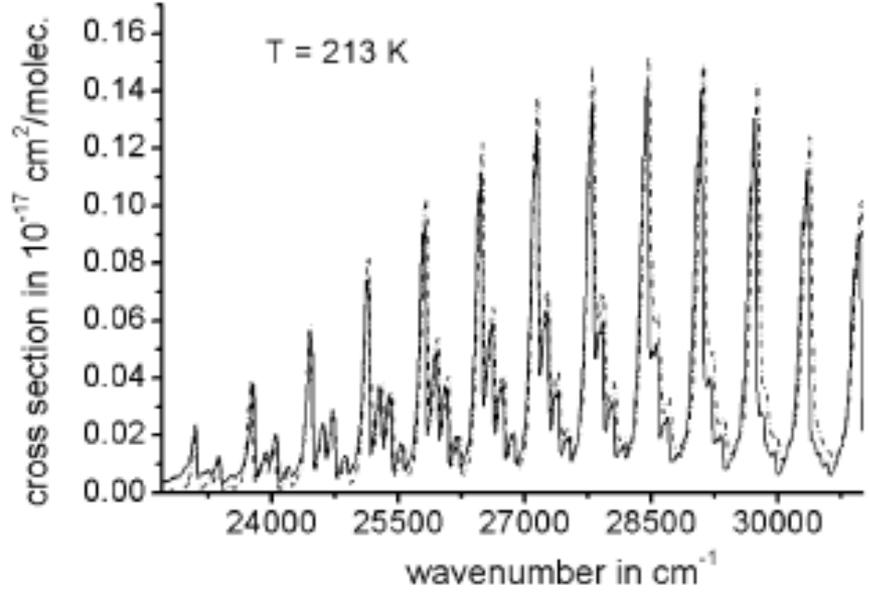
- ☺ Haute résolution (avantage de « Jacquinot »)
- ☺ Echelle des longueurs d'ondes très précise (avantage de « Connes »)
- ☺ Rapport signal / bruit (avantages de « Fellgett »)

## Application

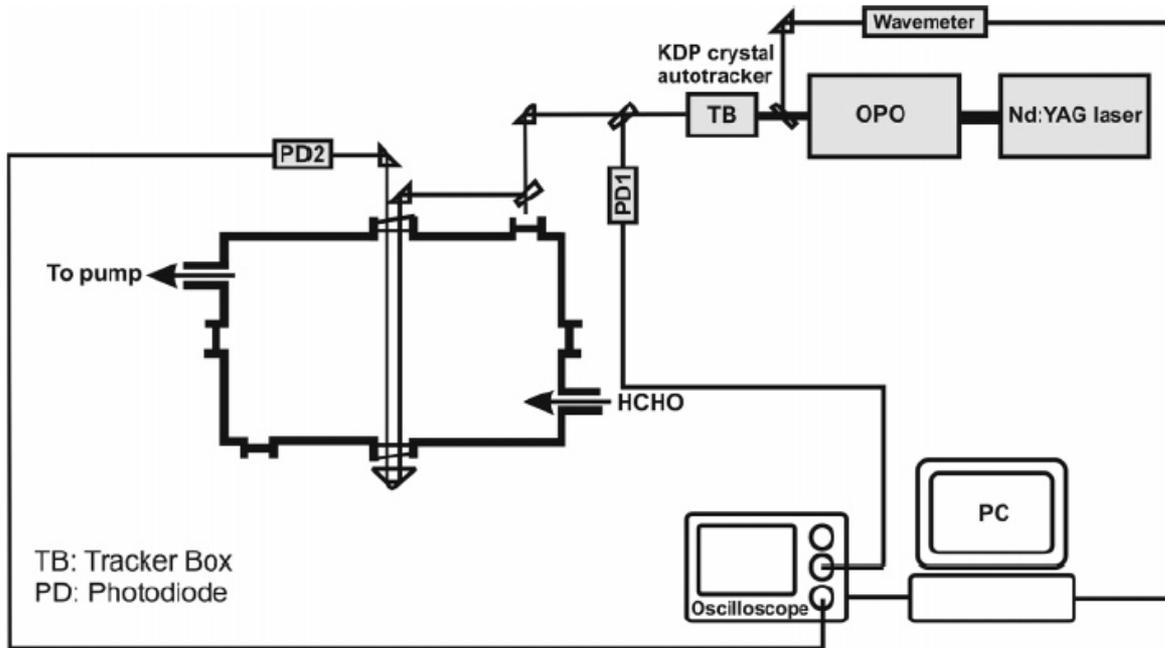
### Dépendance en $t^\circ$ des sections efficaces de OCIO



----- Wahner et al. [17]    ——— This study



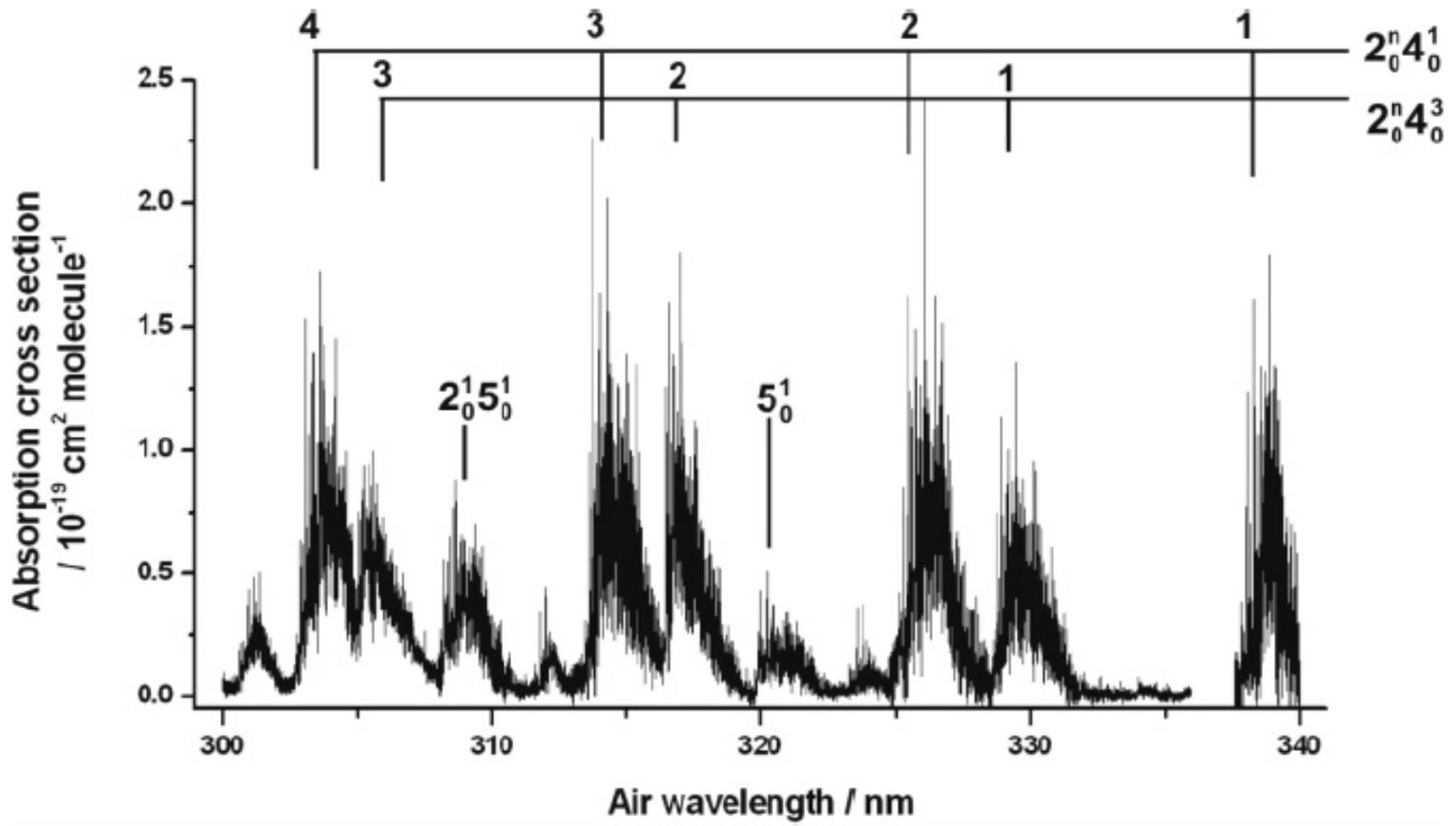
## Spectromètres à laser UV accordable



- ☺ Acquisition de spectres à haute résolution
- ☺ Très bon rapport signal / bruit

## Application

### Mesure des sections efficaces UV de HCHO



## La photolyse éclair pour la spectroscopie d'espèces instables

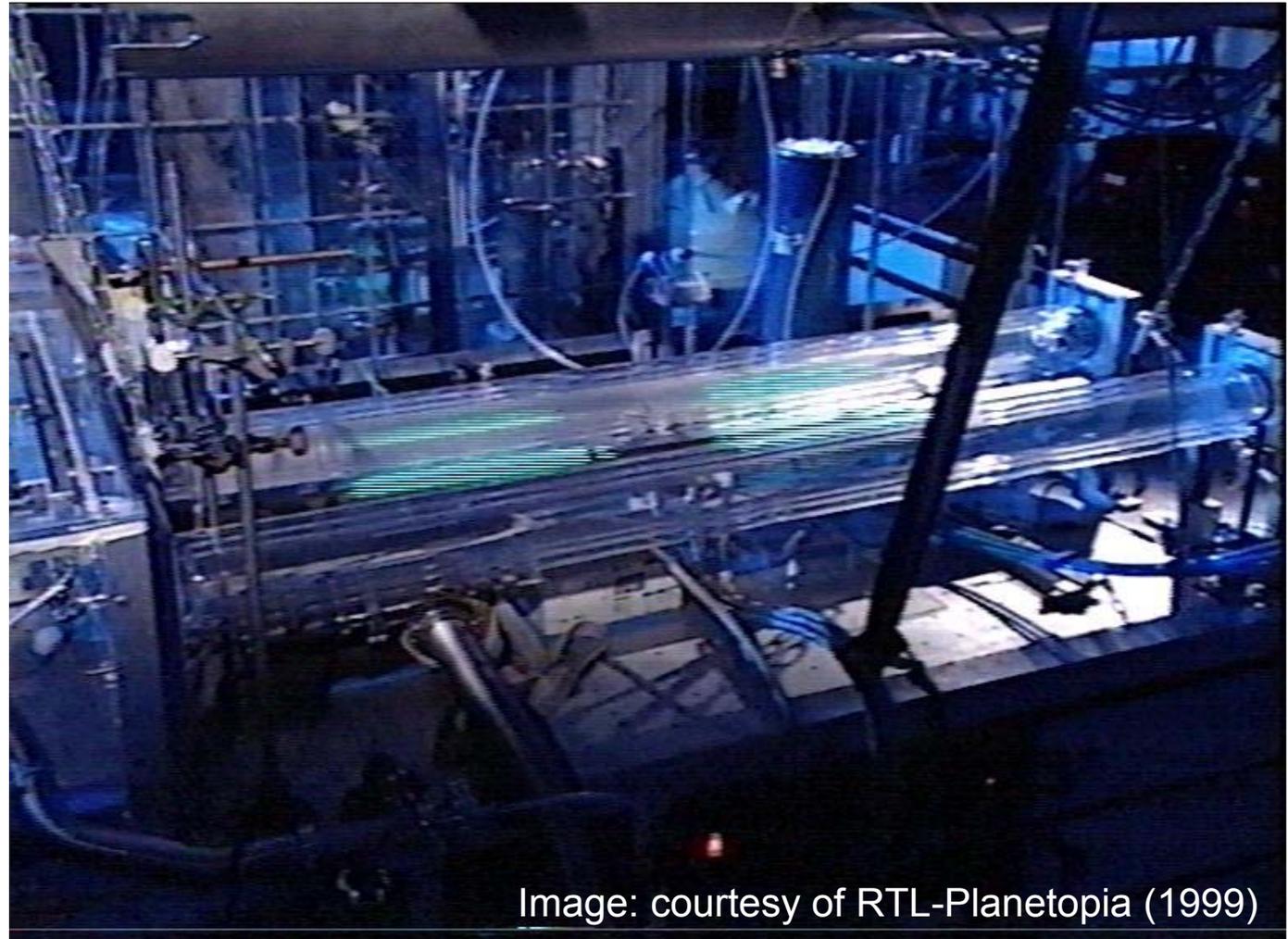
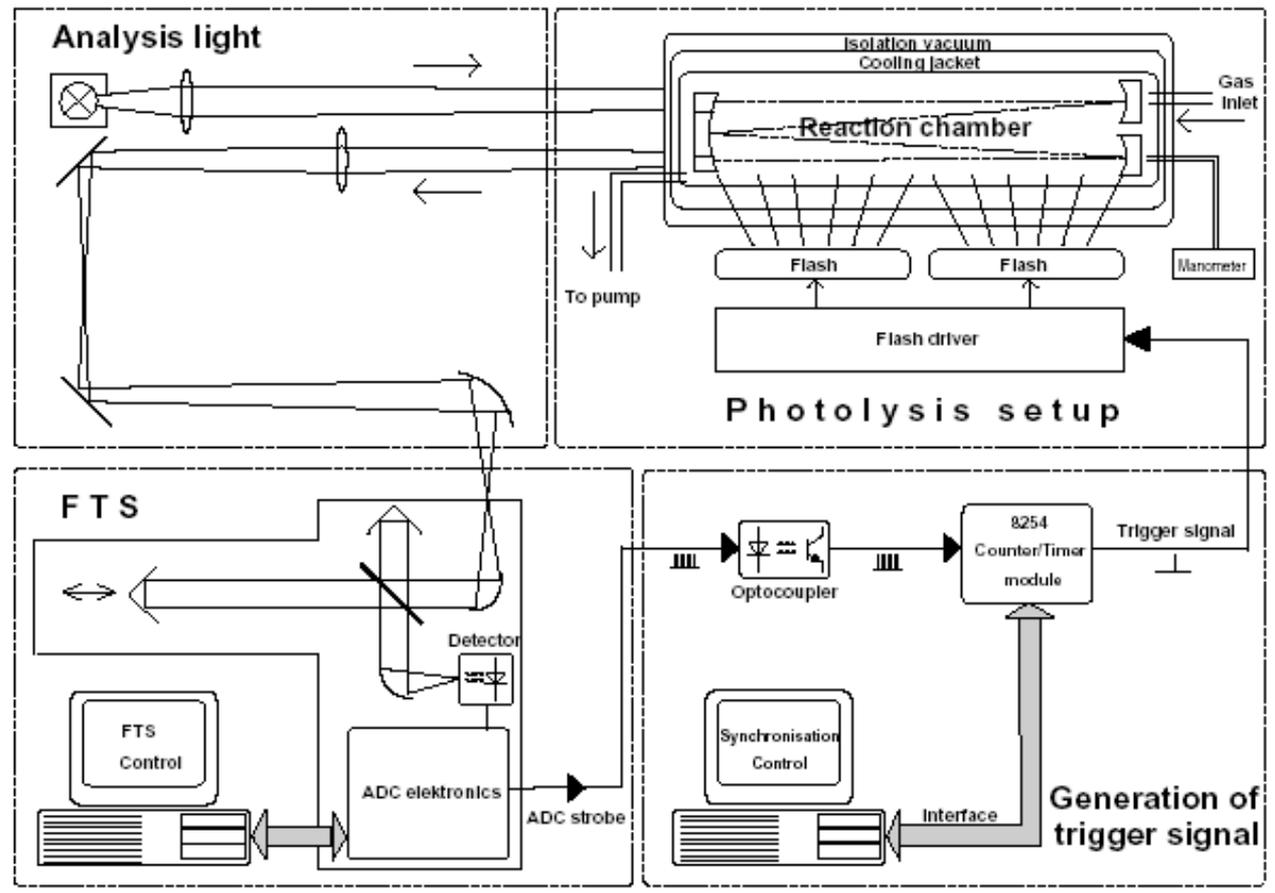


Image: courtesy of RTL-Planetopia (1999)

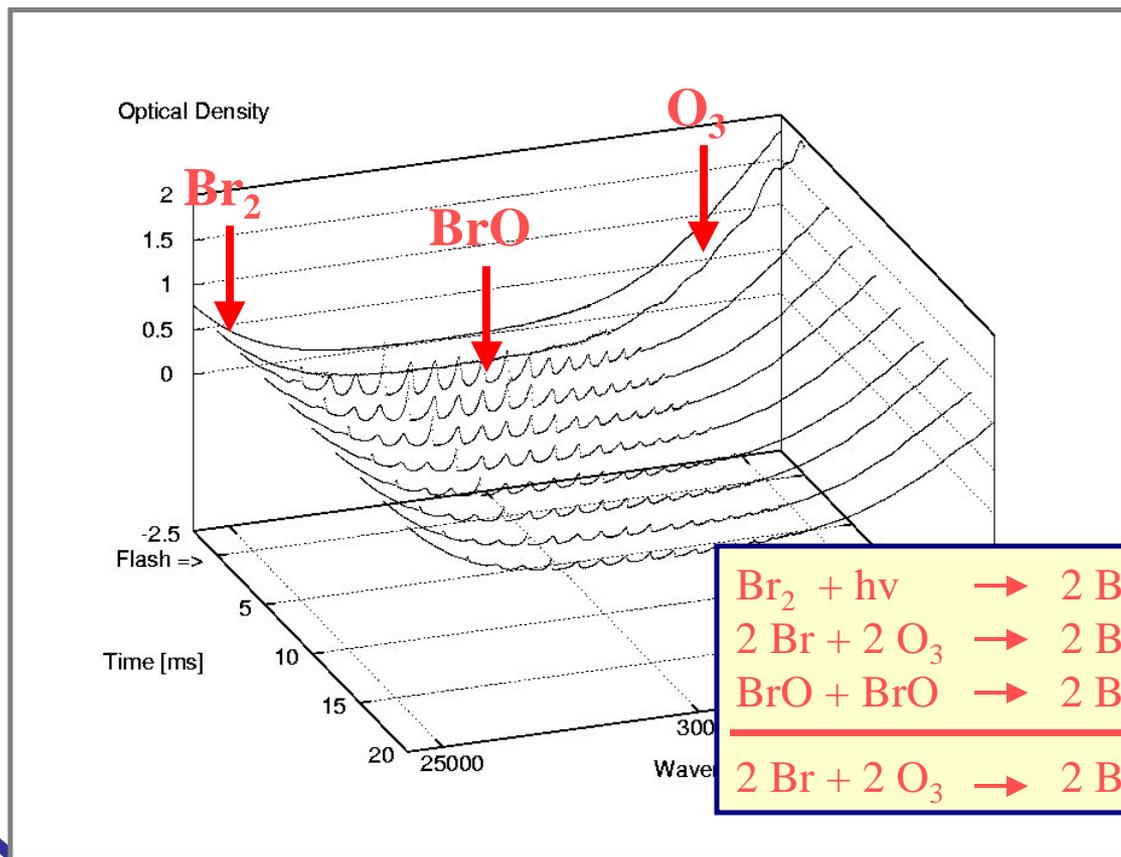
## Application à la spectroscopie de BrO

### Couplage photolyse laser / FTS

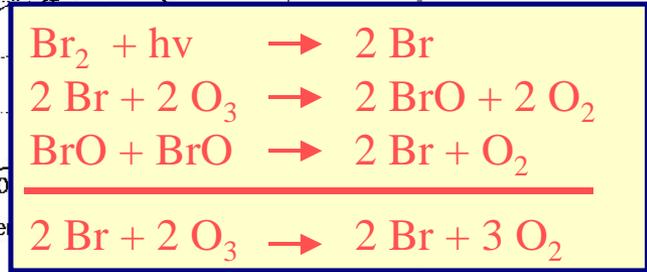


## Application à la spectroscopie de BrO

### Couplage photolyse laser / FTS



Utilisation d'un modèle chimique pour quantifier BrO dans la cellule et en déduire les sections efficaces



# Difficultés pour obtenir des sections efficaces précises ...

- Très difficile d'obtenir des sections efficaces précises (un vrai challenge de les mesurer avec une précision  $< 1\%$  !!)
- De nombreux artéfacts instrumentaux peuvent générer des erreurs de plusieurs % (voire parfois bien plus ...)
- De plus, difficulté à quantifier le composé dans la cellule lorsqu'il est instable (radicaux, molécules réactives telles que  $O_3$ )

# Instabilité de la source

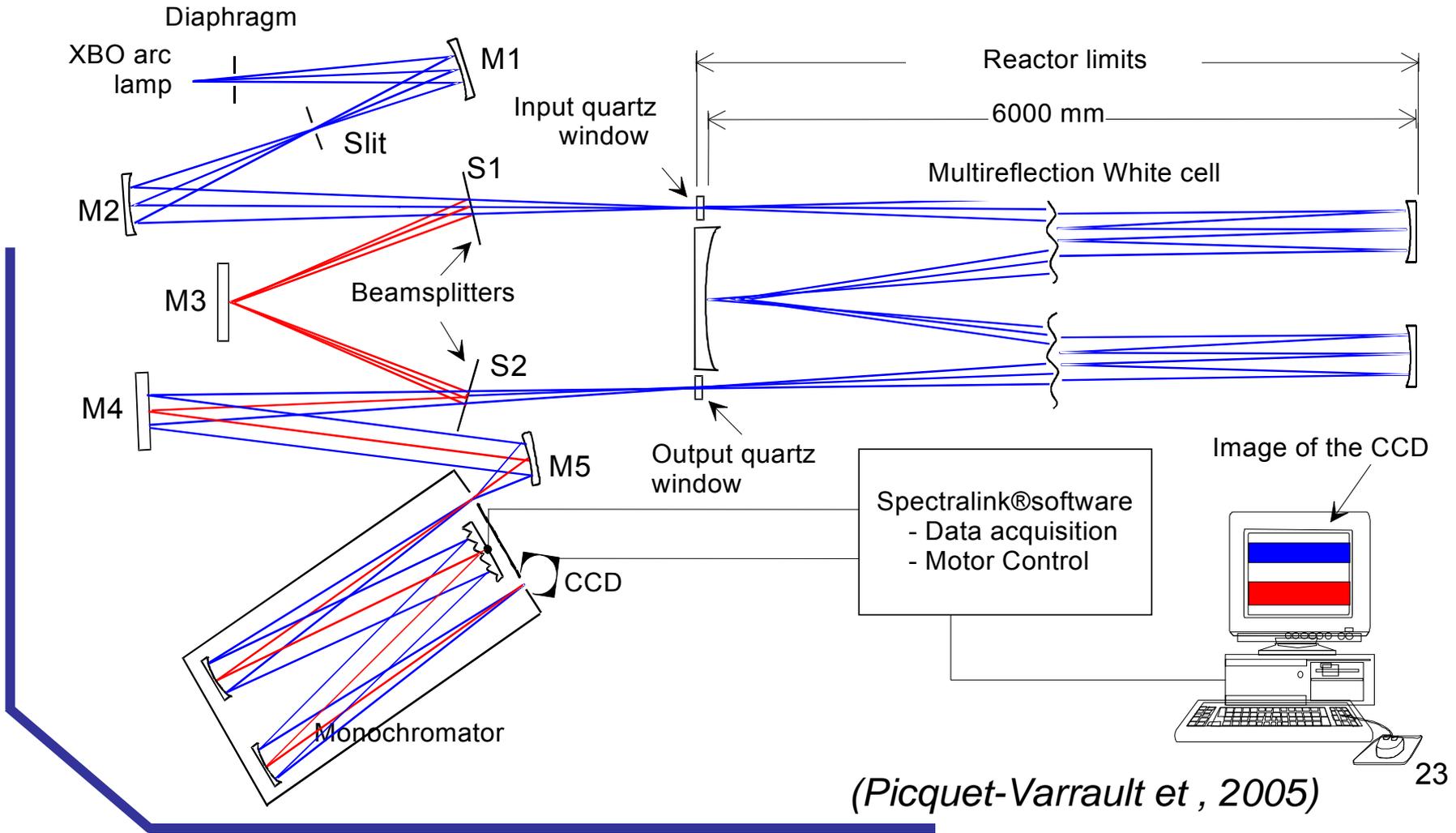
- Instabilité de certaines sources UV (lampes à haute pression de Xénon) – variations d'intensité > 10%

⇒ **Problème pour le calcul du spectre en absorbance  $\ln(I_0/I)$**

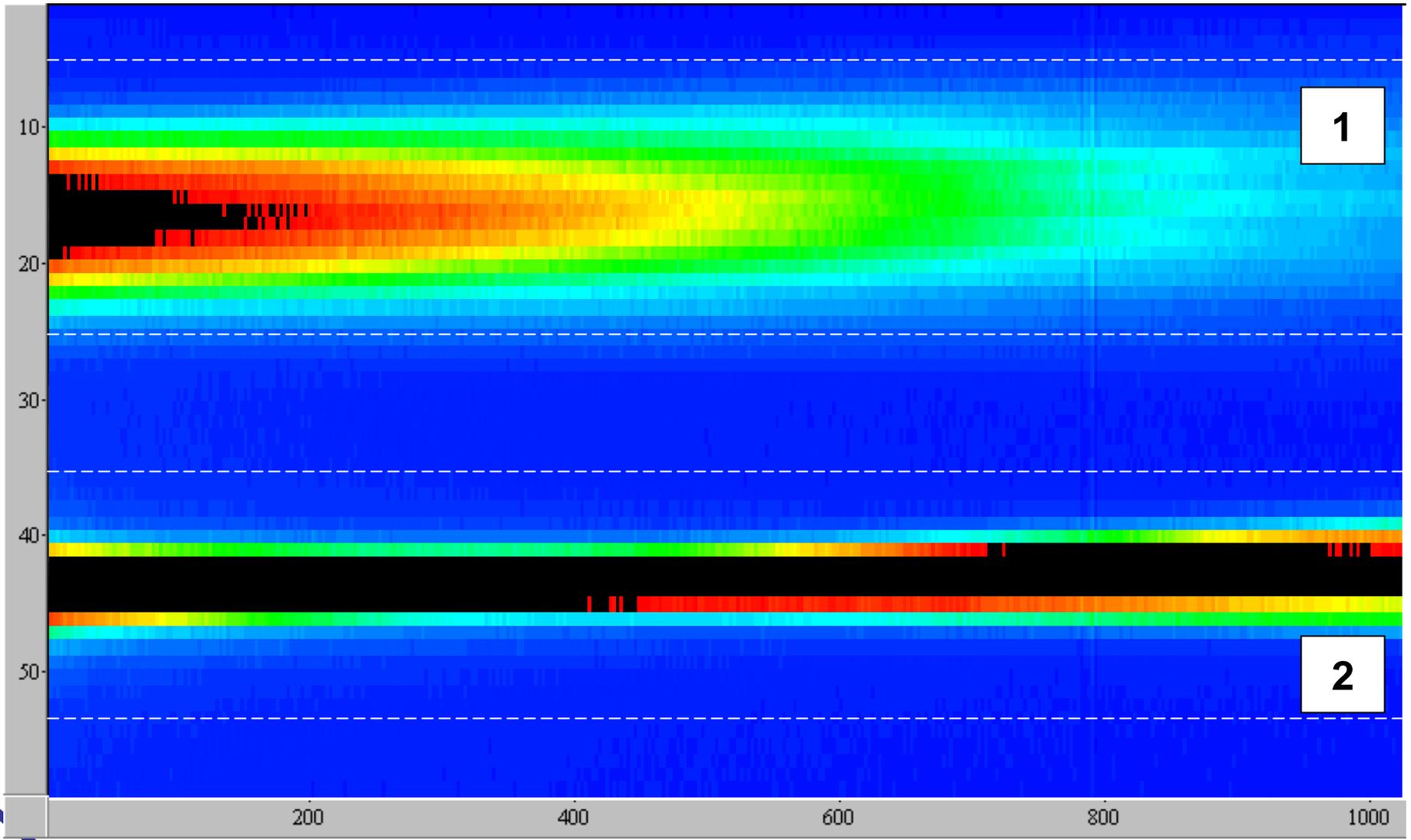
*(en particulier pour les molécules présentant de larges bandes)*

- Deux solutions généralement utilisées pour limiter ce problème :
  - ✓ Utiliser un dispositif « double faisceau » pour suivre les fluctuations de la source
  - ✓ Mesurer alternativement  $I$  et  $I_0$  à des intervalles de temps proches

## Le système « double faisceau » développé au LISA



(Picquet-Varrault et al., 2005)



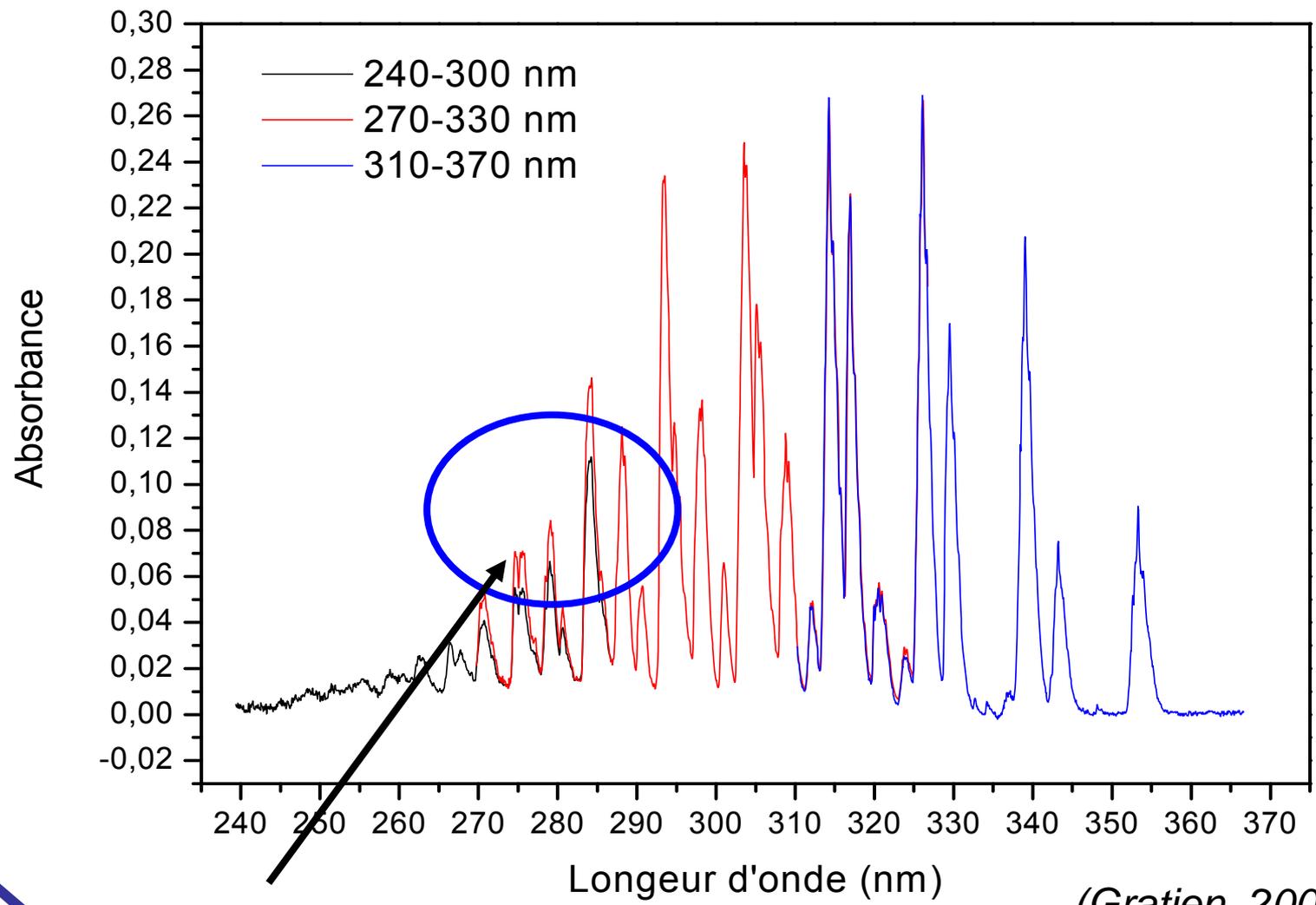
Zone 1 : faisceau intérieur

Zone 2 : faisceau extérieur

# Lumière parasite

- Source d'erreurs relativement fréquente ...
- Peut provenir :
  - ✓ de la lumière de la pièce (naturelle ou artificielle)
  - ✓ de la source mais provenant de photons de longueurs d'ondes différentes (diffraction d'ordres  $\neq 1$ )
- Possibilité de corriger ces artéfacts en travaillant dans le noir et en utilisant des filtres pour limiter le domaine spectral d'émission de la lampe ...

## Mise en évidence de lumière parasite

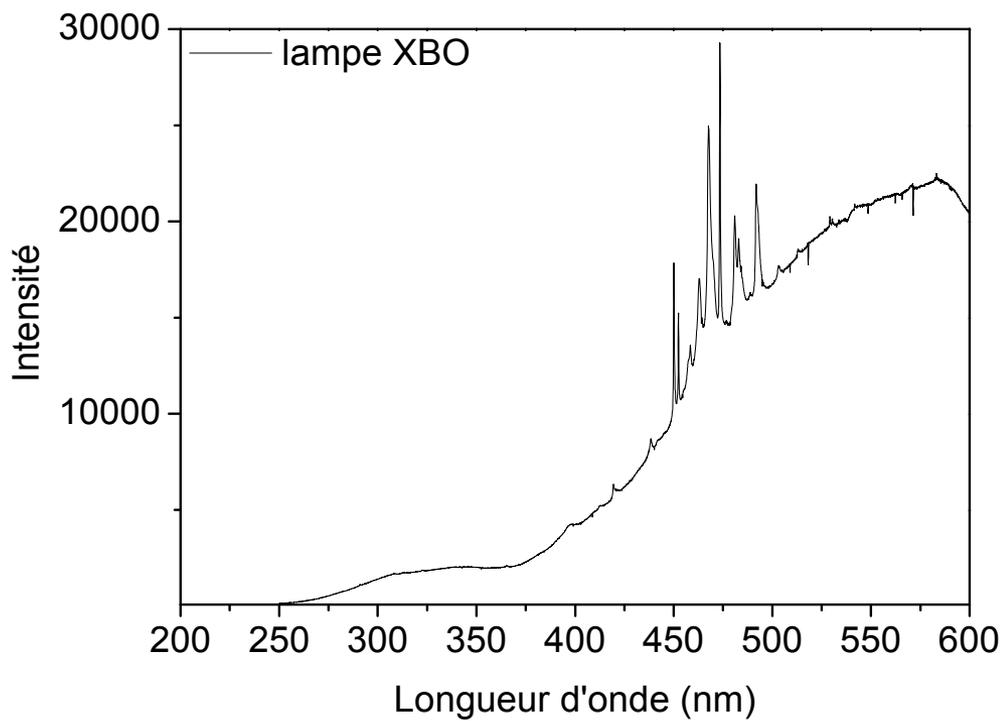


(Gratien, 2008)

## D'où provient cette lumière parasite ?

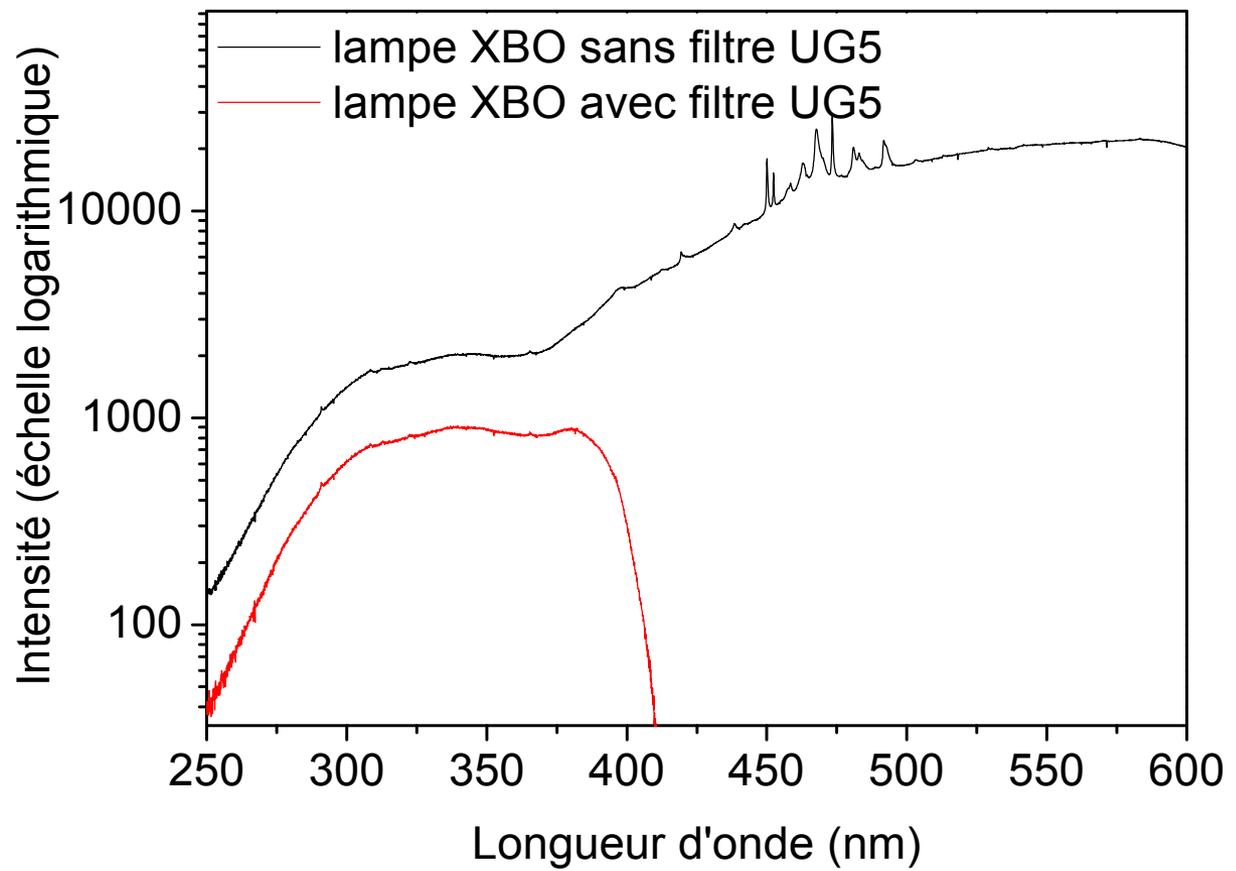
- Lumière parasite due à la grande intensité de la lampe dans le visible

$$A(\lambda) = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) \neq \ln\left(\frac{I_0(\lambda) + \text{cst}}{I(\lambda) + \text{cst}}\right)$$

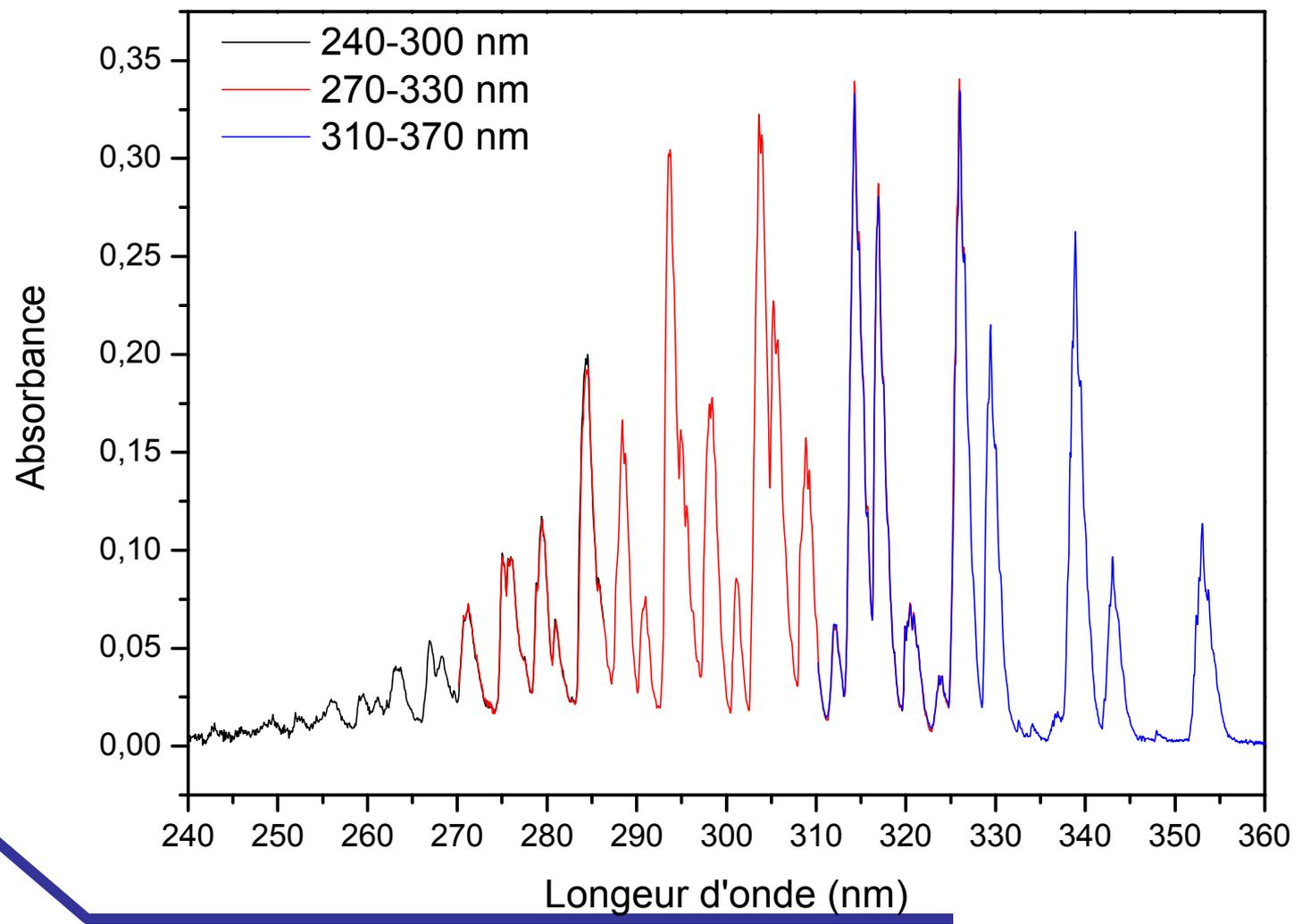


## Suppression de la lumière parasite

⇒ Utilisation d'un filtre (UG5) pour éliminer le rayonnement visible



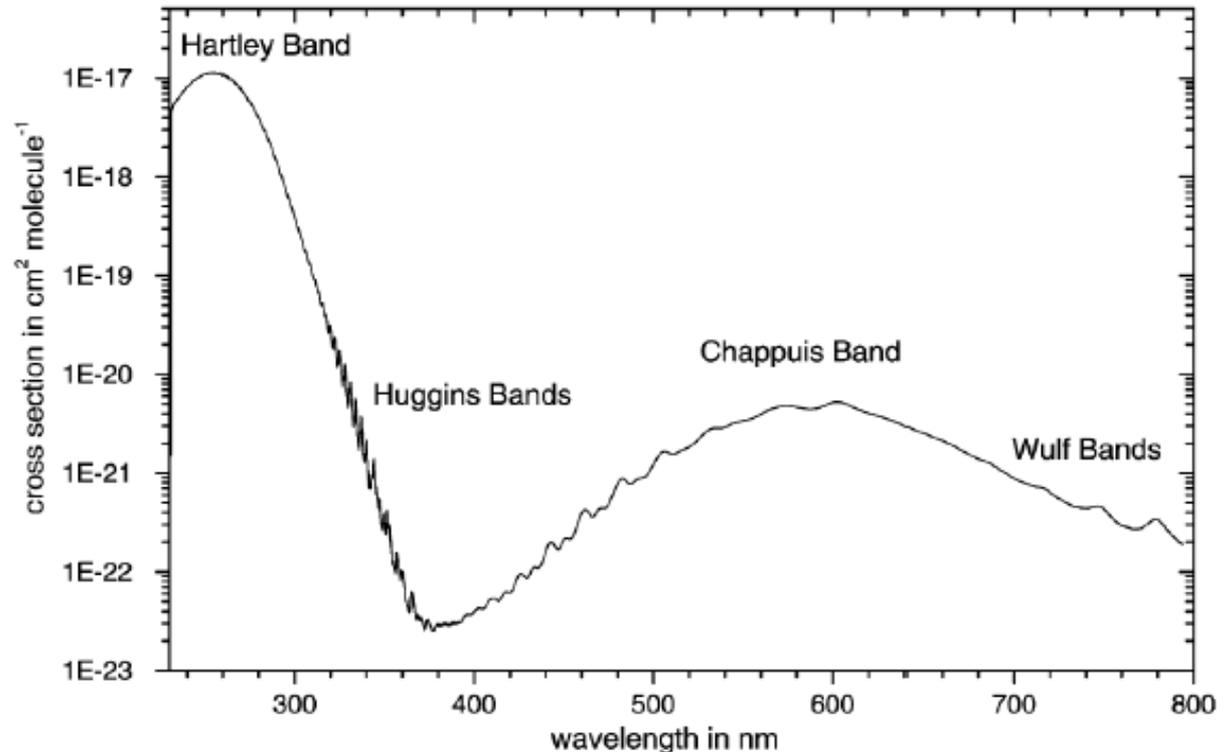
## Après élimination de la lumière parasite ...



# Précision de l'axe des longueurs d'ondes

- Une calibration précise des longueurs d'onde est indispensable !
- Utilisation de lampes élémentaires pour calibrer l'axe des longueurs d'ondes dans le domaine spectral étudié

Exemple : spectre de  $O_3$   
 Dans la région 310-410 nm, erreur de 0,05 nm sur  $\lambda$  peut induire un **changement de 20%** sur intensités des bandes (Orphal, 2002) !



# Quantification du composé dans la cellule

- De nombreuses sources d'erreurs lors de la quantification du composé dans la cellule - en particulier pour les composés instables
  - ✓ pertes/réactions aux parois
  - ✓ photolyse par la source UV-visible
  - ✓ Décomposition
  - ✓ polymérisation
  - ✓ ...
  
- En général, quantification du composé par mesure de pression
- Possibilité d'utiliser la « chimie » pour quantifier le composé dans la cellule à l'aide d'une titration chimique

## En conclusion

- Il est extrêmement difficile de produire des sections efficaces à 1% près !
  - Artéfacts instrumentaux très difficiles à mettre en évidence
- ⇒ Comparer les spectres fournis par différents instruments
- ⇒ Intercalibrer les instruments et les protocoles lors de campagnes en atmosphère réelle ou simulée
- par ex : intercomparaison des techniques DOAS (*Camy-Peyret et al, 1996*)

# Les bases de données UV-visible



PERGAMON

Journal of Quantitative Spectroscopy &  
 Radiative Transfer 82 (2003) 491–504

Journal of  
 Quantitative  
 Spectroscopy &  
 Radiative  
 Transfer

[www.elsevier.com/locate/jqstr](http://www.elsevier.com/locate/jqstr)

## Ultraviolet and visible absorption cross-sections for HITRAN

Johannes Orphal<sup>a,\*</sup>, Kelly Chance<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Laboratoire de Photophysique Moléculaire, CNRS UPR-Université de Paris-Sud Moléculaire,  
 Bât. 350 centre d'Orsay, Orsay, Cedex 91405, France*

<sup>b</sup>*Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics, Cambridge, MA 02138, USA*

Received 31 January 2003; received in revised form 5 March 2003; accepted 8 March 2003

### Composés listés dans HITRAN UV :

- Ozone
- Espèces halogénées : BrO, OCIO, ClO
- Espèces azotées : NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, HONO
- formaldéhyde
- composés aromatiques

# Les bases de données UV-visible

## MPI Mainz UV-visible Spectral Atlas of Gaseous Molecules

<http://www.atmosphere.mpg.de/enid/2295>

### MPI-Mainz-UV-VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules

A Database of Atmospherically Relevant Species, Including Numerical Data and Graphical Representations

Hannelore Keller-Rudek, Geert K. Moortgat

Max-Planck-Institut für Chemie, Atmospheric Chemistry Division, Mainz, Germany

### 780 composés parmi lesquels :

- Ozone
- Espèces azotées (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO<sub>3</sub>, ...)
- Composés organiques volatils (alcane, alcènes, alcools, composés aromatiques, composés halogénés, ...)
- Composés soufrés
- Radicaux organiques

## *2- Intercalibration en laboratoire des spectres IR et UV*

# Pourquoi étudier la cohérence des sections efficaces IR et UV ?

## Besoin de sections efficaces cohérentes pour :

- Mesures simultanées de la même masse d'air par spectrométrie IR et UV-visible (depuis le sol, les satellites, ...)
- Campagnes d'intercomparaison d'instruments (en atmosphère simulée)
- Combinaison des mesures IR et UV pour améliorer résolution des profils verticaux (ozone)

# Intercomparaison en laboratoire

- De nombreuses campagnes d'intercomparaison d'instruments en chambres de simulation – objectif : **mettre en évidence d'éventuels artefacts instrumentaux.**
- Exemples de campagnes réalisées dans le cadre d'EUROCHAMP (réseau d'utilisateurs des chambres de simulation en Europe)
  - HONO (DOAS, FTIR, CEAS, LOPAP, ...) – *Valencia, 2009*
  - NO<sub>3</sub> et N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (DOAS, CRDS, LIF, ...) – *Julich, 2006*
  - COV oxygénés (DOAS, techn. chromatographiques) - *Julich, 2005*
  - vapeur d'eau (AquaVIT) – *Karlsruhe, 2007*

⇒ **Pour traitement des données, besoin de disposer de sections efficaces en accord dans les différents domaines**

# Intercalibration des spectres IR et UV en labo

Pour intercaler sections efficaces IR et UV, 2 approches :

- **Intercalibration « relative »**, c'est-à-dire sans détermination des sections efficaces absolues
- **Intercalibration « absolue »**, c'est-à-dire avec mesure simultanée des sections efficaces en IR et UV

# Quelles molécules ?

Composés qui font l'objet de mesures dans les 2 domaines spectraux :

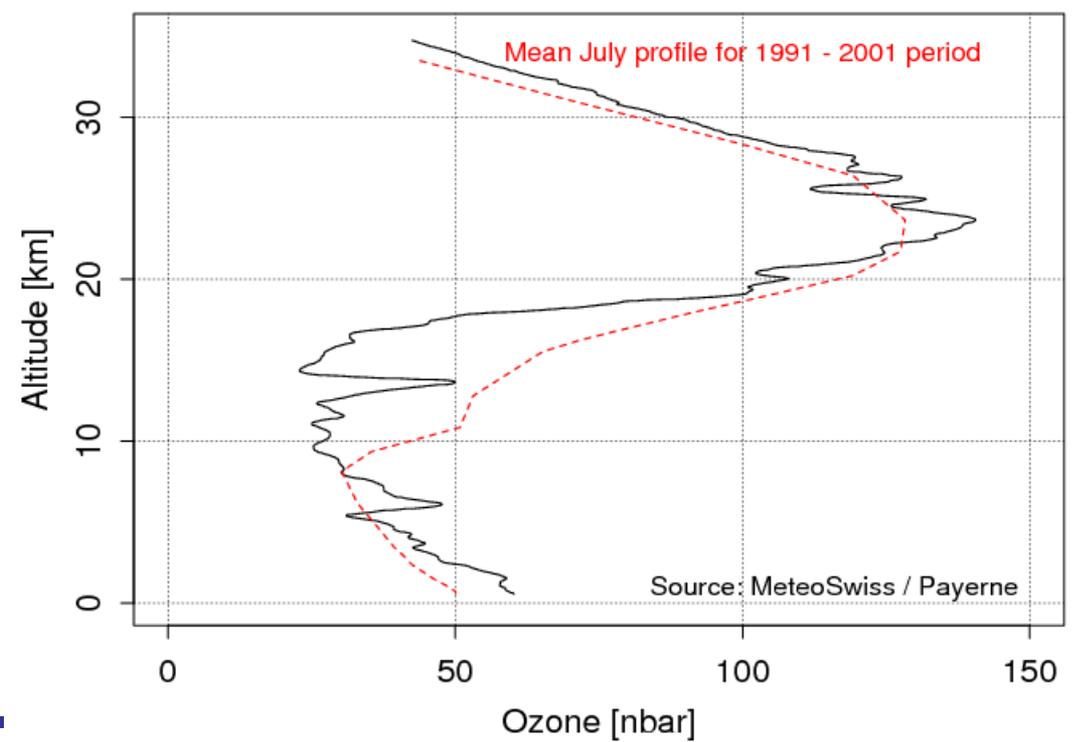
- ✓ Ozone,
- ✓ NO<sub>2</sub>
- ✓ CO
- ✓ HCHO
- ✓ Glyoxal
- ✓ OCIO
- ✓ ...

Liste susceptible de s'étendre dans le futur avec l'amélioration des performances analytiques ...

## L'ozone

Besoin d'une grande précision ...

- pour mesurer  $O_3$  troposphérique à 10%, besoin de connaître ses sections efficaces à 1%
- pour comparer les profils + combiner les données IR/UV, besoin de cohérence des sections efficaces à mieux que 1%



# L'ozone

## Mesures dans les différents domaines spectraux

- Mesures satellitaires : techniques UV et IR à bord du même satellite, par ex :

GOMOS (UV), SCIAMACHY (UV) et MIPAS (IR) à bord d'ENVISAT

GOME2 et IASI à bord de METOP

- Mesures au sol de la colonne total d'ozone par des spectromètres Brewer et FTIR (ex : *Schneider et, 2008*)
- Intercomparaison LIDAR, spectromètres UV et IRTF (*Yamamori et al, 2006*)

⇒ Pour comparer les profils déduits des différentes mesures, besoin de disposer de sections efficaces cohérentes dans les différents domaines

# L'ozone

## Combinaison des données satellitaires IR/UV

Depuis peu, afin d'améliorer le profil vertical d'ozone dans la troposphère, combinaisons de données IR (émission thermique à 10  $\mu\text{m}$ ) et UV (réflectivité dans le domaine 290-320 nm)

Exemples :

- OMI et TES à bord de EOS-AURA (*Worden et al, 2007*)
- GOME-2 et IASI à bord de METOP (*Landgraf et Hasekamp, 2007*)

- 1% error in ozone line-strengths (as might be expected) causes 1-2% errors in the IR-only retrieval. However, the impact of this error is order 10% in the troposphere in the combined retrieval (due to the implied inconsistency in modelling the stratospheric contribution to the radiances in the two spectral regions). Clearly relative errors of more than 1% in molecular spectroscopy between UV and IR may well limit the usefulness of the combined retrieval.

(Siddans et al, 2006)

# L'ozone

## Etudes spectroscopiques en laboratoire

### Région UV (300-350 nm)

- de nombreuses études dont les écarts atteignent 10%
- **Bon accord (2%)** (*Orphal et al., 2003*) entre certaines études : *Bass and Paur, 1985; Brion et al., 1998; Bogumil et al., 2001; Burrows et al., 1999.*

### Région IR (10 $\mu$ m)

- 4 études récentes (*De Backer-Barilly and Barbe, 2001; Claveau et al., 2001; Wagner et al., 2002; Smith et al. 2001*) - **3 études en bon accord et une étude 4% plus élevée mais en accord avec HITRAN 2000.**

*Flaud et al. 2003* (review) recommande l'utilisation des 3 études en accord  
 ⇒ **ré-évaluation dans HITRAN 2004**

# L'ozone

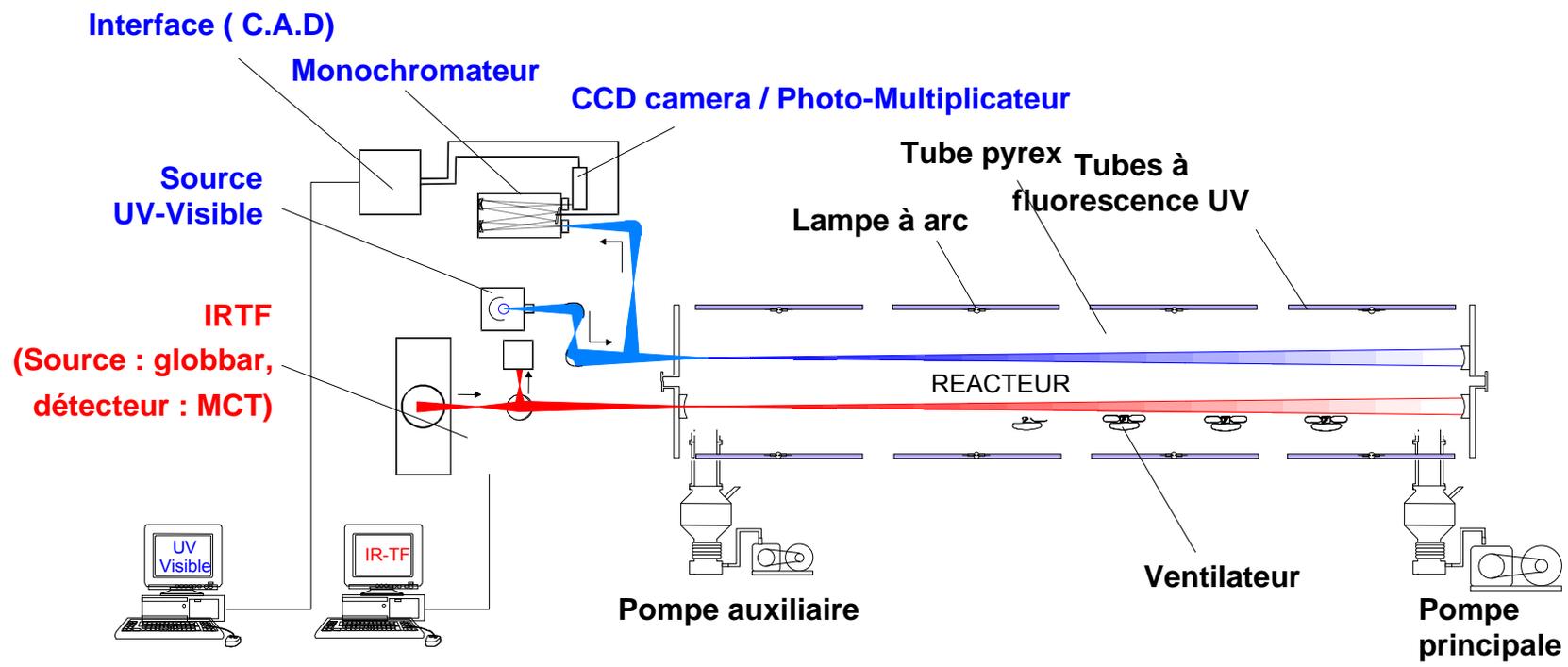
## Travaux d'intercomparaison en laboratoire

Plusieurs études en laboratoire :

- **Bande à 10 $\mu$ m / bande à 254 nm** : *Dufour et al, 2004, Smith et al, 2001; De Backer-Barilly et al, 2001*
- **Bande à 5 $\mu$ m / bande de Chappuis (515-715 nm)** : *Dufour et al, 2005*
- **Bande à 10 $\mu$ m / la bande de Huggins (300-330 nm)** : *Picquet-Varrault et al, 2005; Gratien, 2008*

## Intercalibration « relative » IR/UV

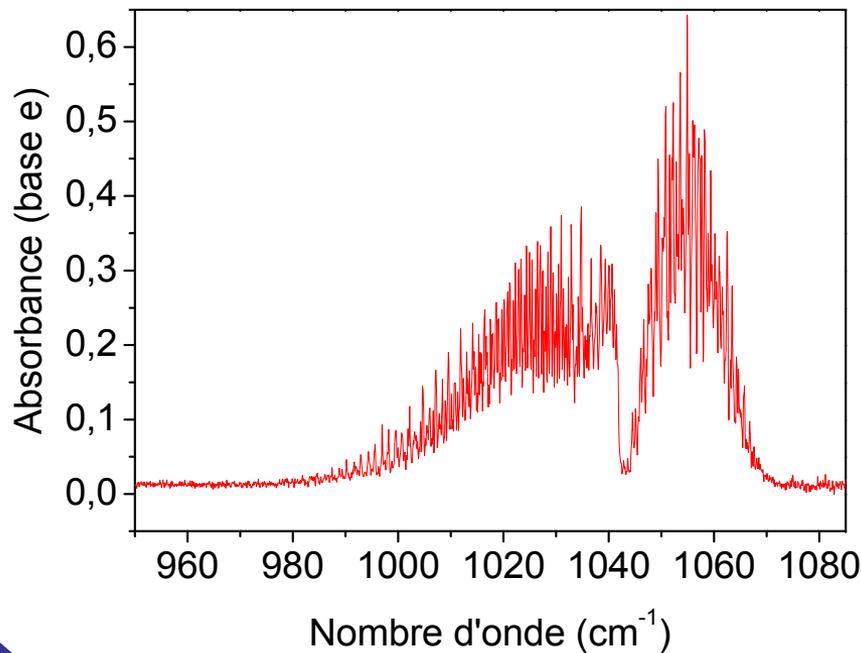
- bande à 10  $\mu\text{m}$  / bande de Huggins (300-320 nm)
- Réacteur équipé de 2 voies d'analyses spectrométriques *in situ*



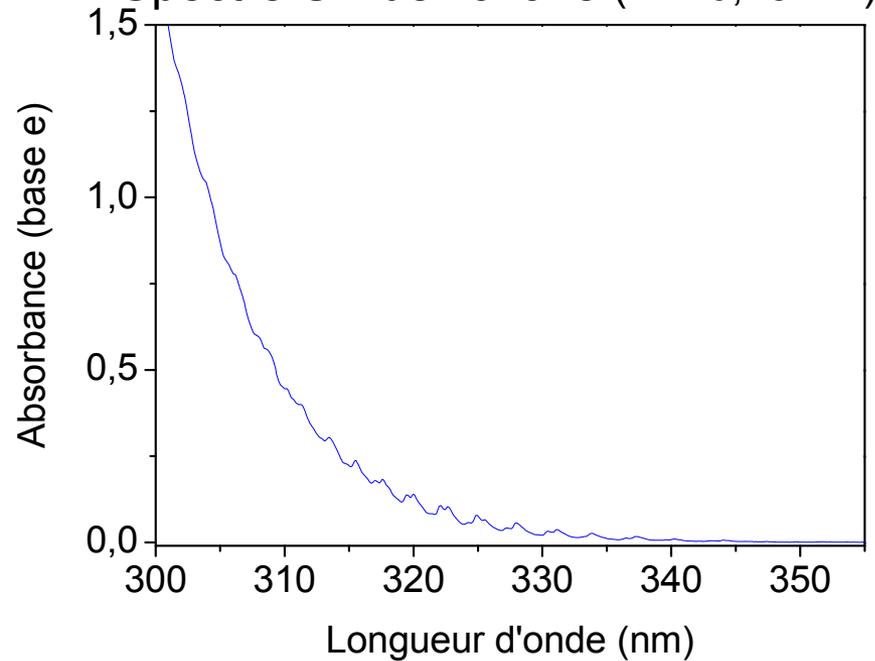
## Intercalibration « relative » IR/UV

- Une vingtaine d'expériences à  $t^\circ$  ambiante et pression atmo. avec différentes concentrations d'O<sub>3</sub> et différents trajets optiques

Spectre IR de l'ozone (R = 0,08 cm<sup>-1</sup>)



Spectre UV de l'ozone (R = 0,18 nm)



< 4%  
> 4%

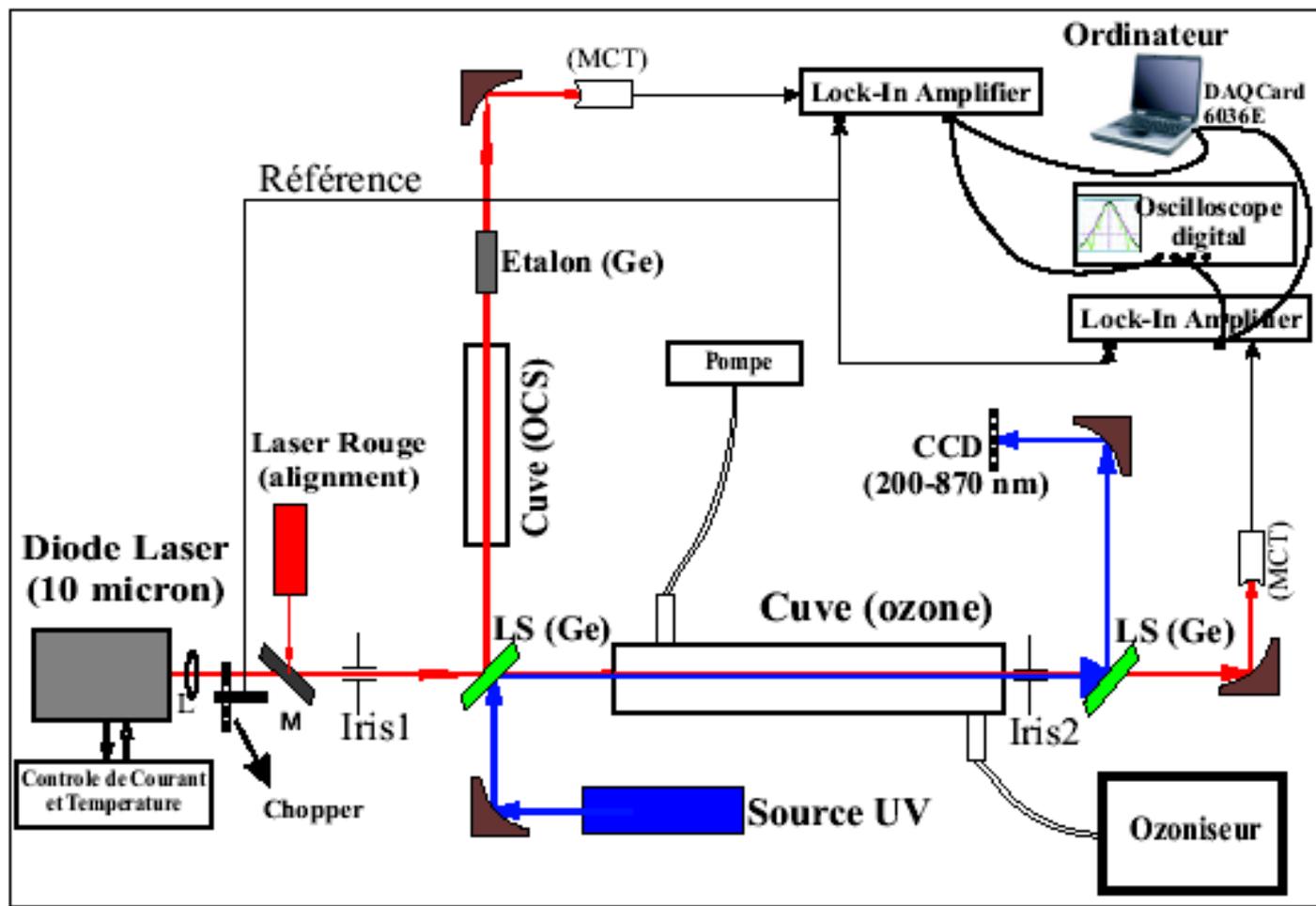
## Rapports $IBI_{IR} / \sigma_{UV}$

Longueurs d'ondes UV (nm)	$IBI_{IR}/\sigma_{UV}$ Ce travail	HITRAN 2000			
		<i>Malicet et al.</i>	<i>Bass et Paur</i>	<i>Bogumil et al.</i>	<i>Burrows et al.</i>
302.15	<b>50,7 ± 0,5</b>	51,3 ± 1,1	51,6 ± 1,6	51,9 ± 1,2	51,2 ± 1,3
307.59	<b>110,9 ± 0,7</b>	110,6 ± 2,4	110,5 ± 3,4	112,2 ± 2,6	110,3 ± 2,8
308.08	<b>114,2 ± 0,7</b>	113,6 ± 2,5	113,7 ± 3,5	115,4 ± 2,7	113,2 ± 2,8
312.57	<b>217,9 ± 2,0</b>	214,3 ± 4,7	215,8 ± 6,7	217,0 ± 5,0	214,6 ± 5,4
313.17	<b>226,8 ± 2,2</b>	226,3 ± 5,0	226,3 ± 7,0	229,4 ± 5,3	227,3 ± 5,7
Ecart (%)		<b>0.3</b>	<b>0.1</b>	<b>-1</b>	<b>0.4</b>

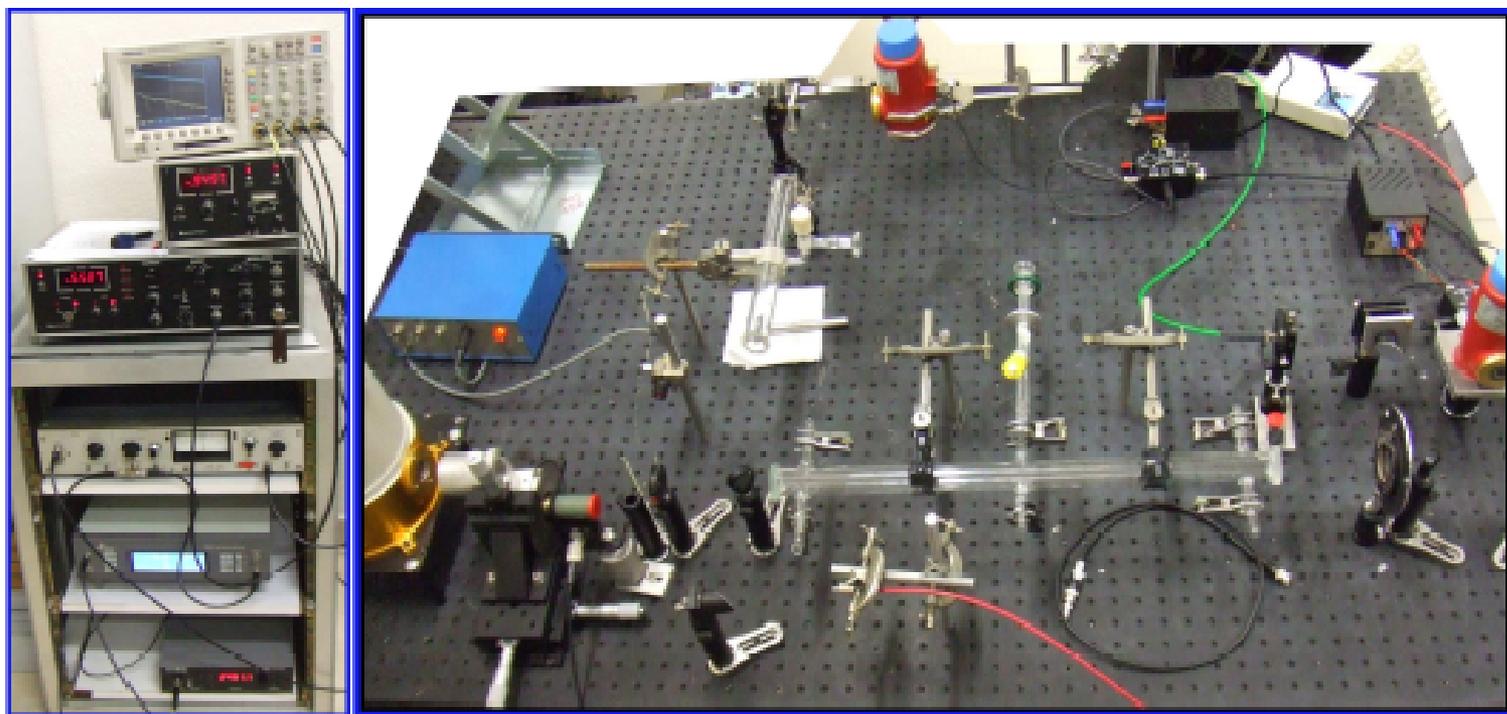
Longueurs d'ondes UV (nm)	$IBI_{IR}/\sigma_{UV}$ Ce travail	HITRAN 2004			
		<i>Malicet et al.</i>	<i>Bass et Paur</i>	<i>Bogumil et al.</i>	<i>Burrows et al.</i>
302.15	<b>50,7 ± 0,5</b>	49,3 ± 1,1	49,6 ± 1,5	49,8 ± 1,1	49,2 ± 1,2
307.59	<b>110,9 ± 0,7</b>	106,3 ± 2,3	106,1 ± 3,3	107,8 ± 2,5	106,0 ± 2,7
308.08	<b>114,2 ± 0,7</b>	109,1 ± 2,4	109,2 ± 3,4	110,9 ± 2,6	108,7 ± 2,7
312.57	<b>217,9 ± 2,0</b>	205,9 ± 4,5	207,3 ± 6,4	208,5 ± 4,8	206,2 ± 5,2
313.17	<b>226,8 ± 2,2</b>	217,5 ± 4,8	217,5 ± 6,7	220,4 ± 5,1	218,4 ± 5,5
Ecart (%)		<b>4.4</b>	<b>4.1</b>	<b>3</b>	<b>4.5</b>

## Intercalibration « relative » IR/UV Bande à 10µm et région 270-290 nm



(Ibrahim, 2006)

## Intercalibration « relative » IR/UV Bande à 10 $\mu$ m et région 270-290 nm



## Rapports IR/UV

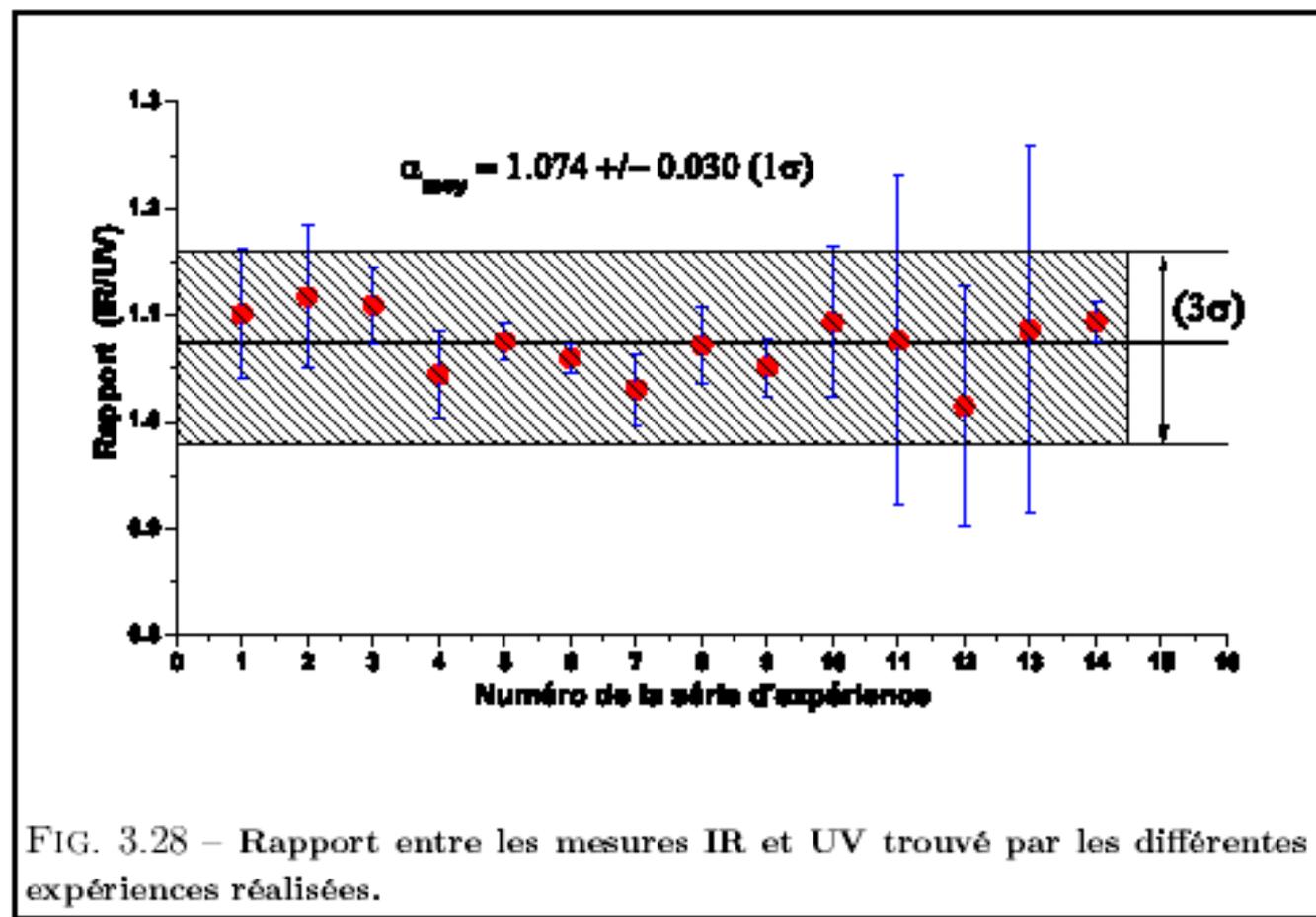
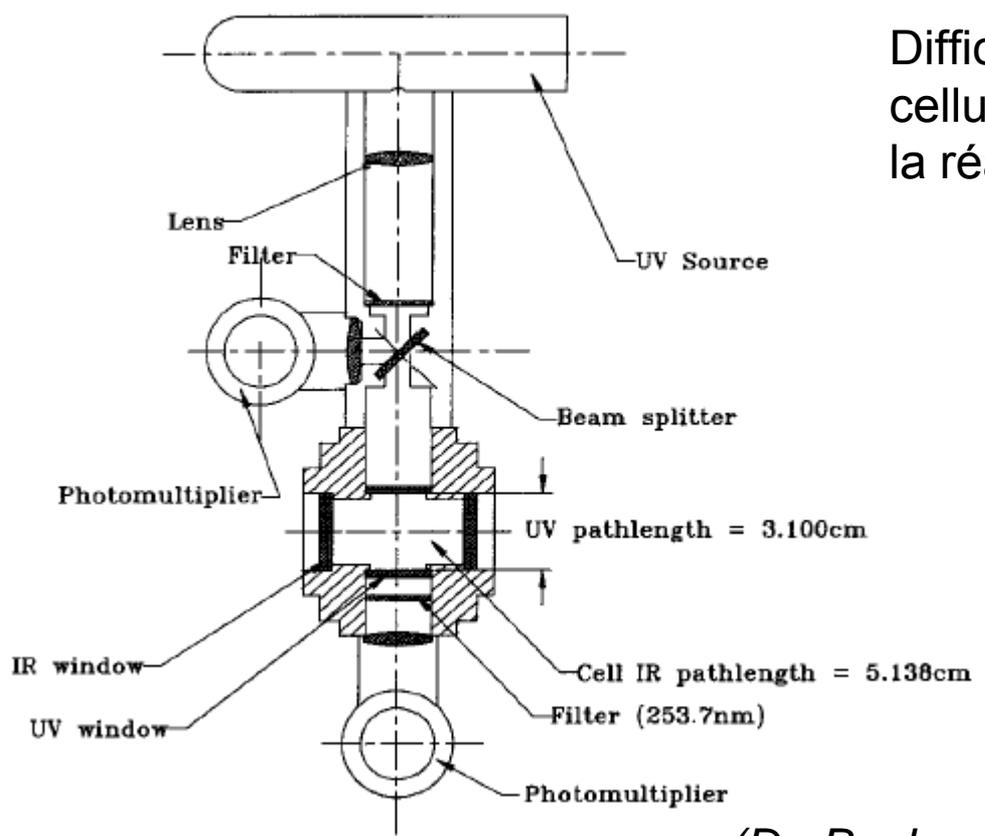


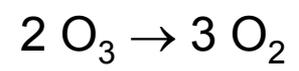
FIG. 3.28 – Rapport entre les mesures IR et UV trouvé par les différentes expériences réalisées.

## Intercalibration « absolue » IR/UV

bande à 10  $\mu\text{m}$  / bande à 254 nm



Difficulté à quantifier  $\text{O}_3$  dans la cellule car décomposition suivant la réaction :



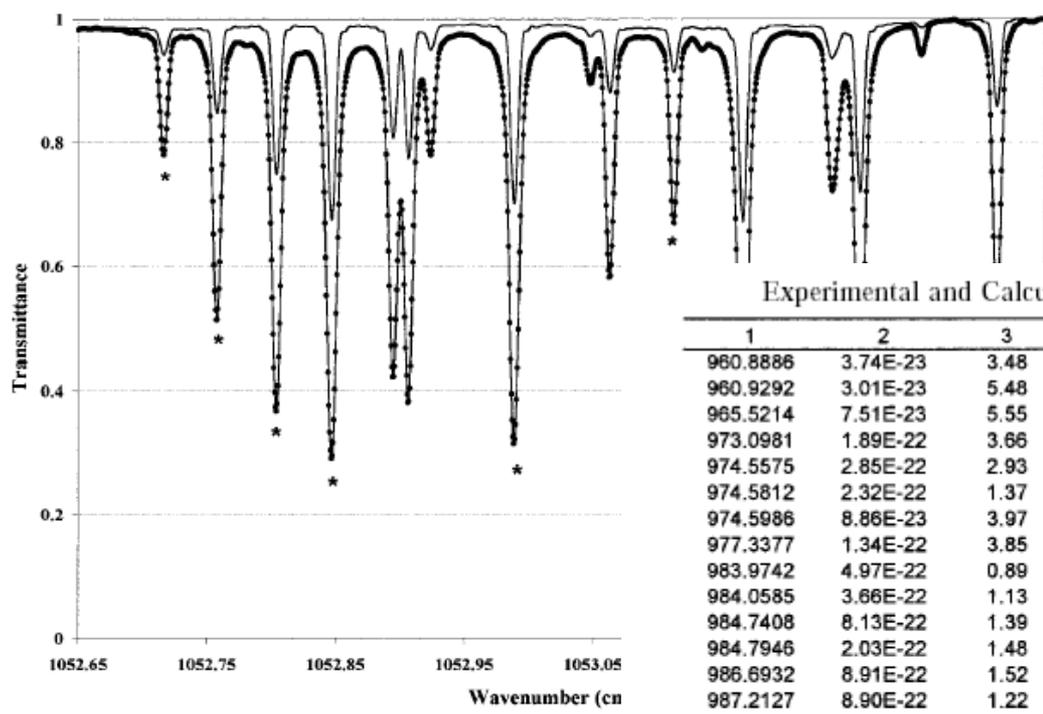
⇒ Ozone quantifié par mesure de la pression dans la cellule

$$p_{\text{O}_3} = 2(p_i - p_T)$$

⇒ Validation par mesure de son absorbance à 254 nm

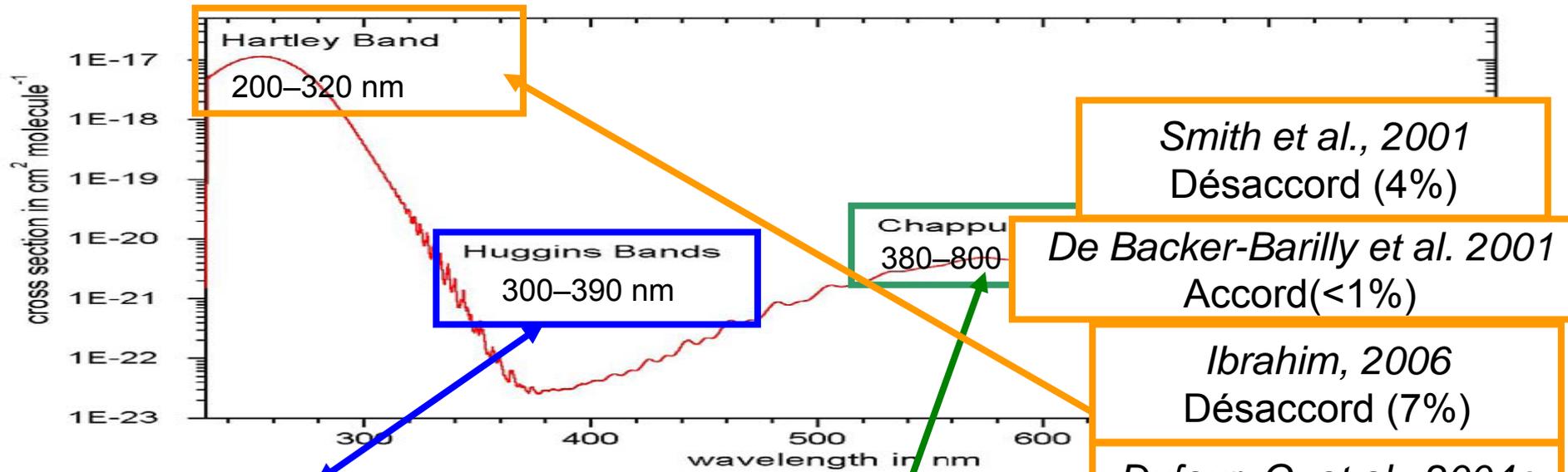
(De Backer-Barilly et Barbe, 2001)

## Intercalibration « absolue » IR/UV



Experimental and Calculated Intensities for the  $\nu_3$  and  $\nu_1$  Bands of  $^{16}\text{O}_3$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
960.8886	3.74E-23	3.48	3.60E-23	3.89	0 0 1	66	1	66	0 0 0	67	1	67	
960.9292	3.01E-23	5.48	2.90E-23	3.79	0 0 1	66	2	65	0 0 0	67	2	66	
965.5214	7.51E-23	5.55	7.60E-23	-1.18	0 0 1	63	0	63	0 0 0	64	0	64	
973.0981	1.89E-22	3.66	1.90E-22	-0.53	0 0 1	58	2	57	0 0 0	59	2	58	
974.5575	2.85E-22	2.93	2.90E-22	-1.72	0 0 1	57	0	57	0 0 0	58	0	58	
974.5812	2.32E-22	1.37	2.37E-22	-2.11	0 0 1	57	1	56	0 0 0	58	1	57	
974.5986	8.86E-23	3.97	9.00E-23	-1.56	0 0 1	55	9	46	0 0 0	56	9	47	
977.3377	1.34E-22	3.85	1.37E-22	-2.19	0 0 1	53	9	44	0 0 0	54	9	45	
983.9742	4.97E-22	0.89	5.05E-22	-1.58	0 0 1	50	6	45	0 0 0	51	6	46	
984.0585	3.66E-22	1.13	3.58E-22	2.23	0 0 1	48	9	40	0 0 0	49	9	41	
984.7408	8.13E-22	1.39	8.10E-22	0.37	0 0 1	50	3	50	0 0 0	51	3	49	
984.7946	2.03E-22	1.48	2.06E-22	-1.46	0 0 1	44	12	33	0 0 0	45	12	34	
986.6932	8.91E-22	1.52	8.88E-22	0.34	0 0 1	49	3	46	0 0 0	50	3	47	
987.2127	8.90E-22	1.22	8.81E-22	1.02	0 0 1	48	5	44	0 0 0	49	5	45	
988.8183	1.07E-21	1.12	1.05E-21	1.71	0 0 1	47	5	42	0 0 0	48	5	43	
990.1807	1.48E-21	1.34	1.46E-21	1.44	0 0 1	46	4	43	0 0 0	47	4	44	
991.1447	1.23E-21	1.15	1.21E-21	1.40	0 0 1	44	7	38	0 0 0	45	7	39	
991.9806	8.15E-22	1.21	8.19E-22	-0.49	0 0 1	41	10	31	0 0 0	42	10	32	
994.2847	8.24E-22	0.80	8.25E-22	-0.12	0 0 1	38	11	28	0 0 0	39	11	29	
994.3555	3.65E-21	1.10	3.69E-21	-1.14	0 0 1	43	0	43	0 0 0	44	0	44	
994.5106	1.08E-21	1.24	1.09E-21	-1.01	0 0 1	39	10	29	0 0 0	40	10	30	
995.5259	9.59E-22	1.47	9.38E-22	2.24	0 0 1	37	11	26	0 0 0	38	11	27	
996.7600	1.06E-21	1.25	1.06E-21	-0.09	0 0 1	36	11	26	0 0 0	37	11	27	
997.5520	3.36E-21	0.89	3.31E-21	1.42	0 0 1	40	5	36	0 0 0	41	5	37	
998.7496	2.97E-21	1.29	2.99E-21	-0.70	0 0 1	38	7	32	0 0 0	39	7	33	



Picquet-Varrault et al., 2005 :  
désaccord de 5 %

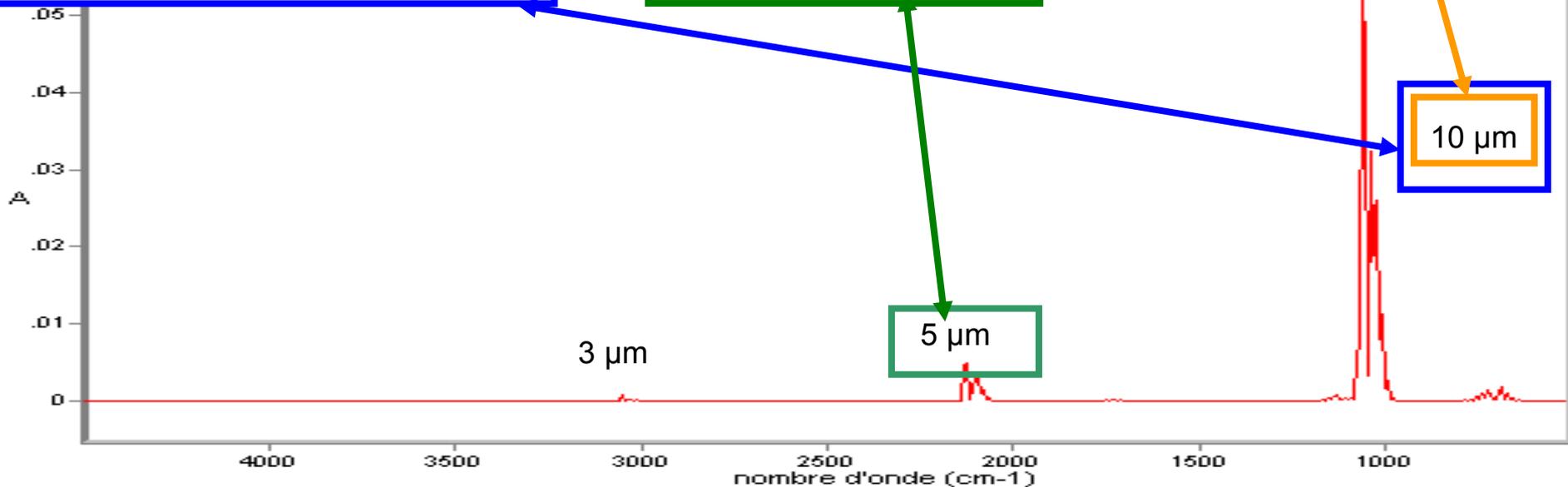
Dufour et al., 2005 :  
accord (<1%)

Smith et al., 2001  
Désaccord (4%)

De Backer-Barilly et al. 2001  
Accord (<1%)

Ibrahim, 2006  
Désaccord (7%)

Dufour, G. et al., 2004 :  
Accord (<1%)



# Quelles conséquences pour les mesures d'ozone ?

- Bilan des études labo: désaccord de 5% pour :
  - ✓ les valeurs de sections efficaces dans IR entre elles
  - ✓ les travaux d'intercomparaison entre eux

⇒ impossible de conclure aujourd'hui sur la cohérence des données IR et UV !

- Des mesures IR et UV de la colonne d'O<sub>3</sub> révèlent désaccord de 5% (*Schneider et al, 2008*)

⇒ Vive controverse au sein de la communauté des spectroscopistes  
De nouvelles études en labo sont nécessaires ...

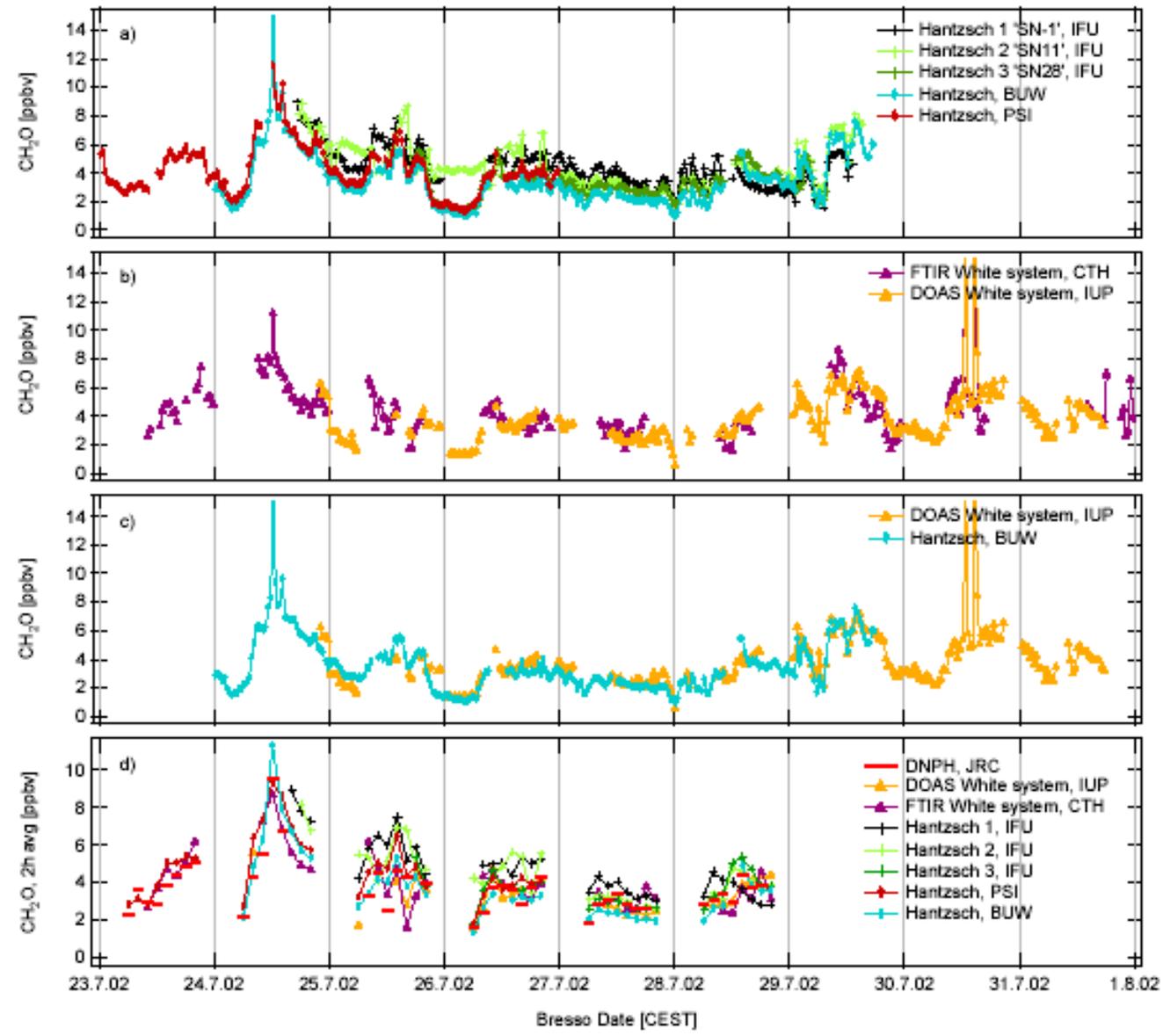
⇒ Aujourd'hui, comparaison des profils d'ozone et combinaison des données IR/UV restent problématiques

# Le formaldéhyde

- Le plus abondant des composés carbonylés
- Polluant primaire et secondaire
- Source de radicaux HOx
- De nombreuses campagnes d'intercomparaison au sol rassemblant les techniques :
  - ✓ DOAS
  - ✓ IRTF ou TDLAS
  - ✓ technique chromatographique (HPLC)
  - ✓ technique Hanzsch

*(Hak et al, 2005; Grutter et al, 2005, ...)*

Authors	Methods	Site / Project	Conc. range	Time span
Kleindienst et al. (1988)	TDLAS Si-Gel DNPH cartridges DNPH solution <b>Hantzsch</b> Enzyme fluorimetry	semi-rural (North Carolina, USA)	1–10 ppbv	16/06–26/06/1986
Lawson et al. (1990)	TDLAS <b>FTIR White system</b> <b>DOAS White system</b> <b>C18-DNPH cartridges</b> <b>Hantzsch</b> Enzyme fluorimetry	urban (Los Angeles metropolitan area, USA)	4–20 ppbv	13/08–21/08/1986
Trapp and de Serves (1995)	<b>Hantzsch</b> <b>C18-DNPH cartridges</b>	tropical continental BL (Venezuela) / ASTROS	<0.05–2 ppbv	10/09–23/09/1993
Gilpin et al. (1997)	TDLAS coil/DNPH <b>Hantzsch</b> Enzyme fluorimetry Si-Gel DNPH cartridges <b>C18-DNPH cartridges</b>	urban (Denver/Boulder metropolitan area, USA)	1–6 ppbv	19/05–03/06/1995
Jiménez et al. (2000)	LP-DOAS Si-Gel DNPH cartridges	suburban (Milan metropolitan area, Italy) / LOOP	0–10 ppbv	02/06–09/06/1998
Cárdenas et al. (2000)	LP-DOAS (two) TDLAS <b>Hantzsch</b>	clean maritime (Mace Head, Ireland) semi-polluted (Weybourne, UK)	<0.05–0.8 ppbv ca. 0.2–4 ppbv	28/07–07/08/1996 14/10–31/10/1996
Pätz et al. (2000)	TDLAS <b>Hantzsch</b>	continental background (Schauinsland, Germany) / SLOPE	1–3 ppbv	22/05/1996
Volkamer et al. (2002)	<b>Hantzsch</b> <b>DOAS White system</b>	smog chamber (EUPHORE, Spain)	25–100 ppbv	April 2002
Grossmann et al. (2003)	LP-DOAS <b>Hantzsch</b>	rural (Pabsthum, Germany) / BERLIOZ	0–7 ppbv	13/07–06/08/1998
Klemp et al. (2003)	<b>Hantzsch</b> TDLAS	urban (downwind of Augsburg, Germany) / EVA	0–4 ppbv	02/03–31/03/1998
Kleffmann, pers. comm.	<b>FTIR White system</b> <b>DOAS White system</b> <b>Hantzsch</b> <b>DNPH cartridges</b>	smog chamber (EUPHORE, Spain) / DIFUSO	<0.1–100 ppbv	May/June 2000
this study	<b>FTIR White system</b> <b>DOAS White system</b> <b>Hantzsch (five)</b> <b>C18-DNPH cartridges</b>	urban (Milan, Italy) / FORMAT	1.5–13 ppbv (30 min. avg.)	23/07–31/07/2002



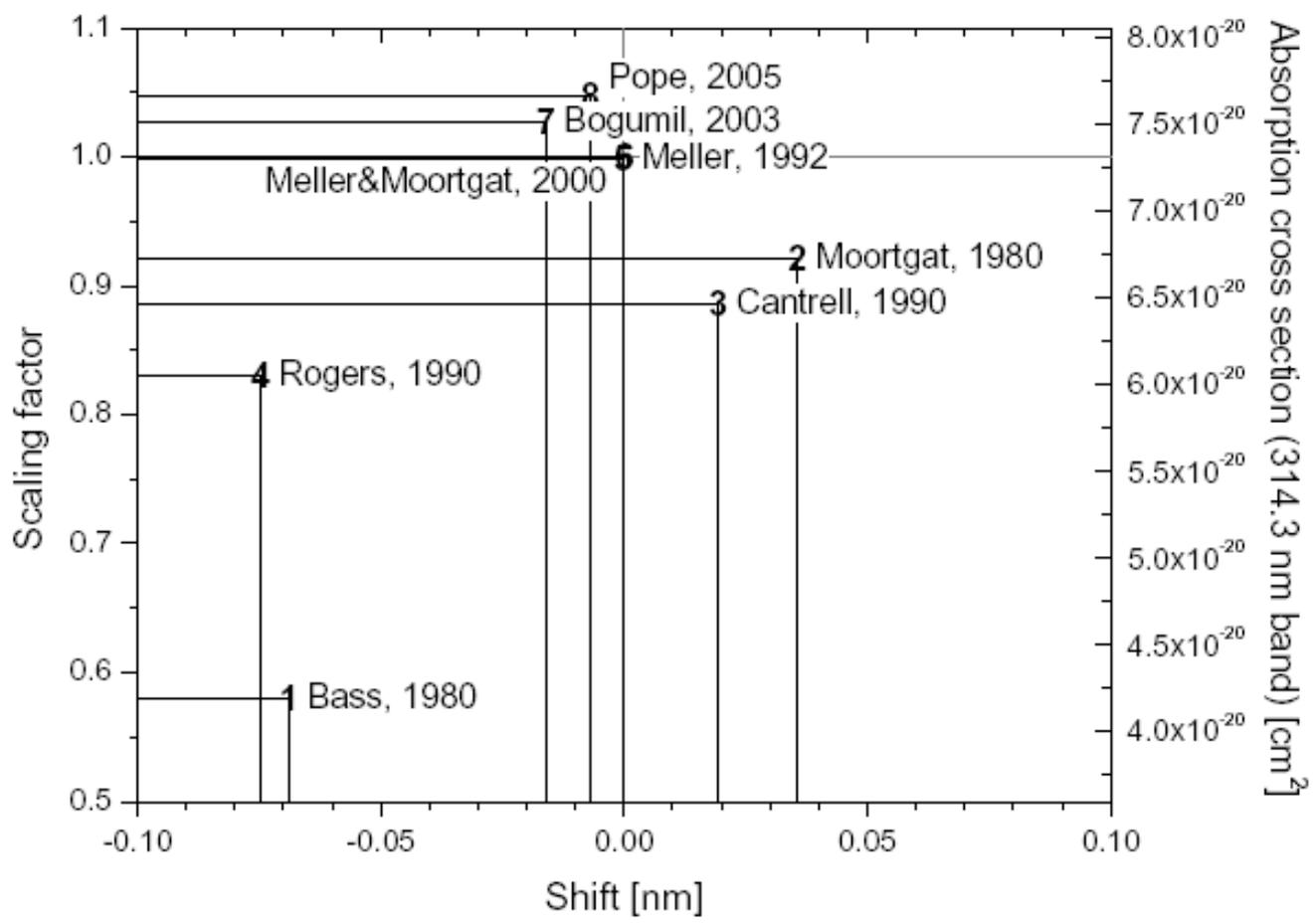
# Le formaldéhyde

## Etudes spectroscopiques en laboratoire

- Etudes spectroscopiques en laboratoire :
  - ❖ **Domaine UV : Désaccord de 20%** entre les sections efficaces publiées
  - ❖ **Domaine IR : Assez bonne cohérence** des sections efficaces (4 données sur 5 en bon accord)

## Le formaldéhyde

### Désaccords entre les spectres UV de la littérature



(Hak et al, 2005)

# Le formaldéhyde

## Quels besoins ?

- ⇒ Besoin de préciser les sections efficaces UV
- ⇒ Besoin de vérifier la cohérence des sections efficaces IR et UV

Pour :

- ❖ La mesure du formaldéhyde dans l'atmosphère
- ❖ Le calcul de ses fréquences de photolyse (UV)

## Intercalibration « absolue » IR/UV

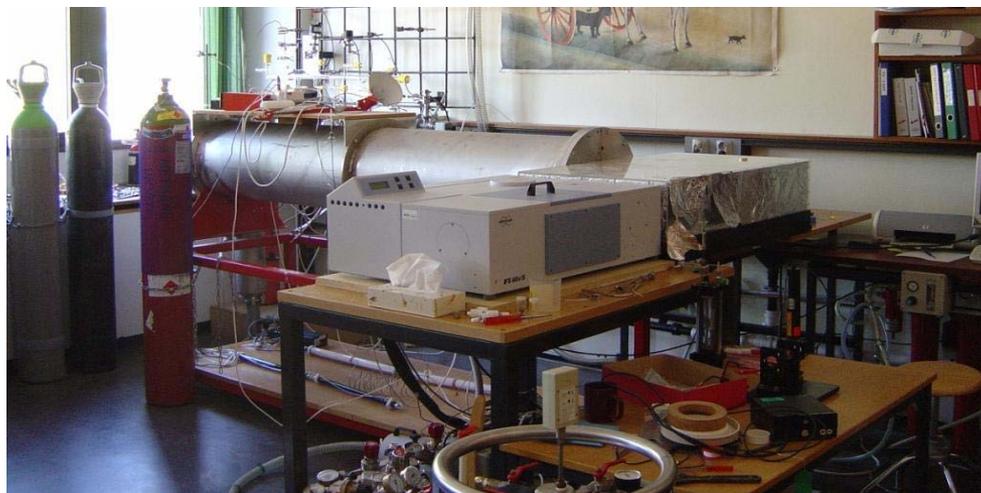


### Réacteur du LISA

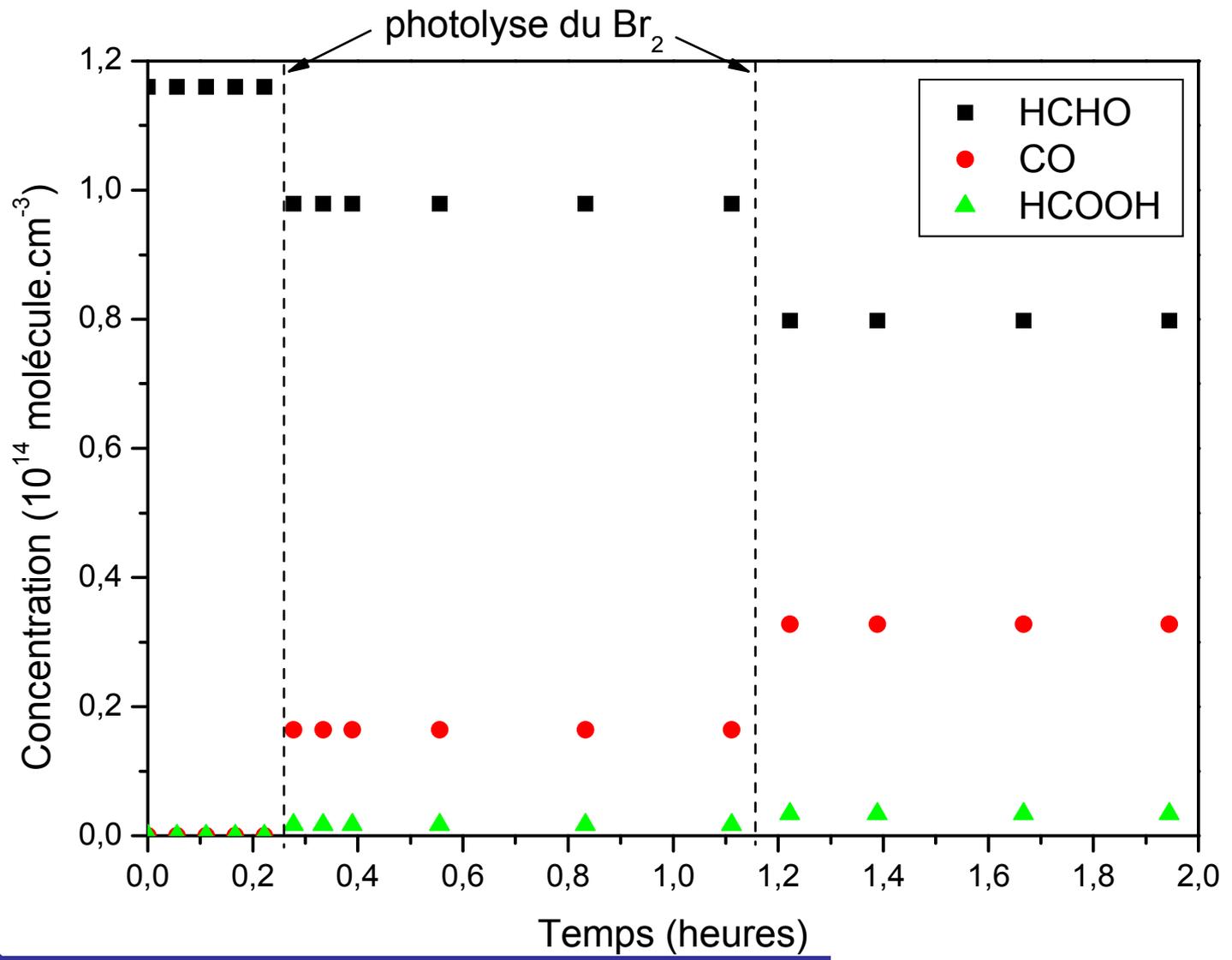
- Réacteur en Pyrex (longueur 6 m, volume 977 L)
- spectrométrie IRTF et UV-visible à long trajet optique

### Réacteur université d'Oslo

- acier inoxydable (longueur 2m, volume 250 L)
- Bruker IFS 66v FTIR
- Path length  $l_{IR}$  : 120 m

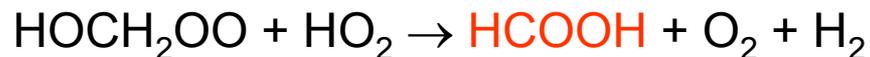
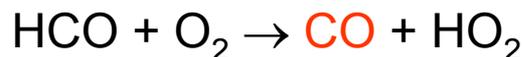
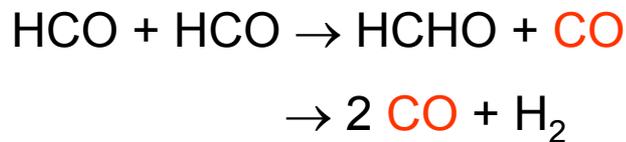
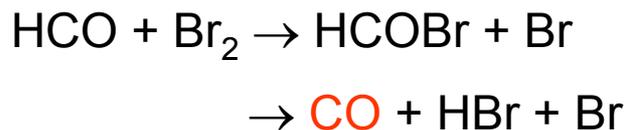
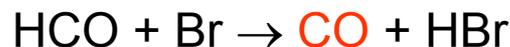
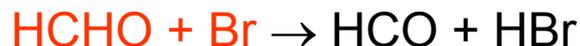
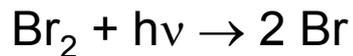


## Intercalibration « absolue » IR/UV



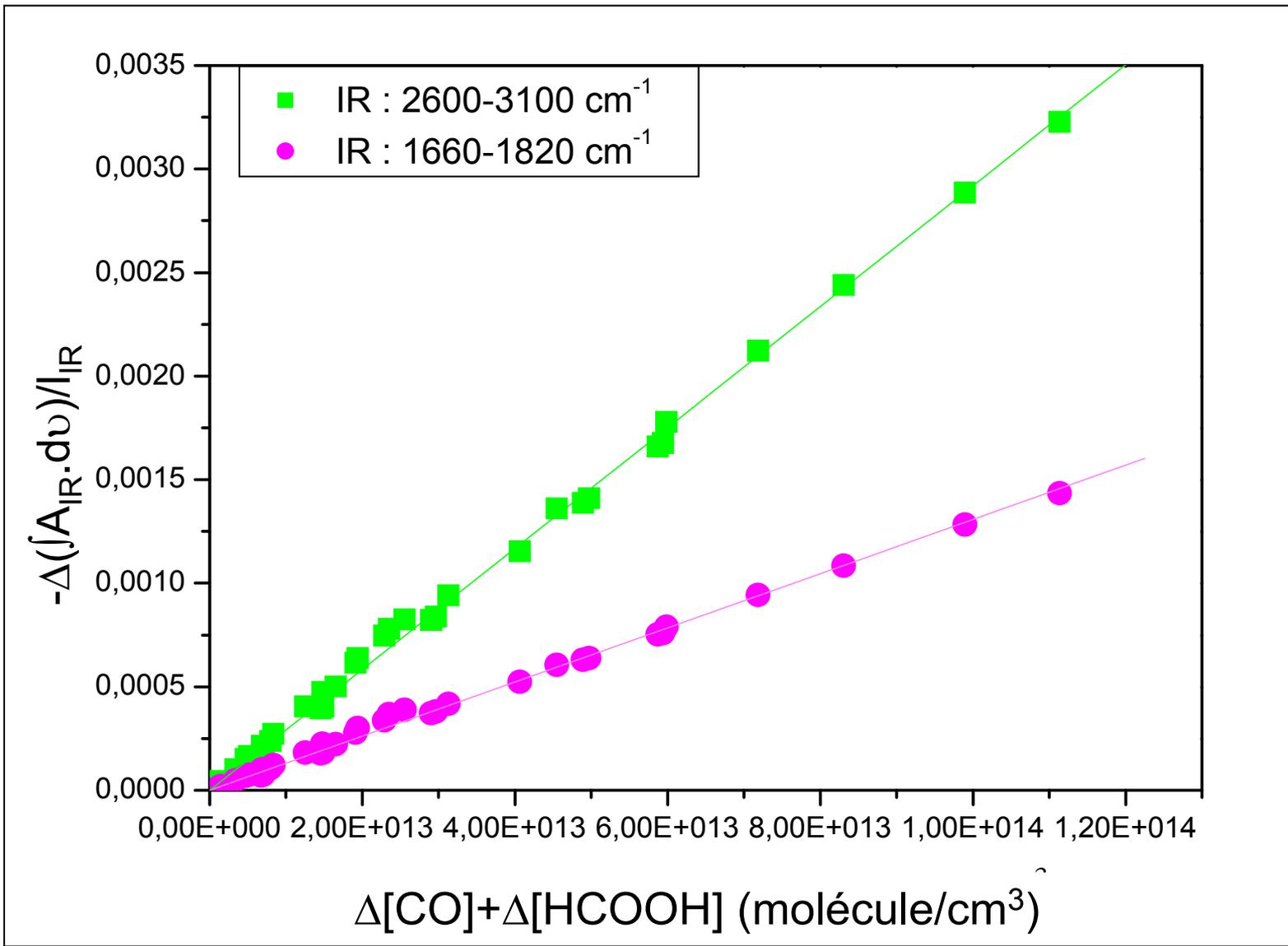
# Intercalibration « absolue » IR/UV

- Utilisation de la chimie pour quantifier le formaldéhyde (titration par Br)



⇒ Quantification des produits de la réaction : CO et HCOOH

(Gratien et al, 2007)



< 4%
> 4%

## IBI<sub>IR</sub> (10<sup>-17</sup> cm/molécule)

Domaine spectral (cm <sup>-1</sup> )	Ce travail	<i>Hisatsune and Eggers, 1955</i>	<i>Nakanaga et al., 1982</i>	<i>Sharpe et al., 2004</i>	<i>Klotz et al., 2004</i>	<i>Herndon et al., 2005</i>
2600-3100	2.92 ± 0.10	2.1 ± 0.9	2.7 ± 0.1	2.8 ± 0.1		
1660-1820	1.31 ± 0.04	0.96 ± 0.20	1.23 ± 0.04	1.26 ± 0.08	1.25 ± 0.13	1.28 ± 0.06

## IBI<sub>UV</sub> (10<sup>-16</sup> cm/molécule)

Domaine spectral (nm)	Ce travail	<i>Meller and Moortgat, 2000</i>	<i>Cantrell et al., 1990</i>	<i>Rogers, 1990</i>	<i>Smith et al., 2006</i>	<i>Pope et al., 2005</i>	<i>Co et al., 2005</i>
300-360	1.17 ± 0.07	1.11 ± 0.05	0.9 ± 0.1	0.95 ± 0.02			
302.8-305.1	1.38 ± 0.04	1.31	1.23	1.22	1.359 ± 0.002		
313.5-316.5	1.40 ± 0.09	1.37	1.32	1.28	1.359 ± 0.010	1.43	
316.5-319.7	1.14 ± 0.06	1.02	0.98	0.94	1.122 ± 0.053	1.15	
351.7-355.5	0.44 ± 0.03	0.42	0.37	0.37			0.411

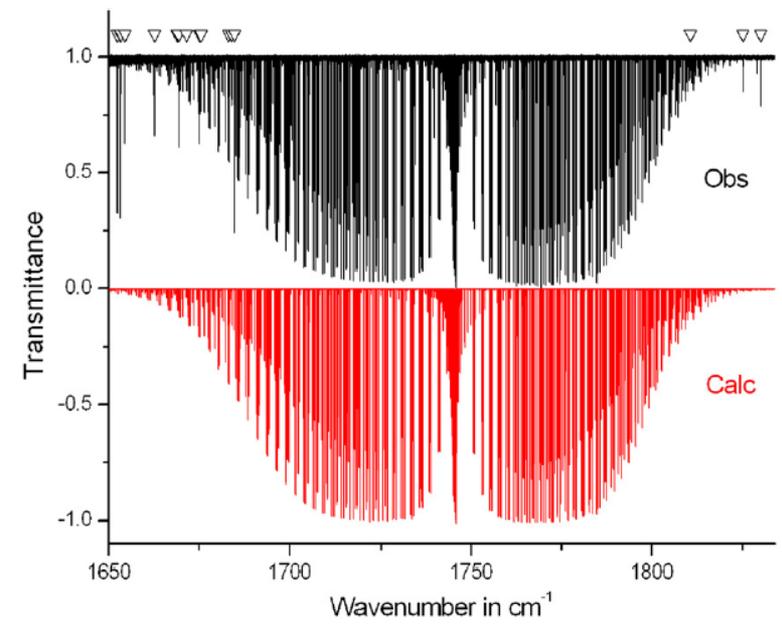
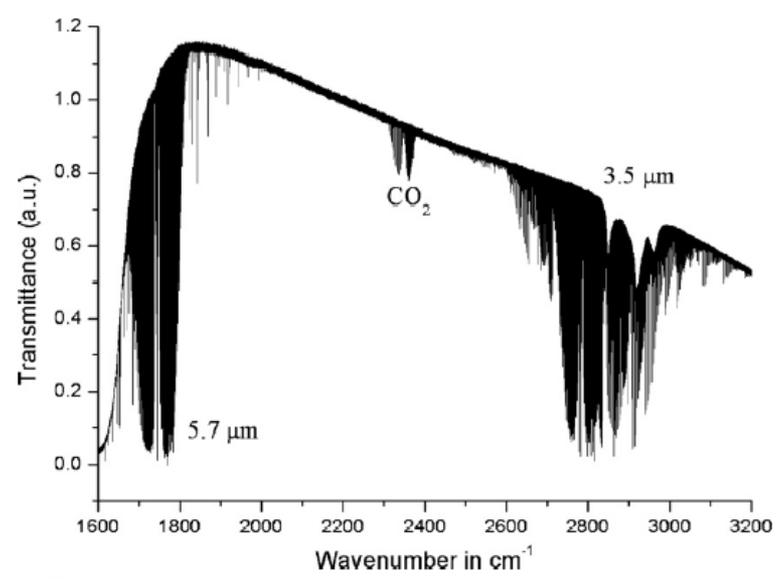
# Quelles conséquences pour les mesures et la photolyse du formaldéhyde ?

- Données UV de *Cantrell et al, 1990* et *Rogers, 1990* sont sous-estimées de 20%
- Ces données sont recommandées dans HITRAN (UV) ...
- ... et utilisées pour les mesures satellitaires (GOME et SCIAMACHY) et dans certains modèles photochimiques (MOCAGE, CHIMERE)
  - ❖ Surestimation des concentrations de HCHO de 20%
  - ❖ Sous-estimation des fréquences de photolyse de 20%
- Et depuis peu, données de *Meller et Moortgat* recommandées dans bases de données (IUPAC, JPL)

## Intercalibration IR/IR

Formaldéhyde : cohérence des sections efficaces pour les bandes IR à 5.7  $\mu\text{m}$  et 3.5  $\mu\text{m}$  ?

- mesure des intensités de raies absolues par IRTF haute résolution entre 1600 et 3200  $\text{cm}^{-1}$
- paramètres utilisés pour la production d'une liste de raies et le calcul de leur intensité



(Perrin et al, 2009)

Merci de votre attention