



UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

U.F.R. Sciences Exactes et Naturelles

École Doctorale Sciences Technologie Santé E.D. 547

THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Reims Champagne-Ardenne

Discipline : Optique et Milieux Dilués

par

Irène MAPPE FOGAING

le 28 Mars 2013

**MESURES PAR SPECTROMÉTRIE LASER DES FLUX DE N₂O et
CH₄ PRODUITS PAR LES SOLS AGRICOLES**

Directeur de thèse

Georges Durry

Co-directeur de thèse

Lilian Joly

Composition du jury :

FLAMANT Pierre
CELLIER Pierre
AUBINET Marc
LOUSTAU Denis
CESCHIA Eric
JOLY Lilian
DURRY Georges

Directeur de Recherche CNRS, Paris
Directeur de Recherche INRA, Grignon
Professeur, Université de Liège en Belgique
Directeur de Recherche INRA, Bordeaux
Maitre de conférences, Toulouse
Chargé de recherche, Université de Reims
Professeur, Université de Reims

Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Président
Examinateur
Co-directeur de thèse
Directeur de thèse

Remerciements

Mon travail de thèse a été mené au Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique de l'université de Reims.

Je tiens d'abord à remercier mon co-encadrant Lilian Joly pour m'avoir bien dirigée tout au long de ma thèse. J'ai beaucoup aimé être un membre de son projet, et ses conseils m'ont toujours été très bénéfiques. Je remercie également mon directeur de thèse Georges Durry pour ses conseils, sa disponibilité et son soutien.

Je remercie particulièrement mes rapporteurs et examinateurs pour le temps qu'ils ont consacré à l'examen de ma thèse.

Je témoigne également ma gratitude aux autres membres de l'équipe pour leur présence et leur disponibilité. Je pense tout d'abord à Nicolas Dumelié, qui m'a initiée au langage Python, et a toujours su répondre à mes préoccupations ; Thomas Decarpenterie pour sa formation à l'utilisation de l'instrument QCLAS, ses conseils et remarques au cours de la rédaction ; sans oublier Xavier Thomas et Julien Cousin.

J'adresse toute ma reconnaissance à Estelle Roth qui m'a beaucoup aidé dans l'interprétation et l'analyse des données de la campagne à Wallis. Également à l'ensemble du personnel du laboratoire GSMA.

Je remercie également Aurore Brut et Tiphaine Tallec pour leur accueil au CESBIO, et pour m'avoir initiée au logiciel Edire.

Un éternel remerciement à mon très cher Adrien Meis pour m'avoir toujours écoutée et énormément soutenue.

Je n'oublierai pas mes parents et mes quatre soeurs, qui malgré la distance, me témoignent tous les jours de leur amour et leur soutien.

Pour finir j'adresse une pensée très forte à ma fille Russelle qui vit très loin de moi, mais qui me donne tous les jours la force d'avancer.

Résumé

Depuis l'ère industrielle, les émissions des gaz à effet de serre, responsables du réchauffement climatique majoritairement d'origine anthropique, ne cessent d'augmenter. Parmi ces gaz, les principaux concernés sont le dioxyde de carbone (CO_2), le protoxyde d'azote (N_2O) et le méthane (CH_4).

Dans le cadre de ma thèse, nous allons nous intéresser majoritairement au N_2O et aussi au CH_4 , qui malgré leurs plus faibles quantités dans l'atmosphère, ils ont un potentiel de réchauffement global largement supérieur à celui du CO_2 .

Ces rejets gazeux anthropiques suffisent à provoquer des modifications climatiques à court ou moyen terme. Il est donc nécessaire de comprendre les phénomènes liés à ces émissions.

De nombreux réseaux européens tels que Euroflux, CarboEuroflux, NitroEurope, CarboEurope, GHG-Europe et ICOS ont activement contribué à la quantification et la compréhension des émissions des gaz à effet de serre. Il subsiste cependant d'importantes incertitudes sur les bilans inter annuels de ces émissions.

Afin de mieux assimiler la variabilité temporelle des émissions de N_2O et CH_4 , il est indispensable de les mesurer continuellement dans le temps en fonction des écosystèmes, des types de sol, et de disposer d'instruments de mesure performants.

Le GSMA grâce à ses compétences en instrumentation, a développé un spectromètre utilisant un laser à cascade quantique, QCLAS (Quantum Cascade Laser Absorption Spectrometer), dédié à la mesure *in situ* de flux de gaz produits par les sols.

Comme dans toute expérimentation, les mesures faites par QCLAS peuvent être contaminées de bruits. Ces bruits peuvent entraîner des biais sur les valeurs de flux calculés. C'est la raison pour laquelle on s'intéressera aux méthodes d'analyses des signaux telles que les transformées en ondelettes, la décomposition en valeurs singulières, dont l'utilisation aura pour objectif d'extraire l'information utile des signaux, et permettra d'améliorer significativement le rapport signal à bruit ainsi que la dispersion des mesures.

Cette thèse est organisée en trois principales parties :

La première est consacrée dans un premier temps aux techniques usuelles de mesure de gaz, où nous introduirons l'instrument QCLAS. On verra ensuite trois techniques usuelles de mesure de flux à savoir : la technique des enceintes closes, l'Eddy corrélation, et le relaxed Eddy accumulation.

La seconde partie portera sur les différentes procédures et méthodes de traitement pour l'optimisation de la mesure expérimentale.

La dernière partie portera sur les différentes campagnes de mesures réalisées avec QCLAS. Ces applications montreront la robustesse de QCLAS ainsi que son aptitude à effectuer des mesures de terrain.

Abstract

Since the industrial revolution, emissions of greenhouse gases (GHG) responsible for global warming, mainly anthropogenic, continue to increase. Among these gases, the main concerned are carbon dioxide (CO_2), nitrous oxide (N_2O) and methane (CH_4).

In my thesis, we will focus mainly on N_2O and CH_4 , which despite their smaller quantities in the atmosphere, have a global warming potential higher than the CO_2 .

These anthropogenic gas emissions are sufficient to cause climatic change in the short or medium term. It is therefore necessary to understand the phenomena linked to these emissions.

Many European networks such as Euroflux, CarboEuroflux, NitroEurope, CarboEurope GHG-Europe and ICOS have actively contributed to the understanding and quantification of greenhouse gases emissions. However it remains considerable uncertainty about the inter-annual balance sheets of these emissions.

To better assimilate the temporal variability of N_2O and CH_4 emissions, it is necessary to measure continuously over time in terms of ecosystems, soil types, and to have performance measurement tools.

The GSMA with its expertise in instrumentation, has developed a spectrometer using a quantum cascade laser, QCLAS (Quantum Cascade Laser Absorption Spectrometer), designed to measure *in situ* gas flow produced by the soil.

As in any experiment, QCLAS measurements may be contaminated by noise. These noises can cause biases in fluxes determination. This is why we will focus on signal processing methods such as wavelet transform, singular value decomposition, with the purpose of extracting useful signal informations and significantly improving the signal to noise ratio and the dispersion of measurements.

This thesis is organized in three main parts :

The first part is devoted first to conventional techniques for gas measurements, where we will introduce the instrument QCLAS. Then, we will examine three usual techniques of flow measurement namely : the technique of closed chambers, Eddy correlation and relaxed Eddy accumulation.

The second part will focus on the different procedures and treatment methods to optimize experimental measurements.

The last part will focus on the various measurements campaigns made with QCLAS. These applications demonstrate the robustness of QCLAS as well as its ability to perform field measurements.

Table des matières

1	Introduction générale	25
1.1	Contexte général de la thèse	25
1.2	Sources et puits du N_2O et CH_4	26
1.2.0.1	Le protoxyde d'azote, N_2O	26
1.2.0.2	Le méthane, CH_4	27
1.3	Objectifs de la thèse	28
I	Méthodes de mesure de N_2O et CH_4	
	Spectroscopie laser d'absorption	31
2	Méthodes de mesure de N_2O et CH_4	33
2.1	Quelques méthodes usuelles pour la mesure de la concentration de gaz .	35
2.1.1	Chromatographie en phase gazeuse	36
2.1.2	Spectrométrie de masse	36
2.1.3	Spectroscopie laser d'absorption	37
2.2	Techniques de mesure de flux	37
2.2.1	Enceintes closes	37
2.2.2	Eddy corrélation (EC)	39
2.2.2.1	Équation de conservation de la masse	39
2.2.2.2	Traitements nécessaires au calcul des flux	42
2.2.3	Relaxed Eddy Accumulation (REA)	44
2.3	Bilan	45
3	Spectroscopie laser en absorption directe	47
3.1	Introduction	51
3.2	Principe de la spectroscopie d'absorption	51
3.2.1	Loi de Beer Lambert	51

TABLE DES MATIÈRES

3.2.2	L'intensité intégrée	52
3.2.3	Le profil moléculaire d'absorption	54
3.2.3.1	L'élargissement naturel	54
3.2.3.2	L'élargissement Doppler	54
3.2.3.3	L'élargissement collisionnel	55
3.2.3.4	Profil de Voigt	55
3.3	Bases de données spectroscopiques	56
3.4	Choix des zones de mesure du N_2O et CH_4	57
3.5	L'instrument de mesure QCLAS	60
3.5.1	Principe de QCLAS	61
3.5.2	Description des éléments optiques de QCLAS	64
3.5.2.1	Trajet du gaz mesuré - thermalisation - asservissement de la pression	65
3.5.2.2	La cellule à gaz	66
3.5.2.3	Choix de la pression du gaz pour une acquisition rapide	68
3.5.2.4	Le système d'acquisition	70
3.5.3	Synthèse depuis l'acquisition des données par QCLAS au traite- ment des spectres	70
3.5.4	Étapes d'inversion des spectres	70
3.5.4.1	Conversion du spectre en fréquence	70
3.5.4.2	La détermination de la ligne de base	72
3.5.4.3	Ajustement de la transmission du gaz et la déduction de sa concentration	74
3.5.5	Mesures pour la calibration de QCLAS	75
3.6	Quelques instruments commerciaux pour la mesure de flux	78
3.7	Bilan	79

II Amélioration de la dispersion et réduction du bruit de la mesure 81

4	Sources d'erreurs sur la mesure des concentrations 83
4.1	Introduction 85
4.2	Les paramètres spectroscopiques de la raie 86
4.3	La température, la pression, et le parcours optique) 87
4.4	La ligne de base 88

TABLE DES MATIÈRES

4.4.1	Méthode 1 : les moindres carrés (MC)	90
4.4.2	Méthode 2 : les Moindres Carrés Tamisés (MCT)	92
4.5	L'offset	94
4.6	Le bruit	95
4.7	Bilan	97
5	Application des transformées par ondelettes en spectrométrie laser	99
5.1	Introduction	103
5.2	Définition	104
5.3	Analyse multi-résolutions, algorithme de décomposition - recomposition du signal	105
5.4	dé bruitage par ondelettes	107
5.4.1	Familles d'ondelettes	108
5.4.2	Fonctions de seuillage	111
5.5	Simulations	114
5.5.1	Détermination de l'ordre de décomposition	114
5.5.2	Choix de l'ondelette mère	115
5.5.3	Choix du seuillage	117
5.5.4	Résumé des choix faits	117
5.6	Application aux données expérimentales - validation des simulations . .	119
5.7	Bilan	125
6	Décomposition en valeurs singulières	127
6.1	Introduction	131
6.2	Définition mathématique de la décomposition en valeurs singulières . .	131
6.3	Approche par simulation	133
6.3.1	Conditions de simulation	133
6.3.2	Valeurs singulières significatives	135
6.3.3	Biais et précision des données	138
6.4	Résultats expérimentaux	141
6.5	Bilan	146
III	Campagnes de mesures	149
7	Campagnes de mesures à Wallis	151
7.1	Contexte et objectifs	153

TABLE DES MATIÈRES

7.2	Choix et description des sites de mesure	154
7.2.1	Parc béton sur sol sableux-limoneux à fleur de nappe (SL1) . . .	155
7.2.2	Parc tournant sur sol sableux-limoneux à fleur de nappe (SL2) .	156
7.2.3	Site sur sol ferralitique limoneux (FL1)	156
7.2.4	Site sur sol ferralitique limoneux (FL2)	157
7.3	Adaptation de QCLAS pour la mesure	159
7.3.1	Raie mesurée	160
7.3.2	Protocole de mesure	162
7.4	Résultats et discussion	163
7.4.1	Analyse statistique	164
7.4.1.1	Description des paramètres mesurés	164
7.4.1.2	Analyse des corrélations	168
7.4.1.3	Classification	172
7.4.2	Bilan des émissions de N_2O et CH_4	173
7.4.3	Bilan de la campagne pour QCLAS et des traitements	175
8	Campagnes de mesures à Toulouse	177
8.1	Contexte et objectifs	179
8.2	Station de mesure de flux "ECoFlux"	179
8.3	Site de mesure	182
8.4	Déroulement des mesures	183
8.5	Protocole détaillé des mesures faites par ECoFlux	185
8.6	Réalisation pratique des lignes de prélèvement QCLAS - ECoFlux . . .	187
8.7	Résultats et discussion	189
8.7.1	Résultats des calibrations	189
8.7.2	Résultats du REA	191
8.7.3	Résultats de l'Eddy corrélation	194
8.8	Bilan et perspectives	197
9	Conclusion générale	201

Liste des tableaux

2.1	Avantages et inconvénients des trois méthodes de mesure : la chromatographie en phase gazeuse (GC), la spectroscopie de masse (MS), et la spectrométrie laser d'absorption (SLA)	36
2.2	Avantages et inconvénients des méthodes de mesure (enceintes closes, Eddy corrélation, Relaxed Eddy Accumulation)	38
3.1	Paramètres spectroscopiques du N_2O (HITRAN)	57
4.1	Intervalles de variation des paramètres spectroscopiques pris en compte dans les simulations	86
5.1	Comparaison des SNR des seuillages doux et dur l'ordre 3	117
5.2	Moyennes des SNR expérimentaux pour les ondelettes db16, db19, sym15 et sym18, sachant que la moyenne initiale est de $M(SNR)_{initial} = 5.53$ avec $Gain_2 = \frac{M(SNR)_{final}}{M(SNR)_{initial}}$	121
5.3	Écart-types des concentrations expérimentales pour les ondelettes db16, db19, sym15 et sym18, aux ordres 3, 4 et 5, sachant que l'écart-type initial est de $STD_{initial} = 2.00e^{-08}$ avec $Gain_1 = 100 \times (\frac{STD_{initial}-STD_{final}}{STD_{initial}})$ 121	
5.4	Comparaison des écarts-types des concentrations de CH_4 obtenues avec avec moyennage sur 100 points et avec TO (sym15, niveau 9 seuillage dur et doux), $Gain = 100 \times (\frac{std_{initia}-std_{final}}{std_{initia}})$	125
7.1	Différents points de mesures choisis sur chacun des sites et les descriptions correspondantes	161

LISTE DES TABLEAUX

Table des figures

1.1	<i>Évolution des moyennes globales des concentrations du CO_2, N_2O et CH_4 de 1979 à 2010 (Dlugokencky et al., (2005), Etheridge et al. (1998))</i>	26
1.2	<i>Représentation schématique de la nitrification (oxydation en condition aérobie des ions ammoniums en nitrites puis en nitrates) et la dénitrification (réduction en condition anaérobie du nitrate en nitrite puis en monoxyde d'azote, protoxyde d'azote ou diazote)</i>	27
1.3	<i>Réseau ICOS (Integrated Carbon Observation System) qui intègre des mesures atmosphériques, en écosystème et océaniques, http://www.icos-infrastructure.eu/</i>	28
2.1	<i>Illustration du principe de mesure par la technique des enceintes</i>	38
2.2	<i>Illustration de la disposition des instruments : cas d'un anémomètre sonore (CSAT3), et d'un analyseur de gaz "open path" LICOR 7500</i>	41
2.3	<i>Illustration du principe de mesure par la méthode d'Eddy corrélation avec un instrument fonctionnant en système fermé</i>	42
2.4	<i>Illustration du principe de mesure par la méthode de Relaxed Eddy Accumulation</i>	45
3.1	<i>Illustration de la loi de Beer Lambert</i>	51
3.2	<i>Représentation des intensités d'absorption des molécules H_2O, CO_2, N_2O et CH_4 entre 1 et 9 micromètres dans les conditions atmosphériques</i>	57
3.3	<i>Zone spectrale offrant une raie isolée de N_2O autour de 2235cm^{-1}. Simulations faites dans les conditions : $T = 300\text{K}$, $P = 40\text{mbar}$, C atmosphérique, $l = 76\text{m}$</i>	58
3.4	<i>Zone spectrale pour la mesure simultanée du N_2O et CH_4 autour de 1270cm^{-1}. Simulations faites dans les conditions : $T = 300\text{K}$, $P = 40\text{mbar}$, C atmosphérique, $l = 76\text{m}$</i>	58

TABLE DES FIGURES

3.5	<i>Simulation du triplet des raies de CO_2, N_2O, et H_2O autour de 2243cm^{-1}. Simulations dans les conditions : $T = 300\text{K}$, $P = 40\text{mbar}$, C atmosphérique, $l = 76\text{m}$</i>	59
3.6	<i>Simulation du triplet des raies de CH_4 autour de 1353cm^{-1}. Simulations dans les conditions : $T = 300\text{K}$, $P = 40\text{mbar}$, C atmosphérique, $l = 76\text{m}$</i>	59
3.7	<i>Photo de l'instrument QCLAS. Instrument compact composé de deux principaux ensembles : un ensemble contenant de montage optique (bloc supérieur) et un ensemble contenant toute l'électronique (bloc inférieur)</i>	61
3.8	<i>Montage expérimental en spectrométrie laser d'absorption directe</i>	62
3.9	<i>Illustration du trajet du faisceau laser dans le cas de QCLAS</i>	62
3.10	<i>(a) Une diode laser à cascade quantique, (b) boîtier contenant la diode laser QCL, intégré à QCLAS</i>	63
3.11	<i>Montage optique de QCLAS : en 1 on a le laser, en 2 la cellule optique, en 3, 4 et 5 sont les éléments du système de thermalisation de QCLAS, dont respectivement un ventilateur, le circuit à eau (Chiller), une plaque de thermalisation, en 6 le Fabry-Pérot, en 7 le détecteur du FP et en 8 l'électrovanne.</i>	64
3.12	<i>Trajet de l'échantillon de gaz mesuré : en (a) l'échantillon d'air est aspiré et rentre dans QCLAS, en (b) il passe dans les tubes et arrive dans la cellule, en (c) il ressort vers la pompe.</i>	65
3.13	<i>Système de thermalisation de QCLAS. Il est composé d'un circuit à eau appelé Chiller et de plaques de thermalisation P1, P2, P3 et P4 par où circule l'eau. Ces plaques thermalisent les éléments du montage et le ventilateur soufflant dans l'environnement optique.</i>	66
3.14	<i>Conception de la cellule de White (http://www.ipm.fraunhofer.de/content/dam/ipm/de/PDFs/Gasmesszelle_WEB.pdf)</i>	67
3.15	<i>Conception de la cellule de Herriott (http://www.ipm.fraunhofer.de/content/dam/ipm/de/PDFs/produktblaetter/AMS_Analysen_Messsysteme/SAW/Gasmesszelle_WEB.pdf)</i>	67
3.16	<i>Temps de renouvellement du gaz dans la cellule en fonction de la pression.</i>	68
3.17	<i>Illustration du temps de réponse de QCLAS</i>	69
3.18	<i>Principe de QCLAS : synthèse de la procédure de traitement des signaux (de leurs acquisitions au calcul des concentrations).</i>	71

TABLE DES FIGURES

3.19	<i>Illustration du pointage des pics du Fabry-Pérot (figure du haut), et de la conversion en fréquences relatives (figure du bas) pour la produre d'inversion des spectres</i>	72
3.20	<i>Spectre avec ligne de base (à gauche), et sans ligne de base (à droite). Exemple fait dans les conditions : $T = 300K$, $P = 40mbar$, C atmosphérique, $l = 76m$.</i>	73
3.21	<i>Illustration de la conversion en fréquences absolues (figure du haut), et de la détermination de la ligne de base (figure du bas) pour la procédure d'inversion des spectres. Exemple fait dans les conditions : $T = 300K$, $P = 40mbar$, C atmosphérique, $l = 76m$.</i>	74
3.22	<i>Déduction de la transmission (figure du haut) et résidus (figure du bas) relativement à la procédure d'inversion des spectres. Exemple fait dans les conditions : $T = 300K$, $P = 40mbar$, C atmosphérique, $l = 76m$.</i>	74
3.23	<i>Système conçu au GSMA piloté automatiquement par QCLAS, permettant de mesurer les bouteilles calibrées</i>	75
3.24	<i>Protocole choisi pour la mesure des bouteilles</i>	76
3.25	<i>Pressions et températures enregistrées : leurs variations respectives ont un écart type de $0.03mbar$ et $0.006^{\circ}C$, et une amplitude (différence entre le minimum et le maximum) moyenne respectivement inférieure à $0.1mbar$ et $0.02^{\circ}C$</i>	76
3.26	<i>Résultats de concentrations : (a) concentrations brutes des bouteilles ; (b) moyennes pour chaque cycle, (c) différences entre les moyennes représentées en (b) et les valeurs de référence</i>	77
3.27	<i>Photos des instruments Campbell TGA-100A, Los Gatos RMT-200, LICOR-7700, et Picarro G1301-f</i>	79
4.1	<i>Erreurs sur les concentrations induites par σ, S_0, γ_{air}, γ_{self} et n_{air}, respectivement en (a), (b), (c), (d), (e)</i>	87
4.2	<i>Erreurs induites par la pression, parcours optique, et température</i>	88
4.3	<i>Différence entre les techniques d'estimation de la ligne de base, CAS1 : par une fonction polynomiale par morceau d'ordre 2 en considérant dans un cas un nombre important de points du signal, CAS2 : par une fonction polynomiale par morceau d'ordre 2 en considérant dans un cas un nombre suffisant de points du signal</i>	89
4.4	<i>Sélection des points pour estimer la ligne de base : zones où l'absorption du signal théorique est inférieure à 0.998</i>	90

TABLE DES FIGURES

4.5	<i>Léger biais commis sur l'estimation de la ligne de base : (a) lignes de base de l'estimation initiale (LB1, en bleu) et finale (LB2, en vert); (b) lignes de base de l'estimation initiale (LB1, en bleu) et finale (LB2, en vert), et ligne de base réelle (courbe rouge); (c) les trois lignes de base superposées au signal</i>	91
4.6	<i>Différence entre les techniques d'estimation de la ligne de base : (a) lignes de base de l'estimation initiale (LB1, en bleu) et finale (LB2, en vert), (b) les précédentes et la ligne de base réelle (courbe rouge), (c) superposition avec le spectre</i>	92
4.7	<i>Illustration sur le signal des itérations par la méthode des moindres carrés tamisés</i>	93
4.8	<i>Itérations par la méthode des Moindres Carrés Tamisés</i>	93
4.9	<i>(a) : signal avec offset (Courbe noire), et signal sans offset (courbe rouge); (b) transmission résultant du signal avec offset (courbe noire) et transmission réelle (courbe rouge); (c) différence entre la transmission résultant du signal avec offset et la transmission réelle; (d) erreurs sur les concentrations induites par l'offset</i>	94
4.10	<i>Représentation de la zone de calcul de l'offset. Il est déduit par une moyenne des points du signal acquis dans l'intervalle]a, Seuil[, où a est inférieur au seuil d'émission du courant (Seuil)</i>	95
4.11	<i>(a) : Modèle non bruité (courbe bleue) et le spectre de plus grande amplitude de bruit (courbe verte, amplitude égale à 0.01), (b) : erreurs induites par le bruit</i>	96
5.1	<i>Algorithme de décomposition en ondelettes (sur trois niveaux de résolution)</i>	105
5.2	<i>Algorithme de décomposition en ondelettes appliqué à un signal bruité de CH₄, simulé dans les conditions : $P = 40\text{mbar}$, $C = 296\text{K}$, $l = 76\text{m}$, $C = 1.9\text{ppm}$ et σ dans $[1352.9\text{ cm}^{-1}, 1353.25\text{ cm}^{-1}]$, sur un niveau de résolution</i>	106
5.3	<i>Fonctions échelle et ondelette de la db2, db16, sym15 et sym18</i>	109
5.4	<i>Fonctions échelle et ondelette de la coif2, bior6.8 et rbio3.1</i>	110
5.5	<i>Fonctions échelle et ondelette de la dmey</i>	111
5.6	<i>Fonction seuillage dur appliquée aux coefficients à valeur dans l'intervalle $[-10,10]$, en considérant deux valeurs de seuil : $\lambda = 2$ (courbe bleue), et $\lambda = 3$ (courbe verte)</i>	112

TABLE DES FIGURES

5.7	<i>Fonction seuillage doux appliquée aux coefficients à valeur dans l'intervalle $[-10,10]$, en considérant deux valeurs de seuil : 2 (courbe bleue), et 3 (courbe verte)</i>	113
5.8	<i>Spectre bruité simulé de CH_4 dans les conditions : $N = 4096$, $P = 40\text{mbar}$, $T = 296\text{K}$, $l = 76\text{m}$, $C = 1.9\text{ppm}$ et $SNR \approx 6$</i>	114
5.9	<i>Calcul du SNR en fonction des niveaux de décomposition pour toutes les ondelettes et les deux types de seuillages : (a) avec seuillage dur, (b) avec seuillage doux</i>	115
5.10	<i>Ondelettes mères sélectionnées dans le cas d'un seuillage dur au niveau 5 : (a) SNR calculé pour les Daubechies, (b) SNR calculé pour les ondelettes choisies à la dernière étape</i>	116
5.11	<i>Comparaison des seuillages dur (c, d) et doux (a, b) avec les transformations (sym15, ordre 3 (a et c)) et db16, ordre 3 (b et d)</i>	118
5.12	<i>Transformées en ondelettes avec le seuillage doux : avec la db16 [(a)SNR=11.9 à l'ordre 3, (c)SNR=3.04 à l'ordre 7] et la rbio3.1 [(b)SNR=-6.96 à l'ordre 6, (d)SNR=4.47 à l'ordre 3]</i>	119
5.13	<i>Étapes de traitement des spectres et concentrations par TO : traits noirs : méthode standard, traits rouges : méthode avec TO appliquée aux spectres, traits magentas : méthode avec TO appliquée aux concentrations</i>	120
5.14	<i>Illustration du dé bruitage des signaux en utilisant une db16 à l'ordre 4 par un seuillage doux : (a) spectre expérimental et son ajustement théorique, (c) les résidus (la différence entre les deux signaux construits en (a)), (b)spectre après TO et son ajustement théorique, (d) les résidus de (b)</i>	122
5.15	<i>(a) concentrations avant et après application des TO aux spectres (db16, niveau4), (b)SNR avant et après application des TO aux spectres (db16, niveau4), std=écart type</i>	123
5.16	<i>Écarts-types (STD) des concentrations brutes de CH_4 (c'est à dire sans filtrage des spectres) et de celles obtenues après filtrage par TO des spectres, pour lesquelles on a appliqué deux types de traitement : TO (avec un seuillage dur) et moyenne glissante. Dans le cas de la TO les écarts-types sont construits en fonction du niveau de décomposition, et pour la moyenne glissante, ils sont construits en fonction du nombre de points du moyennage. Voir le texte pour plus de détails</i>	124

TABLE DES FIGURES

5.17	(a) TO appliquée aux concentrations de CH_4 , (b) comparaison avec un moyennage sur 100 points	126
6.1	Matrice initiale des spectres sur laquelle sera appliquée la SVD	131
6.2	Spectre simulé de N_2O dans les conditions $P = 40\text{mbar}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $C = 320\text{ppb}$, et $l = 76\text{m}$, en noir : bruit gaussien, en bleu : bruit flicker	134
6.3	Valeurs singulières dans le cas du bruit gaussien ((a) : toutes les VS, (c) : zoom entre la deuxième et la trentième VS) et du bruit flicker ((b) : toutes les VS, (d) : Zoom entre la deuxième et la trentième VS) pour les concentrations stables	135
6.4	Valeurs singulières dans le cas du bruit gaussien ((a) : toutes les VS, (c) : zoom entre la deuxième et la trentième VS) et du bruit flicker ((b) : toutes les VS, (d) : Zoom entre la deuxième et la trentième VS) pour les concentrations croissantes	136
6.5	Les quatre premières ondelettes normalisées ($V1$, $V2$, $V3$, et $V4$) pour le cas du bruit flicker : Des concentrations stables (a) et les concentrations croissantes en (b)	137
6.6	Les quatre premières ondelettes normalisées pour le cas du bruit flicker, des concentrations stables en (a) et concentrations croissantes en (b).	139
6.7	Moyennes et écarts-types des résidus des concentrations pour les trois cas d'amplitude de bruit, dans le CAS1 pour le bruit flicker, et le CAS2 pour le bruit gaussien	140
6.8	Représentation des concentrations calculées et résidus correspondants dans le CAS1 pour le bruit flicker (a), et le CAS2 pour le bruit gaussien (b)	140
6.9	(a) : Spectre expérimental de N_2O (en noir) et son ajustement théorique (en rouge), (b) : résidus (différence entre les signaux représentés en (a)), conditions expérimentales : $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 40\text{mbar}$, $l = 76\text{m}$, et $C = 303.52\text{ppb}$	142
6.10	Pourcentage d'énergie du signal en fonction du nombre des VS (a), et les cinq premières ondelettes normalisées $V1$, $V2$, $V3$, $V4$ et $V5$, respectivement en (b), (c), (d), (e), et (f)	144
6.11	Concentrations sans et avec SVD (a), et résidus (b) pour le premier jeu de données	144
6.12	Concentrations sans et avec SVD (a), et résidus (b) pour le deuxième jeu de données	145

TABLE DES FIGURES

6.13	<i>Concentrations sans et avec SVD (a), et résidus (b) pour le troisième jeu de données</i>	145
6.14	<i>Moyennes et écarts-types des résidus des concentrations pour les trois ensembles de données</i>	146
7.1	<i>L'île de Wallis située dans l'Océan Pacifique Sud</i>	153
7.2	<i>Représentation schématique du site SL1, et emplacement des enceintes pour la mesure de flux</i>	155
7.3	<i>Photo représentant le site SL1</i>	156
7.4	<i>Représentation schématique du site SL2, et emplacement des enceintes pour la mesure de flux</i>	157
7.5	<i>Photo représentant le site SL2</i>	157
7.6	<i>Représentation schématique du site FL1, et emplacement des enceintes pour la mesure de flux</i>	158
7.7	<i>Photo représentant le site FL1</i>	158
7.8	<i>Photo représentant le parc utilisé depuis 10 mois sur le site FL1</i>	159
7.9	<i>Représentation schématique du site FL2, et emplacement des enceintes pour la mesure de flux</i>	159
7.10	<i>Photo représentant le site FL2</i>	160
7.11	<i>(a) : signaux enregistrés de N_2O et CH_4 et ligne de base estimée, (b) : signal Fabry-Pérot et pointage, (c) : transmission calculée de N_2O et CH_4, et son ajustement théorique, (d) : Résidus</i>	160
7.12	<i>Quelques images de la campagne de mesures ((a) installation de QCLAS pour les mesures, (b) et (c) mesure en cours dans la localisation ZI1 de SL1 et SL2 respectivement)</i>	162
7.13	<i>Illustration du calcul des flux de N_2O et CH_4 dans deux sites différents : (a) zone impactée (fumier); (b) zone non impactée</i>	163
7.14	<i>Statistiques (histogramme, minimum, médiane, moyenne et maximum) des différentes variables température flux N_2O (FN2O), flux CH_4 (FCH4), pH, humidité, et teneur en NO_3^- (NO3), carbone (C), NO_2^- (NO2) et NH_4^+ (NH4)</i>	165
7.15	<i>Représentation des différentes variables pH, flux de N_2O (FN2O), et teneur en NO_3^- (NO3) en fonction des points de mesures de tous les sites</i>	165
7.16	<i>Représentation des différentes variables humidité, flux de CH_4 (FCH4), et teneur en C (C) et NO_2^- (NO2) en fonction des points de mesures de tous les sites</i>	166

TABLE DES FIGURES

7.17	<i>Corrélations, d'abord pour le total des sites, ensuite pour chacun d'eux, et enfin en fonction des types de zone de mesure.</i>	169
7.18	<i>Classification des différents points de mesures : (a) dans le cas du tableau regroupant les variables pH, flux de N_2O (FN2O), et teneur en NO_3^- (NO_3) et NH_4^+ (NH_4), (b) celui du tableau regroupant flux de CH_4 (FCH₄), et teneur en C (C) et NO_2^- (NO_2), (c) pour toutes les variables</i>	172
8.1	<i>Composants de la station mobile ECoFlux à savoir : le QCLAS, un système de calibration, et un anémomètre sonique tous intégrés dans une remorque permettant de transporter l'ensemble</i>	180
8.2	<i>La station ECoFlux lors du départ du GSMA de Reims pour Toulouse .</i>	180
8.3	<i>Principe de la station mobile ECoFlux : il est composé de QCLAS, version N_2O, d'entrées de gaz pilotées par QCLAS, de senseurs de paramètres thermodynamiques, d'un anémomètre sonique tridimensionnel (GILL HS-50), d'un système de calibration automatique avec des standards atmosphériques fournis par la NOAA, et d'une liaison satellite .</i>	181
8.4	<i>Position de Lamasquère près de Toulouse</i>	182
8.5	<i>Photos de la campagne sur le site de Lamasquère du réseau ICOS. La photo du haut a été prise en Mai, et celle du bas en Juillet</i>	183
8.6	<i>Illustration du protocole de mesure lors de la campagne : par la technique des enceintes, les laboratoires CESBIO et LA effectuaient des mesures de flux de N_2O, CO_2 et H_2O, par la technique de REA, le CNRM effectuait des mesures de CO_2 et H_2O, par la technique d'Eddy corrélation le CESBIO mesurait le CO_2 et H_2O, et le GSMA mesurait le N_2O . . .</i>	184
8.7	<i>Quelques images des instruments prises lors de la campagne : en (a) une enceinte automatique, en (b) une enceinte manuelle, en (c) les sacs pour la mesure en REA, et en (d) les prélèvement des échantillons + et - du REA</i>	185
8.8	<i>Chronogramme de la station ECoFlux : il consistait en des cycles de mesure de 30 minutes, dont environ 25 minutes d'EC et 5 minutes de REA et des calibrations toutes les 7 heures</i>	185
8.9	<i>Détail de la phase des calibrations</i>	186
8.10	<i>Détail de la phase de REA</i>	187
8.11	<i>Réalisation pratique de la plomberie interne de QCLAS</i>	188

TABLE DES FIGURES

8.12	<i>Résultats d'une phase de calibration : (a) valeurs calculées et calibrées, (b) écarts-types des bouteilles, (c) linéarité, (d) écarts absolus entre valeurs calculées et calibrées</i>	189
8.13	<i>(a) les pentes des droites d'ajustement des valeurs calculées en fonction des valeurs calibrées, (b) les coefficients de corrélation correspondants .</i>	190
8.14	<i>(a) Concentrations brutes, (b) moyennes m^+_1, m^+_2, m^-_1 et m^-_2 respectivement des deux séries des sacs + et -, (c) moyenne des couples (m^+_1, m^+_2) et (m^-_1, m^-_2), (d) différence entre $\bar{C}^+$ et $\bar{C}^-$</i>	191
8.15	<i>(a) Différences -en pourcentage- entre les sacs de même nature (+ ou -), (b) écarts-types des concentrations de chaque série de mesure de chacun des sacs, (c) moyennes des concentrations de chaque série de mesure de chacun des sacs</i>	192
8.16	<i>(a) Différence entre les sacs + et -, (b) écarts-types de W, (c) Flux . .</i>	193
8.17	<i>Co-spectres de la concentration de N_2O et de la vitesse verticale du vent W</i>	194
8.18	<i>Réponses du LICOR-7000 en fonction des trois configurations de tubes</i>	195
8.19	<i>Réponses du LICOR avec la plomberie utilisée pour le QCLAS lors de la campagne de mesures</i>	196
8.20	<i>Réponses du QCLAS avec une autre plomberie (1m de tube de $\frac{1}{4}$ " en ligne droite, plus 5cm de tube de $\frac{1}{8}$ " en ligne droite)</i>	196
8.21	<i>Procédure d'inversion des spectres enregistrés des raies de H_2O, CO_2, et N_2O : (a) pointage du Fabry-Pérot, (b) conversion en fréquences, (c) détermination de la ligne de base, (d) calcul de la transmission, (e) résidus</i>	198
8.22	<i>(a) Variations de la concentration de N_2O, (b) variations de la concentration de CO_2, (c) variations de la concentration de H_2O, (d) vitesse verticale du vent, (e) température de l'anémomètre sonique</i>	199

TABLE DES FIGURES

Chapitre 1

Introduction générale

1.1 Contexte général de la thèse

Mon travail de thèse a été mené au Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA) de l'université de Reims (CNRS UMR 7331), encadré par Lilian Joly, Chargé de Recherche, sous la Direction du Professeur Georges Durré. Il se situe dans la thématique détection de gaz à l'état de trace et applications environnementales.

Depuis l'ère industrielle, les émissions des gaz à effet de serre (GES), responsables du réchauffement climatique majoritairement d'origine anthropique, ne cessent d'augmenter (IPCC 2007, GIEC 2001). Parmi ces gaz, les principaux concernés sont le dioxyde de carbone (CO_2), le protoxyde d'azote (N_2O) et le méthane (CH_4). Le suivi des émissions globales de ces gaz, réalisé par les réseaux mondiaux de la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) [1, 2], montre (figure 1.1) l'évolution des moyennes globales de leurs concentrations de 1979 à 2010, qui sont d'environ 55ppm, 240ppb, et 25ppb respectivement pour le CO_2 , N_2O et le CH_4 . Ce qui entraîne un taux de croissance moyen respectivement d'environ 1.7ppm, 7.7ppb, et 0.8ppb par an.

Dans le cadre de ma thèse, nous allons nous intéresser majoritairement au N_2O et aussi au CH_4 ; car malgré leurs plus faibles quantités dans l'atmosphère, ils ont un potentiel de réchauffement global à l'horizon (PRG) largement supérieur à celui du CO_2 ($PRG(N_2O) = 310$, $PRG(CH_4) = 21$, $PRG(CO_2) = 1$).

Ces rejets gazeux anthropiques suffisent à provoquer des modifications climatiques à court ou moyen terme. Il est donc nécessaire de comprendre les phénomènes (puits, sources, ...) liés à ces émissions.

1.2 Sources et puits du N_2O et CH_4

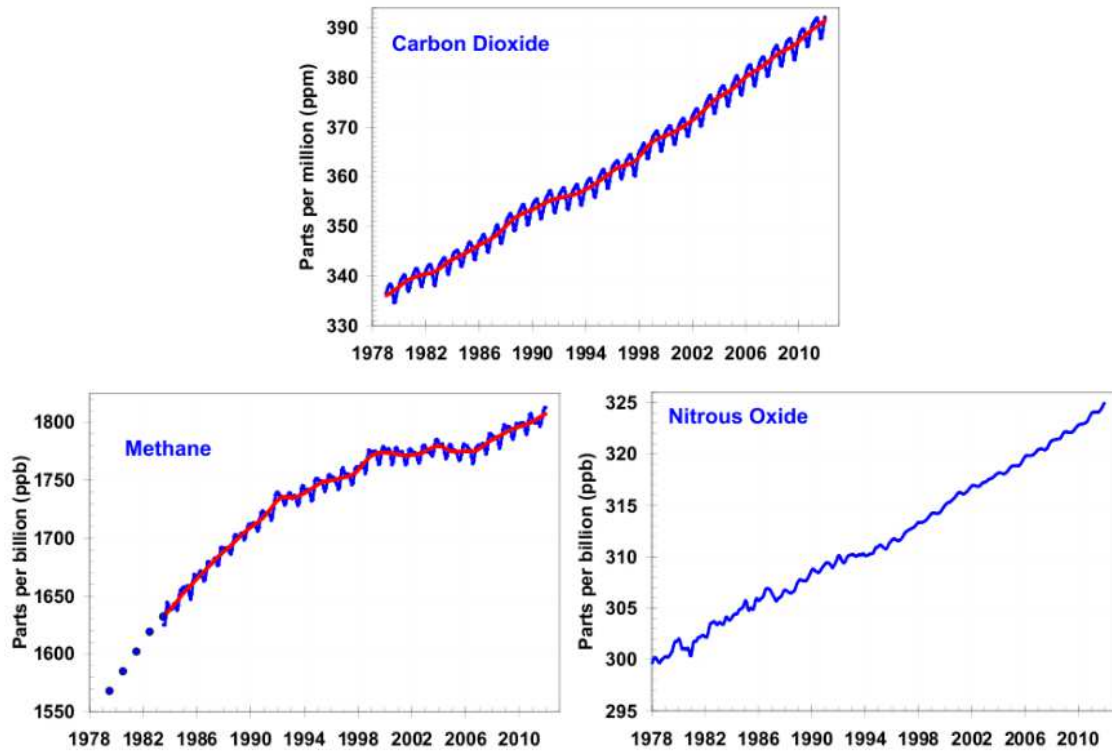


FIGURE 1.1 – Évolution des moyennes globales des concentrations du CO_2 , N_2O et CH_4 de 1979 à 2010 (Dlugokencky et al., (2005), Etheridge et al. (1998))

1.2 Sources et puits du N_2O et CH_4

1.2.0.1 Le protoxyde d'azote, N_2O

Le protoxyde d'azote est responsable d'environ 5 % de l'effet de serre d'origine anthropique (GIEC). La production mondiale de N_2O est en grande partie attribuable à des processus microbiens. Les bactéries produisent du N_2O par nitrification (oxydation en condition aérobie des ions ammoniums en nitrites puis en nitrates : $NH_4^+ \rightarrow NH_2OH \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_3^-$) et dénitrification (réduction en condition anaérobie du nitrate en nitrite puis en monoxyde d'azote, protoxyde d'azote ou diazote : $NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$), tel que schématisé en figure 1.2, qui sont les processus clés dans le cycle naturel de l'azote.

Environ 16% des émissions de N_2O sont d'origine anthropique, et proviennent de trois principales sources :

- La fertilisation des sols :

Le besoin de production conduit à une utilisation croissante des engrais de synthèse

1.2 Sources et puits du N_2O et CH_4

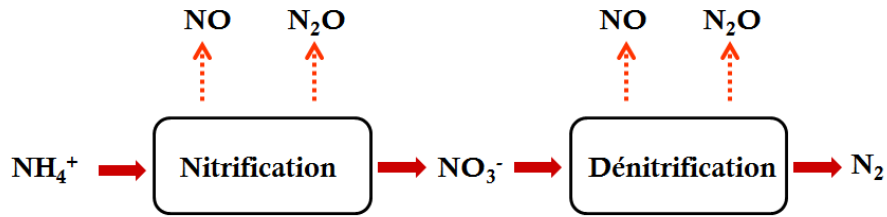


FIGURE 1.2 – *Représentation schématique de la nitrification (oxydation en condition aérobie des ions ammoniums en nitrites puis en nitrates) et la dénitrification (réduction en condition anaérobie du nitrate en nitrite puis en monoxyde d'azote, protoxyde d'azote ou diazote)*

par les agriculteurs, ce qui entraîne une croissance des émissions.

— La gestion du fumier et du bétail :

L'application des déchets animaux sur les sols agit sur le cycle de l'azote et stimule la production de N_2O par différents mécanismes complexes.

— L'utilisation de combustibles fossiles :

La combustion de tout combustible fossile (charbon, pétrole, gaz naturel) engendre des émissions de N_2O .

Le phénomène principal entraînant la consommation de N_2O (puits de protoxyde d'azote) est sa photolyse dans la stratosphère.

1.2.0.2 Le méthane, CH_4

Le méthane engendre environ 15 % de l'effet de serre anthropique (GIEC). Une grande partie de ses émissions est liée aux processus biologiques de la décomposition anaérobie, dans lequel les bactéries décomposent la matière organique en l'absence d'oxygène.

Les principaux secteurs d'origine anthropique responsables de la production du CH_4 sont :

— L'élevage de bétail :

Le bétail peut libérer ce gaz de deux façons différentes : d'une part les ruminants dégagent naturellement de grandes quantités de méthane par leur processus digestif impliquant la fermentation gastro-entérique, d'autre part, il est dégagé par le fumier et le lisier des animaux.

— L'enfouissement des déchets :

Nos différents déchets tels que les déchets ménagers contiennent de la matière or-

1.3 Objectifs de la thèse

ganique. Ces derniers, souvent accumulés, se décomposent et forment des quantités importantes de méthane.

— L'exploitation minière et la distribution de combustibles fossiles :

Le CH_4 est libéré à chaque fois que sont extraits du sol charbon, pétrole ou gaz naturel, ainsi que par le biais des transports (Camion, ...)

Le phénomène essentiel de consommation du CH_4 (puits de méthane) est son oxydation par les radicaux OH dans la troposphère. Il peut également être oxydé au niveau du sol par les bactéries méthanotrophes.

Dans le cadre de ma thèse, on s'intéressera particulièrement aux émissions du N_2O et CH_4 dans le secteur agricole, comme étant le principal secteur responsable de leurs émissions (au moins 58% et 47% des émissions respectives de N_2O et CH_4 (IPCC 2007)).

1.3 Objectifs de la thèse

De nombreux réseaux européens tels que Euroflux, CarboEuroflux, NitroEurope, CarboEurope, GHG-Europe et ICOS ont activement contribué à la quantification et la compréhension des émissions des gaz à effet de serre.

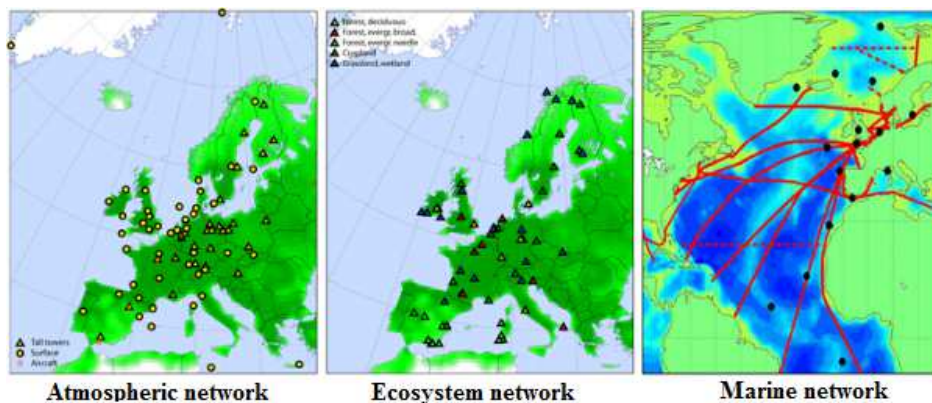


FIGURE 1.3 – Réseau ICOS (*Integrated Carbon Observation System*) qui intègre des mesures atmosphériques, en écosystème et océaniques, <http://www.icos-infrastructure.eu/>

Le réseau ICOS, par exemple, intègre des mesures atmosphériques, terrestres et marines (figure 1.3), et a pour objectifs de mesurer l'effet des émissions liées aux activités humaines, et comprendre les processus d'échanges des gaz à effet de serre entre végétations, atmosphère et océans. Ainsi, il fournit des observations à long terme, nécessaires

1.3 Objectifs de la thèse

pour comprendre l'état actuel et prédire le comportement futur du cycle global du carbone et des émissions de gaz à effet de serre.

Il subsiste cependant d'importantes incertitudes sur les bilans inter annuels de ces émissions.

Afin de mieux assimiler la variabilité temporelle des émissions de N_2O et CH_4 , il est indispensable de les mesurer continuellement dans le temps en fonction des écosystèmes, des types de sol, ..., et de disposer d'instruments de mesure performants.

Le GSMA grâce à ses compétences en instrumentation, a développé un spectromètre utilisant un laser à cascade quantique, QCLAS (Quantum Cascade Laser Absorption Spectrometer), dédié à la mesure *in situ* de flux de gaz (N_2O et CH_4 en particulier) produits par les sols [3]. Pour ce faire, cet instrument doit répondre au cahier des charges suivant :

- Fournir des données précises
- Sensible (l'ordre de 0.05%)
- Réaliser des mesures avec une vitesse d'acquisition élevée (1 Hz à 10 Hz)
- Opérer de façon autonome dans des conditions de terrain (température ambiante comprise entre $-5^{\circ}C$ à $45^{\circ}C$) [4, 5].

Les performances de QCLAS seront étudiées à l'aide de longues séries de mesures avec bouteilles de gaz calibrées pour évaluer son exactitude et sa précision.

Comme dans toute expérimentation, les mesures faites par QCLAS peuvent être contaminées de bruits pouvant être d'origine électrique, électronique, ou optique. Ces bruits peuvent entraîner des biais sur valeurs de flux calculés. C'est la raison pour laquelle on s'intéressera aux méthodes d'analyses des signaux telles que les transformées en ondelettes [6–13], la décomposition en valeurs singulières [14–17], dont l'utilisation aura pour objectif d'extraire l'information utile des signaux, et permettra d'améliorer significativement le rapport signal à bruit ainsi que la dispersion des mesures [4, 18].

Ma thèse sera organisée en trois principales parties :

La première sera consacrée dans un premier temps aux techniques usuelles de mesure de gaz : nous nous attarderons beaucoup plus sur les méthodes optiques dont la spectrométrie laser d'absorption. Puis nous introduirons l'instrument QCLAS, dont on présentera le principe, les caractéristiques ainsi que la procédure d'acquisition des signaux. Ensuite nous verrons trois techniques usuelles de mesure de flux à savoir : la technique des enceintes closes [19–21], l'Eddy corrélation (Aubinet et al., 2012 [22]), et le Relaxed Eddy Accumulation [23–25], dont on présentera les avantages et inconvénients, ainsi que leurs applications aux mesures de terrain.

1.3 Objectifs de la thèse

La seconde partie portera sur les différentes procédures et méthodes de traitement pour l'optimisation de la mesure expérimentale.

La dernière partie portera sur les différentes campagnes de mesures réalisées avec QCLAS. Ces applications montreront la robustesse de QCLAS ainsi que son aptitude à effectuer des mesures de terrain.

Nous noterons que l'implémentation des différentes procédures et techniques dont il sera question dans cette thèse ont été majoritairement effectuées en utilisant le logiciel Python (www.python.org). Python est un langage de programmation dynamique qui peut être étendu avec de nombreux modules intégrés [26] tels que Scipy (www.scipy.org) [27] et Numpy [28], et fournit de nombreux outils pour la manipulation de données interactive, la visualisation et le développement scientifique.

Première partie

Méthodes de mesure de N_2O et CH_4
Spectroscopie laser d'absorption

Chapitre 2

Méthodes de mesure de N_2O et CH_4

Sommaire

2.1	Quelques méthodes usuelles pour la mesure de la concentration de gaz	35
2.1.1	Chromatographie en phase gazeuse	36
2.1.2	Spectrométrie de masse	36
2.1.3	Spectroscopie laser d'absorption	37
2.2	Techniques de mesure de flux	37
2.2.1	Enceintes closes	37
2.2.2	Eddy corrélation (EC)	39
2.2.3	Relaxed Eddy Accumulation (REA)	44
2.3	Bilan	45

2.1 Quelques méthodes usuelles pour la mesure de la concentration de gaz

Dans la littérature, il existe un grand nombre de choix de méthodes de mesure [3, 5, 29] (chimiques, optiques, ..). Pour les utilisateurs il est préférable que ces dernières soient adaptées à leurs applications, efficaces, simples d'utilisation, pratiques, sensibles, précises...

Afin de juger de l'importance ou de l'efficacité d'une méthode, certains critères scientifiques peuvent être évalués, à savoir :

La stabilité : une méthode stable permet de travailler dans les mêmes conditions, et ainsi de minimiser les erreurs ou de ré étalonner continuellement l'instrument de mesure.

La limite de détection : elle se définit comme la plus petite variation de concentration mesurable par l'instrument.

La répétabilité : une méthode répétable signifie qu'elle abouti à la même conclusion pour toutes répétitions faites sur une courte durée et réalisées suivant le même mode opératoire, les mêmes conditions et équipements de mesure, par le même observateur au même lieu.

La sélectivité : elle se définit comme la capacité de la méthode à détecter la présence d'un et unique gaz donné.

La rapidité : il existe peu d'appareils permettant de travailler à des fréquences élevées ($>10\text{Hz}$), ce qui est un handicap si on s'intéresse aux méthodes nécessitant de travailler rapidement telle que l'Eddy-corrélation.

L'autonomie et la transportabilité : ce sont des critères importants : l'autonomie implique un gain de temps et de main d'oeuvre, et la transportabilité est pratique car permet l'adaptation sur le terrain (ce n'est pas toujours le cas pour la plupart des instruments).

Parmi toutes les méthodes qui existent, certaines sont très performantes en terme de sensibilité et sélectivité à savoir : la chromatographie en phase gazeuse (GC), la spectroscopie de masse (MS), [30–34], et la spectrométrie laser d'absorption (SLA) [3–5]. Nous parlerons brièvement de l'utilisation de ces dernières dans cette section, et justifierons du choix de la méthode dont il est question dans cette thèse, la spectrométrie laser d'absorption.

2.1 Quelques méthodes usuelles pour la mesure de la concentration de gaz

2.1.1 Chromatographie en phase gazeuse

Son principe consiste à séparer des molécules d'un mélange de gaz. Cette technique (voir tableau 2.1) a en plus de sa précision, stabilité et sélectivité, l'avantage de pouvoir mesurer plusieurs espèces à la fois. Cependant l'instrument de mesure est assez encombrant (non transportable), nécessite un étalonnage régulier, et a un temps de réponse variant entre 5 et 40 minutes qui n'est pas compatible pour toutes les applications, en particulier pour la mesure de flux par Eddy corrélation, qu'on verra dans la suite, qui nécessite un instrument transportable et rapide.

Méthodes	Avantages	Inconvénients
GC	Sélective Précise Multi-espèces Stable	Encombrante Pas rapide (plusieurs minutes) Calibrations régulières Coûteux
MS	Sélective Précise Multi-espèces (sauf réactifs instables) Stable	Encombrante Pas rapide (plusieurs minutes) Calibrations régulières Très coûteux
SLA	Sélective Précise Rapide (l'ordre de la milli seconde) Transportable Pas de calibrations régulières Stable	Difficile de mesurer plusieurs gaz (supérieur à 3 gaz) Coûteux

TABLE 2.1 – Avantages et inconvénients des trois méthodes de mesure : la chromatographie en phase gazeuse (GC), la spectroscopie de masse (MS), et la spectrométrie laser d'absorption (SLA)

2.1.2 Spectrométrie de masse

Elle consiste à identifier des molécules par la mesure de leur masse atomique ou molaire. C'est une technique adaptée à la détection des molécules à l'état de trace, et présente pratiquement les mêmes avantages et inconvénients que la GC (respectivement : précision, stabilité, multi-espèces, sélectivité, et encombrement, temps de

2.2 Techniques de mesure de flux

réponse, .., voir tableau 2.1). Elle est souvent couplée à la méthode précédente, connu sous la dénomination GC/MS. L'assemblage des deux méthodes permet de disposer d'un outil analytique plus performant (meilleure sensibilité, faible quantité d'échantillon à analyser,..), mais souffre également d'inconvénients tels que l'encombrement et la fréquence des calibrations.

2.1.3 Spectroscopie laser d'absorption

Son principe consiste à mesurer l'absorbance d'une molécule lorsque cette dernière reçoit une radiation lumineuse. Comme le montre le tableau 2.1, c'est une méthode précise, sensible, stable, qui permet de faire des mesures rapides avec des instruments qu'on peut transporter. Dans le chapitre suivant, cette méthode sera vue avec plus de détails. Elle présente cependant un inconvénient qui est celle de mesurer simultanément plusieurs gaz (car on ne peut pas scanner une grande zone spectrale).

La spectrométrie d'absorption est la technique la mieux adaptée pour mesurer les flux de gaz, car elle permet de remplir tous les critères précédemment cités, à savoir : stabilité, précision, sensibilité, rapidité, et autonomie.

Malgré la difficulté de mesurer simultanément plusieurs espèces, cette technique satisfait à la mesure d'espèces telles que le N_2O et CH_4 (les multiples applications dont il sera question dans la suite le montrerons).

2.2 Techniques de mesure de flux

Pour un bon suivi des émissions de N_2O et CH_4 , il faut mesurer de façon fiable leurs concentrations et leurs flux dans le temps. Les mesures de flux sont déduites de celles des concentrations en calculant la variation de ces dernières par unité de temps.

De nombreuses techniques de quantification de flux de gaz sont utilisées dans plusieurs études [19–25, 35–38]. Nous allons dans cette partie présenter trois d'entre elles à savoir : la méthode des enceintes closes, l'Eddy covariance (ou corrélation), et le Relaxed Eddy Accumulation (REA).

2.2.1 Enceintes closes

Son principe consiste à mesurer les émissions du sol dans une enceinte fermée et enfoncée jusqu'à une certaine distance dans le sol, et de déduire les flux par la mesure dans le temps de l'accumulation du gaz dans l'enceinte.

2.2 Techniques de mesure de flux

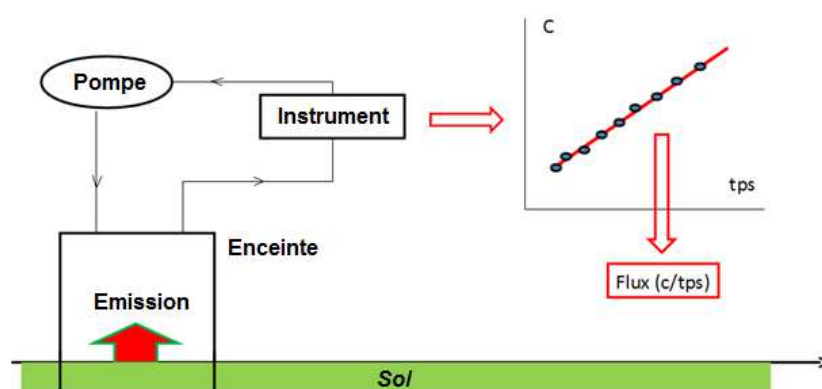


FIGURE 2.1 – Illustration du principe de mesure par la technique des enceintes

	Avantages	Inconvénients
Enceintes	Simple à réaliser Non nécessité d'instruments rapides Économique	Mesures ponctuelles Perturbation du milieu Besoin de main d'oeuvre régulière
EC	Grande intégration temporelle et spatiale	Fréquence > 10Hz Rare pour certaines molécules
REA	Pas besoin d'analyseur à fréquence élevée	Perte de données (choix du seuil) Mécanique contraignante

TABLE 2.2 – Avantages et inconvénients des méthodes de mesure (enceintes closes, Eddy corrélation, Relaxed Eddy Accumulation)

La figure 2.1 en est une illustration. En effet, le gaz émis par le sol entre dans l'enceinte, puis passe par l'instrument de mesure et est ensuite aspiré puis rejeté dans l'enceinte grâce à une pompe. Cette circulation étant en circuit fermé, toute émission dans l'enceinte entraîne une augmentation de la concentration du gaz (figure 2.1 de droite). Le flux est déduit en calculant la pente de la droite d'ajustement de ces dernières par :

$$F = \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (2.1)$$

2.2 Techniques de mesure de flux

L'équation 2.1 rend un flux F exprimé en unité de concentration (rapport de mélange) par unité de temps.

Les principaux avantages et inconvénients de cette technique sont résumés au tableau 2.2.

En effet, elle est simple à réaliser, économique, et ne nécessite pas forcément une grande fréquence d'acquisition (l'acquisition se fait de l'ordre de 10 à 20 minutes, avec 1 point toutes les 30 secondes). Par contre, les mesures faites dans l'enceinte ne sont pas représentatives d'un grand espace (petite intégration spatiale). Le gaz peut être perturbé du fait du confinement ou de la variation de pression dans l'enceinte à la surface du sol, et, la technique peut nécessiter une main d'oeuvre régulière pour l'ouverture et la fermeture de l'enceinte. Ce dernier point peut cependant être résolu par l'utilisation des enceintes automatiques [39–42].

2.2.2 Eddy corrélation (EC)

2.2.2.1 Équation de conservation de la masse

Pour un scalaire quelconque, l'échange entre l'écosystème et l'atmosphère est décrit par l'équation simplifiée [43] :

$$F = \frac{1}{V_m} \left[\int_0^h \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} \partial z \right] + \frac{1}{V_m} [(\bar{W}'C')_h] + \left[\frac{1}{V_m} \int_0^h \bar{W}(z) \frac{\partial \bar{C}}{\partial z} \partial z + \frac{1}{V_m} \int_0^h (\bar{U}(z) \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} + \bar{V}(z) \frac{\partial \bar{C}}{\partial y}) \partial z \right] \quad (2.2)$$

- F est le flux total du scalaire
- U , V , et W les composantes instantanées de la vitesse du vent
- V_m le volume molaire d'air sec
- h la distance au sol de l'instrument de mesure
- C' les fluctuations de la fraction molaire du scalaire C , avec $C' = C - \bar{C}$
- W' les fluctuations de la composante verticale de la vitesse du vent W , avec $W' = W - \bar{W}$
- le signe $-$ désigne la moyenne sur la période considérée

L'équation 2.2 s'écrit ainsi comme une somme respective des termes F_a , F_s et F_t tel que :

2.3) :

$$F = F_s + F_t + F_a \quad (2.3)$$

- Le premier terme $F_s = \frac{1}{V_m} \left[\int_0^h \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} \partial z \right]$ est le flux de stockage du scalaire en dessous

2.2 Techniques de mesure de flux

de la hauteur de mesure. Il est significatif en cas de turbulence négligeable, notamment les nuits en quasi-absence de vent.

- Le deuxième terme $F_t = \frac{1}{V_m}[(\overline{W'C'})_h]$ est le flux turbulent à la hauteur de mesure.
- Le dernier terme $F_a = [\frac{1}{V_m} \int_0^h \bar{W}(z) \frac{\partial \bar{C}}{\partial z} \partial z + \frac{1}{V_m} \int_0^h (\bar{U}(z) \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} + \bar{V}(z) \frac{\partial \bar{C}}{\partial y}) \partial z]$ est le flux d'advection du scalaire. Il s'écrit dans l'équation 2.2 comme somme respective du flux d'advection vertical et horizontal.

Le flux turbulent F_t est mesuré par la technique d'Eddy corrélation, et est calculé comme un produit des fluctuations de la vitesse verticale du vent W et celles du scalaire mesuré C sur une période d'intégration donnée. Le principe de l'Eddy corrélation est basé sur la turbulence des mouvements dans l'atmosphère, responsable du transport vertical des gaz. Cette technique requiert la mesure simultanée par un capteur de gaz et un anémomètre sonique tridimensionnel permettant d'enregistrer les composantes du vent. En effet, compte tenu de la rapidité des fluctuations turbulentes dans l'atmosphère au niveau du sol, l'analyseur doit pouvoir échantillonner les mesures à fréquence suffisante (généralement d'au moins 10Hz). La précision de la mesure est indispensable afin de détecter les plus faibles fluctuations.

L'anémomètre sonique mesure le temps de déplacement du son entre deux transducteurs, puis le convertit en la vitesse du vent selon le principe que la vitesse ultrasonique dans l'air varie avec le vitesse du vent.

Si la distance entre les transducteurs est noté d , t_1 et t_2 respectivement les temps de parcours du premier au deuxième transducteur et inversement, la vitesse du son (C) et celle du vent (V) sont calculées respectivement par les équations suivantes [22] :

$$C = \frac{d}{2} \left(\frac{1}{t_1} + \frac{1}{t_2} \right) \quad (2.4)$$

$$V = \frac{d}{2} \left(\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2} \right) \quad (2.5)$$

La température du sonique est déduite par l'équation :

$$T_s = \frac{C^2}{\gamma R} - 273.15 \quad (2.6)$$

Où C est la vitesse du son de l'équation 2.4 ; γ le rapport de chaleur spécifique de l'air sec à une pression constante sur celui à un volume constant ; R la constante des gaz pour l'air sec.

2.2 Techniques de mesure de flux

La distance entre l'anémomètre sonique et l'analyseur doit être la plus petite possible afin de s'assurer que les instruments mesurent l'air du même endroit. Selon la configuration des analyseurs, ils peuvent opérer en système ouvert (open path), ou fermé (closed path).

Les analyseurs qui fonctionnent en système ouvert mesurent directement l'air ambiant comme l'anémomètre sonique. En principe les systèmes "open path" sont plus adaptés à la mesure en Eddy corrélation, car :

- La mesure est plus directe : presque pas de décalage temporel entre la mesure de la concentration et celle de la vitesse du vent.
- Les effets d'atténuation de hautes fréquences sont négligeables.
- Le système consomme moins d'énergie

Cependant ils présentent des inconvénients dont :

- La durée de fonctionnement : l'expérimentation peut être interrompue par les conditions climatiques (neige, pluie, ...).
- Les corrections importantes dues aux fluctuations de la densité de l'air

La figure 2.2¹ est une illustration de l'emplacement des instruments dans le cas d'un anémomètre CSAT3, et d'un analyseur "open path" LICOR 7500.

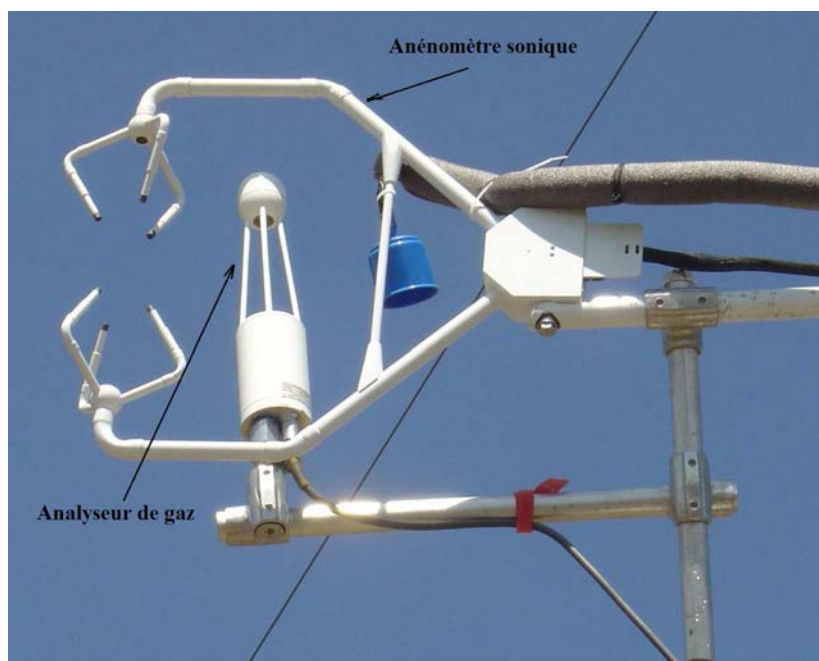


FIGURE 2.2 – *Illustration de la disposition des instruments : cas d'un anémomètre sonique (CSAT3), et d'un analyseur de gaz "open path" LICOR 7500*

1. <http://hpwren.ucsd.edu/news/20080516/>

2.2 Techniques de mesure de flux

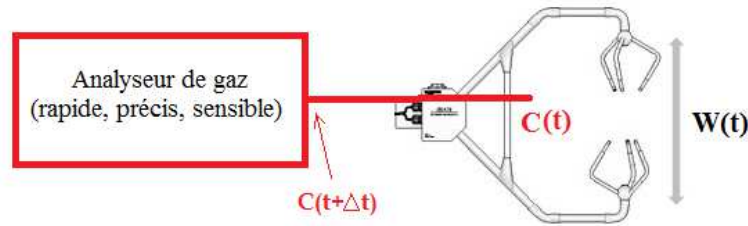


FIGURE 2.3 – *Illustration du principe de mesure par la méthode d'Eddy corrélation avec un instrument fonctionnant en système fermé*

Pour les instruments fonctionnant en système fermé, la mesure de l'air ambiant se fait dans une section fermée (cellule à gaz), par un système de pompage qui permet la circulation du gaz dans un tube (figure 2.3).

Les principaux avantages des systèmes "closed path" sont :

- La durée de la mesure : contrairement aux systèmes "open path" la mesure est stable sur une plus longue période.
- Les corrections pour les fluctuations de la densité de l'air sont moins importantes que celles des systèmes "open path".

Par contre :

- Les systèmes "closed path" ont une pauvre réponse temporelle due à l'atténuation des fluctuations dans les tubes.

Que l'on dispose d'un analyseur "open path" ou "close path", lorsque les précautions nécessaires au bon fonctionnement sont prises, les deux approches donnent des résultats satisfaisants (Leuning et Judd, 1996, [44]). Dans notre cas, l'instrument QCLAS fonctionne en système fermé.

2.2.2.2 Traitements nécessaires au calcul des flux

Le traitement mathématique des données en EC est assez complexe. Les étapes du traitement sont décrits dans la littérature [45, 46]. Globalement ces étapes comprennent :

La conversion des données : pour éviter les erreurs, il faut vérifier que les valeurs de l'anémomètre et celles de l'analyseur de gaz sont en unité physique.

La suppression des points aberrants : Les mesures en Eddy covariance sont souvent affectées de points aberrants, dues à différentes raisons biophysiques ou instrumen-

2.2 Techniques de mesure de flux

tales. Ces points peuvent entraîner des biais plus ou moins importants, et peuvent être identifiés par leur amplitude, durée, ou occurrence. Il est nécessaire d'examiner périodiquement la totalité des données pour s'assurer que le critère de retrait est approprié aux conditions.

La calibration : calibrer l'instrument assure une meilleure qualité des données.

La rotation des coordonnées : L'une des hypothèses importantes à la mesure de flux en Eddy covariance est que la moyenne de la vitesse verticale du vent est nulle sur la période d'intégration. Or, en pratique ce n'est pas exactement le cas. Cette étape a donc pour but d'effectuer une rotation (changement de repère) des coordonnées de la vitesse verticale du vent afin de satisfaire à cette supposition.

La correction due au retard de temps : Pour des raisons physiques ou électroniques, l'anémomètre sonique et l'analyseur ne mesurent pas forcément le même échantillon au même instant. Afin de corrélérer les fluctuations de la vitesse du vent à celles des concentrations, il faut déterminer ce retard temporel qui est plus important pour les instruments fonctionnant en système fermé. Le retard temporel entre les instruments peut être déduit empiriquement.

La soustraction de la tendance : la tendance peut être soustraite par un moyennage simple, un ajustement linéaire, ou autre filtrage. Il est cependant conseillé d'utiliser les simples moyennes, car les autres peuvent entraîner des artefacts importants [22].

L'application d'autres corrections : C'est une étape assez complexe qui a pour but de corriger les erreurs induites par certaines conditions expérimentales ou certains composants du système de mesure. On cite par exemple la correction de la réponse en fréquence qui permet de compenser les pertes de hautes fréquences dues à la circulation du gaz dans le tube (cas d'un instrument fonctionnant en système fermé), et corriger les biais induits par l'échantillonnage numérique ou la période de moyennage. On cite également les corrections dues aux fluctuations de densité de l'air [47].

Le remplissage des données manquantes : Les points supprimés (points aberrants) doivent être remplacés afin de maintenir l'échantillonnage. Cela peut être fait grâce à des techniques d'interpolation.

Ces étapes de traitement peuvent être réalisées grâce à des logiciels [48] dont Edire, très souvent utilisé dans la littérature. Edire est un logiciel créé par Robert Clément (University of Edinburgh), et conçu principalement pour le traitement de données de flux par les méthodes micro météorologiques.

2.2.3 Relaxed Eddy Accumulation (REA)

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, l'EC nécessite de travailler à une fréquence d'acquisition d'au moins 10Hz, or cette contrainte n'est pas toujours satisfaite par les instruments commerciaux.

La méthode REA est une alternative assez proche de l'EC pour la mesure de flux turbulents à une fréquence inférieure.

Son principe consiste à effectuer un double échantillonnage en fonction du signe de la vitesse verticale du vent et séparer ces échantillons dans deux sacs distincts (sacs + et sacs -).

En pratique on prédéfinit d'abord un seuil ϵ , puis, les échantillons de gaz dont la vitesse verticale du vent W est supérieure à ϵ s'acheminent dans des sacs +, et ceux dont W est inférieure à $-\epsilon$ vont dans des sacs - (figure 2.4). Les échantillons dont W est comprise entre $-\epsilon$ et ϵ sont rejetés.

Le flux calculé est proportionnel au gradient des concentrations et à l'écart type de W , et est donné par la relation

$$F = \beta \sigma_W (\bar{C}^+ - \bar{C}^-) \quad (2.7)$$

- $\bar{C}^+$ la moyenne des concentrations des sacs +
- $\bar{C}^-$ la moyenne des concentrations des sacs -
- β le coefficient de proportionnalité du flux
- σ_W l'écart type de la vitesse du vent

Le choix du seuil ϵ est important car il a une influence sur le flux calculé. Pour un seuil trop grand on rejettera beaucoup de gaz, et pour un seuil trop petit l'écart entre les concentrations moyennes des deux sacs est nulle. Il faut donc définir un bon compromis. Le coefficient β dépend de la stabilité de l'atmosphère. Dans plusieurs études, dans les conditions idéales de turbulence atmosphérique (telles que le terrain plat et homogène, quand l'amplitude moyenne des fluctuations de la vitesse verticale du vent est nulle), il est approximé à 0.6 [49–51].

Dans un cadre général, Businger et Oncley [49] montrent par des simulations numériques que β peut être estimé par :

$$\beta = \beta_0 \times \exp\left(\frac{-0.75|W_0|}{\sigma_W}\right) \quad (2.8)$$

- $|W_0|$ est l'amplitude moyenne des fluctuations de W
- β_0 est la valeur approximée de *beta* dans les conditions idéales de turbulence ($\beta_0 \approx 0.6$)

2.3 Bilan

σ_W l'écart type de W

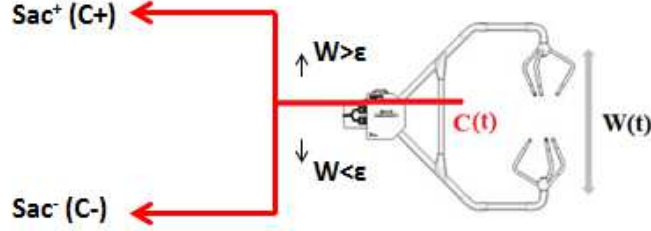


FIGURE 2.4 – *Illustration du principe de mesure par la méthode de Relaxed Eddy Accumulation*

Le REA présente (tableau 2.2) comme avantage la possibilité d'échantillonner les mesures à plus basse fréquence (contrairement à l'EC). Cependant la mécanique du système peut être contraignante sur une longue durée (usure de système de vannes permettant le remplissage des sacs). Un autre inconvénient de la technique est le rejet d'une partie de données exploitables, car le choix du seuil ϵ implique le rejet des échantillons dont W est comprise entre $-\epsilon$ et ϵ .

2.3 Bilan

Nous sommes informés de l'enjeu à mesurer de façon précise les concentrations atmosphériques de gaz à effet de serre, afin de déduire leurs flux de manière fiable. Nous avons présenté dans ce chapitre quelques techniques usuelles pour la mesure des flux de gaz, dont l'Eddy corrélation, les Enceintes closes, et le Relaxed Eddy Accumulation. Ces techniques présentent chacune leurs avantages et inconvénients. La technique des enceintes closes sera plus adéquate aux mesures locales, tandis que les deux autres seront plus appropriées aux mesures sur une plus longue durée intégrant un plus grand espace. De plus, la résolution temporelle offerte par la spectrométrie laser est bien adaptée à ces techniques.

Dans le chapitre suivant, nous verrons la spectroscopie laser en absorption directe, et présenterons notre instrument de mesure QCLAS dédié à la mesure *in situ* des gaz à effet de serre, en particulier N_2O et CH_4 .

Chapitre 3

Spectroscopie laser en absorption directe

Sommaire

3.1	Introduction	51
3.2	Principe de la spectroscopie d'absorption	51
3.2.1	Loi de Beer Lambert	51
3.2.2	L'intensité intégrée	52
3.2.3	Le profil moléculaire d'absorption	54
3.3	Bases de données spectroscopiques	56
3.4	Choix des zones de mesure du N_2O et CH_4	57
3.5	L'instrument de mesure QCLAS	60
3.5.1	Principe de QCLAS	61
3.5.2	Description des éléments optiques de QCLAS	64
3.5.3	Synthèse depuis l'acquisition des données par QCLAS au traitement des spectres	70
3.5.4	Étapes d'inversion des spectres	70
3.5.5	Mesures pour la calibration de QCLAS	75
3.6	Quelques instruments commerciaux pour la mesure de flux	78
3.7	Bilan	79

Publications :

- Development of a versatile atmospheric N_2O sensor based on quantum cascade laser technology at 4.5 micron. L. Joly, T. Decarpenterie, N. Dumelié, X. Thomas, I. Mappé-Fogaing, D.Mammez, R. Vallon, G. Durry, B.Parvitte, M.Carras, X. Marcadet and V. Zeninari. Applied Physics B, 103, 3, pp. 717-723 (2011).
- QCLAS, a quantum cascade laser absorption spectrometer devoted to the in situ measurement of atmospheric N_2O and CH_4 emission fluxes. I. Mappé Fogaing, L. Joly, G. Durry, X. Thomas, T. Decarpenterie, J. Cousin, N. Dumelie, E. Roth, A. Chakir, and G. Peggy. Review of Scientific Instruments, 84, 023103 (2013).

3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons mentionné que la spectroscopie laser d'absorption est une méthode adéquate à la mesure de flux de gaz. Elle consiste à mesurer le spectre d'absorption d'une espèce, et en déduire sa concentration.

Ce chapitre est consacré à la spectrométrie laser, où nous verrons dans un premier temps son principe, puis les différentes étapes nécessaires au calcul des concentrations. Une étude spectroscopique des espèces qui nous intéressent le N_2O et le CH_4 sera également réalisée.

L'instrument de mesure QCLAS, conçu et réalisé au GSMA sera ensuite présenté. On parlera particulièrement de son principe, son fonctionnement, et ses performances pour la mesure de gaz.

3.2 Principe de la spectroscopie d'absorption

3.2.1 Loi de Beer Lambert

Le principe de la spectrométrie d'absorption repose sur la loi de Beer Lambert. Cette loi exprime la variation d'intensité lumineuse d'un faisceau effectuant un parcours optique de longueur l dans un gaz. En effet, si une radiation incidente d'intensité I_0 effectue un trajet optique de longueur l dans un milieu gazeux, alors l'intensité du rayonnement sortant a une valeur I inférieure à I_0 si la zone spectrale d'absorption du gaz coïncide avec celle de la radiation, et égale à I_0 sinon (figure 3.1).

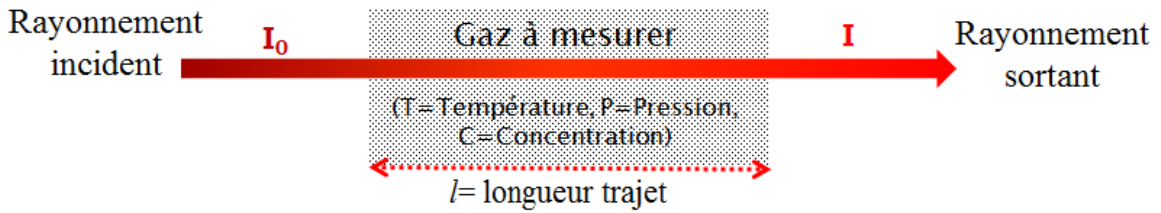


FIGURE 3.1 – Illustration de la loi de Beer Lambert

De cette loi, on exprime la transmission du gaz qui est le rapport entre l'intensité du faisceau lumineux incident et celle du faisceau sortant :

$$T_{gaz}(\sigma) = \frac{I(\sigma)}{I_0(\sigma)} = \exp[-k(\sigma, T, P) \cdot N(P, T) \cdot C \cdot l] \quad (3.1)$$

3.2 Principe de la spectroscopie d'absorption

- σ , P , et T sont respectivement le nombre d'onde, la pression, et la température du gaz

- $k(\sigma, T, P)$ est le coefficient d'absorption. Il exprime la probabilité de transition de la molécule d'un niveau d'énergie à un autre, et varie en fonction de la pression, la température, et le nombre d'onde. Son expression est donnée par :

$$k(\sigma, T, P) = S(T) \cdot V(P, T, \sigma - \sigma_{ij}) \quad (3.2)$$

où i et j sont respectivement le niveau initial et final de transition.

Les termes $S(T)$ et $V(P, T, \sigma - \sigma_{ij})$ sont respectivement l'intensité intégrée et le profil moléculaire de la raie. Ils seront abordés plus en détail dans les paragraphes qui suivent.

- N est le nombre de molécules absorbantes, qui dépend de la température et de la pression de la molécule. Son expression est donnée à partir de la loi de Mariotte :

$$N(P, T) = L_0 \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T} \quad (3.3)$$

où L_0 est le nombre de Loschmidt (2.6867773×10^{19}), P_0 la pression atmosphérique (1013.25mbar), et $T_0 = 273.15K$

- C est la concentration ou rapport de mélange, et s'exprime comme le rapport entre le nombre de molécules absorbantes et le nombre total de molécules :

$$C = \text{nombre de molécules absorbantes} / \text{nombre total de molécules}$$

Pour le N_2O , il est généralement exprimé en ppb, sa concentration atmosphérique *in situ* étant d'environ 320ppb, avec $1e^{-02} = \%$, $1e^{-06} = ppm$, $1e^{-09} = ppb$, $1e^{-12} = ppt$.

3.2.2 L'intensité intégrée

L'intensité intégrée d'une raie d'absorption exprime le nombre de photons absorbés à la résonance moléculaire. Elle dépend uniquement de la température de la molécule, et est donnée par la relation :

$$S_{ij}(T) = \frac{8\pi^3}{3hc} \cdot \sigma_{ij} \cdot [1 - \exp(\frac{-h.c.\sigma_{ij}}{k_B.T})] \cdot \frac{I_a \cdot g_i \cdot \exp(\frac{-E_i}{k_B.T})}{Q(T)} \cdot R_{ij} \cdot 10^{-36} \quad (3.4)$$

Avec

g_i la dégénérescence du niveau i ,

I_a l'absorbance isotopique terrestre,

E_i le niveau initial d'énergie de la transition,

3.2 Principe de la spectroscopie d'absorption

k_B la constante de Boltzmann et

$Q(T)$ la fonction de partition.

$Q(T)$ peut être approximée par le produit entre la fonction de partition rotationnelle et la fonction de partition vibrationnelle :

$$Q(T) = Q_R(T) \cdot Q_V(T) \quad (3.5)$$

où $Q_R(T)$ est la fonction de partition rotationnelle, et $Q_V(T)$ la fonction de partition vibrationnelle.

$Q_V(T)$ s'écrit sous la forme :

$$Q_V(T) = [1 - \exp \frac{-h.c.\sigma_M}{K_B.T}]^{-1}]^{-M} \quad (3.6)$$

avec M le nombre de modes de rotations et vibrations de la molécule.

En déduisant de l'équation 3.4 l'expression de l'intensité à la température de référence ($S_{ij}(T_{ref})$), et faisant le rapport $S_{ij}(T)/S_{ij}(T_{ref})$, l'intensité intégrée peut se réécrire sous la forme :

$$S_{ij}(T) = S_{ij}(T_{ref}) \cdot \frac{Q(T)}{Q(T_{ref})} \cdot \frac{\exp \frac{-E_i}{k_B.T}}{\exp \frac{-E_i}{k_B.T_{ref}}} \cdot \frac{1 - \exp(\frac{-h.c.\sigma_{ij}}{k_B.T})}{1 - \exp(\frac{-h.c.\sigma_{ij}}{k_B.T_{ref}})} \quad (3.7)$$

avec T_{ref} une température de référence à laquelle on connaît l'intensité $S_0 = S_{ij}(T_{ref})$.

Dans les conditions où

$$\frac{1 - \exp(\frac{-h.c.\sigma_{ij}}{k_B.T})}{1 - \exp(\frac{-h.c.\sigma_{ij}}{k_B.T_{ref}})} \approx 1, \quad (3.8)$$

en intégrant l'expression de $Q_V(T)$ de l'équation 3.6 dans celle de $Q(T)$ de l'équation 3.11, puis en remplaçant l'expression résultante de $Q(T)$ dans l'équation 3.7, on obtient la nouvelle expression de l'intensité :

$$S_{ij}(T) = S_{ij}(T_{ref}) \cdot \left(\frac{Q_R(T_{ref})}{Q_R(T)} \right) \cdot \exp \left[\frac{-E_i}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (3.9)$$

- Le rapport $\frac{Q(T_{ref})}{Q(T)}$ est souvent mis sous la forme $(\frac{T_{ref}}{T})^\gamma$
avec $\gamma=1$ si la molécule est linéaire, et $\gamma=1.5$ sinon. Ce qui entraîne :

$$S_{ij}(T) = S_{ij}(T_{ref}) \cdot \left(\frac{T_{ref}}{T} \right)^\gamma \cdot \exp \left[\frac{-E_i}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (3.10)$$

3.2 Principe de la spectroscopie d'absorption

- On montre dans la référence [52] que la fonction de partition $Q(T)$ peut être approximée par le polynôme de degré 3 en fonction de la température, et de la molécule :

$$Q(T) = a + bT + CT^2 + dT^3 \quad (3.11)$$

Pour le N_2O , $a = 0.24892 \times 10^2$, $b = 0.14979 \times 10^2$, $c = -0.76213 \times 10^{-2}$, $d = 0.46310 \times 10^{-4}$.

Dans ce cas, pour exprimer l'intensité, il suffirait de remplacer l'expression de $Q(T)$ de l'équation 3.11 dans celle de $S_{ij}(T)$ de l'équation 3.7.

3.2.3 Le profil moléculaire d'absorption

Lorsqu'une molécule effectue une transition d'un niveau à un autre, sa raie d'absorption est caractérisée par une largeur, provoquée par trois principaux effets : La largeur naturelle, l'effet Doppler, et l'effet collisionnel.

Le profil moléculaire (ϕ) explique la forme de la raie et varie suivant sa température, sa pression et sa zone d'absorption. Mathématiquement il est défini comme la densité de probabilité de transition de la molécule ($\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\sigma) = 1$, σ le nombre d'onde)

3.2.3.1 L'élargissement naturel

L'élargissement naturel est dû à l'incertitude sur la position exacte des niveaux d'énergie. Il est lié au principe d'incertitude de Heisenberg selon lequel :

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq \hbar \quad (3.12)$$

avec ΔE et Δt respectivement l'incertitude sur la valeur du niveau d'énergie supérieur de la transition, et celle sur le temps pendant lequel ce niveau est occupé.

La largeur naturelle est donnée par :

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\Delta E}{2\pi\Delta E\Delta t} = \frac{1}{2\pi\Delta t} \quad (3.13)$$

h la constante de Planck

3.2.3.2 L'élargissement Doppler

Il est observé pour du gaz à basses pressions, et est dû à l'agitation thermique des molécules. Cet élargissement est caractérisé par une distribution gaussienne; et son

3.2 Principe de la spectroscopie d'absorption

expression est donnée par :

$$V_D(\sigma - \sigma_{ij}) = \frac{1}{\gamma_D} \cdot \sqrt{\frac{\log 2}{\pi}} \cdot \exp[-\log 2 \cdot (\frac{\sigma_i}{\gamma_D})^2] \quad (3.14)$$

avec γ_D (en cm^{-1}), la demi-largeur à mi-hauteur d'expression :

$$\gamma_D(T) = \sigma_{ij} \cdot \sqrt{2 \cdot \log 2 \cdot \frac{k \cdot T}{m \cdot c^2}} = 3.581 \cdot 10^{-7} \cdot \sigma_{ij} \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (3.15)$$

m est la masse de la molécule absorbante et M sa masse molaire (en g/mol)

3.2.3.3 L'élargissement collisionnel

Ce type d'élargissement provient de la collision entre les molécules, et est observé dans le cas des gaz ou mélanges à fortes pressions. Il est caractérisé par une distribution Lorentzienne, et a pour expression :

$$V_L(\sigma - \sigma_{ij}) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\gamma_L}{(\sigma_i - \delta_L)^2 + (\gamma_L)^2} \quad (3.16)$$

δ_L (en cm^{-1}) est le déplacement collisionnel, et γ_L (en cm^{-1}) la demi-largeur collisionnelle à mi-hauteur d'expression :

$$\gamma_L(T, P) = (\gamma_L)^{self}(T_{ref}) \cdot \frac{P}{P_0} \cdot (\frac{T_{ref}}{T})^{n_{self}} + (\gamma_L)^{air}(T_{ref}) \cdot \frac{P_{air}}{P_0} \cdot (\frac{T_{ref}}{T})^{n_{air}} \quad (3.17)$$

P et P_{air} sont respectivement les pressions partielles de la molécule et de l'air
 n_{air} et n_{self} les paramètres d'évolution de la température
et T_{ref} la température aux conditions standards ($T_{ref}=296K$)

3.2.3.4 Profil de Voigt

Il a été dit ci-dessus que les élargissements Doppler et collisionnel sont respectivement observés dans le cas des basses et hautes pressions. Dans d'autres cas, les deux phénomènes sont simultanément observés. Dans ces conditions, le profil à considérer

3.3 Bases de données spectroscopiques

est un Voigt qui est une convolution des deux premiers. Son expression est donnée par :

$$V_{Voigt}(\sigma) = \int V_G(\sigma').V_L(\sigma - \sigma')d\sigma' \quad (3.18)$$

On peut montrer facilement que l'équation 3.18 s'écrit sous la forme :

$$V_{Voigt}(\sigma) = \frac{K_0 \cdot y}{\pi} \cdot \int \frac{\exp -t^2}{y^2 + (x - t)^2} dt \quad (3.19)$$

$$\text{avec } x = \frac{\sigma - \sigma_{ij} - \delta_L}{\gamma} \cdot \sqrt{\log(2)}, y = \frac{\gamma_L}{\gamma_D} \cdot \sqrt{\log(2)}, K_0 = \frac{1}{\gamma_D} \cdot \sqrt{\frac{\log(2)}{\pi}}$$

La demi-largeur à mi-hauteur du profil de voigt est donnée par :

$$\gamma_V = \frac{1}{2}(1.0692\gamma_L + \sqrt{(0.86639\gamma_L^2 + 4\gamma_D^2)}) \quad (3.20)$$

Les profils présentés sont insuffisants pour certaines applications, qui prennent en compte des profils plus complexes (Rautian, Line mixing, Galatry..). Ces profils plus complexes ne seront pas mentionnés dans ce travail, car les raies que nous allons traiter n'en nécessiteront pas.

3.3 Bases de données spectroscopiques

Ce sont des banques de données regroupant des données spectroscopiques de plusieurs espèces moléculaires. Ces bases de données permettent de faire des simulations de spectres, et aident aux calculs des concentrations de molécules.

Il en existe plusieurs parmi lesquelles HITRAN (High-resolution TRANsmission), GEI-SHA (Groningen Exportable Infrared Survey High-resolution Analysis), NIST (National Institute of Standards and Technology), et PNNL (Pacific Northwest National Laboratory).

Nous utiliserons dans ce document la base de données HITRAN de l'année 2008 [53].

Pour une espèce donnée, HITRAN nous renseigne sur les paramètres suivants :

- Le nombre d'onde sous vide (σ en cm^{-1})
- L'intensité (S_0 en $cm^{-1}/\text{molécules } cm^{-2}$)
- Le moment de transition (R en Debye)
- Le coefficient d'élargissement (γ_{self})
- Le coefficient d'élargissement par l'air (γ_{air})
- Le coefficient de dépendance de γ_{air} avec la température (n_{air})

3.4 Choix des zones de mesure du N_2O et CH_4

- L'énergie du niveau de départ (E en cm^{-1})
- Le numéro de la molécule (Mol)
- Le coefficient de déplacement par la pression de l'air (δ_{air})

Le tableau 2.1 ci-dessous est un extrait (d' HITRAN) des paramètres spectroscopiques de la molécule N_2O .

Mol	σ	S	R	γ_{air}	γ_{self}	E	n
41	2238.362880	9.167e-19	1.055e+02	0. 07540	0.098	143.28120	0.75
41	2238.532200	7.258e-21	1.054e+02	0. 06940	0.083	1310.06340	0.75

TABLE 3.1 – Paramètres spectroscopiques du N_2O (HITRAN)

3.4 Choix des zones de mesure du N_2O et CH_4

La mesure d'une espèce donnée nécessite le choix préalable de la zone spectrale. Afin de minimiser les erreurs et avoir une bonne sensibilité, il est préférable de choisir une zone donnant accès à des raies isolées et intenses. En effet, d'une part une raie isolée nous épargne des erreurs dues aux éventuelles interactions avec d'autres raies. D'autre part, plus l'intensité de la raie est grande, meilleur est le rapport signal à bruit.

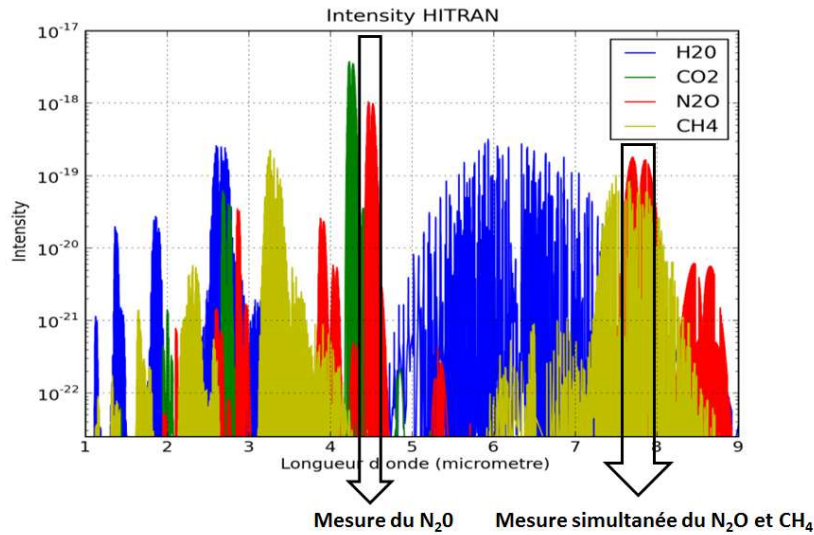


FIGURE 3.2 – Représentation des intensités d'absorption des molécules H_2O , CO_2 , N_2O et CH_4 entre 1 et 9 micromètres dans les conditions atmosphériques

Dans le moyen infrarouge (MIR), on a accès aux raies les plus intenses de plusieurs espèces moléculaires d'intérêt atmosphérique telles que le N_2O , CH_4 , H_2O , CO_2 . En

3.4 Choix des zones de mesure du N_2O et CH_4

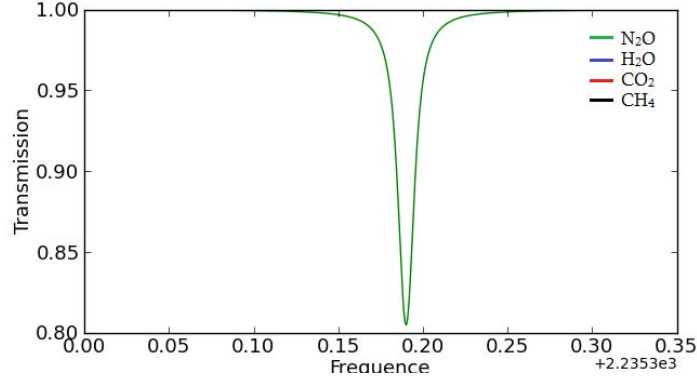


FIGURE 3.3 – Zone spectrale offrant une raie isolée de N_2O autour de $2235cm^{-1}$. Simulations faites dans les conditions : $T = 300K$, $P = 40mbar$, C atmosphérique, $l = 76m$

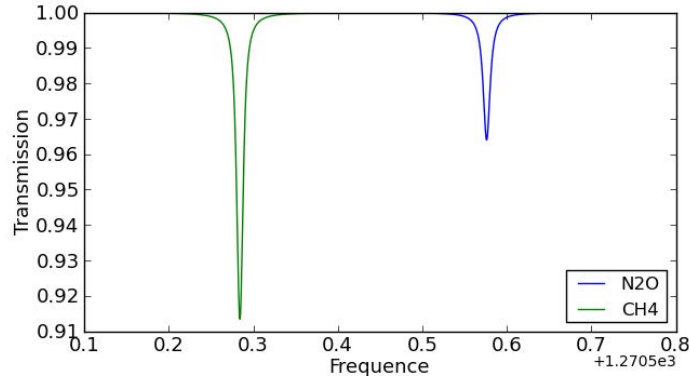


FIGURE 3.4 – Zone spectrale pour la mesure simultanée du N_2O et CH_4 autour de $1270cm^{-1}$. Simulations faites dans les conditions : $T = 300K$, $P = 40mbar$, C atmosphérique, $l = 76m$

effet, la figure 3.2 représente les absorptions de ces molécules, en échelle logarithmique, issues de la base de données HITRAN, en fonction de la longueur d'onde entre 1 et 9 micromètres. Cette figure montre que la zone autour de 4.5 micromètres est intéressante pour la mesure du N_2O , et celle autour de 7.9 micromètres pour la mesure simultanée du N_2O et CH_4 , car les intensités y sont plus importantes.

En effectuant une recherche plus fine, nous avons sélectionné dans un premier temps une raie isolée de N_2O autour de $2235cm^{-1}$ tel que le montre la figure 3.3, qui a une absorption d'environ 20% dans les conditions $T = 300K$, $P = 40mbar$, C atmosphérique, $l = 76m$.

3.4 Choix des zones de mesure du N_2O et CH_4

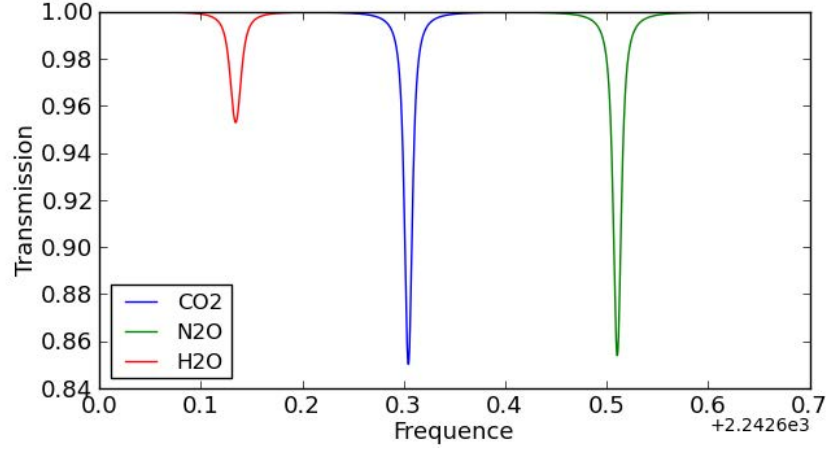


FIGURE 3.5 – *Simulation du triplet des raies de CO_2 , N_2O , et H_2O autour de $2243cm^{-1}$. Simulations dans les conditions : $T = 300K$, $P = 40mbar$, C atmosphérique, $l = 76m$*

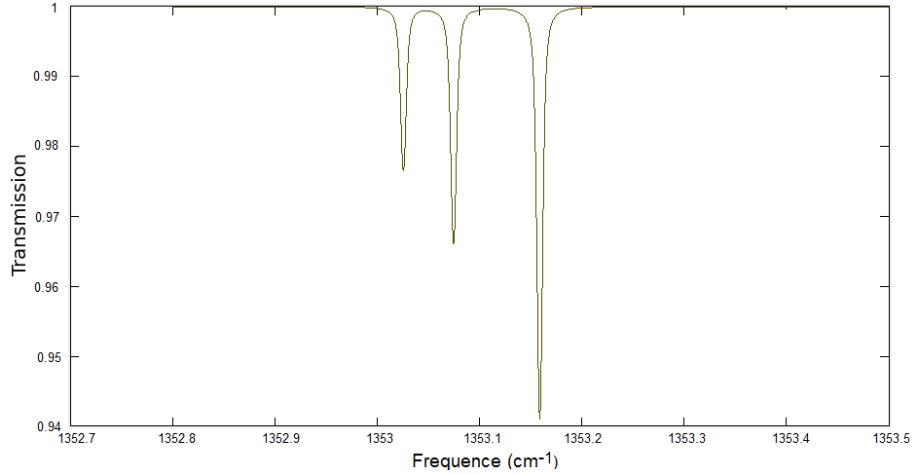


FIGURE 3.6 – *Simulation du triplet des raies de CH_4 autour de $1353cm^{-1}$. Simulations dans les conditions : $T = 300K$, $P = 40mbar$, C atmosphérique, $l = 76m$*

Souhaitant mesurer si possible plusieurs espèces simultanément, après une analyse spectroscopique, il s'avère que la zone autour de $1270cm^{-1}$ permet de mesurer simultanément le N_2O et CH_4 , tel que le montre la figure 3.4, d'absorptions respectives 4% et 9% environ dans les conditions $T = 300K$, $P = 40mbar$, C atmosphérique, $l = 76m$. Une autre zone autour de $2235cm^{-1}$ permet de mesurer simultanément le CO_2 (15% environ), N_2O (14.5% environ), et H_2O (figure 3.5).

Ces raies que nous avons choisies ont été mesurées au cours de ma thèse.

3.5 L'instrument de mesure QCLAS

Nous avons également mesuré le triplet de raies de CH_4 autour de 7.4 micromètres (entre 1352.9 et 1353.25 cm^{-1} , représentées en figure 3.6), d'environ 6% d'absorption maximale, car nous disposions d'une source émettant dans cette zone spectrale données par Thalès III-V Lab.

3.5 L'instrument de mesure QCLAS

Le spectromètre QCLAS a connu plusieurs versions conformément à l'étude spectroscopique réalisée dans la partie précédente, où nous avons sélectionné des zones spectrales intéressantes pour la mesure du N_2O , CH_4 , H_2O et CO_2 . En effet, ces versions sont :

- Une première pour la mesure du N_2O à 4.5 micromètres avec une source laser achetée chez Hamamatsu Inc. Cette version a permis d'effectuer des mesures de calibrations et a participé à une campagne de mesure, qu'on verra dans la suite.

- Une deuxième pour la mesure simultanée du N_2O et CH_4 à 7.9 micromètres dont la puce est fournie par Hamamatsu Inc, qui a également participé à une campagne de mesures.

- Une troisième version pour la mesure du CH_4 à 7.4 micromètres avec un laser prêté chez Thalès III-V Lab (calibrations et campagne de mesure).

- Une dernière pour la mesure simultanée du H_2O , N_2O et CO_2 à 4.5 micromètres avec un laser donnée par AdTech (calibrations et campagne de mesure).

QCLAS dont la photo est présentée à la figure 3.7 est un appareil compact et transportable, composé de deux principales parties (figure 3.7) :

Le bloc supérieur contenant le montage optique qu'on décrira dans la suite, et le bloc inférieur regroupant toute l'électronique du système et un ordinateur intégré permettant d'effectuer l'acquisition des spectres et suivre l'évolution des concentrations en temps quasi réel. Il a été conçu pour répondre aux performances suivantes [5] :

- Apte à la mesure *in situ* des gaz (dont le N_2O et CH_4)
- Température de fonctionnement comprise entre -5°C et 45°C
- Fonctionnement autonome (pas de besoin d'azote liquide ou de main d'oeuvre régulière)
- Stable dans le temps
- Précis (de l'ordre de 0.2%)
- Rapide (mesures entre 1 et 10Hz)
- Sensible (de l'ordre de 0.05%)

3.5 L'instrument de mesure QCLAS



FIGURE 3.7 – *Photo de l'instrument QCLAS. Instrument compact composé de deux principaux ensembles : un ensemble contenant de montage optique (bloc supérieur) et un ensemble contenant toute l'électronique (bloc inférieur)*

3.5.1 Principe de QCLAS

Dans la figure 3.1 nous avons décrit le principe de la spectroscopie en absorption directe. La source d'émission utilisée par QCLAS est une diode laser continûment accordable en fréquence. Pour balayer toute la zone spectrale décrivant la raie à mesurer, on peut faire varier le courant ou la température du laser. En principe, nous maintenons sa température fixe, et lui envoyons une modulation de courant pour balayer la longueur d'onde.

Cependant la modulation du courant du laser n'entraîne pas forcément une variation linéaire de la fréquence, ce qui entraîne que l'échelle en fréquence du signal mesurée n'est pas forcément exacte. C'est la raison pour laquelle on utilise un Fabry-Pérot qui permet son re-étalonnage.

La figure 3.8 représente le principe de mesure par QCLAS qui repose sur la loi de Beer Lambert :

Le rayon laser passe par une lame séparatrice et se segmente en deux radiations dont l'une, d'intensité I_0 (voie A), passe par la cellule contenant le gaz à mesurer, et l'autre, d'intensité I_1 (voie B), par un Fabry-Pérot. Les radiations sortant respectivement de la cellule à gaz et du Fabry-Pérot sont focalisées sur des détecteurs. QCLAS utilise des photo-détecteurs de marque VIGO et Judson respectivement pour le Fabry-Pérot et le signal du gaz.

3.5 L'instrument de mesure QCLAS

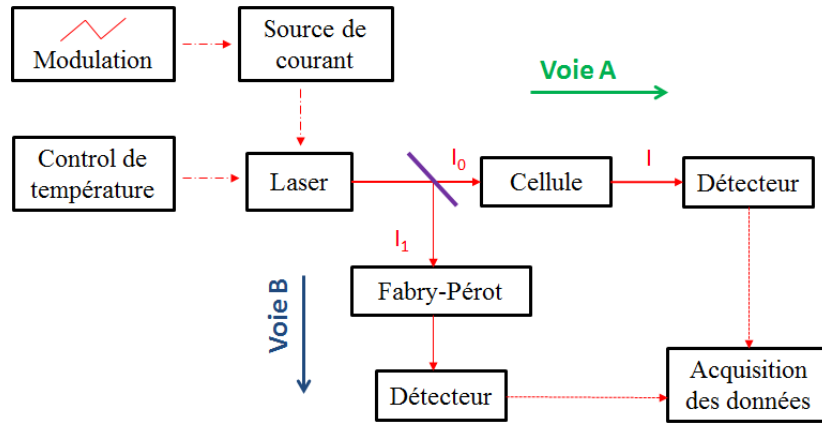


FIGURE 3.8 – Montage expérimental en spectrométrie laser d'absorption directe

La figure 3.9 est une photo illustrant le trajet du faisceau laser de QCLAS. En effet, le rayonnement se réfléchit dans deux miroirs avant son passage dans la cellule ((a), courbe en rouge). Ensuite il effectue son parcours optique dans la cellule (en (b)). À la sortie de la cellule, il se réfléchit sur un miroir et est focalisé sur un photo-détecteur ((a), courbe en blanc).

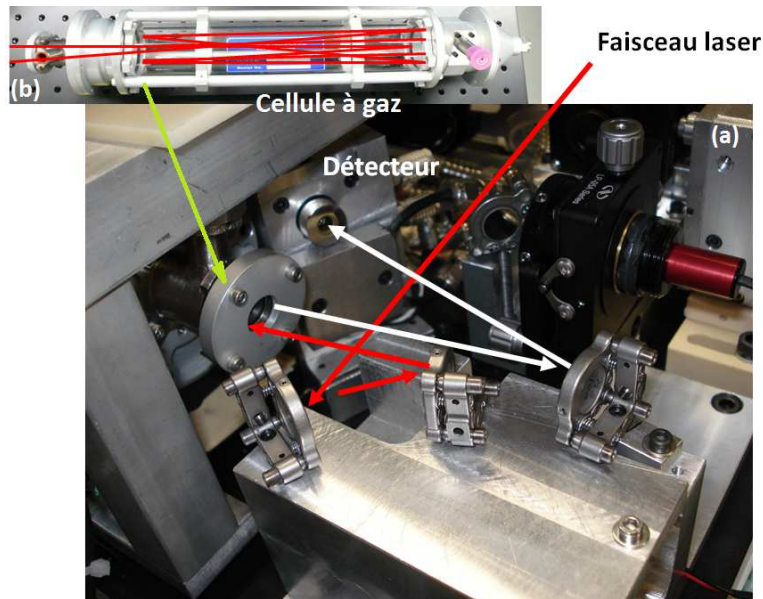


FIGURE 3.9 – Illustration du trajet du faisceau laser dans le cas de QCLAS

Le signal du gaz qui arrive au détecteur peut s'exprimer comme une convolution

3.5 L'instrument de mesure QCLAS

entre le signal du gaz et la fonction appareil de la source :

$$T(\sigma) = T_{gaz}(\sigma) \otimes f(\sigma) \quad (3.21)$$

Où $T_{gaz}(\sigma)$ est la transmission du gaz et $f(\sigma)$ la fonction appareil de la source.

Pour mesurer précisément le signal il faudrait s'affranchir de l'influence de la fonction appareil, en d'autre terme il faudrait qu'elle soit égale à une fonction de Dirac ($\delta(\sigma)$). Pour cela, Il serait plus convenable de disposer d'un laser monomode à faible largeur spectrale, car son utilisation permettrait d'avoir une bonne maîtrise sur la longueur d'onde d'émission, et aussi une bonne résolution spectrale.

D'autre part, en figure 3.2, nous avons mentionné que le moyen infrarouge est la zone intéressante pour la mesure des gaz, dont le N_2O et CH_4 . Les sources émettant dans le MIR, monomodes, à faible largeur spectrale, les plus adaptées pour la mesure de ces gaz sont les lasers à cascade quantique (QCL, figure 3.10). L'instrument QCLAS utilise un laser à cascade quantique. Les caractéristiques des QCL contribuent à la réalisation des mesures rapides de flux, par QCLAS, à haute précision, à savoir :

- Vitesse de modulation : parce que les QCL ont une grande vitesse de modulation (supérieure au kHz), on peut effectuer des acquisitions rapides de spectres (ce qui est indispensable aux mesures en Eddy corrélation par exemple).



FIGURE 3.10 – (a) Une diode laser à cascade quantique, (b) boîtier contenant la diode laser QCL, intégré à QCLAS

- Température d'émission : un avantage des QCL est leur capacité à émettre à température ambiante. Ils ne nécessitent donc pas de refroidissement à l'azote liquide.

- Grande puissance optique : supérieure au milliwatt, cette grande puissance entraîne un meilleur rapport signal à bruit du spectre de la raie étudiée. Par conséquent, la mesure des raies de faibles absorptions devient plus aisée.

- Compacité / taille : les QCL sont des puces compactes (figure 3.10 (a) $< 1cm^3$)

3.5 L'instrument de mesure QCLAS

comparé aux autres lasers émettant dans le moyen infrarouge, ainsi quelques cm^3 suffisent à créer une source laser complète et sans maintenance. Une source aussi compacte est pratique pour l'intégration dans un système que l'on veut transportable.

À cause de la divergence du faisceau des QCL, QCLAS utilise une optique d'adaptation (figure 3.10 (b)), compacte, et constituée du QCL, une lentille pour avoir un faisceau moins divergeant, et un Peltier pour stabiliser sa température.

3.5.2 Description des éléments optiques de QCLAS

Une image de la partie optique de QCLAS est représentée en figure 3.11, où on observe ses différents éléments. En effet, en 1 on a le laser, en 2 la cellule optique, en 3, 4 et 5 sont les éléments du système de thermalisation de QCLAS permettant de le stabiliser en température, dont respectivement un ventilateur, le circuit à eau (Chiller), une plaque de thermalisation, en 6 le Fabry-Pérot, en 7 le détecteur du FP et en 8 l'électrovanne qui associée à un contrôleur régule la pression à l'intérieur de la cellule optique.

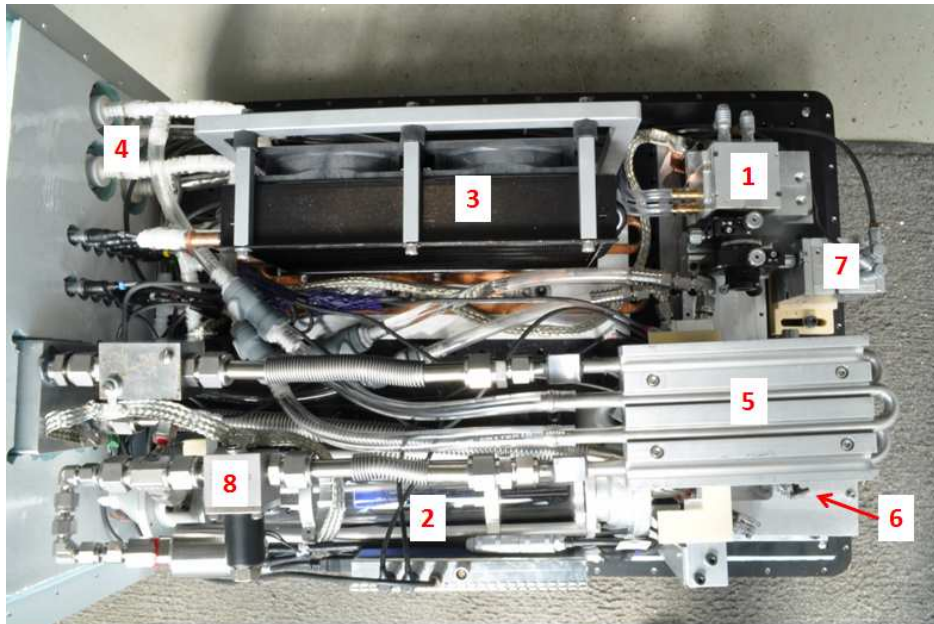


FIGURE 3.11 – Montage optique de QCLAS : en 1 on a le laser, en 2 la cellule optique, en 3, 4 et 5 sont les éléments du système de thermalisation de QCLAS, dont respectivement un ventilateur, le circuit à eau (Chiller), une plaque de thermalisation, en 6 le Fabry-Pérot, en 7 le détecteur du FP et en 8 l'électrovanne.

3.5 L'instrument de mesure QCLAS

3.5.2.1 Trajet du gaz mesuré - thermalisation - asservissement de la pression

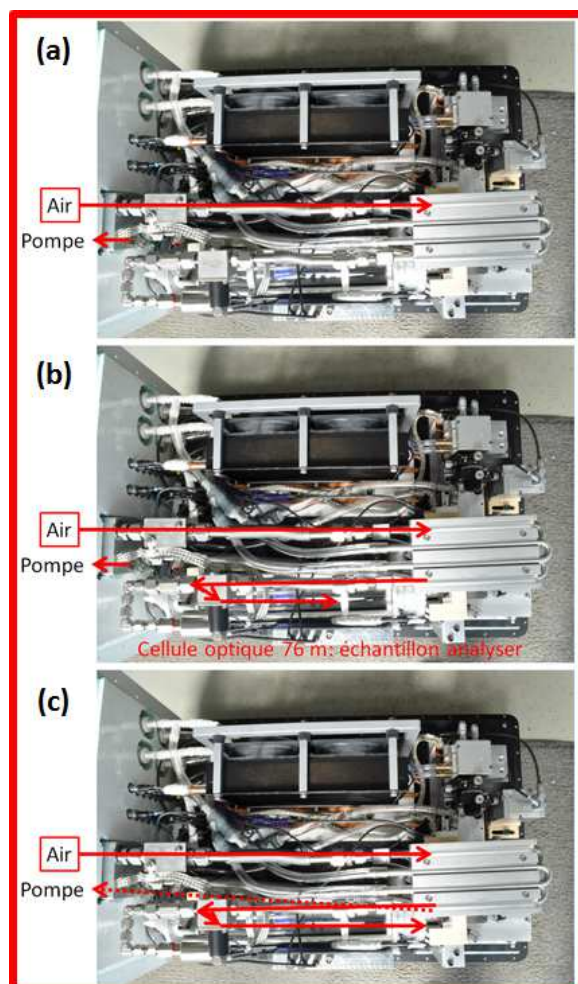


FIGURE 3.12 – *Trajet de l'échantillon de gaz mesuré : en (a) l'échantillon d'air est aspiré et rentre dans QCLAS, en (b) il passe dans les tubes et arrive dans la cellule, en (c) il ressort vers la pompe.*

Le trajet du gaz mesuré par QCLAS est illustré en figure 3.12. La mesure du gaz dans la cellule peut se faire en statique ou en flux grâce à une pompe connectée à la sortie de QCLAS.

L'échantillon d'air est aspiré et rentre dans QCLAS (en a), passe dans les tubes et arrive dans la cellule (en b), puis ressort vers la pompe (en c). Il est maintenu stable en température ($T_{consigne} \pm 0.05^{\circ}C$) grâce au système de thermalisation de QCLAS. Ce dernier est composé d'un circuit à eau, appelé Chiller (numéro 4 de la figure 3.11) et des plaques (numéro 5), et ventilateur (numéro 3) qui stabilisent non seulement la

3.5 L'instrument de mesure QCLAS

température du gaz, mais aussi celle du laser et des supports mécaniques. Cela permet de minimiser les dérives spectrales dues à la variation de la température du laser et du milieu ambiant.

La figure 3.13 est une illustration du système de thermalisation. L'eau circule en circuit fermé à travers quatre plaques numérotées P1, P2, P3 et P4 de la figure 3.13, qui thermalisent les éléments du montage et le ventilateur soufflant dans l'environnement optique. Un module Peltier est utilisé en combinaison avec la plaque P4 pour stabiliser correctement le laser (0.001°C).

La pression dans la cellule est mesurée par un capteur de pression (AAP-41X) qui est couplé à un régulateur (MKS modèle 250E) afin de maintenir la pression stable dans la cellule ($P_{consigne} \pm 0.03\text{mbar}$).

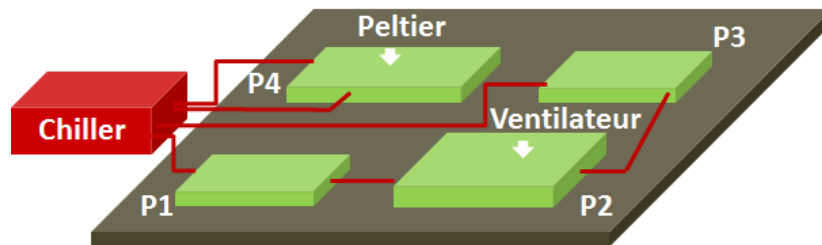


FIGURE 3.13 – *Système de thermalisation de QCLAS. Il est composé d'un circuit à eau appelé Chiller et de plaques de thermalisation P1, P2, P3 et P4 par où circule l'eau. Ces plaques thermalisent les éléments du montage et le ventilateur soufflant dans l'environnement optique.*

3.5.2.2 La cellule à gaz

Afin d'avoir un instrument rapide et le plus compact possible, il faut trouver un bon compromis entre la longueur du trajet optique et le volume de la cellule. En effet, d'une part un petit volume entraîne un faible temps de renouvellement de l'échantillon, d'autre part, plus le parcours optique est grand, plus l'absorption de la raie est grande, et meilleur est le rapport signal à bruit.

Afin d'augmenter le parcours optique, on peut utiliser une cellule multi-réflexions. Dans la littérature on en distingue plusieurs types, parmi lesquelles les cellules de type White [54] ou de type Herriott [55].

Les cellules de White fonctionnent avec un faisceau lumineux même très ouvert, ce dernier est guidé par trois miroirs (figure 3.14). Elles ont une conception assez

3.5 L'instrument de mesure QCLAS

compacte, et un parcours optique de plusieurs mètres. leurs principaux inconvénients sont la présence de franges d'interférences, est la limite du nombre d'aller-retours.

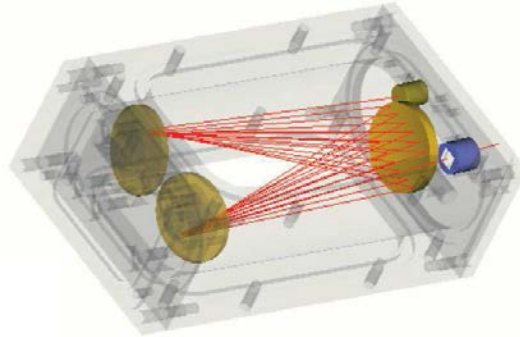


FIGURE 3.14 – Conception de la cellule de White (http://www.ipm.fraunhofer.de/content/dam/ipm/de/PDFs/produktblaetter/AMS_Analysen_Messsysteme/SAW/Gasmesszelle_WEB.pdf)

Les cellules de Herriot ont un petit volume, et composées de deux miroirs sphériques (figure 3.15). La longueur du trajet est déterminée par la distance entre ces derniers et le nombre de réflexions, elle peut donc être modifiée en changeant la distance entre les miroirs. Sa configuration entraîne peu de franges d'interférences. Cependant elle ne fonctionne qu'avec des faisceaux collimatés. La longueur optique du faisceau est limitée par le rapport entre la taille du faisceau et périmètre du miroir.

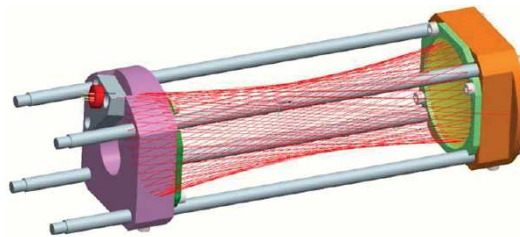


FIGURE 3.15 – Conception de la cellule de Herriott (http://www.ipm.fraunhofer.de/content/dam/ipm/de/PDFs/produktblaetter/AMS_Analysen_Messsysteme/SAW/Gasmesszelle_WEB.pdf)

Des longueurs plus importantes peuvent être obtenues en utilisant des miroirs astigmatiques, qui permettent la couverture de la surface du miroir par le rayonnement avant sa sortie de la cellule.

Actuellement, QCLAS utilise une cellule de type Herriott astigmatique, d'un volume de 0.5 litre, de 30 cm de long, et 76 mètres de longueur optique.

3.5 L'instrument de mesure QCLAS

3.5.2.3 Choix de la pression du gaz pour une acquisition rapide

Le choix de la pression du gaz est très important pour la précision des résultats. Une pression trop petite ne permet pas d'avoir le meilleur rapport signal à bruit, et une trop grande peut entraîner des interférences avec d'autres raies et ainsi augmenter les erreurs d'estimation de la concentration. D'autre part une pression trop importante peut être contraignante pour travailler à des fréquences élevées comme en Eddy corrélation.

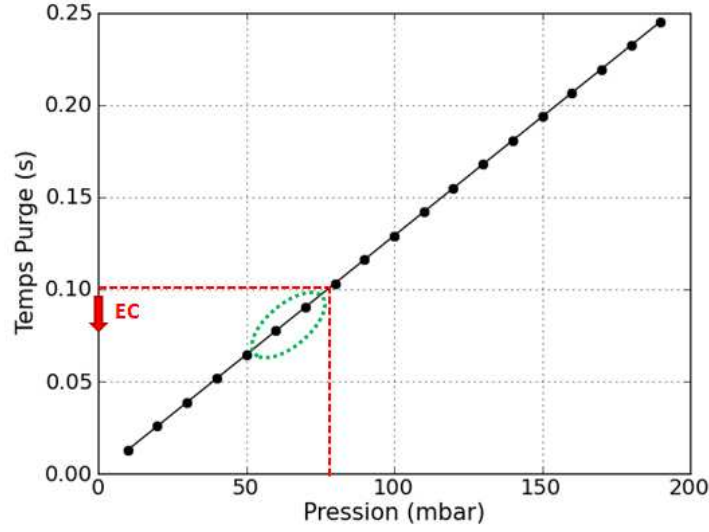


FIGURE 3.16 – Temps de renouvellement du gaz dans la cellule en fonction de la pression.

En effet, d'après la loi des gaz parfaits, on a :

$$P_A D_A = P_C D_C = \text{Constante} \quad (3.22)$$

P_A =pression atmosphérique, D_A =débit à pression atmosphérique, P_C =pression dans la cellule, D_C =débit dans la cellule.

L'équation 3.22 entraîne que :

$$D_C = \frac{D_A P_A}{P_C} \quad (3.23)$$

Le temps de purge d'un échantillon de gaz dans la cellule s'exprime comme le rapport

$$t = \frac{V_C}{D_C} \quad (3.24)$$

3.5 L'instrument de mesure QCLAS

En remplaçant l'expression de D_C de l'équation 3.23 dans l'équation 3.24, on a :

$$t = \frac{V_C P_C}{P_A D_A} \quad (3.25)$$

Or QCLAS utilise, notamment pour les mesures en Eddy corrélation, une pompe (Oil-free Scroll Vacuum Pumps, SC 30 D) de débit approximativement égal à $23 \text{ l/min} = 0.383 \text{ l/s}$, et une cellule optique de 0.5 l .

L'équation 3.25 devient

$$t = \frac{0.5}{1013.25 \times 0.383} P_C = 12.9e^{-4} P_C \quad (3.26)$$

La figure 3.16 représente le temps nécessaire au renouvellement du gaz dans la cellule de QCLAS en fonction de la pression, qui varie entre 10 et 190 mbar.

On observe que plus la pression est basse, plus le temps de renouvellement l'est également. Nos objectifs étant d'effectuer des mesures rapides (au moins 10Hz, EC), on ne peut choisir une pression au delà de 75 mbar (figure 3.16, trait en rouge et zone encerclée).

Afin d'observer expérimentalement le temps de réponse de QCLAS, on a monté à son entrée deux électrovannes permettant de commuter rapidement entre une bouteille d'azote et l'air ambiant pour la mesure de méthane. Les flèches de la figure 3.17 montre les concentrations varient des valeurs ambiantes à zéro (bouteille d'azote) à environ 105 milli seconde. Ce qui correspond à une fréquence d'acquisition proche de 10Hz.

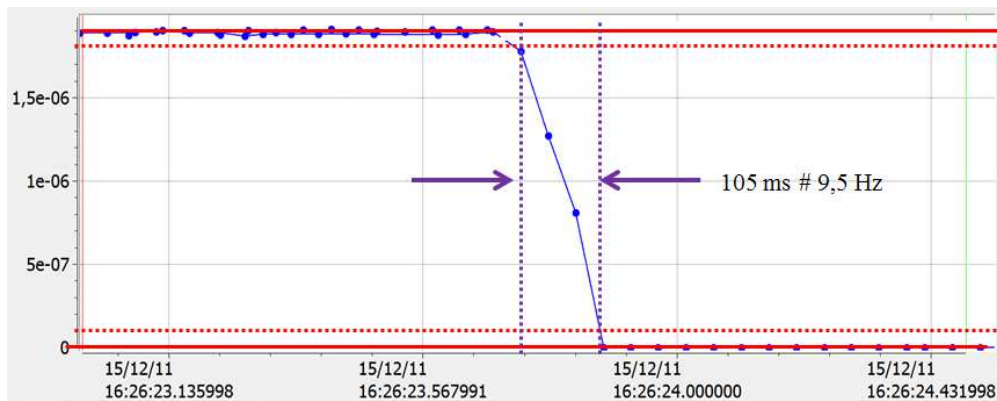


FIGURE 3.17 – *Illustration du temps de réponse de QCLAS*

3.5 L'instrument de mesure QCLAS

3.5.2.4 Le système d'acquisition

QCLAS est doté d'une carte d'acquisition 16 bit rapide permettant d'enregistrer les paramètres thermodynamiques (pression, température), de générer les rampes de courant du laser, et d'enregistrer les signaux (gaz, et Fabry-Pérot). Elle a été programmée en C++ par Xavier Thomas.

Avec la carte nous pouvons générer un spectre d'au plus 8192 points. Pour notre application, un spectre est construit à partir de 1024 points (nombre suffisant), générés sur une durée réglable entre 1 et 500 milli secondes. Cette variation est suffisante pour notre application. Pour la réalisation des mesures en Eddy corrélation, le temps entre deux mesures de concentration doit être inférieur à 100 milli secondes. Cette dernière est calculée à partir d'un spectre qui est une somme de spectres élémentaires (somme de : 50 spectres de 1 milli seconde, 25 spectres de 2 milli secondes, ...).

3.5.3 Synthèse depuis l'acquisition des données par QCLAS au traitement des spectres

La figure 3.18 est un schéma synthétique de la procédure de traitement des spectres depuis l'acquisition des signaux par QCLAS au calcul des concentrations. En effet, après l'acquisition des signaux du gaz et du Fabry-Pérot, la transmission du gaz est calculée, et les concentrations sont déduites par un ajustement du profil moléculaire en fonction des paramètres spectroscopiques et thermodynamiques. Cette procédure s'appelle l'inversion des spectres et sera décrite dans la partie qui suit. Avant la phase d'ajustement des profils moléculaires, les spectres sont préalablement traités dans le but d'y soustraire les signaux parasites. Ces traitement seront abordés dans la deuxième partie de cette thèse.

3.5.4 Étapes d'inversion des spectres

La procédure d'inversion des spectres peut être segmentée en trois principales parties à savoir : la conversion du spectre en fréquence, la détermination de la ligne de base, l'ajustement de la transmission du gaz et la déduction de sa concentration.

3.5.4.1 Conversion du spectre en fréquence

Le signal du gaz enregistré à la sortie de la cellule est exprimé en fonction du temps. Il est nécessaire de le convertir en échelle de fréquences grâce au Fabry-Pérot dont le

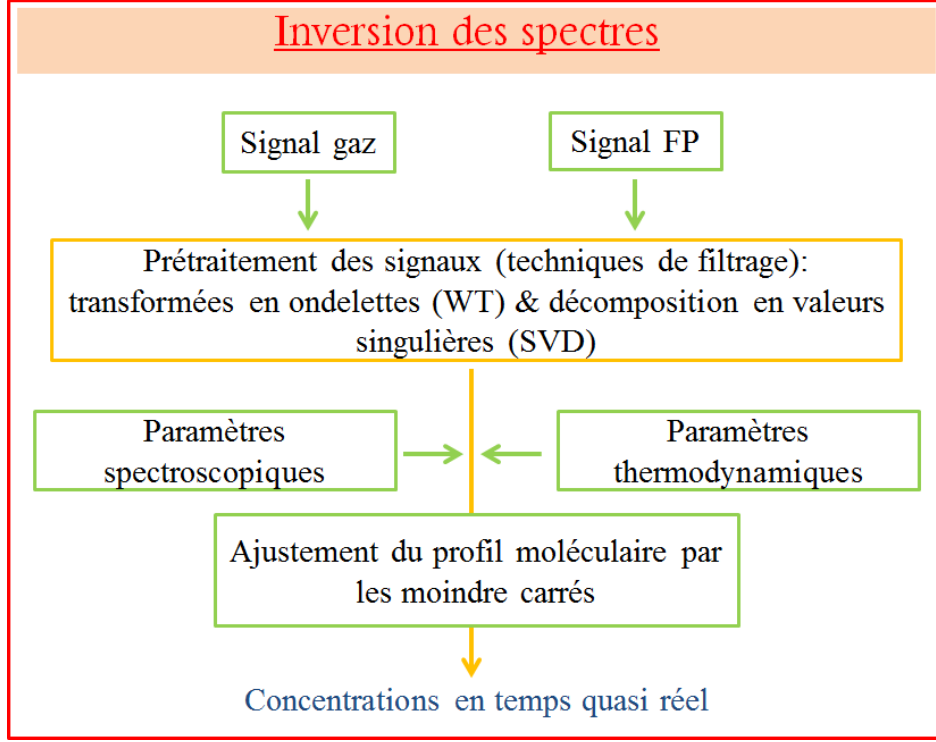


FIGURE 3.18 – *Principe de QCLAS : synthèse de la procédure de traitement des signaux (de leurs acquisitions au calcul des concentrations).*

signal est enregistré simultanément.

La transmission du signal FP est donnée par :

$$T_{FP} = \frac{T^2}{2(1-R)^2} \frac{1}{1 + \frac{2R}{1-R^2} \sin(2\pi\nu L\sigma + 2\delta)} \quad (3.27)$$

où δ est le déphasage à la réflexion, R le facteur de réflexion, T le facteur de transmission, L la longueur du Fabry-Pérot et ν l'indice du milieu.

QCLAS utilise un Fabry-Pérot Germanium (www.neoplas-control.de) de longueur 3 pouces et d'intervalle spectral libre (ISL) égal à 0.0165 cm^{-1} .

La figure 3.19 illustre la conversion du signal en échelle de fréquences (celle du haut représente le signal Fabry-Pérot). En effet, connaissant l'intervalle entre deux pics maximum, ou deux pics minimum (égal à 1 ISL), ou encore celui entre un pic maximum et un pic minimum consécutif (égal à $1/2$ ISL), il est possible, sachant calculer tous les pics du Fabry-Pérot, de convertir le signal dans l'espace des fréquences par une fonction :

f telle que $\sigma = f(N)$, N les indices du Fabry-Pérot (figure 3.19 du bas).

3.5 L'instrument de mesure QCLAS

L'échelle de fréquences résultante étant relative, pour la convertir en échelle absolue, on se sert de la base de données spectroscopiques qui nous renseigne sur la position du pic d'absorption ; puis, l'échelle absolue est déduite par la translation (figure 3.21 du haut) :

$$\sigma_{absolu} = \sigma_{relatif} + (\sigma_0 - \sigma_{0_{relatif}}) \quad (3.28)$$

avec σ_{absolu} les fréquences absolues, $\sigma_{relatif}$ les fréquences relatives, σ_0 le pic d'absorption en absolu de la base de données, et $\sigma_{0_{relatif}}$ la valeur du pic d'absorption dans l'échelle relative.

$\sigma_{0_{relatif}}$ et les pics du Fabry-Pérot sont déterminés par une routine simple à mettre en place qui consiste à calculer les points extremums du signal considéré.

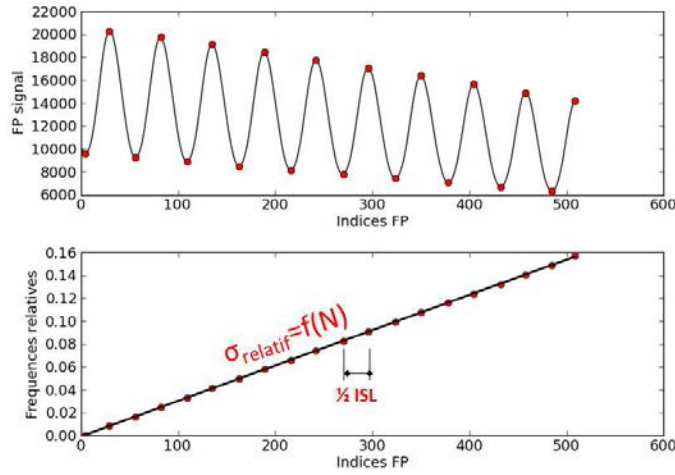


FIGURE 3.19 – Illustration du pointage des pics du Fabry-Pérot (figure du haut), et de la conversion en fréquences relatives (figure du bas) pour la produre d'inversion des spectres

3.5.4.2 La détermination de la ligne de base

Nous avons mentionné en début de section 3.1 que le balayage de la longueur d'onde se fait par une modulation du courant du laser. Cette modulation de courant entraine une variation de la puissance du laser qui est à l'origine d'une ligne de base. Au lieu d'enregistrer un signal égal à la transmission du gaz tel qu'à la figure 3.20 de droite, on a plutôt un signal tel que celui de gauche (pour illustration, cas sans bruit) qu'on exprime par :

$$Spectre = T_{gaz} \times LB \quad (3.29)$$

3.5 L'instrument de mesure QCLAS

Où T_{gaz} est la transmission du gaz considéré et LB la ligne de base.

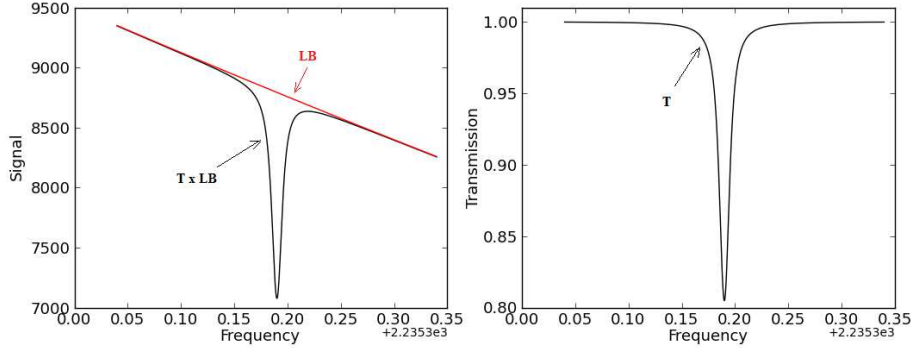


FIGURE 3.20 – Spectre avec ligne de base (à gauche), et sans ligne de base (à droite). Exemple fait dans les conditions : $T = 300K$, $P = 40mbar$, C atmosphérique, $l = 76m$.

La détermination de la ligne de base est une importante source d'erreurs dans la détermination de la concentration. Dans la partie suivante on fera une étude plus détaillée de l'influence de la ligne de base.

Il existe dans la littérature plusieurs techniques d'estimation [5, 56–60]. Certains optent pour la procédure consistant à vider le gaz dans la cellule afin de mesurer le zéro du signal qui sera considéré comme sa ligne de base. L'inconvénient avec cette technique est qu'expérimentalement ce zéro peut varier très rapidement au cours du temps (par exemple à cause de la variation du bruit haute et basse fréquence de l'instrument au cours du temps), ce qui induirait de grandes erreurs dans les calculs.

Dans notre cas, la ligne de base est estimée à partir du signal du gaz. Pour cela, on détermine des points du signal appartenant aux zones d'absorption nulle, qui sont ensuite ajustés par une fonction adéquate sur l'intervalle recouvrant le signal.

La figure 3.21 du bas en est une illustration : en effet l'ensemble des points du signal sélectionnés sont représentés en blanc (aux bords du signal), et la ligne de base en rouge est obtenue par un ajustement polynomial.

La difficulté de cette technique réside au niveau de la sélection des points ainsi qu'au choix de la fonction d'ajustement. Si le nombre de points est trop faible, l'estimation serait biaisée car ces points n'auraient pas suffisamment d'informations. S'il est trop grand, une partie trop importante des bords de la raie serait incluse dans la zone utile à estimer. Il faut donc trouver le bon compromis.

Le choix d'une raie bien isolée facilite la détermination de ces points.

3.5 L'instrument de mesure QCLAS

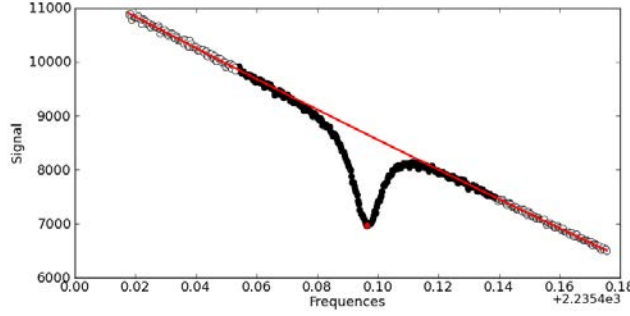


FIGURE 3.21 – Illustration de la conversion en fréquences absolues (figure du haut), et de la détermination de la ligne de base (figure du bas) pour la procédure d'inversion des spectres. Exemple fait dans les conditions : $T = 300K$, $P = 40mbar$, C atmosphérique, $l = 76m$.

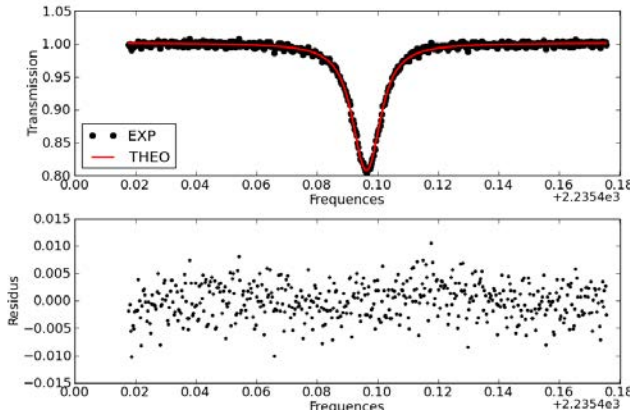


FIGURE 3.22 – Déduction de la transmission (figure du haut) et résidus (figure du bas) relativement à la procédure d'inversion des spectres. Exemple fait dans les conditions : $T = 300K$, $P = 40mbar$, C atmosphérique, $l = 76m$.

3.5.4.3 Ajustement de la transmission du gaz et la déduction de sa concentration

Ayant calculé la ligne de base, la transmission du gaz est déduite de l'équation 3.29 en faisant le rapport entre le signal mesuré et la ligne de base (figure 3.22 du haut) :

$$T_{gaz} = \frac{Spectre}{LB} \quad (3.30)$$

Après avoir calculé la transmission, et connaissant les paramètres spectroscopiques et thermodynamiques de la raie, la concentration est déterminée par un ajustement du

3.5 L'instrument de mesure QCLAS

profil moléculaire (illustré en figure 3.22 du haut qui montre en noir la transmission calculée et en rouge l'ajustement théorique).

La distribution des résidus, représentés en figure 3.22 du bas, qui sont la différence entre la transmission expérimentale et la transmission théorique, montre que l'ajustement est adéquat.

3.5.5 Mesures pour la calibration de QCLAS

Les performances de QCLAS seront démontrées par des mesures faites à l'aide de bouteilles calibrées. Ainsi, connaissant les valeurs de référence des bouteilles, l'on pourra juger des résultats obtenus. Ces mesures seront traitées conformément à la figure 3.18. En effet, après l'acquisition des signaux, ces derniers sont d'abord traités par des techniques de filtrage, ensuite les signaux traités sont utilisés pour l'ajustement des profils moléculaires. Pour plus de clarté, cette phase de filtrage ne sera pas abordée maintenant. Elle fera objet de la deuxième partie de cette thèse.

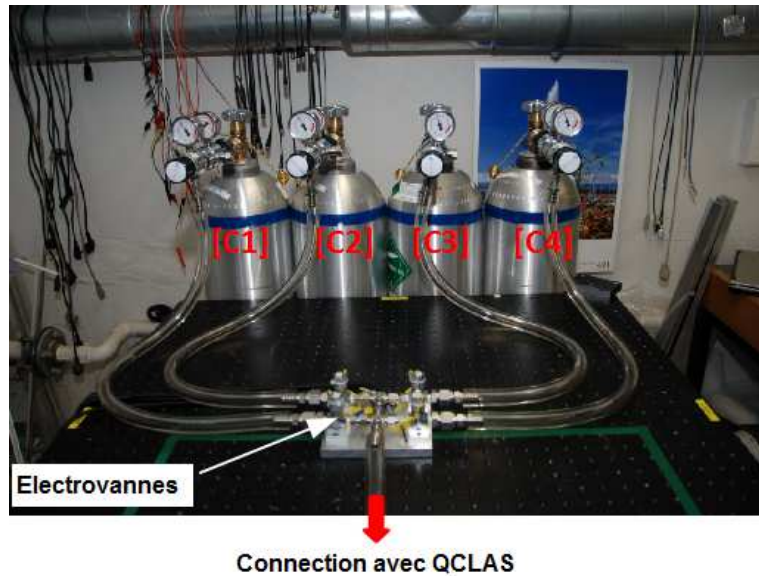


FIGURE 3.23 – *Système conçu au GSMA piloté automatiquement par QCLAS, permettant de mesurer les bouteilles calibrées*

La version de QCLAS utilisée pour illustrer ses performances est celle du N_2O à 4.5 micromètres. La raie mesurée a une intensité égale à $9.999e^{-19}$ molécule $^{-1}cm^{-1}cm^2$ et une absorption d'environ 18% dans les conditions : $T=300K$, $P=60mbar$, $l=76m$.

Les mesures sont faites avec trois bouteilles calibrées B1, B2 et B3 de concentrations

3.5 L'instrument de mesure QCLAS

respectivement égales à 324.46 ± 0.07 ppb, 354.43 ± 0.11 ppb, achetées auprès de la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration).

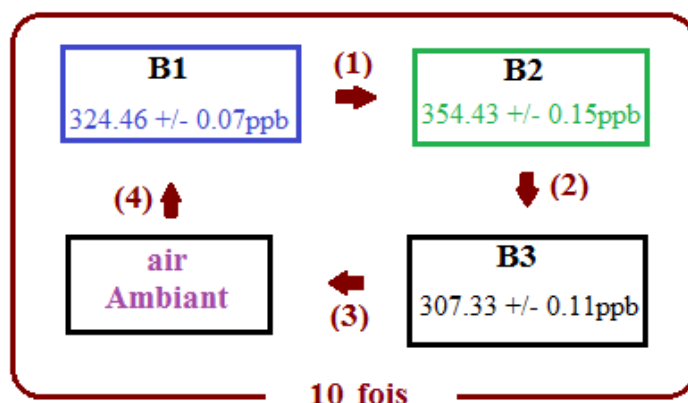


FIGURE 3.24 – Protocole choisi pour la mesure des bouteilles

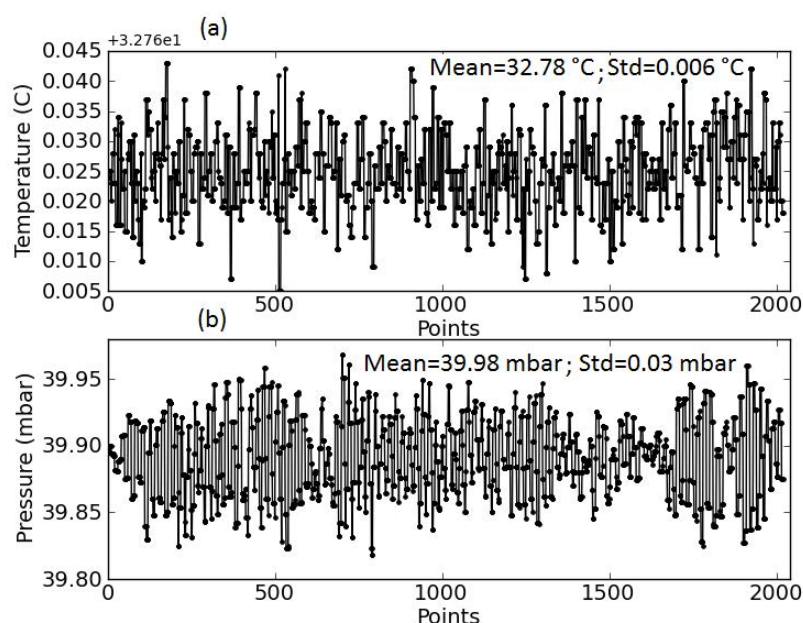


FIGURE 3.25 – Pressions et températures enregistrées : leurs variations respectives ont un écart type de 0.03 mbar et 0.006°C , et une amplitude (différence entre le minimum et le maximum) moyenne respectivement inférieure à 0.1 mbar et 0.02°C

Ces bouteilles sont mesurées l'une après l'autre de façon cyclique et automatique. En effet, comme le montre la figure 3.23, le gaz passe dans la cellule optique grâce à un

3.5 L'instrument de mesure QCLAS

système automatique d'électrovannes associé à QCLAS qui ouvre et ferme successivement les bouteilles. Nous avons choisi d'inclure dans le cycle de mesure une quatrième entrée pour la mesure l'air ambiant, cela permettra non seulement d'économiser l'air des bouteilles, mais aussi de vérifier la répétabilité des cycles de mesures.

Pour ces mesures, le débit de gaz est d'environ 15 litres par minutes à la pression atmosphérique. 100 milli secondes environ sont nécessaires pour renouveler l'échantillon de gaz à l'intérieur de la cellule à 60 millibar. Un spectre qui est un cumul de 10 spectres élémentaires est enregistré en 100 milli secondes (c'est à dire 10ms le spectre élémentaire), ce qui correspond à une fréquence d'acquisition de 10Hz.

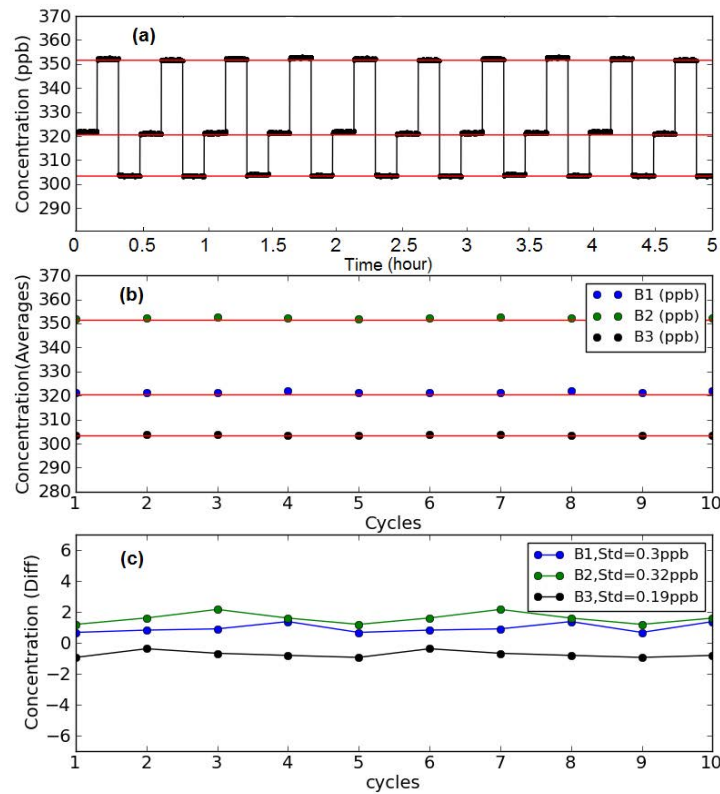


FIGURE 3.26 – Résultats de concentrations : (a) concentrations brutes des bouteilles ; (b) moyennes pour chaque cycle, (c) différences entre les moyennes représentées en (b) et les valeurs de référence

2000 mesures de pressions et températures enregistrées sont représentées en figure 3.25. On observe qu'elles sont très stables. Leurs variations respectives ont un écart type

3.6 Quelques instruments commerciaux pour la mesure de flux

de 0.03mbar et 0.006°C, et une amplitude (différence entre le minimum et le maximum) moyenne respectivement inférieure à 0.1mbar et 0.02°C

La figure 3.26 rapporte les concentrations calculées par QCLAS. En (a), nous avons rassemblé les concentrations brutes des bouteilles calibrées pour les dix cycles, ce qui équivaut à environ 180 000 mesures. Les valeurs de QCLAS sont les points noirs et les lignes rouges celles de référence. En (b), nous avons tracé pour chacun des cycles les concentrations moyennes de chaque bouteille, et en (c) la différence entre ces valeurs moyennes et celles de référence, ainsi que les écarts-types correspondants. On observe un très bon accord entre la valeur de concentrations estimées par QCLAS et celles des bouteilles calibrées (figure 3.26(a)). Cet accord sur la durée des cycles confirme en outre la répétabilité et la stabilité des mesures. Les moyennes des écarts-types sur tous les cycles représentés en figure 3.26(c) pour chaque bouteille calibrée sont respectivement 0.30ppb, 0.32ppb et 0.19ppb pour B1, B2, et B3, ce qui implique une précision moyenne d'environ 0.08%.

3.6 Quelques instruments commerciaux pour la mesure de flux

Il existe des instruments commerciaux susceptibles d'effectuer des mesures de flux en Eddy corrélation. Pour la mesure du méthane on peut citer les instruments représentés en figure 3.27 [61] :

- Campbell TGA-100A : le principe de l'instrument Campbell TGA-100A repose sur spectroscopie absorption avec une laser à sel de plomb opérant entre 80 et 140K. Analyseur de type "closed path", sa cellule optique est d'un volume de 480ml pour environ 1.5m de parcours optique.

- Los Gatos RMT-200 : analyseur de type "closed path", son principe est basé sur la méthode de spectroscopie intra-cavités.

- Picarro G1301-f : de type "closed path", il fonctionne, comme le Los Gatos RMT-200, selon le principe de la méthode de spectroscopie intra-cavités.

- LICOR Prototype-7700 : c'est un analyseur de méthane fonctionnant en circuit ouvert "open path". Il utilise une diode laser accordable permettant de scanner la bande $2\nu_3$ de CH_4 autour de $1.65\mu m$. Le LICOR 7700 utilise une cellule ouverte de type Herriot, de 0.47m de long et 30m de parcours optique. La concentration de méthane est déterminée par la méthode WMS.

Les instruments commerciaux pour la mesure de N_2O en eddy corrélation sont

3.7 Bilan

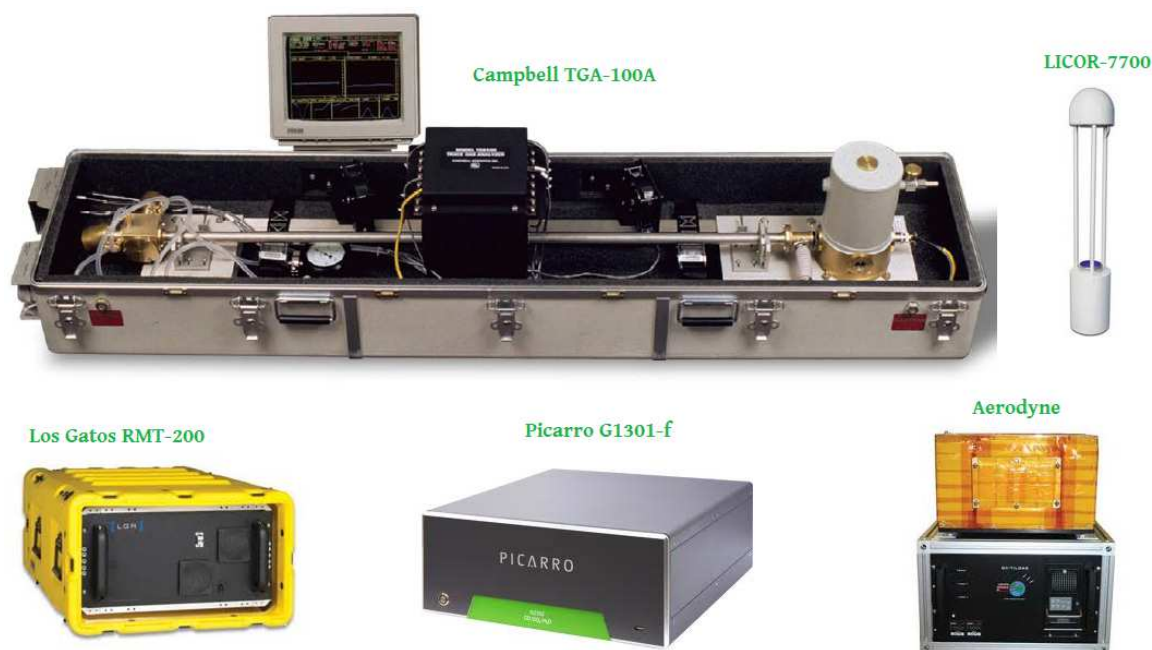


FIGURE 3.27 – Photos des instruments Campbell TGA-100A, Los Gatos RMT-200, LICOR-7700, et Picarro G1301-f

moins nombreux. On peut citer l'instrument :

- Aerodyne (figure 3.27), dont le principe de fonctionnement est similaire à celui de QCLAS, utilisant un laser à cascade quantique qui permet de scanner la raie de N_2O à $2200cm^{-1}$, et une cellule de type Herriot astigmatique.

3.7 Bilan

En résumé, pour avoir un meilleur rapport signal à bruit et une meilleure sensibilité de la mesure par spectrométrie laser, il est nécessaire de disposer d'une bonne source d'émission. Notre instrument QCLAS utilise un laser à cascade quantique dont les propriétés contribuent à minimiser les erreurs sur les concentrations. Ces erreurs peuvent être induites par des facteurs tels que le bruit présent sur les spectres, des étapes de la méthode d'inversion, ou encore des incertitudes sur les paramètres spectroscopiques et thermodynamiques.

La partie suivante aura pour objectif de recenser les différentes sources d'erreurs sur les concentrations, et d'adopter des techniques pour leurs minimisations.

Nous verrons les techniques de filtrage utilisées pour le traitement des données présenté dans la section 3.5.5, techniques qui permettront de soustraire de façon significative le

3.7 Bilan

bruit des signaux, et d'améliorer sensiblement la précision des mesures.

L'adaptation de ces techniques à nos spectres sera faite par des simulations, puis les choix faits par simulation seront validés par des mesures expérimentales (mesures de bouteilles calibrées).

Deuxième partie

Amélioration de la dispersion et
réduction du bruit de la mesure

Chapitre 4

Sources d'erreurs sur la mesure des concentrations

Sommaire

4.1	Introduction	85
4.2	Les paramètres spectroscopiques de la raie	86
4.3	La température, la pression, et le parcours optique) . . .	87
4.4	La ligne de base	88
4.4.1	Méthode 1 : les moindres carrés (MC)	90
4.4.2	Méthode 2 : les Moindres Carrés Tamisés (MCT)	92
4.5	L'offset	94
4.6	Le bruit	95
4.7	Bilan	97

4.1 Introduction

Le calcul des concentrations fait appel à l'utilisation d'éléments intrinsèques ou extrinsèques de la raie. Ces éléments peuvent être plus ou moins variables selon l'expérience (paramètres tels que la pression, la température, ou le bruit).

Dans notre contexte, les erreurs sur les concentrations peuvent provenir des variations des paramètres thermodynamiques, du bruit, ou encore de l'inversion des spectres, notamment l'estimation de la ligne de base.

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'ordre de grandeur des erreurs induites par ces différents paramètres, afin d'adopter des procédures consistant à les minimiser.

Je traiterai particulièrement de la raie de N_2O à 4.5 micromètres qui est parfaitement isolée dans un intervalle bien choisi qui est de $\sigma_{N_2O} \pm 0.15$ (σ_{N_2O} est le pic de la raie). Nous nous situerons dans cet intervalle pour les simulations qui suivent.

Dans cette partie, nous allons citer les différents paramètres induisant des erreurs sur les concentrations, puis ces erreurs seront évaluées pour chacun d'eux.

On appellera modèle théorique la transmission calculée dans les conditions : $T = 25^\circ C$, $P = 60mbar$, $l = 76m$, $C = 319ppb$, en prenant pour paramètres spectroscopiques ceux de référence d'HITRAN. Pour chaque paramètre, le calcul de l'erreur consistera à simuler des transmissions dans les conditions précédentes en faisant varier le paramètre, pour chaque transmission simulée, dans un intervalle fixé. Les concentrations déduites de l'ajustement de ces transmissions au modèle théorique permettront de calculer les erreurs, en mesurant les écarts entre elles et la concentration du modèle théorique.

Parmi les éléments induisant des erreurs sur les concentrations, on peut citer :

- Les paramètres spectroscopiques : nous utilisons pour nos traitements les paramètres d'HITRAN, mais nous allons tout de même estimer l'ordre de grandeur d'erreurs que peuvent induire ces paramètres

- La température du gaz, sa pression, et la longueur optique, qui mal mesurés induisent des biais sur la mesure.

- La ligne de base : elle est l'une des plus importantes sources d'erreur sur les concentrations. Nous verrons dans la suite deux techniques de retrait de cette dernière.

- L'offset : il s'agit d'une grandeur qui se rajoute au signal, pouvant être induite par la luminosité environnante qui parasite l'expérimentation, ou encore par la variation de la température du détecteur.

- Le bruit : la présence de bruit est un problème rencontré dans presque toutes les expérimentations. Le chapitre suivant sera consacré aux techniques d'élimination du bruit.

4.2 Les paramètres spectroscopiques de la raie

HITRAN nous renseigne non seulement sur les valeurs des paramètres spectroscopiques, mais également sur leurs marges d'erreur [62]. Ainsi, connaissant ces marges d'erreur, on évaluera l'ordre de grandeur des erreurs qu'ils induisent sur les concentrations. Ces paramètres sont : le nombre d'onde (σ), l'intensité (S_0), le coefficient d'élargissement par l'air (γ_{air}), coefficient d'élargissement (γ_{self}) et le coefficient de dépendance de γ_{air} avec la température (n_{air}).

Le tableau 4.1 récapitule à la deuxième colonne les erreurs sur les paramètres spectroscopiques renseignés par HITRAN, et à la troisième colonne les intervalles de variations pris pour les simulations.

Paramètres de HITRAN	Erreurs HITRAN	Intervalles de simulations
σ	$\geq 0.0001 \text{ et } < 0.001 \text{ cm}^{-1}$	$\sigma \pm 0.001$
S_0	$\geq 2\% \text{ et } < 5\%$	$S_0 \pm S_0 \times 0.05$
γ_{air}	$\geq 2\% \text{ et } < 5\%$	$\gamma_{air} \pm \gamma_{air} \times 0.05$
γ_{self}	$\geq 2\% \text{ et } < 5\%$	$\gamma_{self} \pm \gamma_{self} \times 0.05$
n_{air}	$\geq 5\% \text{ et } < 10\%$	$n_{air} \pm n_{air} \times 0.1$

TABLE 4.1 – Intervalles de variation des paramètres spectroscopiques pris en compte dans les simulations

Pour chaque valeur d'un paramètre (dans son intervalle de variation) correspond une transmission simulée, et la concentration résultante est déduite par un ajustement de la transmission simulée au modèle théorique.

La figure 4.1 récapitule, pour chaque paramètre, les pourcentages d'erreurs sur les concentrations en fonction de l'erreur sur le paramètre. Il en découle que les variations de σ , S_0 , γ_{air} , γ_{self} et n_{air} peuvent entraîner sur les concentrations, des erreurs respectives d'au plus 0.85%, 5%, 2%, $8.5e^{-7}\%$ et 0.23%. Ce qui signifie un total maximum de 8.1%.

Ce pourcentage d'erreur n'est pas négligeable. Dans le cas de nos traitements, nous avons quand même utilisé ces paramètres spectroscopiques d'HITRAN, car les mesures de calibrations nous permettent de minimiser les erreurs induites par ces paramètres.

4.3 La température, la pression, et le parcours optique)

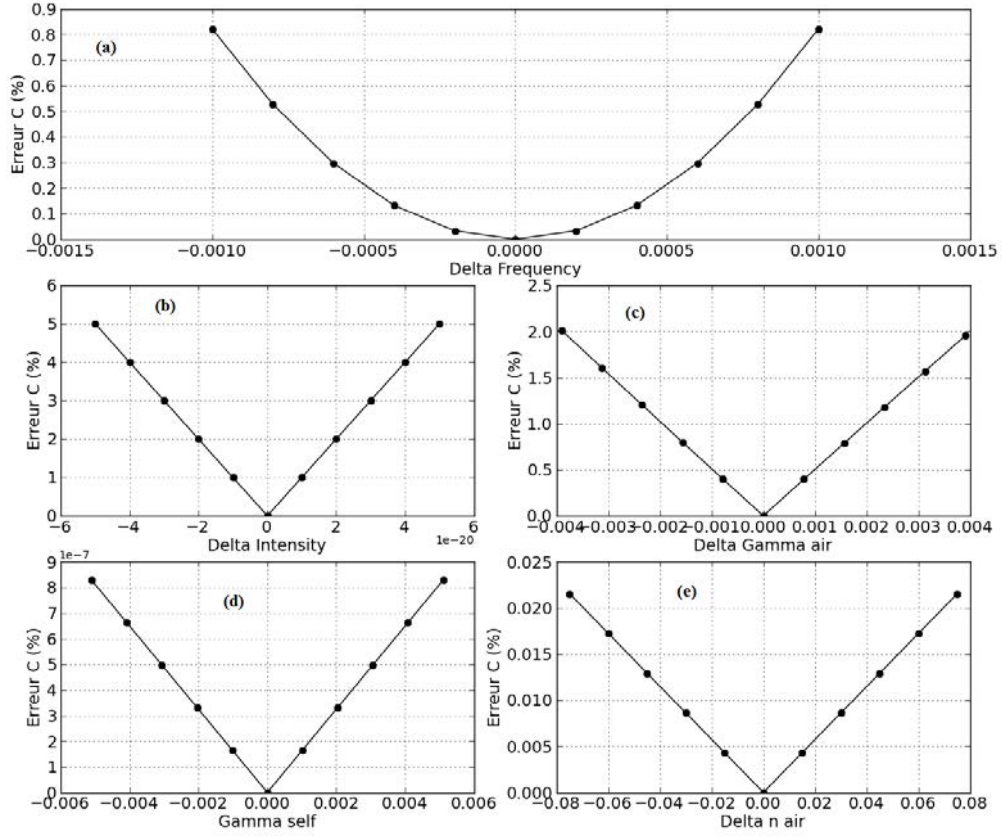


FIGURE 4.1 – Erreurs sur les concentrations induites par σ , S_0 , γ_{air} , γ_{self} et n_{air} , respectivement en (a), (b), (c), (d), (e)

4.3 La température, la pression, et le parcours optique)

En procédant de la même façon que précédemment, j'ai fait varier la pression, le parcours optique, et la température dans des intervalles d'amplitude respectivement égales à 0.5mbar , 0.5m et 0.5°C , qui recouvrent largement les intervalles de variation de ces paramètres dans le cas de QCLAS. Nous avons vu dans la partie précédente qu'il est doté d'un système d'asservissement de température et pression, qui les maintient stables avec des variations respectives d'environ 0.02°C et 0.1mbar (écart entre le minimum et le maximum des températures et pressions).

La figure 4.2 représente, de haut en bas, le pourcentage d'erreurs induites par ces

4.4 La ligne de base

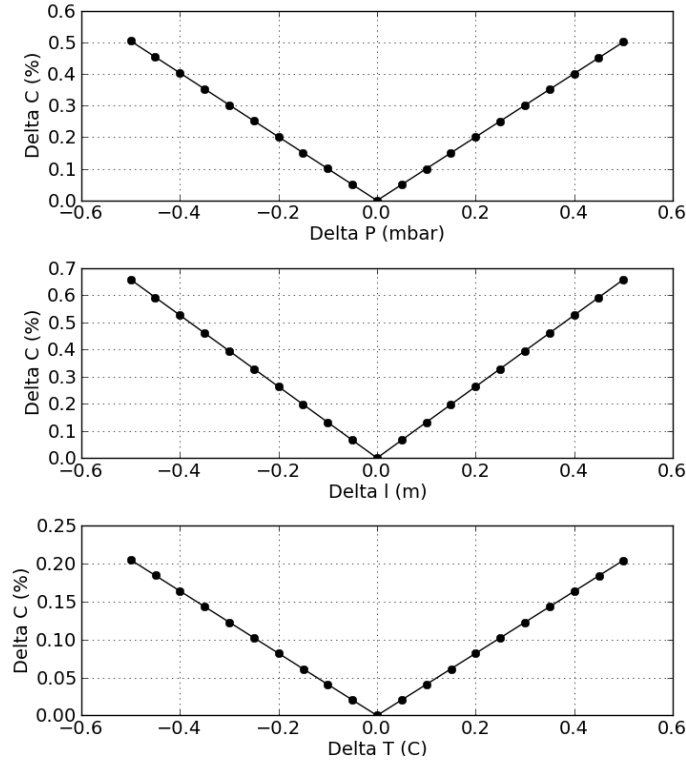


FIGURE 4.2 – Erreurs induites par la pression, parcours optique, et température

paramètres respectifs. On remarque que les variations considérées pour les simulations induisent des erreurs respectives d'au plus 0.5%, 0.68% et 0.21%.

Dans le cas de QCLAS, les variations de T et P (respectivement de 0.02°C et 0.1mbar) induisent respectivement au plus 0.01% et $< 0.1\%$ d'erreur sur C , soit 0.11% au total.

4.4 La ligne de base

La méthode d'estimation de la ligne de base du signal a une grande influence sur la mesure des concentrations. Nous avons dit dans la première partie qu'elle est estimée dans notre cas à partir d'une sélection de points appartenant au signal, qui sont ensuite ajustés sur toute la zone recouvrant le signal. Si le nombre de points ou la fonction d'ajustement sont mal choisis, l'estimation sera biaisée.

En exemple d'illustration, j'ai simulé un signal contaminé par une ligne de base $\text{Spectre} = \text{transmission} \times LB$ (figure 4.3 (a) et (b)), où LB est la ligne de base du spectre qui est une fonction polynomiale d'ordre 2 plus un bruit aléatoire gaussien de faible amplitude.

4.4 La ligne de base

Pour montrer l'influence de l'estimation de la ligne de base du spectre, j'ai effectué dans deux cas différents une estimation par une fonction polynomiale par morceau d'ordre 2 en considérant dans un cas un nombre important de points du signal (figure 4.3 (a), CAS1), et dans un autre cas un nombre plus petit (figure 4.3 (b), CAS2). En déduisant les transmissions dans les deux cas ((figure 4.3 (c et d))), puis les résidus (différence entre les transmissions calculée et théorique), on remarque au regard de la distribution des résidus et des concentrations déduites (respectivement de 304.67ppb, et 319.97ppb) que le CAS1 est une procédure inappropriée.

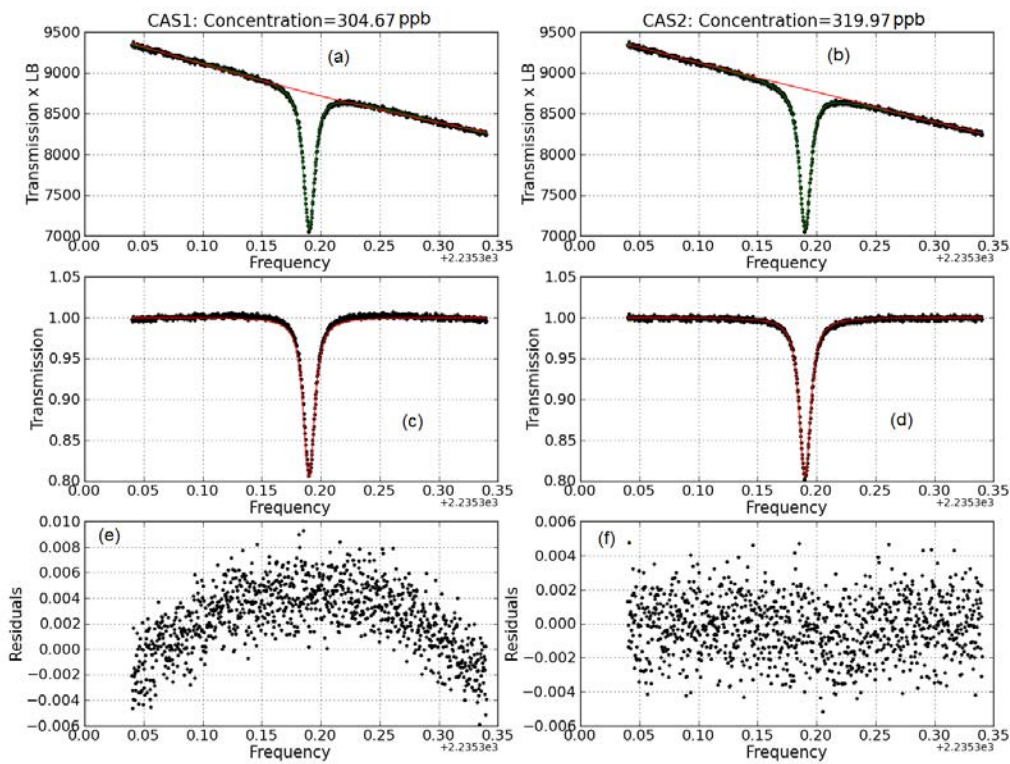


FIGURE 4.3 – Différence entre les techniques d'estimation de la ligne de base, CAS1 : par une fonction polynomiale par morceau d'ordre 2 en considérant dans un cas un nombre important de points du signal, CAS2 : par une fonction polynomiale par morceau d'ordre 2 en considérant dans un cas un nombre suffisant de points du signal

J'ai appliqué à nos spectres deux techniques d'estimation : la méthode des moindres carrés (sur un sous ensemble du signal), et celle des moindres carrés tamisés. La première technique a été très souvent utilisée, car elle s'est avérée suffisante à bien estimer la ligne de base dans le cas de nos spectres.

4.4.1 Méthode 1 : les moindres carrés (MC)

L'estimation par la méthode des moindres carrés est faite à partir d'un sous ensemble du signal. Cet ensemble de points doit être assez grand pour avoir assez de points, mais pas trop sinon il y aurait une importante contribution de la raie qui biaiserait les mesures.

La sélection de ces points peut être délicate. Dans notre cas, nous les choisissons par simulation d'un modèle théorique dans les mêmes conditions (nombre de points, pression, température, ..) que le signal traité. Le choix consiste à déterminer les zones où l'absorption du signal théorique est inférieure à un seuil ϵ , qui tend vers zéro (figure 4.4). Puis les points choisis sont ceux du signal appartenant aux zones déterminées. Ces points sont ensuite ajustés par une fonction polynôme dont l'ordre dépend du bruit du signal ou de la forme de la raie. Dans notre cas, pour la raie de N_2O à $4.5\mu m$, compte tenu de la forme du signal, un polynôme d'ordre 2 est suffisant.

Cependant les fonctions polynômes ne sont pas toujours adéquates, car elles ont tendance à osciller pour les ordres importants (phénomène de Runge [63,64]). Il est donc intéressant dans ces cas d'utiliser une fonction polynomiale par morceaux (fonction spline), d'ordre inférieur.

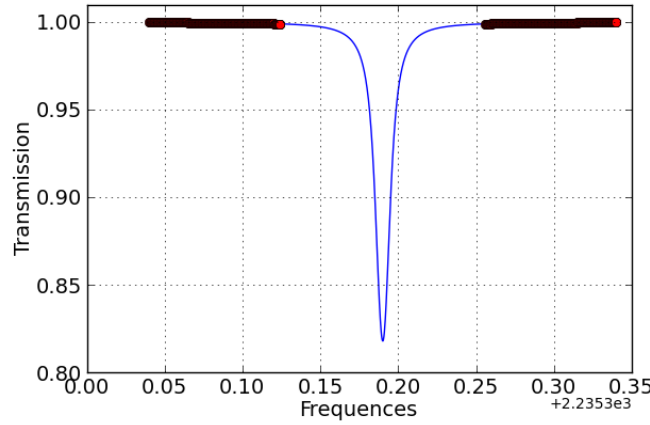


FIGURE 4.4 – *Sélection des points pour estimer la ligne de base : zones où l'absorption du signal théorique est inférieure à 0.998*

En réalité, l'estimation faite à partir de points du signal présente un "léger" biais que nous expliquons en figure 4.5.

La figure présente en noir, un spectre (contaminé d'une ligne de base) simulé, en rouge l'estimation par les moindres carrés des points sélectionnés, qui rend un ajustement

4.4 La ligne de base

moyen de tous ces points (qui passe au mieux par ces points). Or en absence de gaz le signal mesuré se comporterait comme une courbe asymptote au spectre, représenté en vert. Cette dernière et la ligne de base calculée sont légèrement différentes, et cela entraine des différences sur les concentrations.

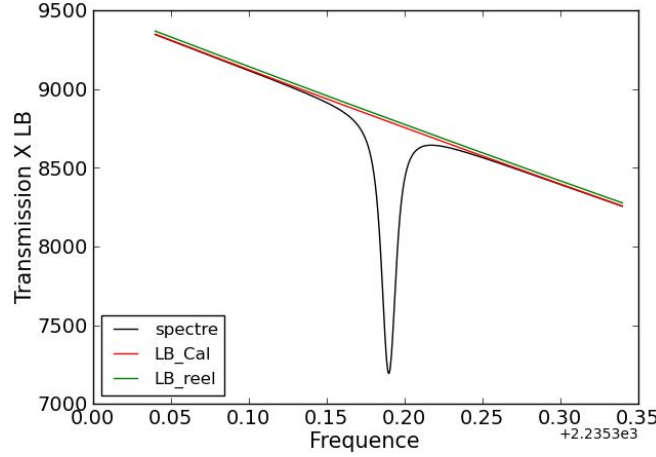


FIGURE 4.5 – *Léger biais commis sur l'estimation de la ligne de base : (a) lignes de base de l'estimation initiale (LB1, en bleu) et finale (LB2, en vert) ; (b) lignes de base de l'estimation initiale (LB1, en bleu) et finale (LB2, en vert), et ligne de base réelle (courbe rouge) ; (c) les trois lignes de base superposées au signal*

Dans les cas où ces différences sont très grandes (à cause d'un choix important du nombre de points, ou de l'offset mal mesuré), on peut y remédier par ajustement.

Pour le démontrer, on a procédé par des simulations. En effet, on a simulé un spectre tel que $Spectre = transmission \times LB$, où la ligne de base (LB) est une fonction polynôme de degré 2. On a ensuite estimé la ligne de base de ce spectre, par une fonction polynôme d'ordre 2, en sélectionnant les points correspondant aux zones où la transmission est supérieure à une limite (0.999). Appelons cette ligne de base LB1. Pour déduire la concentration, on a procédé par ajustement au modèle théorique du signal $Spectre/LB2$, où $LB2$ est une fonction polynôme d'ordre 2 dont les coefficients sont ajustés en même temps que la concentration, en prenant pour valeurs initiales les valeurs des coefficients de $LB1$.

La figure 4.6 en est une illustration. En (a) sont représenté les lignes de base de l'estimation initiale ($LB1$, en bleu) et finale ($LB2$, en vert). On observe qu'elles sont légèrement différentes. En (b) on a rajouté la ligne de base réelle (courbe rouge), qui est plus proche de $LB2$ que $LB1$. La différence entre $LB2$ et $LB1$ n'est pas flagrante quand on les superpose au spectre (en (c)), et pourtant la différence entre les concen-

4.4 La ligne de base

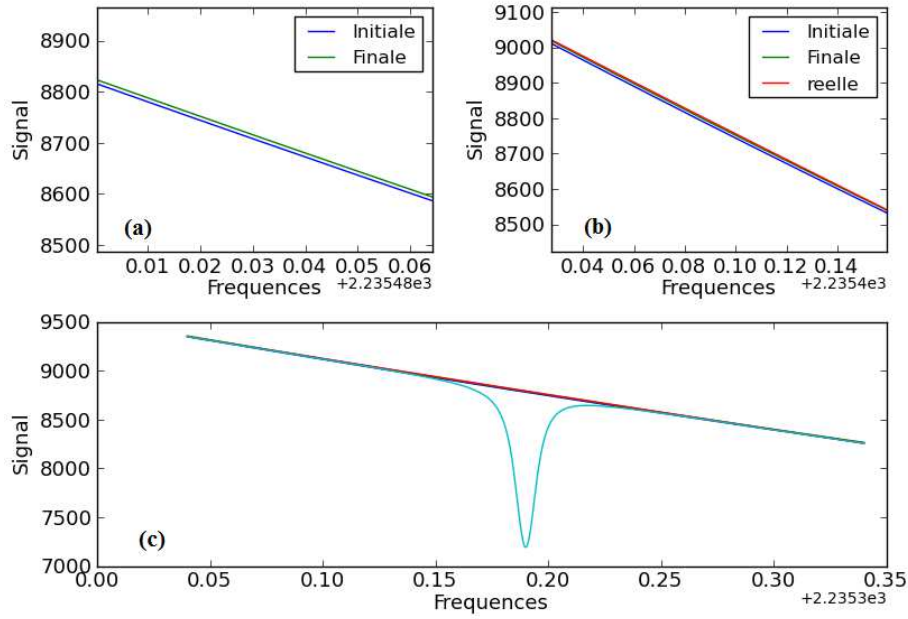


FIGURE 4.6 – Différence entre les techniques d'estimation de la ligne de base : (a) lignes de base de l'estimation initiale (LB1, en bleu) et finale (LB2, en vert), (b) les précédentes et la ligne de base réelle (courbe rouge), (c) superposition avec le spectre

trations résultantes est supérieure à 1ppb (319.85ppb pour le cas *LB2*, et 318.41ppb pour le cas *LB1*).

4.4.2 Méthode 2 : les Moindres Carrés Tamisés (MCT)

La technique des moindres carrés tamisés est décrite plus en détail dans les références [65, 66].

Son principe comme celui des MC consiste en la minimisation de la somme des erreurs quadratiques ($\sum |spectre - \widehat{spectre}|^2$).

La particularité des MCT est qu'elle nous affranchit de l'influence des grands résidus, car le critère de minimisation ne concerne que les parties de faibles résidus; ce qui favorise la rapidité de la convergence de la méthode.

l'algorithme peut être exécuté de la façon suivante :

- 1 - Choix d'un sous-ensemble du signal qui servira de signal initial
- 2 - Estimation par les moindres carrés de la ligne de base à partir du sous-ensemble
- 3 - Calcul des résidus, et reconstruction d'un autre sous ensemble ne contenant que les points de plus bas résidus

4.4 La ligne de base

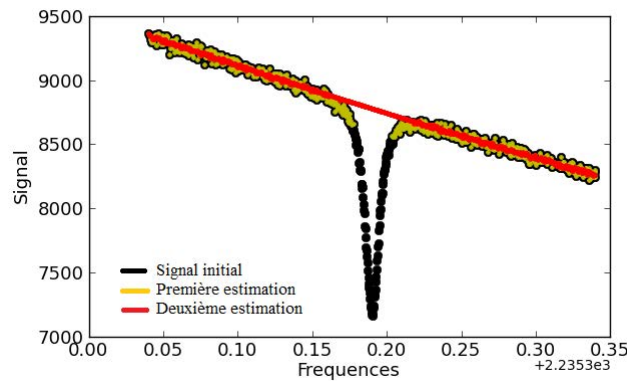


FIGURE 4.7 – *Illustration sur le signal des itérations par la méthode des moindres carrés tamisés*

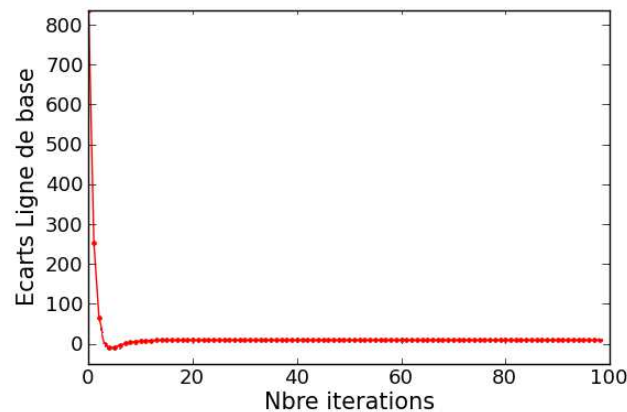


FIGURE 4.8 – *Itérations par la méthode des Moindres Carrés Tamisés*

4 - Réitérer la procédure en prenant comme signal initial celui de l'étape 3, jusqu'à obtention de la ligne de base.

La figure 4.7 est une illustration de la technique à partir d'un signal additionné d'un bruit gaussien (pour mieux visualiser l'illustration). En noir on a le signal simulé, en jaune celui dérivant de la première itération, et en rouge celui de la deuxième. On observe qu'à chaque itération le signal déterminé évolue vers la ligne de base.

Sur la figure 4.8, nous avons représenté la somme quadratique des écarts entre la ligne de base réelle et celle calculée par les MCT en fonction du nombre d'itérations, variant entre 1 et 99. On remarque que la somme des écarts converge assez vite (vers 0), ce qui signifie que la méthode converge (vers la ligne de base réelle).

4.5 L'offset

La luminosité parasite environnante peut engendrer la présence d'un offset sur les spectres. Au lieu d'enregistrer au détecteur un signal X , on enregistre plutôt une valeur $X + offset$.

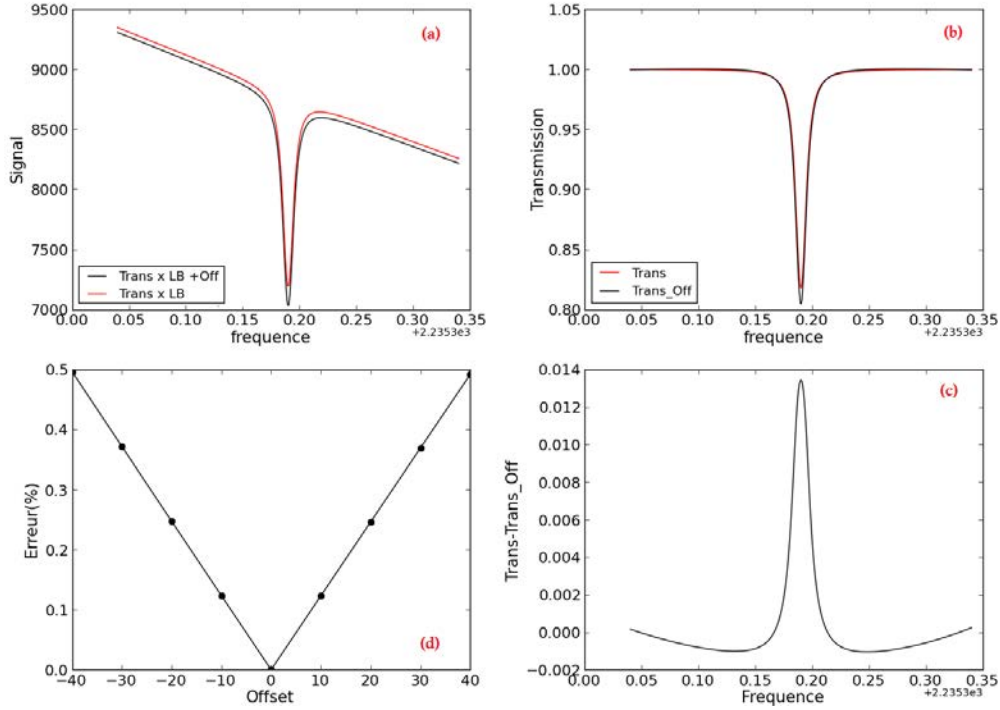


FIGURE 4.9 – (a) : signal avec offset (Courbe noire), et signal sans offset (courbe rouge); (b) transmission résultant du signal avec offset (courbe noire) et transmission réelle (courbe rouge); (c) différence entre la transmission résultant du signal avec offset et la transmission réelle; (d) erreurs sur les concentrations induites par l'offset

La figure 4.9 (a) illustre en courbe rouge, un exemple de signal simulé (transmission contaminée d'une ligne de base polynomiale, $Trans \times LB$), et un autre contaminé d'un offset (courbe noire, $Trans \times LB + Off$, avec $offset = -40$). L'écart observé entre les deux courbes suffit à entraîner des erreurs assez importantes sur les concentrations.

En (b) sont représentées la transmission réelle simulée ($Trans$, courbe rouge), et celle déduite de $Trans \times LB + Off$ ($Trans_Off$, courbe noire, avec $offset = -40$). On observe en (c), figure représentant $Trans - Trans_Off$, que la différence entre ces dernières n'est la négligeable.

En (d) j'ai calculé l'erreur sur C en simulant pour différentes valeurs d'offset (entre -40 et 40), des signaux $Sp_i = Transmission * LB + offset$ (avec LB une ligne de base

4.6 Le bruit

polynomiale), puis en déduisant les concentrations (donc les erreurs) par un ajustement de chaque Sp_i au modèle théorique. On observe que de telles variations d'offset peuvent entraîner jusqu'à 0.5% d'erreur sur C , ce qui n'est pas négligeable.

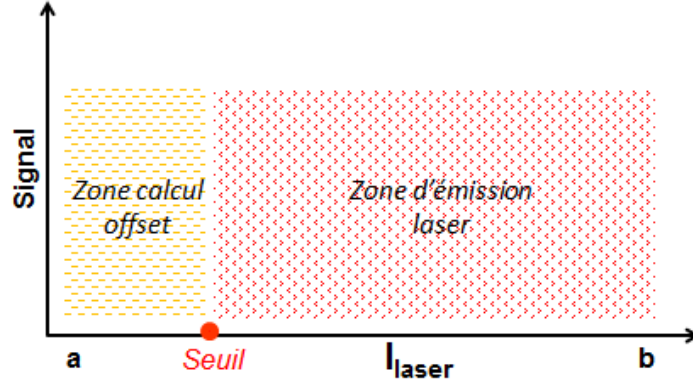


FIGURE 4.10 – Représentation de la zone de calcul de l'offset. Il est déduit par une moyenne des points du signal acquis dans l'intervalle $]a, \text{Seuil}[$, où a est inférieur au seuil d'émission du courant (*Seuil*)

Pour éviter de telles variations, il est donc important de bien mesurer l'offset. Dans notre cas, l'offset est mesuré pour chaque spectre acquis.

En effet, comme le montre la figure 4.10, connaissant l'intervalle d'émission du laser, on s'arrange à envoyer au laser du courant variant dans un intervalle $]a, b[$ tel que a est inférieur au seuil d'émission du courant (*Seuil*). L'offset est déduit par une moyenne des points du signal acquis dans l'intervalle $]a, \text{Seuil}[$.

4.6 Le bruit

Le bruit est la somme de signaux parasites de basses ou hautes fréquences, d'origine électrique, électronique, ou environnementale, qui se superposent aux spectres mesurés. Quelques exemples de bruits sont : le signal périodique 50Hz (alimentation des prises électriques), le signal aléatoire (sources environnantes), et les types fondamentaux tels que le bruit de photon "Shot noise", le bruit Flicker, ..

Le rapport signal à bruit souvent noté SNR mesure la quantité de bruit contenue dans le signal. Il est souvent donné en décibels (dB), et s'exprime par le rapport des puissances du signal (P_{signal}) et du bruit (P_{bruit}) :

$$SNR = 10 \times \log_{10} \left(\frac{P_{signal}}{P_{bruit}} \right) \quad (4.1)$$

4.6 Le bruit

Cette expression du SNR sera utile notamment dans la partie suivante où l'on verra les techniques de réduction du bruit.

Pour montrer l'impact du bruit sur les concentrations, je me suis située dans le cas le plus simple, le cas d'un bruit gaussien, et ai simulé des spectres bruités, en faisant varier l'amplitude du bruit. Les spectres ont ensuite été ajustés au modèle théorique pour déduire les concentrations.

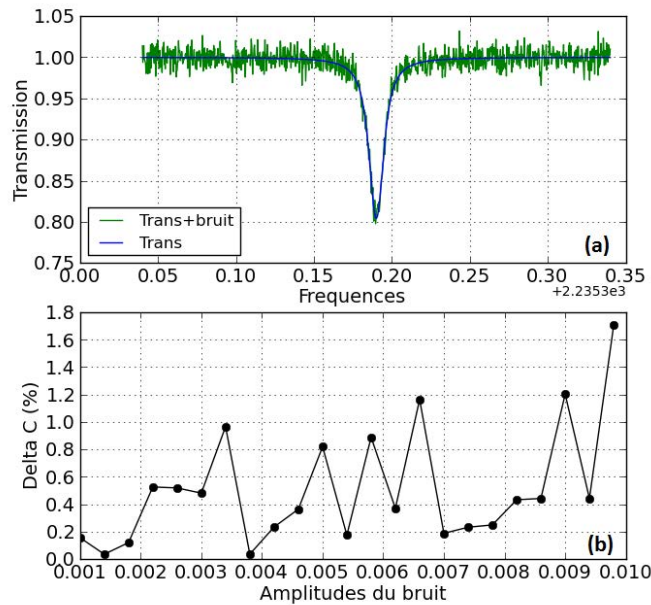


FIGURE 4.11 – (a) : *Modèle non bruité (courbe bleue) et le spectre de plus grande amplitude de bruit (courbe verte, amplitude égale à 0.01)*, (b) : *erreurs induites par le bruit*

La figure 4.11 (a) représente le modèle non bruité (courbe bleue) et le spectre de plus grande amplitude de bruit (courbe verte, amplitude égale à 0.01). La figure (b) reporte les erreurs sur les concentrations pour des amplitudes de bruit variant de 0.001 à 0.01. On observe que ces variations de bruit peuvent induire des erreurs sur C avoisinant 2%.

Le bruit, quelqu'en soit l'amplitude, est donc un paramètre à ne pas négliger, si on veut des résultats très précis.

4.7 Bilan

Dans ce chapitre il était question dans un premier temps de montrer l'influence sur les concentrations des différents paramètres nécessaires à leurs estimations. En effet, nous avons vu qu'en fonction de l'incertitude sur les paramètres spectroscopiques et thermodynamiques de la raie, la ligne de base, l'offset du spectre, ou le bruit, on induit des erreurs sur les concentrations plus ou moins importantes.

Dans le cas de QCLAS, les erreurs induites par la température et la pression du gaz, la ligne de base, l'offset et le bruit sont minimisés.

En effet la pression et la température de QCLAS varient très peu (système d'asservissement), les méthodes utilisées pour la détermination de la ligne de base du signal sont adéquates (l'allure des résidus des spectres est satisfaisante), et le bruit est sensiblement réduit par les techniques du traitement du signal.

En effet, ce qui a été dit dans la section 4.6 avait pour objectif de simplement mettre en évidence l'influence du bruit sur l'estimation des concentrations. Pour cela nous avons pris un cas gaussien pour illustration. Il est vrai que le bruit s'il est gaussien peut être supprimé par un simple moyennage des spectres, mais expérimentalement ce n'est presque jamais le cas. Expérimentalement, on observe plus souvent du bruit basses et hautes fréquences qui varie d'un spectre à un autre. Dans ce cas le moyennage de spectres peut au lieu d'améliorer rajouter des biais.

Dans le chapitre suivant, nous introduirons des techniques du traitement du signal qui permettent d'extraire le bruit, et ainsi contribuer efficacement à la performance des mesures par QCLAS (amélioration du RSB et de la dispersion).

Chapitre 5

Application des transformées par ondelettes en spectrométrie laser

Sommaire

5.1	Introduction	103
5.2	Définition	104
5.3	Analyse multi-résolutions, algorithme de décomposition - recomposition du signal	105
5.4	dé bruitage par ondelettes	107
5.4.1	Familles d'ondelettes	108
5.4.2	Fonctions de seuillage	111
5.5	Simulations	114
5.5.1	Détermination de l'ordre de décomposition	114
5.5.2	Choix de l'ondelette mère	115
5.5.3	Choix du seuillage	117
5.5.4	Résumé des choix faits	117
5.6	Application aux données expérimentales - validation des simulations	119
5.7	Bilan	125

Publications :

- Wavelet denoising for infrared laser spectroscopy and gas detection. I. Mappé Fogaing, L. Joly G. Durry, N. Dumelié, T. Decarpenterie, Parvitte and V. Zéninari. Applied spectroscopy, Vol. 66, pp. 700-710, 2012.

5.1 Introduction

Il est plus facile de comprendre l'utilisation des transformées par ondelette (TO) en remontant aux transformées de Fourier [67, 68].

Soit $s(t)$ un signal donné. La transformée de Fourier de ce signal est donnée par :

$$s(f) = \int_{-\infty}^{\infty} s(t) \exp(-i2\pi ft) dt \quad (5.1)$$

Par cette transformation, on ne peut étudier le signal que soit en fonction de la fréquence, soit en fonction du temps (transformée inverse). On ne peut donc pas détecter simultanément toutes les composantes fréquentielles et temporelles du signal.

La transformée de Fourier locale, appelée transformée de Fourier fenêtrée (TFF), offre la possibilité de remédier au manque d'information temporelle. Son principe consiste à définir une fenêtre qui est décalée le long du signal jusqu'à son entière analyse. Appliquée au signal $s(t)$, elle est donnée par la relation :

$$TFF(ech, f) = \int_{-\infty}^{\infty} [s(t)g^*(t - ech)] \exp(-i2\pi ft) dt \quad (5.2)$$

$g(t)$ est la fonction fenêtre, g^* son complexe conjugué, et ech l'échelle.

L'inconvénient de cette technique est que la taille de la fenêtre est constante. Si elle est choisie petite pour mieux apprécier les signaux hautes fréquences, les basses fréquences ne pourront pas être détectées et réciproquement.

Grâce aux transformées en ondelettes, on résout complètement ces difficultés car elle permettent d'effectuer simultanément une analyse temporelle et fréquentielle du signal.

Dans cette thèse nous nous intéressons particulièrement à l'aptitude de la technique pour le débruitage des signaux. Elle sera appliquée dans un premier temps aux spectres, d'où il en découlera une amélioration très significative du rapport signal à bruit, et de la dispersion de la concentration. Ensuite elle sera appliquée aux concentrations calculées. En effet, on utilise très souvent les techniques de moyennes pour réduire la dispersion des données. On comparera les transformées en ondelettes et moyennes glissantes appliquées aux concentrations. Il en découlera qu'on a une meilleure dispersion des mesures avec les WT, en plus, cette dernière contrairement aux moyennes n'entraîne pas de perte de l'échantillonnage.

5.2 Définition

La transformée en ondelettes a été développée par Morlet et Grossman en 1983. Il existe plusieurs façons de définir une TO [7, 8]. Shao et Griffiths dans [8] ont défini la TO et la TO inverse d'un signal s par les équations respectives suivantes :

$$WT(s_{i,j}) = \langle s, g_{i,j} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} s(t) \times \bar{g}_{i,j}(t) dt \quad (5.3)$$

et

$$s = C_g^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{i^2} \times \langle s, g_{i,j} \rangle \times g_{i,j} di dj \quad (5.4)$$

Avec $g_{i,j}(t) = \frac{1}{\sqrt{|i|}} \times g(\frac{t-j}{i})$, où $g(t)$ est la fonction analysante à valeur dans $\mathbb{R}$ (ensemble des réels), appelée ondelette mère, et vérifiant les propriétés suivantes :

- Sa moyenne est nulle
- Sa norme est égale à 1
- Elle est centrée autour de 0

Les familles $g_{i,j}$ sont obtenues par dilatation et translation de $g(t)$, où i et j sont respectivement les paramètres d'échelle et de position, $(i, j) \in \mathbb{Z}^2$. $\bar{g}_{i,j}$ est la fonction conjuguée de $g_{i,j}$, et $\hat{g}(w)$ la transformée de Fourier de $g(t)$.

En fonction des besoins de l'analyse du signal, on peut effectuer une transformée discrète (TOD) ou continue (TOC). La TOC utilise les coefficients de dilatation et translation de façon continue. L'ondelette est donc translatée ou dilatée continuellement (ce qui est très redondant).

La TOD permet de surmonter ce problème de redondance. Elle est obtenue par échantillonnage des coefficients i et j tel que : $TOD(s_{i,j}) = WT(s_{a=2^i, b=j2^i})$. La transformée inverse est donnée par :

$$s(t) = \sum_{i \in \mathbb{Z}} \sum_{j \in \mathbb{Z}} TOD(s_{i,j}) g_{i,j}(t) \quad (5.5)$$

Où

$$g_{i,j}(t) = 2^{-i/2} g(2^{-i}(t - j)) \quad (5.6)$$

5.3 Analyse multi-résolutions, algorithme de décomposition - recomposition du signal

Une analyse multi-résolution de $L^2(R)$ est une suite de sous espaces vectoriels fermés $(U_i)_{i \in \mathbb{N}}$ de $L^2(R)$ qui vérifient les propriétés suivantes :

- $\forall i \in \mathbb{Z}, U_{i+1} \subset U_i$
- $\lim_{i \rightarrow \infty} U_i = 0$, et $\lim_{i \rightarrow \infty} U_i$ est dense dans $L^2(R)$
- Soit $f(t)$ une fonction, alors $f(t) \in U_i \iff f(t/2) \in U_{i+1}$

- $\exists$ une fonction échelle $\phi(t) \in L^2(R)$ telle que $\phi(t - k), k \in \mathbb{Z}$ est une base orthonormale de U_0 .

Elle consiste en la projection du signal sur les ensembles $(U_i)_{i \in \mathbb{N}}$ ($P_{(U_i)_{i \in \mathbb{N}}}(s(t))$).

La différence entre $P_{(U_i)}(s(t))$ et $P_{(U_{i+1})}(s(t))$ est l'information du signal dit "détail" qui présent à l'échelle 2^i est perdue à l'échelle 2^{i+1} . Cette information réside dans le sous espace orthogonal à U_i , qu'on appelle V_i , tel que U_i est la somme directe de U_{i+1} et V_i ($U_i = U_{i+1} \oplus V_i$).

La projection du signal sur V_i ($P_{(V_i)}(s(t))$) contient donc les information "détail" de l'échelle i .

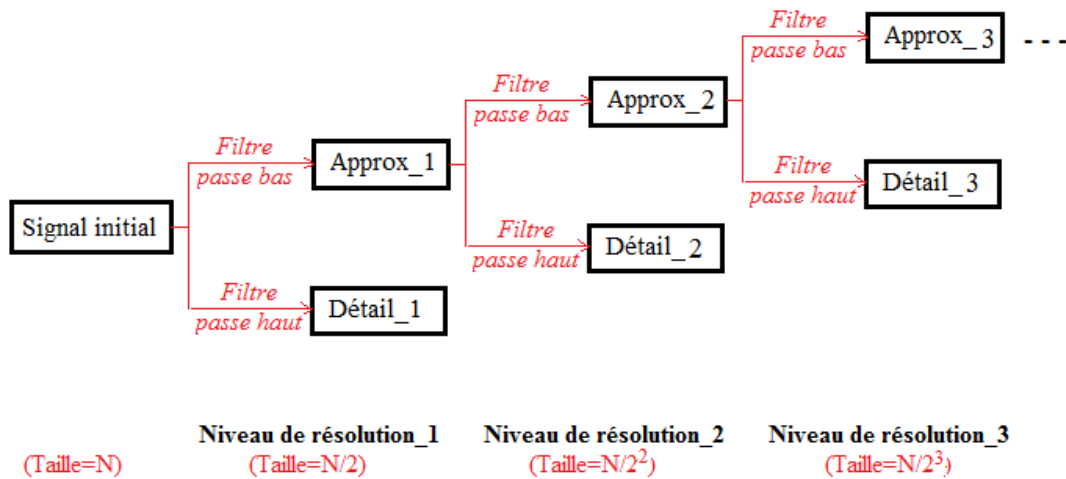


FIGURE 5.1 – Algorithme de décomposition en ondelettes (sur trois niveaux de résolution)

5.3 Analyse multi-résolutions, algorithme de décomposition - recomposition du signal

Le principe de la TOD est présenté par l'algorithme de décomposition-recomposition de Mallat [69], basé sur l'analyse mutli-résolution. L'algorithme consiste en des décompositions successives du signal, de taille N , en deux principales composantes appelées coefficients d'approximation et coefficients de détail. Ces derniers ont une taille de $N/2^i$, où i est le niveau de décomposition du signal.

Concrètement, le signal passe par deux filtres complémentaires à savoir :

- Un filtre passe haut qui détermine les coefficients de détail en sélectionnant les composantes de hautes fréquences.
- Un filtre passe bas qui détermine les coefficients d'approximation en sélectionnant les composantes de basses fréquences.

La procédure est répétée à un niveau supérieur, en considérant comme signal initial l'approximation du niveau précédent.

La figure 5.1 est une illustration des étapes de l'algorithme sur trois niveaux de résolution, elle permet de mieux visualiser les étapes de la décomposition.

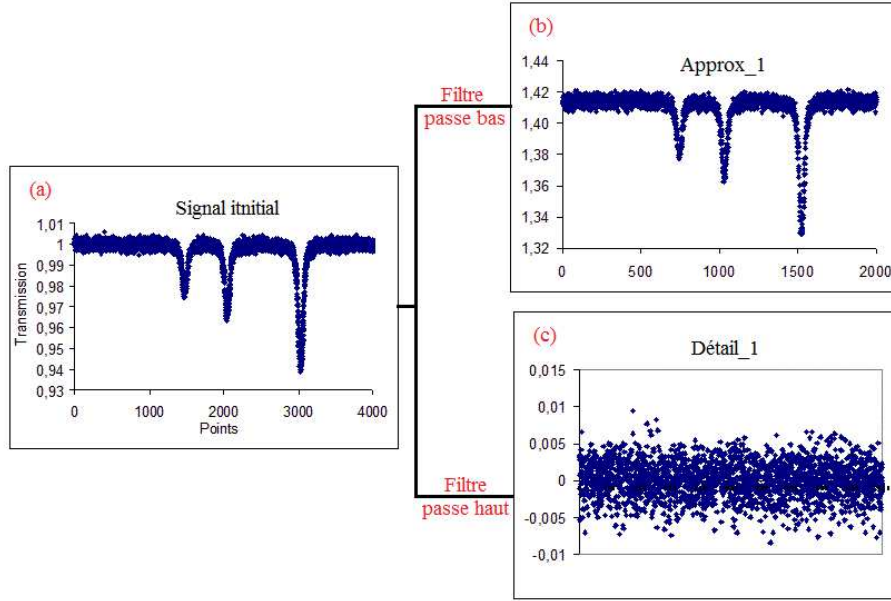


FIGURE 5.2 – Algorithme de décomposition en ondelettes appliqué à un signal bruité de CH_4 , simulé dans les conditions : $P = 40\text{mbar}$, $C = 296\text{K}$, $l = 76\text{m}$, $C = 1.9\text{ppm}$ et σ dans $[1352.9\text{ cm}^{-1}, 1353.25\text{ cm}^{-1}]$, sur un niveau de résolution

J'ai illustré l'algorithme sur un spectre simulé des raies de CH_4 autour de 1353 cm^{-1} présentées dans la partie précédente.

Le signal simulé est une transmission, de taille $4096 = 2^{12}$, à valeur dans l'intervalle

5.4 dé bruitage par ondelettes

[1352.9 cm^{-1} , 1353.25 cm^{-1}], dans les conditions de pression, température, longueur optique et concentration respectivement de 40 mbar, 296 K, 76 m et 1.9 ppm, et additionné d'un bruit gaussien.

Il est présenté en figure 5.2(a). Pour plus de clarté il est représenté en nombre de points (au lieu de fréquence).

L'algorithme a été effectué au premier ordre de décomposition. En (b) de la figure 5.2 est présentée la première approximation du signal, de taille $2048 = 4096/2$, et en (c) le premier détail du signal, également de taille 2048.

En général après la détermination des coefficients, ces derniers sont traités (par seuillage dans notre cas), puis le signal est reconstruit par la transformée inverse.

Notre intérêt pour la décomposition en ondelettes est principalement axé sur le dé bruitage des signaux. Dans ce cas, le traitement appliqué aux coefficients est un seuillage qui permet d'extraire l'information non utile.

5.4 dé bruitage par ondelettes

Le dé bruitage par ondelettes consiste à décomposer le signal à un niveau de décomposition prédéfini, puis appliquer un seuillage des coefficients d'ondelette (pour l'extraction du bruit), et enfin reconstruire le signal en utilisant la transformée inverse. Cette procédure nécessite la connaissance de trois principaux paramètres, à savoir :

- L'ondelette mère
- Le niveau de décomposition
- Le seuillage

On présentera dans la suite l'étude faite pour la recherche des paramètres adéquats aux signaux spectroscopiques.

Soit un signal $s(t) = x(t) + e(t)$, $t \in 1, \dots, T$, avec x une estimation du signal, N la taille du signal, et e le bruit.

La recherche d'une TOD adéquate du signal s équivaut à la détermination d'un opérateur F qui permet de séparer l'information utile du bruit, en minimisant les déformations du signal. Ceci est traduit par les équations suivantes :

$$F(s) = F(x) + F(e) \quad \text{et} \quad \min \epsilon(F, x) = \min E|x - \hat{F}(s)|^2 \quad (5.7)$$

Où $\hat{F}(s)$ est une estimation de $F(s)$, et E l'espérance mathématique.

Dans notre cas, nous avons considéré comme critère de choix, la transformation qui

5.4 dé bruitage par ondelettes

minimise l'erreur $\epsilon(F, x)$ en maximisant le rapport signal à bruit [70] exprimé par :

$$SNR = 10 \times \log_{10} \left(\frac{std(x)}{std(x - \hat{F}(s))} \right) \quad (5.8)$$

std est l'écart type. En effet, conformément à l'équation 4.1 de la section précédente, la puissance du signal est exprimée par l'écart-type $P_{signal} = std(x)$, et celle du bruit par $P_{bruit} = std(x - \hat{F}(s))$.

Plus faible est l'erreur, plus grand est le SNR , et meilleur est le signal reconstruit.

5.4.1 Familles d'ondelettes

Il existe une infinité de fonctions ondelettes. Nous avons considéré les familles les plus utilisées dans la littérature et disponibles sous le logiciel Python (x,y). Soit 7 familles dont 76 ondelettes au total. Nous allons brièvement présenter chacune d'elles.

Avant on va définir ce qu'est une ondelette à m moment nuls (terme qui sera utilisé dans la suite) : cela signifie que sa fonction échelle est orthogonale à tous les polynômes de degré $\leq m$.

Pour les fonctions d'échelle cette propriété représente les capacités de l'analyse multi-résolution à approximer des signaux réguliers. Pour les ondelettes elle permet de caractériser l'ordre des singularités du signal.

Les familles d'ondelettes usuelles sont :

- La famille Daubechies (db1, ..., db20) : c'est la famille la plus connue. Les ondelettes sont asymétriques, à support compact et orthogonales. La première, la db1 est encore appelée ondelette haar. C'est la plus simple à comprendre et plus facile à implémenter. Sa fonction est continue par morceaux et est représentée en figure 5.3(a). Les autres ondelettes de cette famille n'ont pas d'expression analytique. Respectivement en (b) et (c) de la figure 5.3 sont présentés la db2 et la db16.

- La famille Symlets (sym1, ..., sym20) : les symlets sont une version modifiée des Daubechies. Elle ont des propriétés similaires à l'exception de la symétrie qui est presque effective chez les Symlets. Respectivement en (d) et (e) de la figure 5.3 sont présentés la sym15 et la sym18.

- La famille Coiflets (coif1, ..., coif5) : comme les Daubechies, les Coiflets sont orthogonales et à support compact. Elles possèdent cependant une propriété supplémentaire : leur fonction échelle possède $2N-1$ moments nuls. La figure 5.4 représente en (a) les fonctions de la coif2

- La famille Biorthogonale (bior1.1, ..., bior6.8) : au lieu d'une seule ondelette comme

5.4 dé bruitage par ondelettes

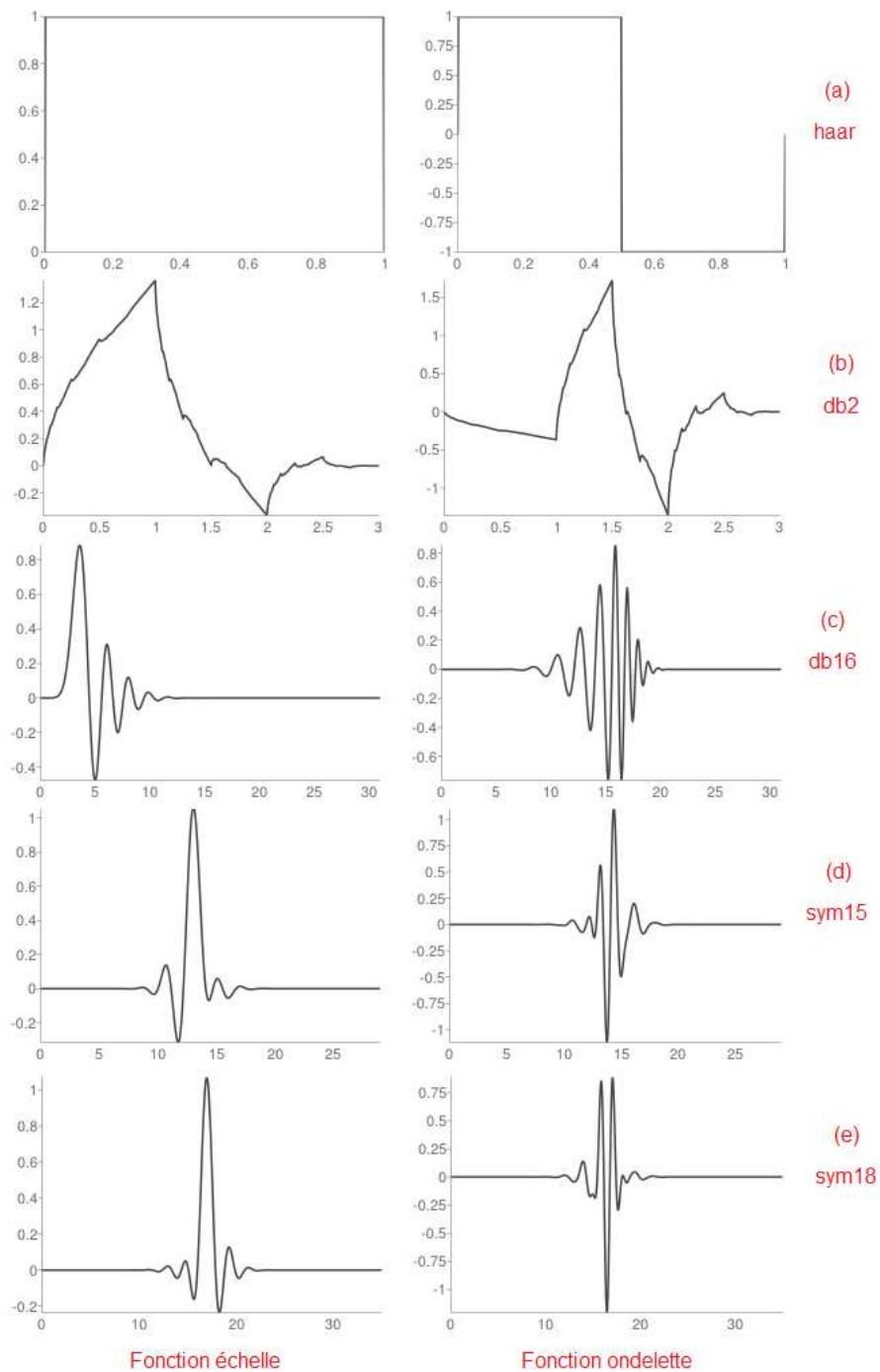


FIGURE 5.3 – Fonctions échelle et ondelette de la db2, db16, sym15 et sym18

les autres, cette famille utilise deux ondelettes : l'une pour la décomposition (gauche) et l'autre pour la recomposition (droite). La figure 5.4 représente en (b) les fonctions de la bior6.8

5.4 dé bruitage par ondelettes

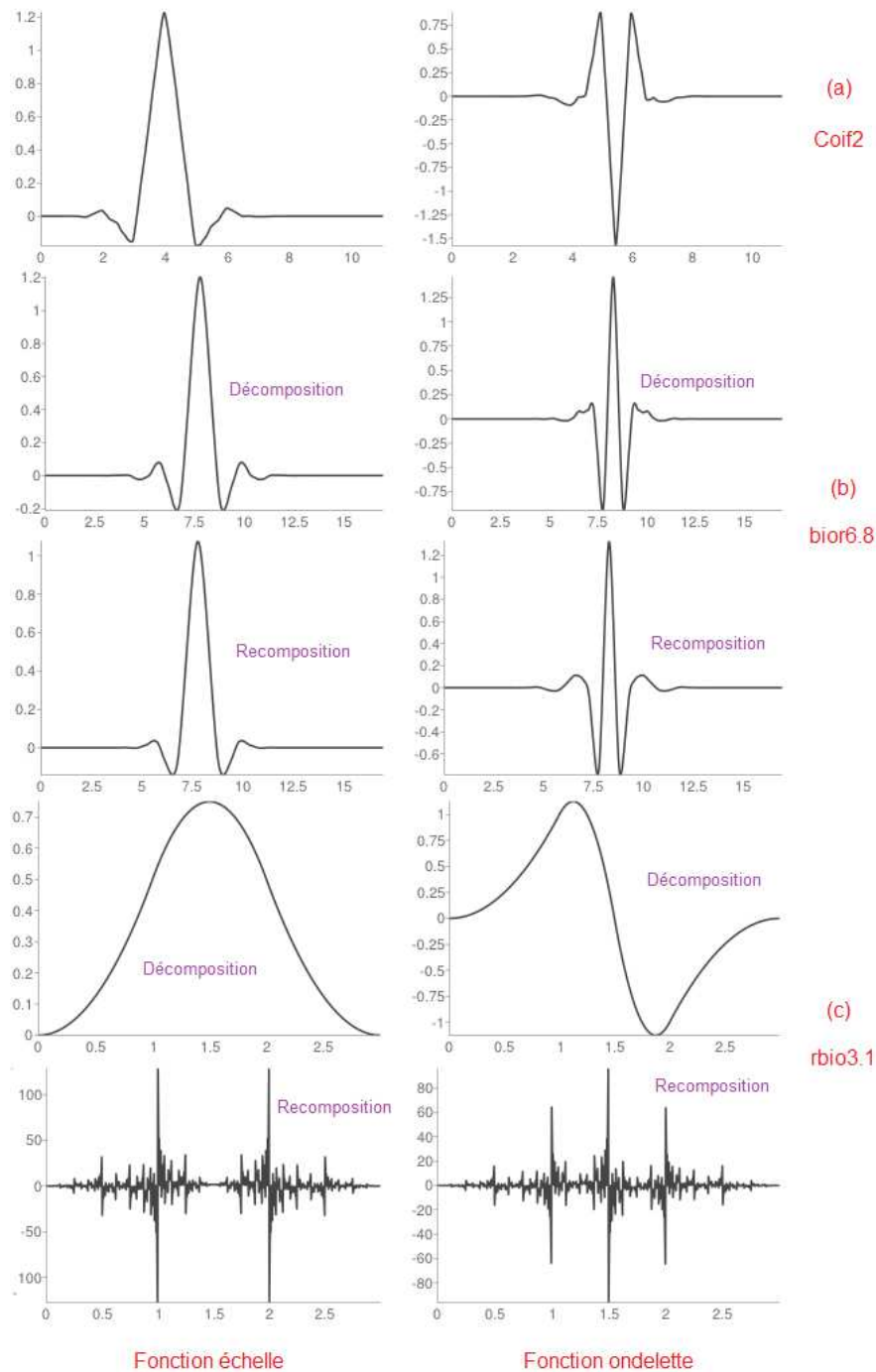


FIGURE 5.4 – Fonctions échelle et ondelette de la *coif2*, *bior6.8* et *rbio3.1*

- La famille Reverse biorthogonale (*rbio1.1*, ..., *rbio6.8*) : les ondelettes de cette famille sont symétriques et non orthogonales. Comme la famille précédente elle utilise deux ondelettes. La figure 5.4 représente en (c) les fonctions de la *bior3.1*

5.4 dé bruitage par ondelettes

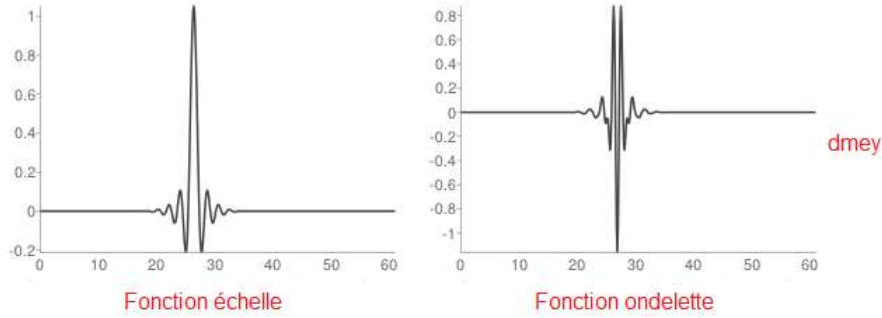


FIGURE 5.5 – *Fonctions échelle et ondelette de la dmey*

- L'ondelette de Meyer (dmey) : la dmey est l'une des premières ondelettes. Elle est symétrique, orthogonale, mais à support non compact. Ses fonctions sont représentées en figure 5.5

5.4.2 Fonctions de seuillage

Il existe plusieurs types d'estimateurs par seuillage [7]. Nous allons présenter deux types qui sont couramment utilisés.

Le seuillage dur

La fonction du seuillage dur est présentée par l'équation suivante :

$$f_{\lambda}(x) = \begin{cases} x & \text{si } |x| > \lambda \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (5.9)$$

Pour un seuil λ , elle consiste à mettre à zéro les coefficients dont la valeur absolue est inférieure au seuil, et les autres restent inchangés. (En anglais on le nomme Hard thresholding)

La figure 5.6 illustre la fonction seuillage dur appliquée à des coefficients à valeur dans l'intervalle $[-10,10]$, en considérant deux valeurs de seuil : 2 (courbe bleue), et 3 (courbe verte).

Le seuillage doux

5.4 dé bruitage par ondelettes

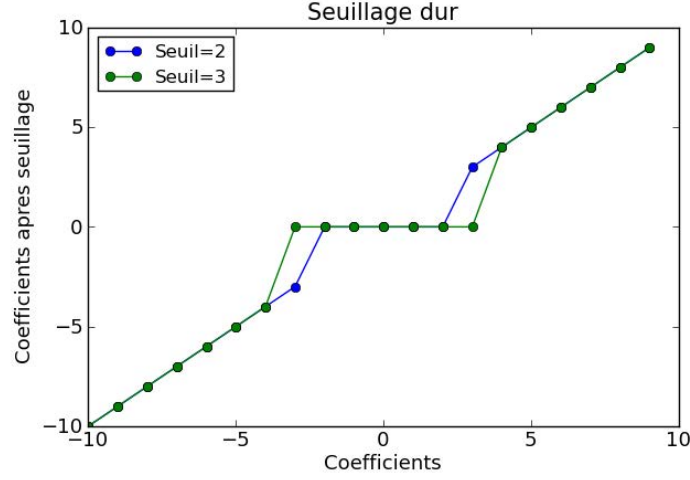


FIGURE 5.6 – *Fonction seuillage dur appliquée aux coefficients à valeur dans l'intervalle $[-10,10]$, en considérant deux valeurs de seuil : $\lambda = 2$ (courbe bleue), et $\lambda = 3$ (courbe verte)*

La fonction du seuillage doux est présentée par l'équation suivante :

$$f_{\lambda}(x) = \begin{cases} x - \lambda & \text{si } x > \lambda \\ x + \lambda & \text{si } x < -\lambda \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (5.10)$$

Comme le seuillage dur, elle met à zéro les coefficients dont la valeur absolue est inférieure au seuil, et les autres sont atténués par la valeur du seuil afin de supprimer le bruit qui réside dans les coefficients de grande amplitude. (En anglais on le nomme Soft thresholding)

La figure 5.6 illustre la fonction seuillage doux appliquée aux des coefficients à valeur dans l'intervalle $[-10,10]$, en considérant deux valeurs de seuil : $\lambda = 2$ (courbe bleue), et $\lambda = 3$ (courbe verte).

Pour mettre en oeuvre ces seuillages, il faut définir un seuil (λ). Nous utiliserons le seuil proposé par Dohono [71] donné par :

$$\lambda = \sigma \times \sqrt{2 \log(N)} \quad (5.11)$$

5.4 dé bruitage par ondelettes

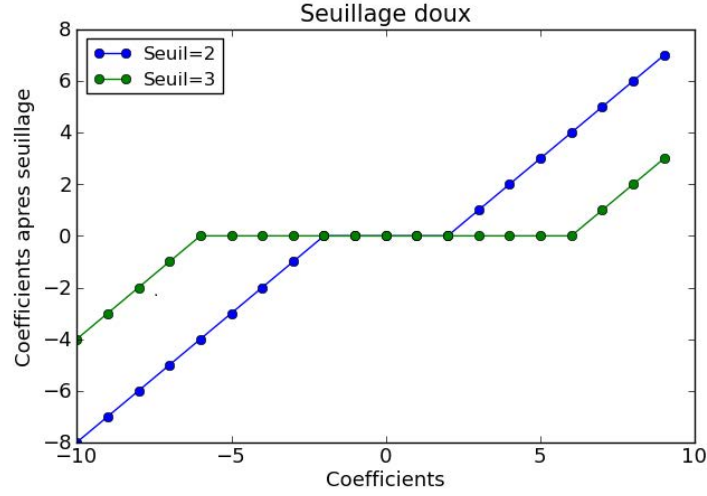


FIGURE 5.7 – *Fonction seuillage doux appliquée aux coefficients à valeur dans l'intervalle $[-10,10]$, en considérant deux valeurs de seuil : 2 (courbe bleue), et 3 (courbe verte)*

avec σ la variance du bruit, sous la condition que le bruit e est gaussien.

La variance du bruit est estimée par :

$$\hat{\sigma} = \frac{M}{0.6745} \quad (5.12)$$

Avec M la médiane de la valeur absolue des coefficients d'Ondelette [10, 70, 72, 73].

Pour déterminer la transformation en ondelettes adéquate à nos signaux, j'ai regroupé les 76 ondelettes citées plus haut, les deux types de seuillage, et le nombre de niveaux de décomposition possibles (limité par la taille du signal, $2^{\text{ordre}_{dec}} \leq N$).

Ensuite j'ai appliqué ces transformations à nos spectres, avec pour critère de choix celle qui maximise le SNR défini à l'équation 5.8, tout en rendant un résidu homogène (différence entre le signal réel et le signal filtré).

Le nombre de transformations initialement impliquées est donc de : 76 ondelettes $\times$ 2 seuillages $\times$ nombre de niveaux de décompositions (n), soit $152 \times n$

Les choix ont été faits par des simulations d'une raie, dans les conditions proches de celles expérimentales, ensuite validés, puis confirmés par leurs applications sur les spectres expérimentaux de la même raie (comme on le verra dans la suite).

La raie étudiée pour les simulations est le triplet de CH_4 , présenté dans la section 5.3.

5.5 Simulations

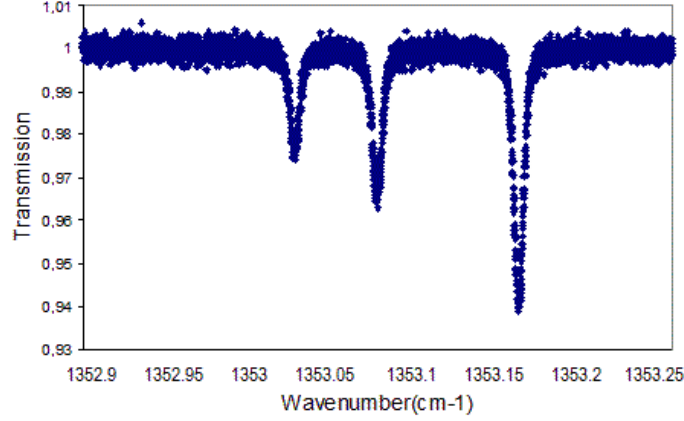


FIGURE 5.8 – *Spectre bruité simulé de CH_4 dans les conditions : $N = 4096$, $P = 40\text{mbar}$, $T = 296\text{K}$, $l = 76\text{m}$, $C = 1.9\text{ppm}$ et $SNR \approx 6$*

Nous rappelons que la raie de CH_4 a été simulée dans les conditions proches de ceux des spectres expérimentalement enregistrés, à savoir : $N = 4096$, $P = 40\text{mbar}$, $T = 296\text{K}$, $l = 76\text{m}$, $C = 1.9\text{ppm}$ et $SNR \approx 6$, avec un bruit de nature gaussienne. Elle est représentée à la figure 5.8.

Connaissant le signal bruité et non bruité, nous allons rechercher la transformation qui appliquée au signal bruité, est la plus proche du signal non bruité.

5.5.1 Détermination de l'ordre de décomposition

Il s'agit de rechercher le niveau de décomposition jusqu'auquel il est nécessaire de décomposer le signal.

J'ai pour cela calculé le SNR pour toutes les transformations possibles (c'est à dire 76 ondelettes, seuillages (doux et dur), et niveaux de décomposition de 2 à 12 ($2^{12} = 4096$))

La figure 5.9 montre l'évolution du SNR en fonction de toutes les ondelettes, en (a) pour le seuillage dur et en (b) pour le seuillage doux. On observe dans le cas des deux seuillage que globalement, le SNR croît jusqu'à l'ordre 5, et ensuite décroît jusqu'à la fin. Cela suggère de ne pas décomposer le signal à un ordre supérieur à 5.

Pour la suite, j'ai considéré les niveaux de décomposition inférieurs à 5 (au sens large).

5.5 Simulations

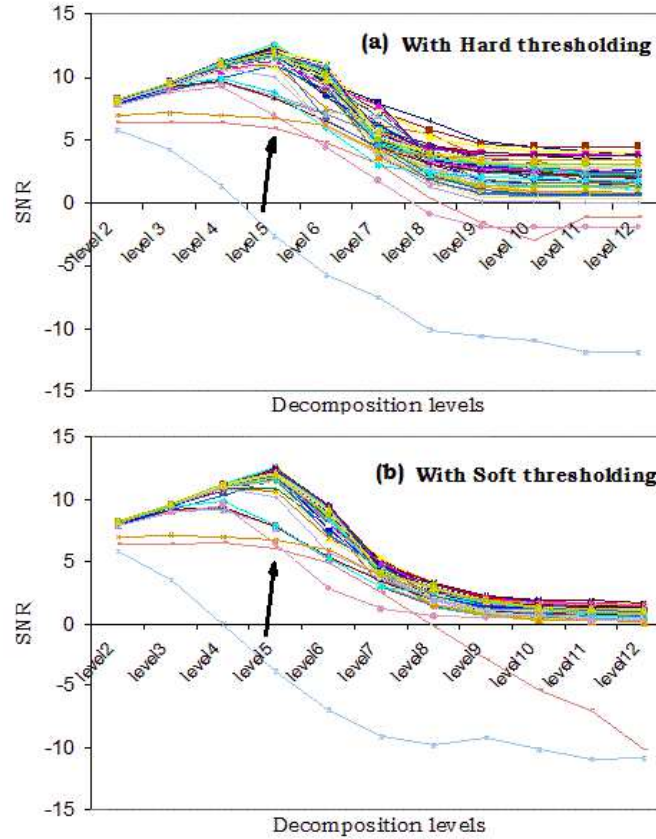


FIGURE 5.9 – Calcul du SNR en fonction des niveaux de décomposition pour toutes les ondelettes et les deux types de seuillages : (a) avec seuillage dur, (b) avec seuillage doux

5.5.2 Choix de l'ondelette mère

Le choix de l'ondelette a été fait en deux étapes :

1- J'ai d'abord effectué un choix entre ondelettes de la même famille (car elles sont similaires, l'une est déduite de l'autre par translation ou dilatation). Donc, pour chacune des 6 familles citées, pour les deux seuillages, et les ordres de décomposition compris entre 2 et 5, j'ai sélectionné les ondelettes qui maximisent le SNR en rendant un bon résidu.

2- La deuxième étape consiste à effectuer une nouvelle comparaison des SNR, en considérant les ondelettes de chaque famille choisies à la première étape, les deux seuillages et les ordres entre 2 et 5

Pour chaque phase de choix d'ondelette, dans le but de minimiser l'effet aléatoire, le SNR calculé est une moyenne de SNR de 500 spectres bruités (bruit généré aléatoire-

5.5 Simulations

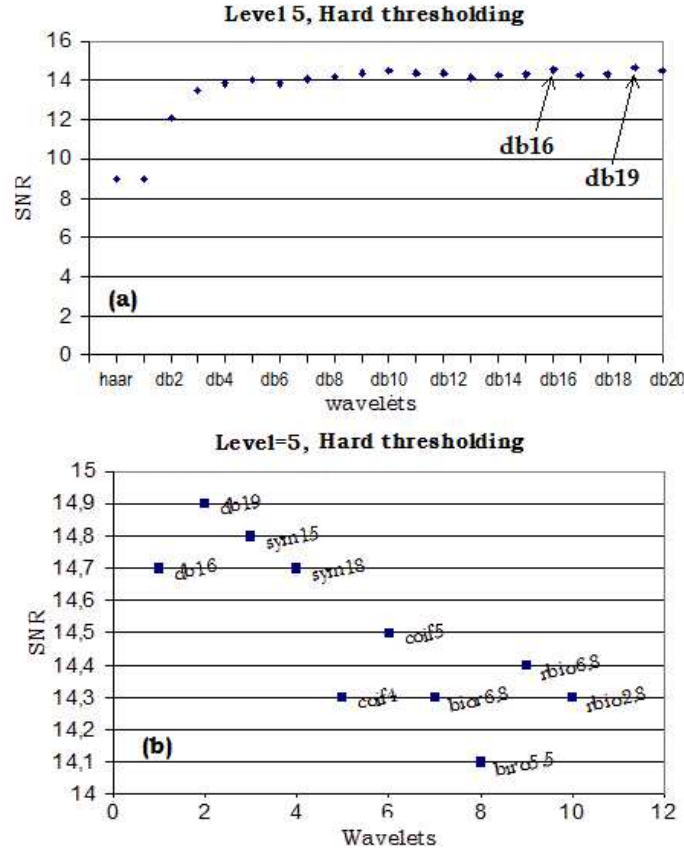


FIGURE 5.10 – Ondelettes mères sélectionnées dans le cas d’un seuillage dur au niveau 5 : (a) SNR calculé pour les Daubechies, (b) SNR calculé pour les ondelettes choisies à la dernière étape

ment pour chacun des 500 spectres).

À l’étape 1, on a retenu pour les familles Daubechies, Coiflets, Symlets, Biorthogonales, et reverse biorthogonales respectivement les ondelettes db16 et db19, sym15 et sym18, coif4 et coif5, bior6.8 et bior5.5, rbio 6.8 et rbio 2.8.

En effet, la figure 5.10 (a) montre les résultats de l’étape 1 de la famille Daubechies avec le seuillage dur à l’ordre 5. On y observe que les ondelettes db16 et db19 restituent le meilleur SNR.

Les résultats de l’étape 2 sont présentés en figure 5.10 (b). En effet, les SNR des ondelettes choisies à l’étape 1 sont comparés. Parmi elles, les ondelettes db16, db19, sym15 et sym18 sont retenues comme plus adéquates pour les spectres.

5.5 Simulations

5.5.3 Choix du seuillage

Ayant choisi les ondelettes et niveaux de décomposition, il reste à déterminer le seuillage adéquat. J'ai donc calculé, pour les deux seuillages, les SNR des transformées dérivant des 4 ondelettes (db16, db19, sym15, sym18) et ordre de décomposition entre 2 et 5. Les SNR calculés sont sensiblement égaux pour les deux seuillages.

La table 5.1 reporte les SNR au niveau 3 pour les 4 ondelettes choisies :

Ondelettes	Seuillage doux	Seuillage dur
<i>db16</i>	11.862	11.862
<i>db19</i>	11.871	11.872
<i>sym15</i>	11.858	11.859
<i>sym18</i>	11.869	11.869

TABLE 5.1 – Comparaison des SNR des seuillages doux et dur l'ordre 3

On remarque qu'ils sont identiques pour les sym18 et db16, et diffèrent de moins de 0.1% pour la sym15 et la db19. Cette différence n'est pas significative, et est directement reliée au bruit aléatoire rajouté aux spectres.

La figure 5.11 (b) et (d) qui représente le signal reconstruit par une db16 au niveau 3 montre une grande similitude des résultats pour les deux seuillages. Par contre, dans certains cas, l'utilisation du seuillage dur produit des pics, dûs à la discontinuité de la fonction du seuillage dur, visible à la figure 5.11 (c) qui montre le signal transformé par la sym 15 au niveau 3. Cet effet n'est pas visible pour le seuillage doux (figure 5.11 (a)).

Le seuillage doux est donc choisi pour nos spectres expérimentaux.

5.5.4 Résumé des choix faits

En résumé, dans cette section dédiée à une approche par simulation, sur les $152 \times n = 1672$ transformations initiales, n le nombre de niveaux de décomposition, j'en ai sélectionnées 12, dont les paramètres sont :

- Les ondelettes db16, db19, sym15, et sym18
- Le seuillage doux
- Les niveaux de décomposition 3, 4 et 5

Par la suite, on montre que le mauvais choix de l'ordre de décomposition ou de l'ondelette mère induit des déformations sur les signaux.

5.5 Simulations

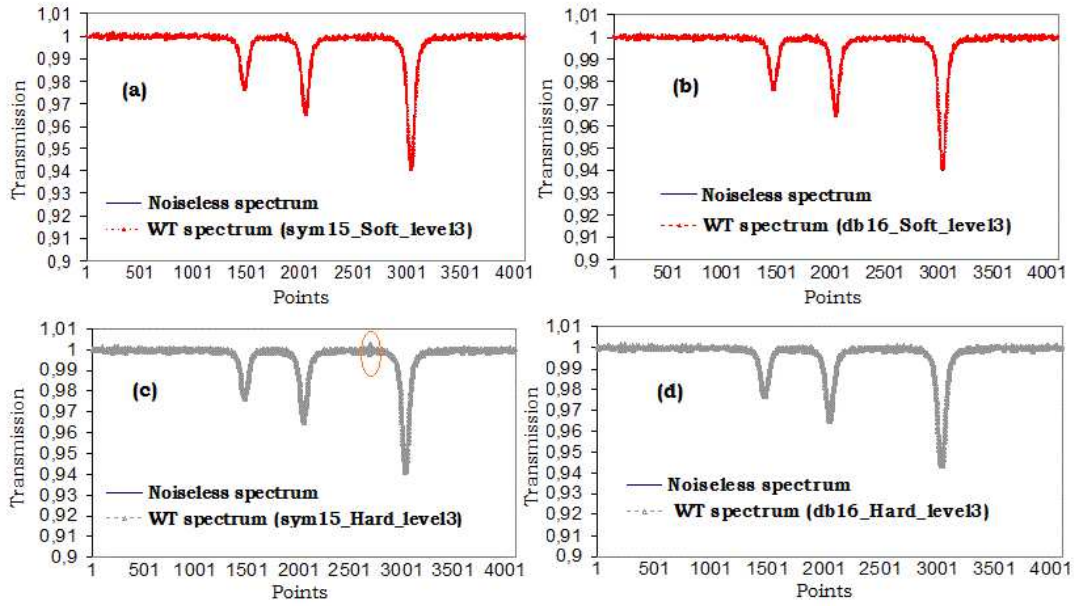


FIGURE 5.11 – Comparaison des seuillages dur (c, d) et doux (a, b) avec les transformations (sym15, ordre 3 (a et c)) et db16, ordre 3 (b et d)

En effet, la figure 5.12 montre les résultats du dé bruitage utilisant : d'abord (a) la db16 à l'ordre 3 (ondelette et ordre choisis), en (b) la rbio3.1 à l'ordre 6 (ondelette et ordre non choisis), en (c) la db16 à l'ordre 7 (ondelette choisie et ordre non choisi), et en (d) la rbio3.1 à l'ordre 3 (ondelette non choisie et ordre choisi). On y observe en (a) et (d) que contrairement à la db16, la rbio3.1 a complètement déformé le signal, et que le mauvais choix de l'ordre (en (c)) et de l'ondelette (en (b)) entraîne des déformations du signal.

En calculant les résidus des spectres, qui sont la différence entre le signal initial sans bruit et le signal après transformation, on remarque que l'amplitude des résidus est plus petite avec la db16 (environ $5e^{-4}$) qu'avec la rbio3.1 (environ $6e^{-1}$). En plus le SNR a été amélioré d'un facteur 1.7 avec la db16, et extrêmement réduit avec la rbio3.1 en (b) et (d), on observe qu'en choisissant une ondelette adéquate (db16), à un ordre de décomposition inadéquat (ordre 7), les résultats ne sont pas concluants, de même que choisir une ondelette non adéquate (rbio3.1) à un ordre de décomposition choisi (ordre 3).

Les SNR en (b) et (d) sont inférieurs à l'initial ((b : SNR=-6.96, (d : SNR=4.47) et les amplitudes des résidus sont plus importants (de l'ordre de $3e^{-2}$).

5.6 Application aux données expérimentales - validation des simulations

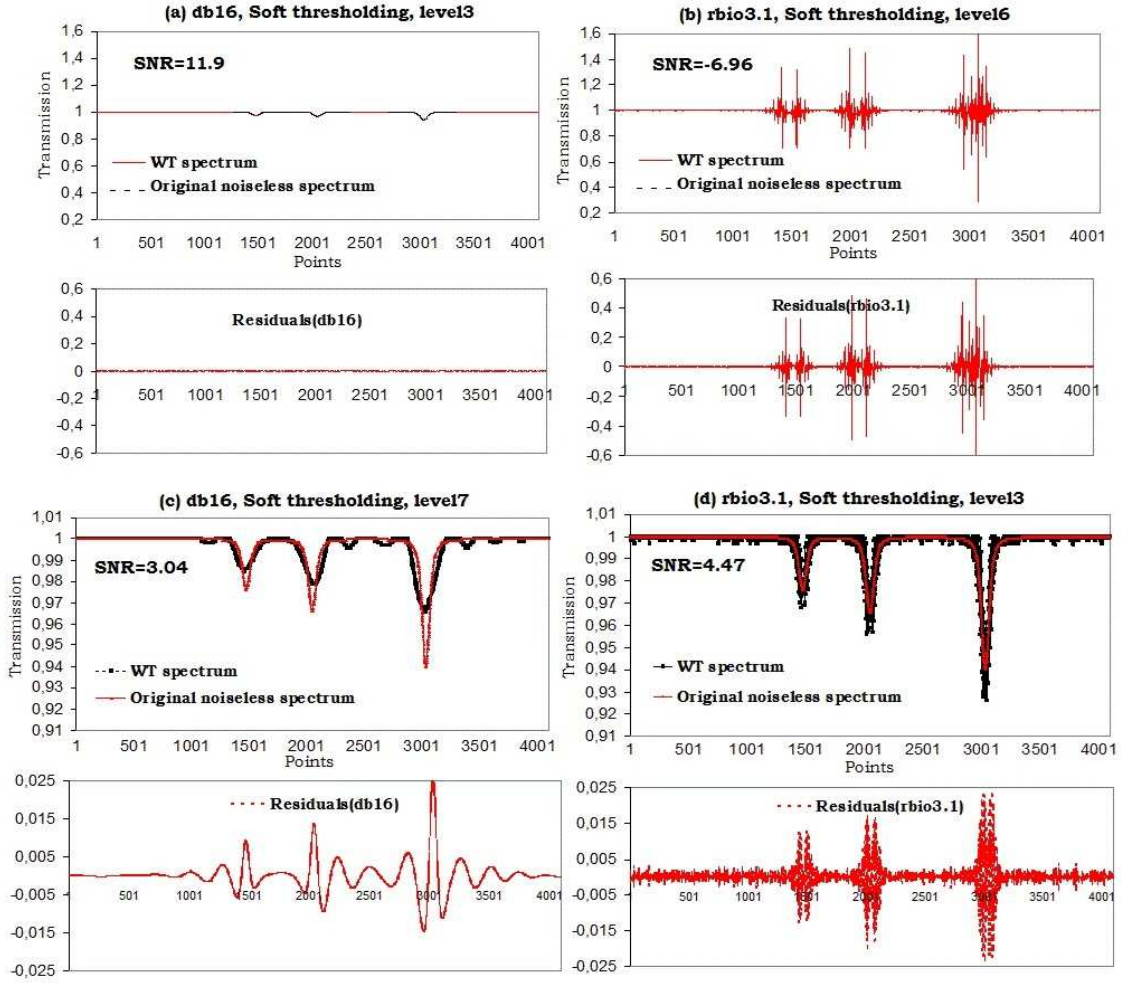


FIGURE 5.12 – Transformées en ondelettes avec le seuillage doux : avec la db16 [(a)SNR=11.9 à l'ordre 3, (c)SNR=3.04 à l'ordre 7] et la rbio3.1 [(b)SNR=-6.96 à l'ordre 6, (d)SNR=4.47 à l'ordre 3]

5.6 Application aux données expérimentales - validation des simulations

Pour les mesures expérimentales de CH_4 par QCLAS, il a été équipé d'un laser émettant autour de $1350cm^{-1}$. La température et la pression ont été maintenues stables respectivement autour de $25^\circ C$ et 40mbar. Une bouteille calibrée a été utilisée pour les mesures de CH_4 (achetée par la NOAA : National Oceanic and Atmospheric Administration).

Le débit du gaz est de 5 litres/minute à pression atmosphérique, à 40mbar, 300 milli

5.6 Application aux données expérimentales - validation des simulations

secondes (ms) sont nécessaires pour renouveler le gaz dans la cellule.

Un spectre élémentaire est obtenu en 25ms, et une mesure de CH_4 est la moyenne de 10 spectres élémentaires.

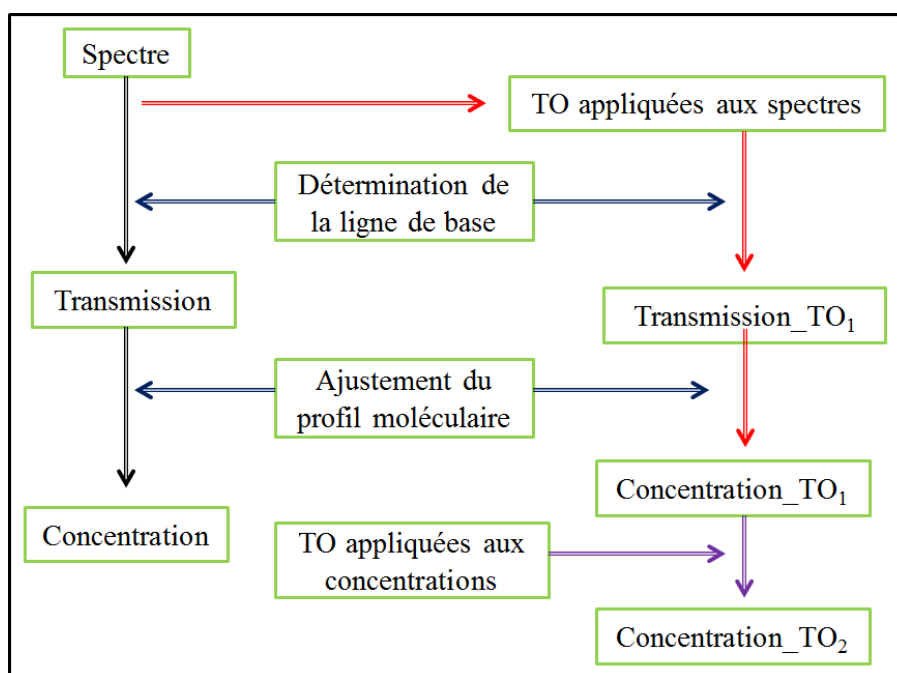


FIGURE 5.13 – Étapes de traitement des spectres et concentrations par TO : traits noirs : méthode standard, traits rouges : méthode avec TO appliquée aux spectres, traits magentas : méthode avec TO appliquée aux concentrations

Les traitements présentés ci-dessous sont appliqués à 2500 spectres enregistrés en 10 minutes. La figure 5.13 présente les différentes étapes des traitements. D'une part les spectres ont été traités de façon standard (sans TO, flèches en traits noirs), ce qui comprend les étapes de : conversion en fréquence, détermination de la ligne de base, et ajustement des profils moléculaires. D'autre part, la même procédure a été appliquée aux spectres transformés par ondelettes (flèches en traits rouges).

Dans le but de réduire d'avantage la dispersion, les TO ont aussi été appliquées aux concentrations (flèches en traits magenta). Le signal des concentrations de CH_4 et celui de la raie de CH_4 mesurée étant différents, on a procédé de la même façon que dans le cas des spectres, pour déduire les transformations adéquates (l'ondelette mère, le niveau de décomposition et le seuillage) au filtrage des concentrations. Pour éviter de réécrire des paragraphes assez ressemblants, je ne présenterai pas la procédure de choix des paramètres dans le cas des concentrations, mais seulement les résultats obtenus.

L'application des TO aux concentrations permettra de faire une comparaison avec une

5.6 Application aux données expérimentales - validation des simulations

technique de filtrage couramment utilisée, les moyennes glissantes.

Traitement des spectres expérimentaux par TO

Les SNR initiaux des spectres expérimentaux sont de l'ordre de 5.5 avant le dé bruitage. Nous avons calculé les SNR, et concentrations (des données expérimentales) résultant des transformations avec les ondelettes db16, db19, sym15 et sym18, aux ordres 3, 4 et 5, et avons présenté les résultats aux tableaux 5.2 et 5.3.

Ondelette mère	$M(SNR)_{final}$	$Gain_2$
<i>db16</i>	11.36	2.05
<i>db19</i>	11.37	2.05
<i>sym15</i>	9.32	1.69
<i>sym18</i>	11.23	2.03

TABLE 5.2 – Moyennes des SNR expérimentaux pour les ondelettes db16, db19, sym15 et sym18, sachant que la moyenne initiale est de $M(SNR)_{initial} = 5.53$ avec $Gain_2 = \frac{M(SNR)_{final}}{M(SNR)_{initial}}$

	Niveau 3	Niveau 4	Niveau 5	$Gain_1$
<i>db16</i>	$1.62e - 08$	$1.52e - 08$	$1.59e - 08$	24.0
<i>db19</i>	$1.55e - 08$	$1.53e - 08$	$1.87e - 08$	23.5
<i>sym15</i>	$1.59e - 08$	$1.64e - 08$	$1.70e - 08$	20.5
<i>sym18</i>	$1.56e - 08$	$1.53e - 08$	$1.98e - 08$	22.0

TABLE 5.3 – Écart-types des concentrations expérimentales pour les ondelettes db16, db19, sym15 et sym18, aux ordres 3, 4 et 5, sachant que l'écart-type initial est de $STD_{initial} = 2.00e^{-08}$ avec $Gain_1 = 100 \times (\frac{STD_{initial} - STD_{final}}{STD_{initial}})$

Le tableau 5.2 représente les moyennes des SNR des spectres, calculés après application des ondelettes db16, db18, sym15 et sym18. On observe que l'amélioration des SNR est de l'ordre d'un facteur 2 (comme annoncé dans les simulations).

Le tableau 5.3 représente les dispersions des concentrations. Celles sans transformation et avec transformation ont été comparées. Cette comparaison a été faite pour chaque ondelette choisie (db16, db18, sym15 et sym18), utilisant le seuillage doux, et en appliquant les niveaux de décomposition de 3 à 5. Comme on peut le remarquer, la transformation n'a pas seulement amélioré significativement le rapport signal à bruit, mais aussi la dispersion des mesures.

Les transformées par db16, db18 et sym18 ont réduit la dispersion des concentrations de CH_4 respectivement de 24%, 23.5%, et 22%. On note également que la sym15 donne

5.6 Application aux données expérimentales - validation des simulations

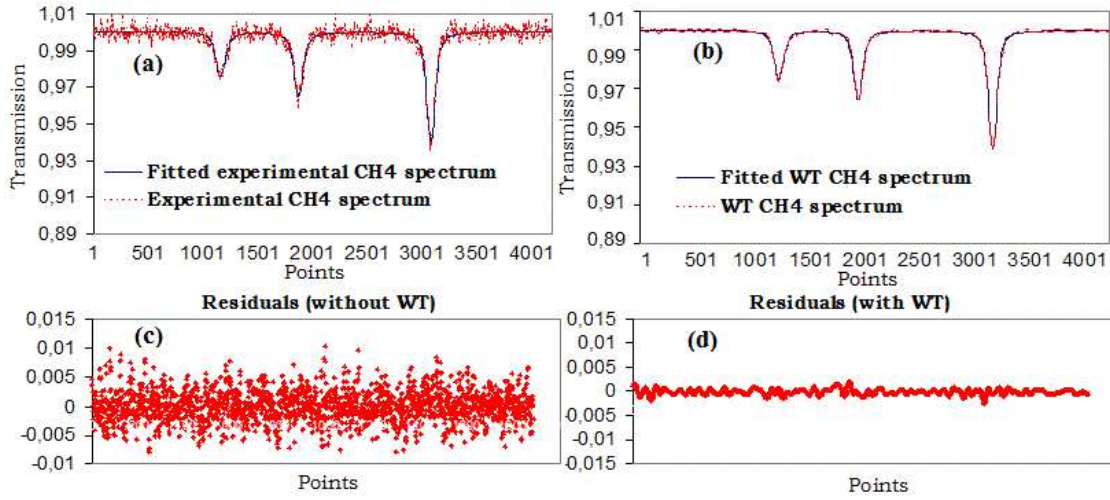


FIGURE 5.14 – Illustration du dé bruitage des signaux en utilisant une db16 à l'ordre 4 par un seuillage doux : (a) spectre expérimental et son ajustement théorique, (c) les résidus (la différence entre les deux signaux construits en (a)), (b) spectre après TO et son ajustement théorique, (d) les résidus de (b)

de bon résultats, pas meilleurs que les 3 autres, soit une amélioration du SNR d'un facteur 1.7 et de la dispersion de 20%.

Les effets de ce dé bruitage sont illustrés en figure 5.14 et 5.15, en utilisant l'ondelette db16 au niveau 4 avec un seuillage doux.

La figure 5.14 montre en (a) le spectre expérimental (en rouge) et le signal théorique dérivant de la procédure d'ajustement (en bleu), en (b) le signal expérimental filtré par ondelette (en rouge) et le signal théorique associé (en bleu). Dans les deux cas, les résidus ont été calculés comme la différence entre les signaux bleus et rouges, et sont représentés respectivement en (c) et (d). On peut voir que les résidus sont sensiblement améliorés après la transformation (d'environ $1e^{-2}$ à $1e^{-3}$).

La figure 5.15 montre en (a) que l'application de la TO aux spectres entraîne une meilleure estimation des concentrations. Pour une moyenne initiale de 1789ppb, on obtient 1834ppb après TO, ce qui signifie que le filtrage des valeurs obtenues après TO approchent la valeur calibrée qui est de 1854ppb. En (b), on observe que le SNR est sensiblement amélioré (cohérent au tableau 5.2).

Traitement des concentrations expérimentales par TO

Les résultats ci-dessus ont montré une amélioration du SNR et de la dispersion des concentrations. On peut, si on le souhaite, améliorer davantage cette dispersion en ap-

5.6 Application aux données expérimentales - validation des simulations

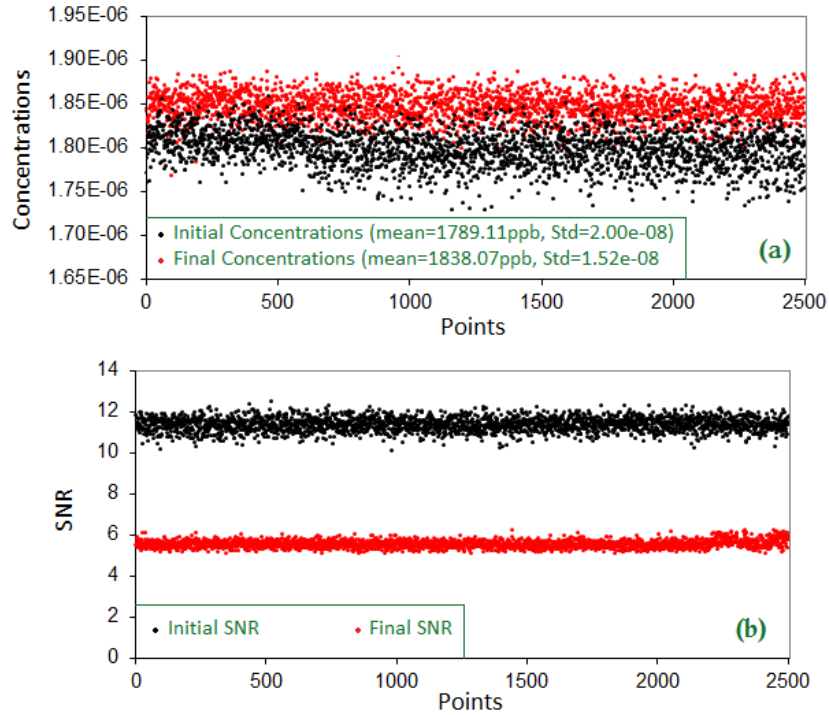


FIGURE 5.15 – (a) concentrations avant et après application des TO aux spectres (db16, niveau4), (b) SNR avant et après application des TO aux spectres (db16, niveau4), std=écart type

pliquant la transformation aux concentrations, car une dispersion des concentrations peut être considérée comme un bruit sur ces dernières. En effet, le bruit sur les concentrations est dû à la présence de bruit de diverses origines sur les spectres, qui n'ont pas tous été supprimés par un filtrage par TO.

Dans ce qui suit je comparerai le filtrage des concentrations par des TO et par la technique des moyennes glissantes qui est une technique très utilisée.

Pour un ensemble de données de 2500 concentrations de CH_4 , le niveau de décomposition est limité à 11 ($2^{11} = 2048 < 2500 < 2^{12}$). le signal a été décomposé aux ordres variant de 2 à 11, et on a observé que plus le niveau de décomposition est grand, plus l'écart type des concentrations est petit. Plusieurs ondelettes des familles Daubechies et Symlets étaient compatibles, et le seuillage Soft a été choisi comme précédemment.

Dans la littérature, les moyennes glissantes sont généralement utilisées pour réduire le bruit des signaux. Afin de comparer cette dernière aux TO, je l'ai appliquée aux concentrations de CH_4 , en faisant varier le nombre de points de moyennage entre 10 et 150. La comparaison a été faite sur deux ensembles de données : les concentrations brutes de CH_4 , et celles dont les spectres ont été traités par TO.

5.6 Application aux données expérimentales - validation des simulations

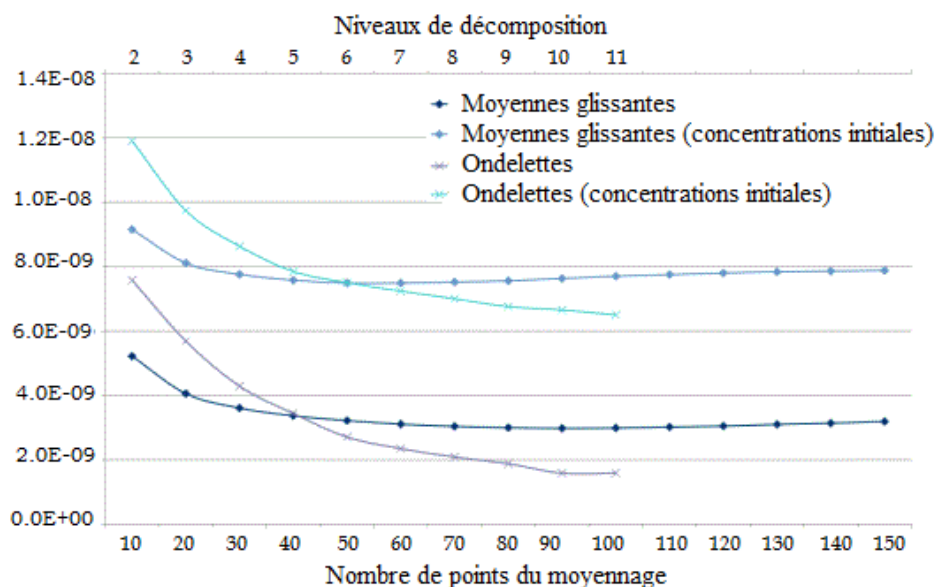


FIGURE 5.16 – Écarts-types (STD) des concentrations brutes de CH_4 (c'est à dire sans filtrage des spectres) et de celles obtenues après filtrage par TO des spectres, pour lesquelles on a appliqué deux types de traitement : TO (avec un seuillage dur) et moyenne glissante. Dans le cas de la TO les écarts-types sont construits en fonction du niveau de décomposition, et pour la moyenne glissante, ils sont construits en fonction du nombre de points du moyennage. Voir le texte pour plus de détails

La figure 5.16 représente les écarts-types des deux ensembles de données, l'un après application des moyennes glissantes, et construit en fonction du nombre de points du moyennage (de 10 à 150), et l'autre après application des TO, et construit en fonction des niveaux de décomposition (de 2 à 11).

On observe que dans le cas des moyennes glissantes (pour les concentrations dont les spectres sont filtrés par TO), les écarts-types décroissent jusqu'à 3ppb, pour 100 points de moyennage, et ensuite croissent. Tandis que dans le cas des WT, cette valeur (3ppb) est atteinte pour un niveau de décomposition égal à 6, donc les écarts-types sont meilleurs pour les niveaux supérieurs à 6.

J'ai également comparé les seuillages dur et doux sur les concentrations. Le tableau 5.4 montre qu'on réduit la dispersion des concentrations (déduites du filtrage des spectres) de 15ppb à 1.7 ppb soit 89% en appliquant un seuillage doux, et à 2.3ppb soit 85% en appliquant un seuillage dur. Pour mettre en valeur l'effet des deux seuillages sur les concentrations, la figure 5.17 rapporte les concentrations des différents filtrages. En (a) les concentrations déduites des spectres filtrés sont construites, et, sont superposées à celles filtrées par TO avec chacun des deux seuillages. En (b) on a plutôt représenté sur

5.7 Bilan

$Std_{initial} = 15.20ppb$	sym15,niveau9 seuillage doux	sym15,niveau9 seuillage dur	Moyennage sur 100 points
Std	1.68ppb	2.33ppb	3.00ppb
Gain(%)	88.95	84.67	80.26

TABLE 5.4 – Comparaison des écarts-types des concentrations de CH_4 obtenues avec avec moyennage sur 100 points et avec TO (sym15, niveau 9 seuillage dur et doux), $Gain = 100 \times (\frac{std_{initial} - std_{final}}{std_{initial}})$

la même figure les concentrations issues du moyennage sur 100 points et les précédentes issues des deux seuillages.

Il en découle que :

- Les concentrations filtrées sont cohérentes aux concentrations initiales.
- Comme précédemment (cas des spectres), le seuillage dur entraîne des variations (pics) sur les mesures.
- Les moyennes glissantes entraînent des variations plus grandes que les TO.

En plus de ces remarques, le moyennage entraîne une perte de la fréquence d'échantillonnage. En effet, si on applique une moyenne glissante de n points à un échantillon de taille m , l'échantillon résultant aura une taille égale à $m - n + 1$, qui est inférieure à la taille de l'échantillon initial.

Les TO cependant conservent la fréquence d'échantillonnage, car le bruit est extrait par seuillage des coefficients d'ondelette de chaque spectre. Cette dernière est donc plus intéressante, particulièrement si l'application consiste à effectuer des mesures en Eddy corrélation, qui nécessitent une grande fréquence d'échantillonnage.

5.7 Bilan

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthode de transformation en ondelette que nous avons appliquée à nos spectres.

Les transformations adéquates ont d'abord été déterminées par simulations des signaux bruités du triplet de CH_4 , ensuite appliquées aux spectres expérimentaux de cette même raie.

Ensuite une autre procédure de TO appliquées aux concentrations a été proposée.

Nous pouvons résumer l'importance de l'application de cette méthode à nos spectres en deux principaux points :

- D'une part la TO appliquée aux spectres améliore la sensibilité et la dispersion des mesures (de l'ordre de 24% dans le cas étudié). En effet, elle améliore très sensible-

5.7 Bilan

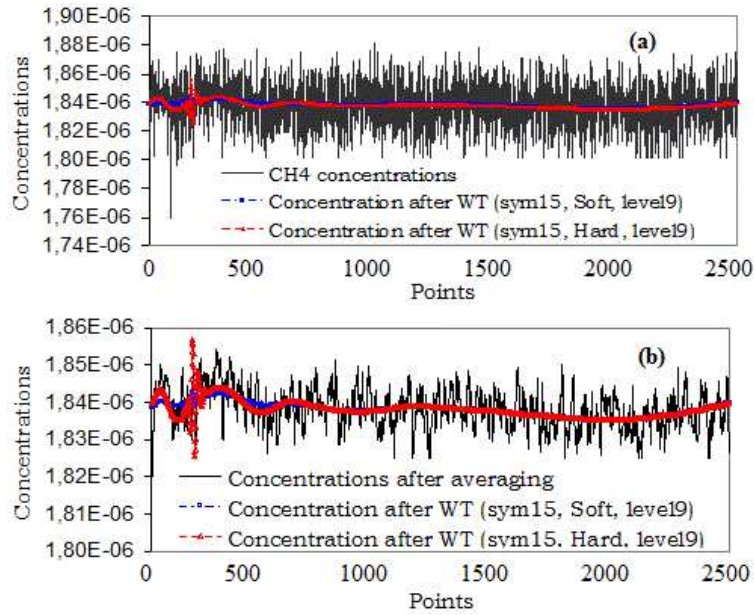


FIGURE 5.17 – (a) *TO appliquée aux concentrations de CH_4* , (b) *comparaison avec un moyennage sur 100 points*

ment le rapport signal à bruit du signal, réduit la dispersion des concentrations, par conséquent améliore la précision sur ces dernières.

- D'autre part, elle conserve la fréquence d'échantillonnage des mesures, contrairement aux techniques souvent utilisées telles que les moyennes glissantes.

La TO est donc une méthode avantageuse et utile en spectroscopie laser. On peut la définir comme une application qui prend un spectre (un seul), et rend un spectre filtré. Le dé bruitage indépendant de chaque spectre ne maximise donc pas forcément la corrélation entre la totalité des spectres à traiter. On pourrait donc améliorer davantage la mesure en considérant une application qui enlève le bruit aux spectres en les traitant simultanément, tout en conservant les corrélations entre ces derniers. Une telle technique est la décomposition en valeur singulière que l'on va de suite introduire.

Chapitre 6

Décomposition en valeurs singulières

Sommaire

6.1	Introduction	131
6.2	Définition mathématique de la décomposition en valeurs singulières	131
6.3	Approche par simulation	133
6.3.1	Conditions de simulation	133
6.3.2	Valeurs singulières significatives	135
6.3.3	Biais et précision des données	138
6.4	Résultats expérimentaux	141
6.5	Bilan	146

Publications :

- A Singular Value Decomposition approach for the retrieval of N_2O concentrations and fluxes by quantum cascade laser absorption spectroscopy. I. Mappe-Fogaing, L. Joly, G. Durré, N. Dumelié, T. Decarpenterie, and J. Cousin Applied physics B, Volume 108, pp. 933-943, 2012

6.1 Introduction

La décomposition en valeurs singulières est une technique importante et robuste pour beaucoup d'applications du traitement du signal. Elle a été utilisée dans des applications telles que l'analyse des données spectroscopiques [74, 75], la dynamique moléculaire [76, 77], ou la compression des images [78].

Dans le cas de notre étude, nous nous intéressons à son aptitude à supprimer le bruit des signaux. En effet, le principe de filtrage par SVD consiste à décomposer le signal initial en deux sous ensembles, l'un décrivant l'information utile, de plus faible dimension possible, et l'autre le bruit.

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord brièvement la description mathématique de la SVD, ensuite, l'appliquerons aux données spectroscopiques de N_2O . Pour cela, nous procéderons d'abord par des simulations pour valider la transformation adéquate, qui sera ensuite appliquée aux données expérimentales. Il en découlera que le SVD entraîne une amélioration très significative de la dispersion de la concentration.

6.2 Définition mathématique de la décomposition en valeurs singulières

Soit une matrice X de nombres réels de taille $n \times m$, qui dans notre cas est constituée de n spectres de N_2O de taille m chacun. La figure 6.1 représente la matrice X , dont les lignes sont les spectres (en nombre n), et les colonnes les fréquences (en nombre m).

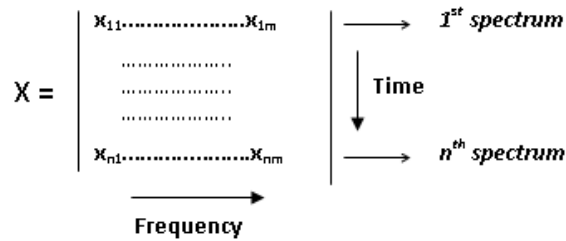


FIGURE 6.1 – Matrice initiale des spectres sur laquelle sera appliquée la SVD

La SVD de X est donnée par la factorisation :

$$X = U\Sigma V^T = \sum_{i=1}^q \lambda_i u_i v_i^T \quad (6.1)$$

6.2 Définition mathématique de la décomposition en valeurs singulières

Où U et V^T sont des matrices orthogonales de taille respectives $n \times n$ et $m \times m$.

Les vecteurs colonne de U et V , respectivement u_i et v_i , sont appelés vecteurs singuliers gauches et droits. Par ailleurs, u_i est appelé vecteur de propagation et v_i l'ondelette normalisée.

Σ est une matrice diagonale de taille $n \times m$, dont les éléments $(\lambda_i)_{i \in 1, \dots, q < \min(n, m)}$ sont classés par ordre décroissant, et appelés valeurs singulières (VS) de X .

Tel que le montre l'équation 6.1, avec la SVD, on peut écrire la matrice X comme une somme de r matrices $(u_i v_i^T)$, r le rang de la matrice, de taille (n, m) , chacune pondérée par une valeurs singulière de X . Plus la valeur singulière est petite, moins grande sera l'énergie du signal qu'elle caractérise. C'est pour cette raison que les faibles valeurs singulières sont considérées comme caractéristiques du bruit.

Filtrer le signal X par SVD consiste à supposer que les valeurs singulières les plus significatives portent l'information principale du signal, tandis que les autres, plus faibles, caractérisent le bruit.

En supposant que les s premières valeurs singulières sont suffisantes pour caractériser le signal X , nous pouvons réécrire :

$$X = U \Sigma V^T = \sum_{i=1}^q \lambda_i u_i v_i^T = \sum_{i=1}^s \lambda_i u_i v_i^T + \sum_{i=s+1}^q \lambda_i u_i v_i^T \quad (6.2)$$

L'équation 6.2 signifie que la matrice initiale X est séparée en deux sous-espaces complémentaires : le signal, X_{signal} , caractérisé par les s premières valeurs singulières, et le bruit, X_{bruit} , caractérisé par les $r - s$ restantes tels que :

$$X = X_{signal} + X_{bruit} \quad (6.3)$$

En outre, selon le théorème de Eckart-Young [79], X_{signal} est la matrice de rang s qui minimise la norme de Frobenius¹ de la différence entre X et X_{signal} . Par conséquent, elle est la meilleure approximation de X au sens des moindres carrés par une matrice de rang s .

Pratiquement, le X_{signal} est construit à partir de la relation 6.1, par seuillage des poids λ_i , qui consiste à mettre à zéro les $q - s$ valeurs singulières de la matrice Σ qui sont estimées négligeables .

La difficulté de la SVD réside au niveau du choix de s : s'il est trop grand la réduction

1. La norme de Frobenius est donnée par : $\|A\| = (\sum_{i=1, j=1}^{m, n} |a_{ij}|)^{\frac{1}{2}}$, avec A une matrice de taille (m, n)

6.3 Approche par simulation

du bruit n'est pas significative, et s'il est trop petit, il y a risque de perte d'information utile du signal.

Étant donné que le nombre de valeurs singulières significatives dépend de l'application, nous allons discuter les points majeurs de la détermination de la valeur seuil dans la section suivante en utilisant des spectres d'absorption simulés.

La contribution des axes significatifs sera évaluée en calculant le pourcentage d'énergie du signal porté par cet axe, par la formule :

$$\%Energie = \frac{\sum_{i=1}^s \lambda_i}{\sum_{i=1}^r \lambda_i} \quad (6.4)$$

6.3 Approche par simulation

Avant d'appliquer les SVD aux spectres expérimentaux, il convient de comprendre leur effet et leur fonctionnement. C'est pourquoi dans cette partie, je simulerai des spectres dans les conditions similaires à celles expérimentales (pression, température, bruit et concentration), pour déterminer la transformation SVD adéquate à nos données.

6.3.1 Conditions de simulation

La raie simulée est celle du N_2O à 4.5 micromètres. les valeurs de température, pression, et longueur optique sont respectivement : $T = 25^\circ C$, $P = 40mbar$, et $l = 76m$. Avec notre instrument [3–5, 18], l'interférence avec les franges du Fabry-Pérot parasite, résultant des interférences entre le rayonnement principal et celui de la lumière diffusée ou réfléchi sur le parcours optique, est faible et masquée par le bruit électronique. Nous considérerons pour la simulation des spectres, deux types de bruit. On se situera d'abord dans cas le plus simple d'un type gaussien [80], ensuite la cas d'un type flicker [81] qui déforme le signal.

En ce qui concerne les concentrations simulées, j'ai tenu compte de toutes les variations possibles. D'abord le cas le plus simple où elles sont stables, qui pourra être expérimenté par la mesure d'une bouteille calibrée, ensuite le cas où elles sont variables, pour se situer dans un cas quelconque (mesures *in situ*, mesures de flux).

Trois cas de distributions des concentrations seront considérés, pour chacune des conditions en température, pression, longueur optique et bruit ci-dessus présentées. À savoir :

6.3 Approche par simulation

- CAS1 : Simulation d'une matrice de 2500 spectres, aléatoirement bruitée, dont les spectres ont la même concentration, égale à 320ppb. Ce cas montrera que la SVD conserve la stabilité.
- CAS2 : Simulation d'une matrice de 2500 spectres, aléatoirement bruitée, avec différents niveaux de concentrations, dont un tiers des données à 315ppb, un autre tiers à 330ppb, et le dernier tiers à 360ppb. Ce cas montrera que la SVD préserve les variations réelles.
- CAS3 : Simulation d'une matrice de 2500 spectres, aléatoirement bruitée, avec des concentrations croissantes, entre 320 et 340ppb (dans le but de se rapprocher des mesures de flux).

Pour chaque cas de bruit, 3 amplitudes différentes ont été considérées. J'ai rajouté aux spectres des bruits d'écart-types 50, 100, et 200.

Le nombre de matrices étudiées est donc égal à :

$18 = 2 \text{ types de bruit} \times 3 \text{ valeurs d'amplitudes} \times 3 \text{ cas de variation des concentrations.}$

La figure 6.2 illustre un spectre de N_2O simulé dans les conditions $P = 40\text{mbar}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $C = 320\text{ppb}$, et $l = 76\text{m}$, pour les deux cas de bruit (bruit d'écart type égal à 100). On remarque que le cas flicker déforme d'avantage le spectre.

Afin de se rapprocher de la forme des spectres enregistrés par QCLAS, j'ai simulé une transmission additionnée d'un bruit et d'une ligne de base artificielle (fonction polynomiale), et j'ai calculé les concentrations par la procédure d'inversion présentée dans la partie précédente.

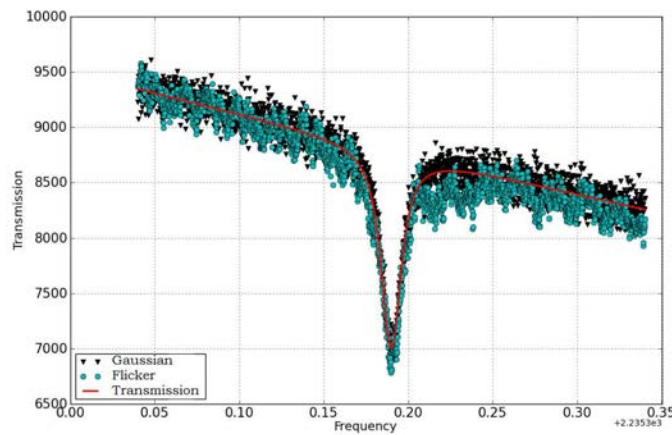


FIGURE 6.2 – Spectre simulé de N_2O dans les conditions $P = 40\text{mbar}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $C = 320\text{ppb}$, et $l = 76\text{m}$, en noir : bruit gaussien, en bleu : bruit flicker

6.3.2 Valeurs singulières significatives

Le nombre de valeurs singulières significatives désigne le nombre d'axes nécessaires à la représentation du signal. Intuitivement, dans les cas où les concentrations sont variables et non variables, le nombre d'axes significatifs ne sera pas le même. Si tous les spectres de la matrice sont simulés dans les mêmes conditions, avec la même concentration, un axe sera suffisant pour représenter la SVD, mais si d'autres paramètres (tel que la concentration) varient, un seul ne suffira plus, car il faudra tenir compte de l'axe décrivant la variation de la concentration.

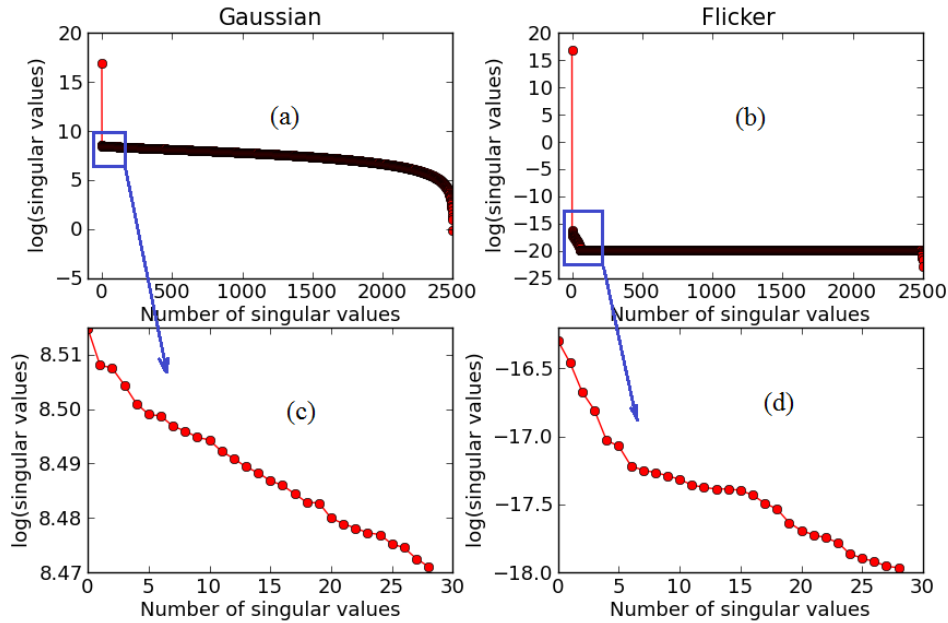


FIGURE 6.3 – Valeurs singulières dans le cas du bruit gaussien ((a) : toutes les VS, (c) : zoom entre la deuxième et la trentième VS) et du bruit flicker ((b) : toutes les VS, (d) : Zoom entre la deuxième et la trentième VS) pour les concentrations stables

En effet, les valeurs singulières pour les 18 matrices simulées ont été calculées, et on a remarqué comme on l'attendait, que lorsque le bruit est purement gaussien et les concentrations stables, une seule valeur singulière (VS) est suffisante, et lorsque les concentrations varient une autre composante se rajoute.

La figure 6.3 montre en (a) les VS calculées (en échelle logarithmique pour mieux apprécier la décroissance) dans le CAS1 gaussien, en (c) un zoom sur (a) de la deuxième VS à la 29 ème VS. On observe bien que la première VS est la seule significative et représente plus 99% de l'énergie du signal.

6.3 Approche par simulation

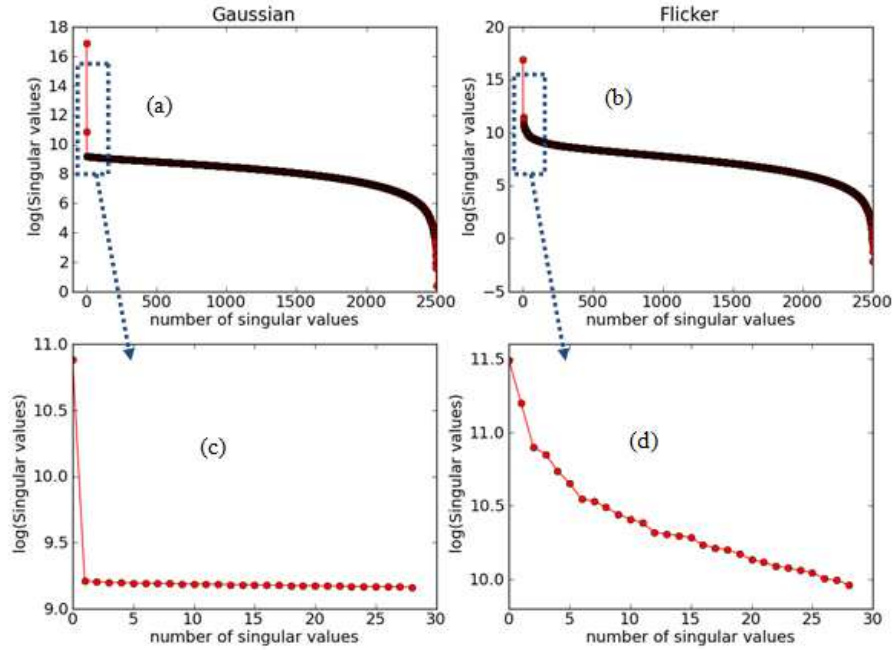


FIGURE 6.4 – Valeurs singulières dans le cas du bruit gaussien ((a) : toutes les VS, (c) : zoom entre la deuxième et la trentième VS) et du bruit flicker ((b) : toutes les VS, (d) : Zoom entre la deuxième et la trentième VS) pour les concentrations croissantes

Dans le "CAS1 flicker" représenté en (b) et (d) de la figure 6.3, la première composante est également la seule significative et représente également plus 99% de l'énergie du signal.

Cependant, il faut faire plus attention dans le cas flicker car, les variations de la concentration peuvent être complètement masquées par le bruit, comme on le verra dans le "CAS2 flicker".

La figure 6.4 représente les VS pour les concentrations fluctuantes dans le CAS3 (la distribution des VS du CAS2 est similaire à ceux du CAS3).

La figure 6.4 montre en (a) les VS dans le cas gaussien, dont un zoom sur la 2ème à la 29ème valeur est présenté en (c), et en (b) les VS dans le cas flicker, dont un zoom sur la 2ème à la 29ème valeur est présenté en (d). On observe qu'une autre VS significative se rajoute à la première, caractérisant la variation de la concentration. En effet, dans le cas gaussien, on observe en (a) que non plus une mais deux VS se distinguent, et en (b) on observe que la deuxième se distingue des autres. Dans le cas flicker, on observe en (a) que la première VS est très significative, cependant le deuxième est moins appréciée, car l'information sur la variation de la concentration est noyée dans le bruit.

6.3 Approche par simulation

Si expérimentalement on avait toujours un bruit gaussien, alors on aurait opté pour un choix d'une et deux VS, respectivement pour la mesure des concentrations stables et fluctuantes. Comme ce n'est pas le cas, le choix peut être délicat.

J'ai donc choisi de considérer comme VS significatives celles pour lesquelles la signature de la raie est visible sur les ondelettes normalisées (les v_i de la décomposition SVD) associées. Ces VS sont bien entendu au moins égales à 1 et 2 VS respectivement pour les cas des concentrations stables et fluctuantes.

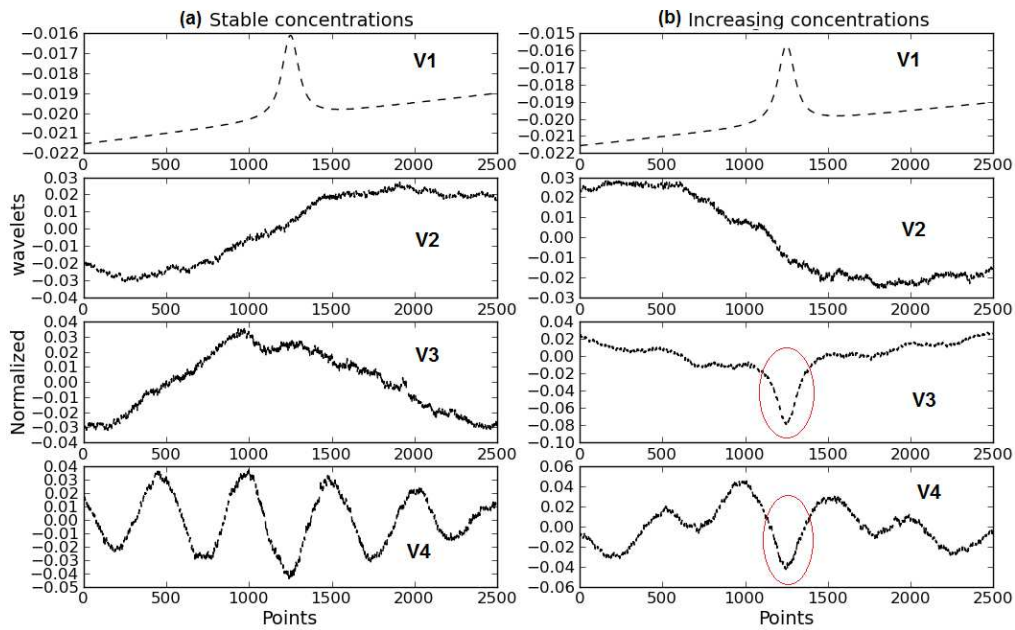


FIGURE 6.5 – Les quatre premières ondelettes normalisées ($V1$, $V2$, $V3$, et $V4$) pour le cas du bruit flicker : Des concentrations stables (a) et les concentrations croissantes en (b)

La figure 6.5 présente les quatre premières ondelettes normalisées dans le cas du bruit flicker, pour CAS1 en (a) et le CAS3 en (b).

On observe que la première ondelette normalisée $V1$ caractérise la majeure partie du signal, ce qui explique la distinction de la première VS. Il a été mentionné que dans le cas des concentrations variantes, l'information détenue par la deuxième VS qui se distinguait dans le cas gaussien était mêlée au bruit. En effet, on observe en 6.5 (b) que certaines ondelettes normalisées qui expriment majoritairement l'information du bruit expliquent une petite partie de l'information du signal. Comme on peut le voir, les ondelettes $V2$, $V3$, et $V4$ caractérisent majoritairement le bruit, et certaines détiennent

6.3 Approche par simulation

une petite information du signal (zones rouges encerclées).

J'ai choisi de considérer comme significatifs tous les axes dont les ondelettes normalisées détiennent l'information du signal, soit les 4 premières VS qui expriment au total plus de 85% de l'énergie du signal.

On va montrer l'incidence de ces transformations sur les concentrations. Il s'agira de calculer les moyennes et les écarts-types des concentrations qui résultent de l'application des SVD aux spectres. Ces concentrations seront comparées aux données réelles, ainsi qu'aux concentrations calculées sans application des SVD.

6.3.3 Biais et précision des données

On va dans un premier temps montrer l'allure des signaux après transformation SVD. Pour cela, ces transformations ont été appliquées aux signaux bruités d'amplitude 100, pour les deux cas de type de bruit.

La figure 6.6 présente en (a) le spectre simulé dans le cas gaussien (courbe bleue), sa SVD correspondante (courbe verte), et le spectre simulé non bruité (courbe rouge). En (c) sont représentés les résidus des spectres avec et sans SVD, qui sont la différence entre le spectre initial bruité et le non bruité (courbe bleue), et la différence entre le spectre initial non bruité et celui après SVD (courbe verte). On observe que le rapport signal à bruit est amélioré d'un facteur 60 dans ce cas. En (b) et (d) sont les cas correspondants au bruit Flicker. On observe également que la SVD a supprimé efficacement le bruit (SNR également amélioré d'un facteur 60).

L'amélioration du SNR ne suffit pas à conclure de l'efficacité de la SVD, il faut également montrer que les concentrations résultantes ne sont pas biaisées. Pour cela, j'ai appliqué une SVD dans les cas de figure CAS1, CAS2 pour les deux cas de bruit, en considérant trois amplitudes de bruit (STD=50, STD= 100 et STD=200, où STD est l'écart type).

La matrice X_{signal} a été reconstruite en considérant 1 VS pour le CAS1 gaussien, 2 VS pour le CAS2 gaussien, 3 VS pour les CAS1 flicker et 4 VS pour le "CAS2 flicker".

Les concentrations ont ensuite été déduites en procédant par l'inversion des spectres qui a été décrite précédemment, où la ligne de base a été déterminée par un ajustement polynomial d'ordre 2 des points bien choisis à l'extérieur des zones d'absorption du signal.

Les valeurs moyennes et les écarts-types des résidus (différence entre les concentrations exactes et celles calculées) ont ensuite été calculés et récapitulés au tableau de la figure 6.7. Pour éviter toute redondance, j'y ai présenté les résultats du CAS1 pour le bruit

6.3 Approche par simulation

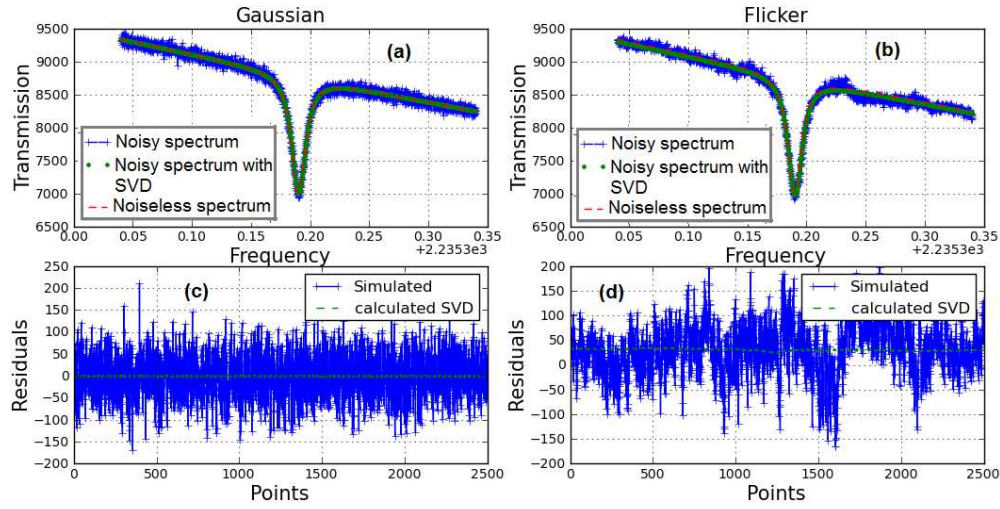


FIGURE 6.6 – Les quatre premières ondelettes normalisées pour le cas du bruit flicker, des concentrations stables en (a) et concentrations croissantes en (b).

flicker, et du CAS2 pour le bruit gaussien dans les trois cas d'amplitude du bruit. En effet, j'ai récapitulé les moyennes et écarts-types des résidus avec et sans SVD, ainsi que le gain sur la dispersion des concentrations.

On remarquera donc au tableau de la figure 6.7 que :

- La SVD ne biaise pas les valeurs de concentrations : dans les deux cas considérés et pour les trois cas d'amplitude du bruit, les moyennes des résidus avec et sans SVD sont très proches et tendent vers zéro. En effet, dans le CAS2 gaussien, ces moyennes sans et avec SVD sont de (0.367ppb et 0.366ppb), (0.375ppb et 0.369ppb), et (0.688ppb et 0.664ppb) respectivement pour les cas de bruit d'écart type 50, 100, et 200. Dans le CAS1 flicker, ces moyennes sans et avec SVD sont de (0.397ppb et 0.352ppb), (0.576ppb et 0.533ppb), et (0.900ppb et 0.898ppb) respectivement pour les cas de bruit d'écart type 50, 100, et 200.

- La SVD améliore sensiblement la dispersion des concentrations : les écarts-types des concentrations sont sensiblement améliorés après la SVD. En effet, dans le CAS2 gaussien, les écarts-types sans et avec SVD sont de (1.617ppb et 1.100ppb), (3.26ppb et 2.20ppb), et (6.32ppb et 4.34ppb) respectivement pour les cas de bruit d'écart type 50, 100, et 200. Ce qui entraîne une amélioration globale de plus de 30%. Dans le CAS1 flicker, les moyennes sans et avec SVD sont de (8.34ppb et 3.81ppb), (17.30ppb et 12.78ppb), et (33.15ppb et 13.51ppb) respectivement pour les cas de bruit d'écart type 50, 100, et 200. Ce qui entraîne une amélioration globale de plus de 50%.

6.3 Approche par simulation

On remarquera également que plus l'amplitude du bruit des spectres est grande, plus les écarts-types le sont également. Ce qui est normal car plus l'amplitude du bruit des spectres est grande plus le SNR est faible, et moins bonne est la précision sur les concentrations.

Initial noise of spectra	Residuals of N ₂ O Concentrations	Gaussian noise (step of concentrations)		Flicker noise (stable concentrations)	
		Without SVD	With SVD	Without SVD	With SVD
STD $\approx$ 50	Mean (ppb)	0.367	0.366	0.397	0.352
	Std (ppb)	1.617	1.100	8.34	3.81
	$1 - \frac{std_final}{std_initial}$	31.67% Of improvment		54.31% Of improvment	
STD $\approx$ 100	Mean (ppb)	0.375	0.369	0.576	0.533
	Std (ppb)	3.26	2.20	17.30	12.78
	$1 - \frac{std_final}{std_initial}$	32.51% Of improvment		53.65% Of improvment	
STD $\approx$ 200	Mean (ppb)	0.688	0.664	0.900	0.898
	Std (ppb)	6.32	4.34	33.15	13.51
	$1 - \frac{std_final}{std_initial}$	33.32% Of improvment		59.24% Of improvment	

FIGURE 6.7 – Moyennes et écarts-types des résidus des concentrations pour les trois cas d'amplitude de bruit, dans le CAS1 pour le bruit flicker, et le CAS2 pour le bruit gaussien

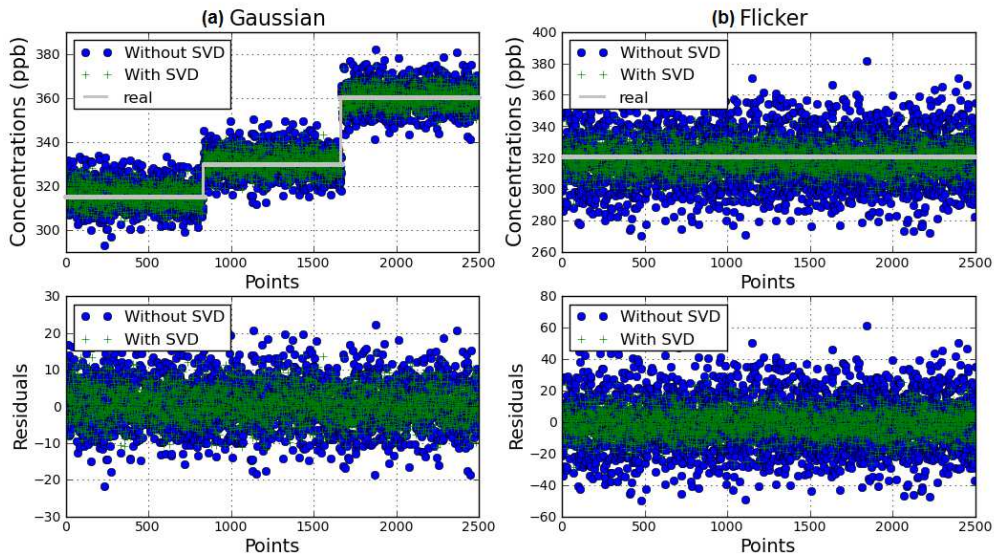


FIGURE 6.8 – Représentation des concentrations calculées et résidus correspondants dans le CAS1 pour le bruit flicker (a), et le CAS2 pour le bruit gaussien (b)

6.4 Résultats expérimentaux

La figure 6.8 montre en (a) les concentrations calculées et résidus correspondants dans le CAS1 pour le bruit flicker, et en (b) ceux du CAS2 pour le bruit gaussien.

Les figures du haut montrent en bleu les concentrations calculées sans SVD, en vert celles calculées avec SVD, et en gris les concentrations exactes. On remarque que l'accord est excellent entre les valeurs calculées et exactes. Les figures du bas montrent les résidus sans la SVD (en bleu), et avec la SVD (en vert). On remarque qu'ils sont plus faibles avec la SVD, identiquement distribués et centrés autour de zéro. Ce qui confirme que la SVD ne biaise pas les données.

Pour résumer cette approche par simulation, on dira que quelque'en soit l'amplitude et le bruit des spectres, la SVD, lorsqu'elle est bien déterminée, améliore de façon très significative, sans biais, la dispersion des mesures, par conséquent la précision. L'amélioration obtenue dans le cadre de cette étude varie entre 30% et 60%.

Nous l'avons montré à partir des données simulées. Pour montrer que ces conclusions restent valables pour des données expérimentales, la section suivante porte sur l'application de la SVD aux spectres expérimentaux de N_2O enregistrés dans les conditions illustrées en simulations.

6.4 Résultats expérimentaux

Les conditions expérimentales sont celles mentionnées à la partie précédente. L'instrument était doté du laser émettant autour de 4.5micromètres. La raie mesurée est d'environ 20% d'absorption dans les conditions de pression, température et longueur optique respectivement autour de 40mbar, 25°C et égale à 76 mètres.

Le débit du gaz était de 5litres par minute à pression atmosphérique, à 40mbar, le temps de renouvellement est de 300millisecondes. Un spectre élémentaire est obtenu en 25 milli secondes, et dix spectres élémentaires successifs ont été additionnés pour obtenir une mesure de N_2O .

Dans cette section, nous allons considérer trois ensembles de données de spectres de N_2O enregistrés dans des conditions similaires aux CAS1, CAS2 et CAS3 précédemment traités dans la partie sur les simulations.

Le premier jeu de données est similaire au cas CAS1. Il s'agit des mesures faites avec une bouteille calibrée de N_2O de concentration égale à $303,52 \pm 0.11ppb$ (acquise auprès de la National Oceanic Atmospheric Administration, NOAA). Le nombre de spectres est de 2500.

Le deuxième jeu de données est similaire au CAS2. Il s'agit des mesures faites avec

6.4 Résultats expérimentaux

trois bouteilles calibrées de concentrations respectivement égales à $318.00 \pm 0.14 \text{ppb}$, $333.00 \pm 0.13 \text{ppb}$ et $363.06 \pm 0.13 \text{ppb}$ (toutes acquises auprès de la NOAA). Le nombre de spectres est de 2500.

Le troisième jeu de données est similaire au CAS3. Il s'agit des mesures réalisées lors d'une campagne de mesure de flux, par la technique des enceintes. Cette campagne ne sera pas présentée dans cette partie, l'utilisation des mesures de flux est essentiellement dans le but de montrer l'efficacité de la SVD sur des données de flux. Le nombre de spectres est de 2000.

La figure 6.9(a) montre une transmission du spectre expérimental de N_2O (en noir), calculée par le rapport entre le signal initial mesuré et la ligne de base estimée, et son ajustement théorique par les moindres carrés (en rouge).

En figure 6.9(b) on a représenté la différence entre la transmission expérimentale et son ajustement théorique. On remarque que le type de bruit des spectres se rapproche des cas simulés dans la partie précédente. La perturbation des franges du Fabry-Pérot parasites n'est pas visible, car masquée par le bruit électronique et par le fait qu'on traite d'une raie de grande absorption (environ 20%) .

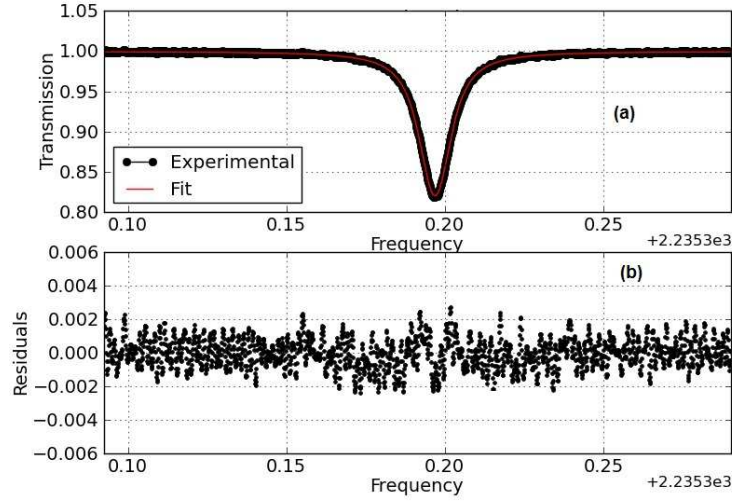


FIGURE 6.9 – (a) : Spectre expérimental de N_2O (en noir) et son ajustement théorique (en rouge), (b) : résidus (différence entre les signaux représentés en (a)), conditions expérimentales : $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 40\text{mbar}$, $l = 76\text{m}$, et $C = 303.52\text{ppb}$

Les deux premiers ensembles de données confirmeront que la SVD ne fausse pas les valeurs absolues des concentrations, et améliore sensiblement la dispersion. En effet, puisque les valeurs absolues des bouteilles sont connues (valeurs calibrées de la NOAA),

6.4 Résultats expérimentaux

l'on pourra comparer les valeurs calculées après SVD à celles calibrées, et juger de l'efficacité de la SVD.

La SVD utilisée sera celle déterminée dans les simulations. En effet, supposant que notre bruit expérimental est un mélange de bruit gaussien et flicker, on utilisera une SVD à 3 VS pour le cas de la mesure d'une bouteille, et 4 VS pour celui des 3 bouteilles et des flux.

Afin de montrer que la SVD ainsi choisie est adéquate aux données expérimentales, nous avons construit dans le cas du troisième jeu de données le pourcentage d'énergie du signal en fonction du nombre de VS, ainsi que les cinq premières ondelettes normalisées correspondantes.

En effet, la figure 6.10 montre en (a) le pourcentage d'énergie du signal en fonction des 2000 VS. On constate que le premier axe explique environ 98% de l'information du signal, ce qui est très important, mais pas forcément suffisant car comme on l'a vu dans la partie sur l'approche par des simulations, d'autres axes moins significatifs peuvent encore détenir de l'information utile. On constatera aussi que les deux premières VS se distinguent des autres, ce qui est cohérent au cas des concentrations variantes de la partie sur les simulations.

On a choisi en plus des deux premières, deux autres VS, car on a vu dans la partie précédente qu'elles porteraient une petite part d'information utile. Cela se voit à la représentation des ondelettes normalisées en (b), (c), (d), et (e) de la figure 6.10, où on observe très clairement que les trois premières V1, V2, et V3 expliquent majoritairement l'information utile, et la quatrième représente majoritairement le bruit, mais détient une partie (très faible) de l'information utile (zone encerclée en (e)). Après la quatrième VS les autres caractérisent le bruit (V5 en (f)), et sont considérées comme non significatives.

Les figures 6.11, 6.12 et 6.13 présentent les concentrations calculées, pour les trois ensembles de données respectifs, sans et avec SVD. Elles montrent toutes en (a), en bleu les concentrations sans SVD, en vert celles avec SVD et en rouge les valeurs calibrées (sauf la figure 6.13 qui n'a pas de valeur calibrée car il s'agit de la mesure *in situ* de flux). On observe une diminution sensible de la dispersion des concentrations par la SVD, un très bon accord entre valeurs calibrées et calculées, ainsi qu'une bonne distribution de ces dernières par rapport aux valeurs calibrées.

En (b) Les figures montrent les résidus sans et avec SVD des concentrations, calculées comme la différence entre concentrations calculées et calibrées. On observe également une bonne distribution des résidus et une amélioration significative de ces derniers par SVD.

6.4 Résultats expérimentaux

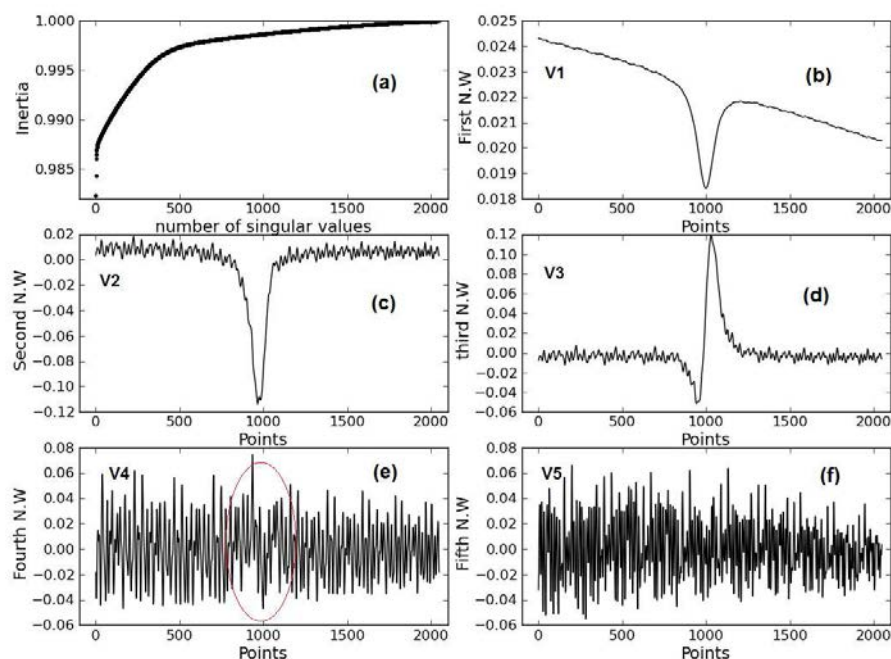


FIGURE 6.10 – Pourcentage d'énergie du signal en fonction du nombre des VS (a), et les cinq premières ondelettes normalisées V1, V2, V3, V4 et V5, respectivement en (b), (c), (d), (e), et (f)

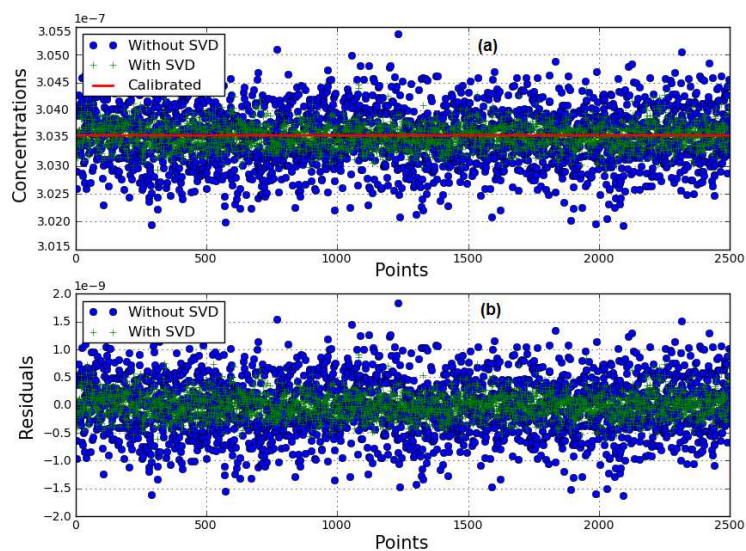


FIGURE 6.11 – Concentrations sans et avec SVD (a), et résidus (b) pour le premier jeu de données

6.4 Résultats expérimentaux

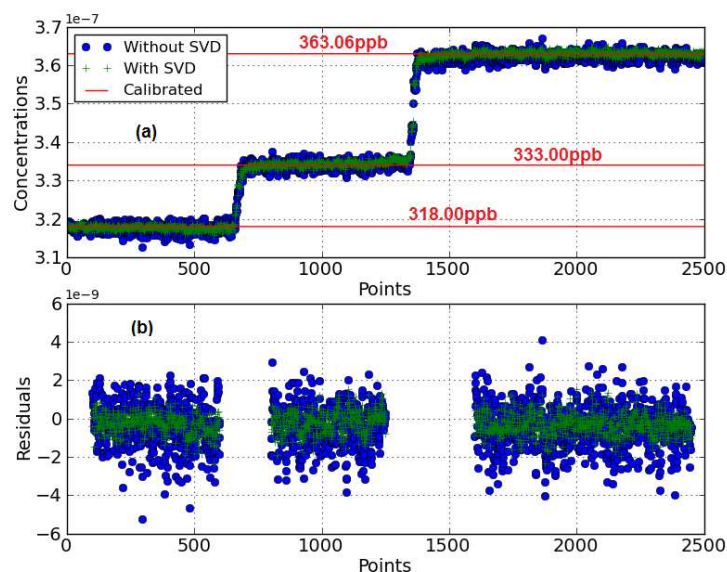


FIGURE 6.12 – Concentrations sans et avec SVD (a), et résidus (b) pour le deuxième jeu de données

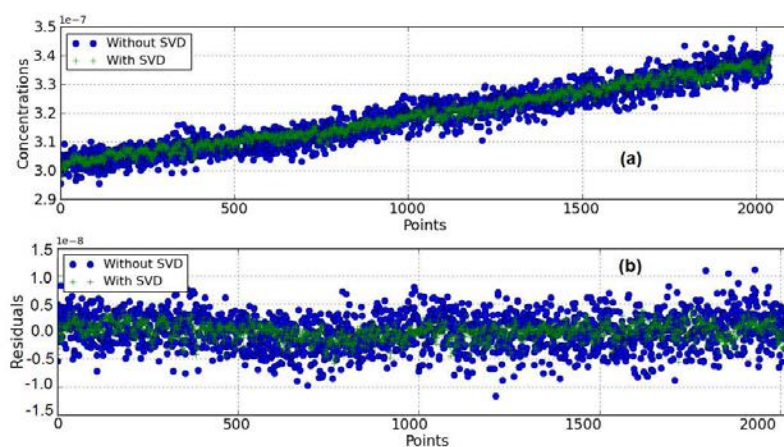


FIGURE 6.13 – Concentrations sans et avec SVD (a), et résidus (b) pour le troisième jeu de données

Les valeurs exactes des moyennes et écarts-types des résidus des concentrations sont récapitulées au tableau de la figure 6.14. On remarquera donc que :

- La SVD ne biaise pas les données : dans les trois cas considérés, les moyennes des résidus avec et sans SVD sont proches, centrées et tendent vers zéro. En effet pour les trois jeux de données les moyennes sans et avec SVD sont respectivement de (0.097 et

6.5 Bilan

0.030), (0.088 et 0.032), et (0.000 et 0.000).

- La SVD améliore sensiblement la dispersion des concentrations : les écarts-types des concentrations sont sensiblement améliorés après la SVD. Ils sont respectivement de (0.527 et 0.242), (1.15 et 0.665), et (3.105 et 1.537), sans et avec SVD, pour les trois ensembles de données. Ce qui entraîne une amélioration d'environ 54%, 42% et 50% de la dispersion pour les trois jeux de données respectifs.

Residuals of N ₂ O concentrations (ppb)	Stable concentrations		Steps of concentrations		Flux of concentrations	
	Without SVD	With SVD	Without SVD	With SVD	Without SVD	With SVD
Means	0.097	0.030	0.088	0.032	0.000	0.000
Standard Deviations	0.527	0.242	1.150	0.665	3.105	1.537
$1 - \frac{std_final}{std_initial}$	54.07% Of improvment		42.17% Of improvment		50.49% Of improvment	

FIGURE 6.14 – Moyennes et écarts-types des résidus des concentrations pour les trois ensembles de données

6.5 Bilan

En conclusion, le traitement de données par décomposition en valeurs singulières proposé dans ce chapitre est très efficace pour améliorer le rapport signal à bruit des spectres, la précision sur les données de concentration (par un facteur pouvant aller jusqu'à 50%), sans biaiser les valeurs. Les applications sur les données simulées et expérimentales confirment ces conclusions.

Dans le cas de nos mesures (mesures en laboratoire ou *in situ* avec notre instrument), une SVD à 4 VS au plus suffit. En effet, le nombre de valeurs singulières significatives d'une matrice quelconque est fonction du nombre de paramètres indépendants qui entraînent la variation des éléments de la matrice. Dans le cas de nos mesures, un spectre dépend des paramètres spectroscopiques, thermodynamiques et du bruit. Les paramètres spectroscopiques sont fixes et invariants pour tous les spectres (donc ne sont pas variables d'un spectre à un autre), la température et la pression sont maintenus stables dans le cas de notre instrument. La concentration et le bruit sont donc considérés les seuls éléments variants d'un spectre à un autre. Ce qui justifie le nombre de VS significatives choisies.

6.5 Bilan

Dans le cadre de mesures où d'autres paramètres varient, comme pour les mesures ballons faites de 10 à 35 km du sol, où la variation de la pression de la raie n'est pas négligeable, 4 VS singulières significatives ne seront plus suffisantes. Mais on pourra toutefois redéterminer le nombre de VS nécessaires.

La SVD est donc une technique qui peut être adaptée à d'autres types de mesures en spectroscopie, et à d'autres gaz.

Nous avons présenté dans cette partie deux techniques de dé bruitage des signaux, les transformées en ondelettes et les décompositions en valeurs singulières, qui n'entraînent pas de perte d'échantillonnage. Une comparaison des deux techniques permettrait de savoir laquelle des deux est adéquate pour une application donnée.

- Valeurs en entrée et sortie : comme on a précédemment vu, la TO est une fonction qui prend en entrée un signal qui peut être considéré comme un vecteur, et rend à la sortie un vecteur de même taille. Par contre la SVD prend en entrée plusieurs signaux, pouvant être considérés comme une matrice, et rend à la sortie une autre matrice de même taille.

- Temps de calcul : le temps de calcul du traitement par SVD est supérieur à celui de la TO. Ce temps de calcul varie en fonction de la taille de la matrice. Plus elle est grande, plus l'opération sera lourde.

- Limites des techniques : la TO traite chaque signal individuellement, et par conséquent réduit le bruit propre à ce signal. Par contre la SVD traite les spectres par bloc, et réduit le bruit qui leur est commun en conservant les corrélations entre les spectres. La SVD sera donc plus apte à réduire la dispersion des concentrations. Cependant elle est limitée par la taille des spectres. Avec un trop grand nombre de spectres, un problème de mémoire se posera pour les calculs de la SVD. On peut cependant effectuer une SVD glissante, qui consiste à appliquer la SVD sur une fenêtre glissante qui balaye les spectres de la matrice considérée.

La partie suivante traite des différentes campagnes de mesures effectuées avec QCLAS. Les techniques de dé bruitage de signaux vu dans cette partie ont été appliquées pour toutes les données expérimentales des campagnes.

Troisième partie

Campagnes de mesures

Chapitre 7

Campagnes de mesures à Wallis

Sommaire

7.1	Contexte et objectifs	153
7.2	Choix et description des sites de mesure	154
7.2.1	Parc béton sur sol sableux-limoneux à fleur de nappe (SL1)	155
7.2.2	Parc tournant sur sol sableux-limoneux à fleur de nappe (SL2)	156
7.2.3	Site sur sol ferralitique limoneux (FL1)	156
7.2.4	Site sur sol ferralitique limoneux (FL2)	157
7.3	Adaptation de QCLAS pour la mesure	159
7.3.1	Raie mesurée	160
7.3.2	Protocole de mesure	162
7.4	Résultats et discussion	163
7.4.1	Analyse statistique	164
7.4.2	Bilan des émissions de N_2O et CH_4	173
7.4.3	Bilan de la campagne pour QCLAS et des traitements	175

7.2 Choix et description des sites de mesure

L'île de Wallis, ancien volcan âgé de 2 millions d'années, est caractérisée par deux principaux types de sols :

- Des sols pauvres, rouges ferrallitiques, situés au Nord de l'île, qu'on retrouve dans des zones intensément cultivées.

- Des sols riches, bruns juvéniles, principalement au Sud de l'île, autour des cratères. Ces sols ferrallitiques majoritairement de la grande Terre ne sont pas très fertiles et sont souvent sensibles à l'érosion. Ils ont une composition chimique très pauvre (faible teneur en matières organiques et un rapport C/N élevé, PH acide, faible teneur en phosphore), sont physiquement instables (texture argileuse, reliefs, ..), et caractérisés par une importante quantité de magnésium due à de fortes concentrations de fer.

L'élevage porcin est l'un des facteurs induisant un plus grand risque de pollution : En effet, ces animaux sont nourris à base de produits locaux (manioc, noix de coco,...), et de plus en plus à base de granulés industriels dont on ignore l'impact sur les lisiers. Les porcs sont élevés (en groupe ou individuellement) le plus souvent dans des cages ou porcheries construites sans dispositif d'évacuation du lisier. Or, la gestion du lisier de porc soulève certaines préoccupations environnementales, dont les odeurs désagréables, la pollution de l'eau par les nitrates et le phosphore, des émissions d'ammoniac et de méthane dans l'atmosphère.

Cette campagne de mesure a pour principal objectif de mesurer les émissions des sols issues de l'élevage de porcs à Wallis, qui seront ensuite analysées (en terme de nitrates, nitrites, ammonium, pH, humidité,...), afin de mettre en évidence les indicateurs de pollution dans les îles du pacifique.

Comme nous l'avons mentionné au début de cette thèse, les gaz fortement émis par de telles pratiques sont le N_2O et le CH_4 . Il sera question pour cette campagne de mesurer les flux de ces gaz, en fonction des zones bien ciblées qu'on décrira dans la suite.

La technique de mesure utilisée est celle des enceintes, qui est adaptée aux mesures locales.

7.2 Choix et description des sites de mesure

Le choix des élevages pilotes a été réalisé par l'université de Nouvelle Calédonie. Quatre types ont été choisis en fonction du type d'élevage (sur dalle ou en parc tournant) et du type de sol (sableux limoneux à fleur de la lentille d'eau, ferrallitique limoneux à quelques mètres de la lentille d'eau).

7.2 Choix et description des sites de mesure

7.2.1 Parc béton sur sol sableux-limoneux à fleur de nappe (SL1)

Ce site est occupé sur une surface d'au moins $45m^2$ et comprend une porcherie construite sur dalle en béton, et un espace vert où on peut compter pandanus, quelques bananiers, un papayer (figure 7.2).

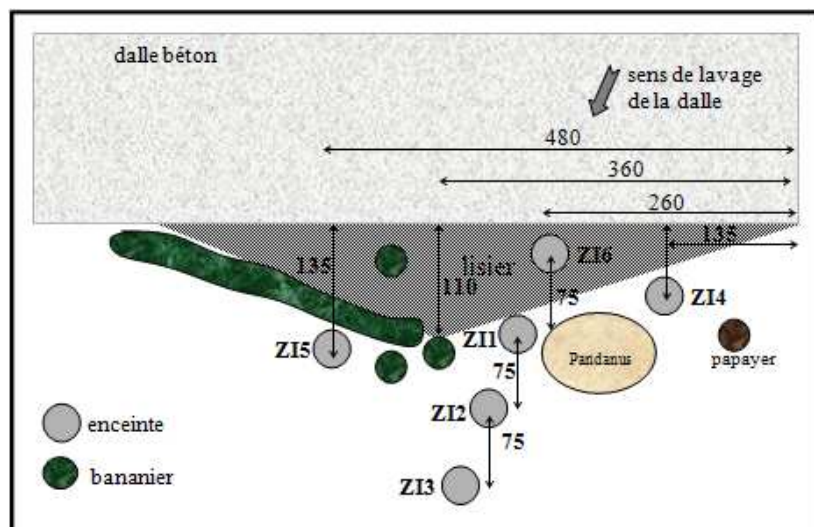


FIGURE 7.2 – Représentation schématique du site SL1, et emplacement des enceintes pour la mesure de flux

En bordure de la porcherie, le lisier occupe une surface de forme triangulaire contenant un bananier.

Six points de mesure ont été choisis en partant du lisier jusqu'à quelques mètres plus loin afin de bien représenter l'évolution des flux. En effet, la figure 7.2 montre en rond gris l'emplacement des enceintes pour la mesure, les flèches à double sens représentent les distances en centimètres séparant les points qu'elles délimitent. Une enceinte a été placée dans le lisier (ZI6), trois autres de manière à étudier un éventuel gradient dans les flux en s'éloignant de la source d'impactions (ZI1, ZI2, et ZI3), et deux autres en bordure du lisier (ZI4, et ZI5)

La figure 7.3 est une photo du site, où on aperçoit la porcherie en dalle, les localisations ZI1 et ZI4, bananiers et pandanus.



FIGURE 7.3 – Photo représentant le site SL1

7.2.2 Parc tournant sur sol sableux-limoneux à fleur de nappe (SL2)

Ce parc mesure environ $300m^2$, et abrite une zone de déjection de forme elliptique (zone quadrillée, diamètre vertical et horizontal respectivement de 4.5 et 7.6 mètres) qui comprend une bauge et deux troncs d'arbres (figure 7.4).

Les points de mesure (six comme précédemment) ont été pris majoritairement dans la zone de déjection. En effet, cinq points (ZI1 à ZI3, ZI5 et ZI6) ont été choisis autour de l'axe vertical de la zone, et leur distance en centimètre est représentée par les flèches (7.4). Le dernier point de mesure ZI4 est situé hors de la zone de déjection.

La figure 7.5 est une photo du site, où on aperçoit bois morts, bauge, et la localisation ZI1.

7.2.3 Site sur sol ferralitique limoneux (FL1)

Il occupe une superficie d'au moins $45m^2$ et comprend un parc en dalle béton et des parcs tournants (figure 7.6). En bordure de la porcherie en dalle, une vaste étendue de lisier engendre une coulée humide d'environ 5 mètres. Une tarodièrre est plantée dans un parc à cochon abandonné il y a 10 mois après trois années d'utilisation (élevage des porcs).

Les zones de mesures ont été choisies dans le lisier (ZIb3), en bordure du lisier (ZIb1), et environ 1 mètre plus loin (ZIb2). Une photo du site en figure 7.7 présente les points ZIb1, ZIb2 et ZIb3.

7.2 Choix et description des sites de mesure

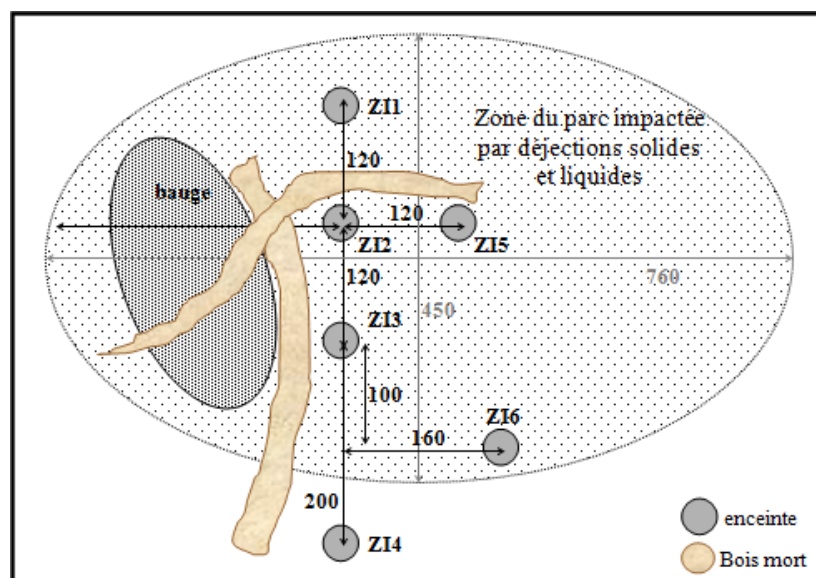


FIGURE 7.4 – Représentation schématique du site SL2, et emplacement des enceintes pour la mesure de flux

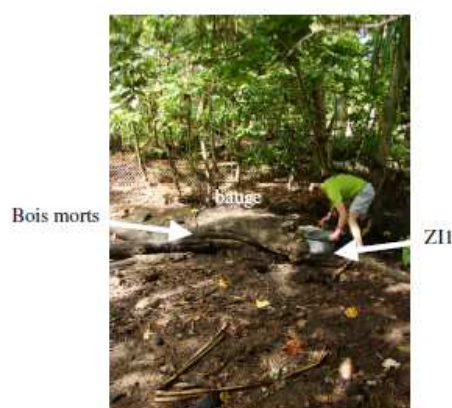


FIGURE 7.5 – Photo représentant le site SL2

Dans un parc tournant utilisé depuis 10 mois, deux zones, ZIp1 et ZIp2 (figure 7.8), situées respectivement à 2.1 m et 4.2 m du centre d'une bauge en bordure du parc ont également été considérées, ainsi que deux autres dans l'ancien parc à cochon planté en tarodière (ZIT1 et ZIT2).

7.2.4 Site sur sol ferrallitique limoneux (FL2)

Ce site tient sur environ 100m². Il comprend une porcherie en dalle béton qui engendre une vaste étendue de lisier, un ancien parc tournant contenant des bananiers

7.2 Choix et description des sites de mesure

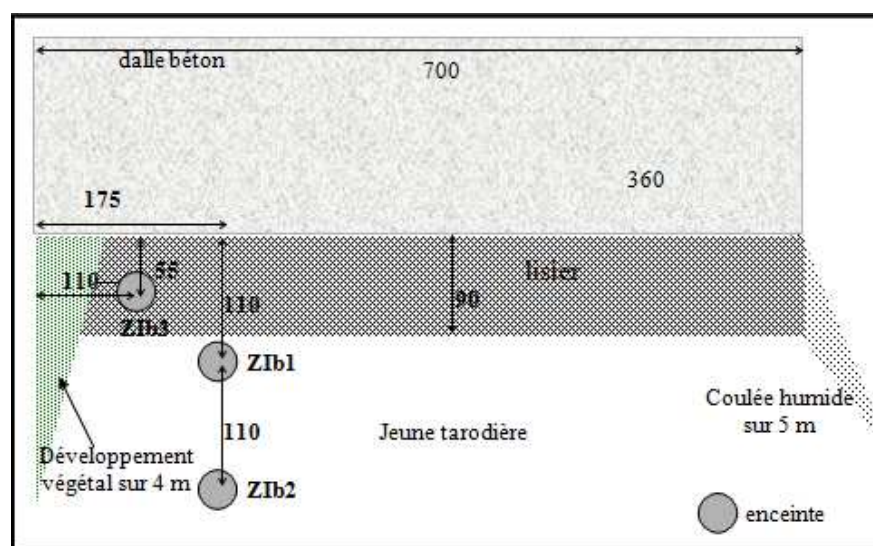


FIGURE 7.6 – Représentation schématique du site FL1, et emplacement des enceintes pour la mesure de flux



FIGURE 7.7 – Photo représentant le site FL1

plantés depuis 3 ans, et un parc utilisé jusqu'à une semaine avant les mesures.

Les points de mesures sont situés dans la zone du lisier (Zib3), dans la bananeraie (ZIp1 et ZIp2) et dans le parc tournant utilisé encore une semaine avant la campagne (ZIp3 et ZIp4). La figure 7.5 est une photo du site, on distingue les localisations Zib1 et Zib2.

Pour tous les sites SL1, SL2, FL1 et FL2, on a également enregistré des mesures dans un point considéré comme témoin, qui est une localisation du site bien éloignée des zones impactées. Ils sont nommés ZNI pour tous les sites.

Le tableau 7.1 résume les différents points de mesures choisis sur chacun des sites ainsi que les descriptions correspondantes.

7.3 Adaptation de QCLAS pour la mesure



FIGURE 7.8 – Photo représentant le parc utilisé depuis 10 mois sur le site FL1

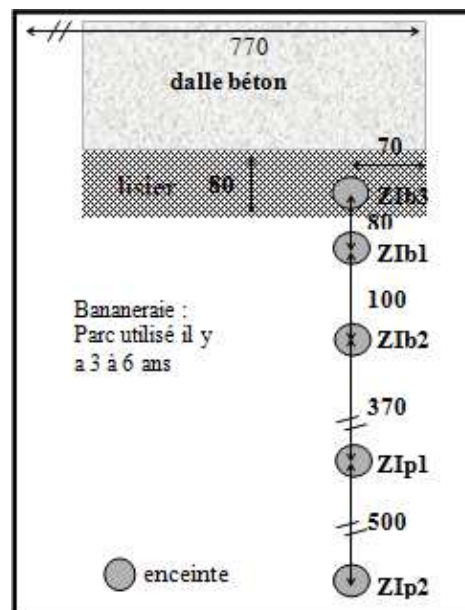


FIGURE 7.9 – Représentation schématique du site FL2, et emplacement des enceintes pour la mesure de flux

7.3 Adaptation de QCLAS pour la mesure

Pour cette campagne de mesure, l'instrument QCLAS a effectué en avion de milliers de kilomètres (une journée de vol) et a été dès son arrivée sur l'île prêt à effectuer des mesures (la journée de vol n'a pas endommagé son fonctionnement). Cette section a

7.3 Adaptation de QCLAS pour la mesure



FIGURE 7.10 – Photo représentant le site FL2

pour but de présenter le signal mesuré et le protocole de mesure.

7.3.1 Raie mesurée

La campagne étant dédiée à la mesure des flux de N_2O et CH_4 (émis par les sols issus d'élevage porcin), QCLAS a été muni du laser à 7.9 micromètres pour la mesure simultanée de ces espèces. La figure 7.11 représente le signal mesuré et les étapes de la

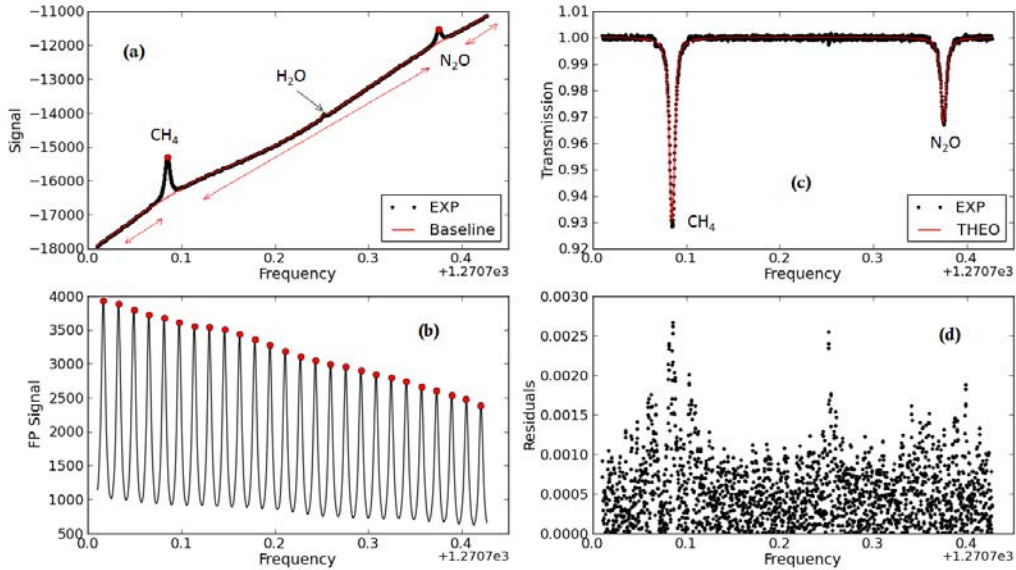


FIGURE 7.11 – (a) : signaux enregistrés de N_2O et CH_4 et ligne de base estimée, (b) : signal Fabry-Pérot et pointage, (c) : transmission calculée de N_2O et CH_4 , et son ajustement théorique, (d) : Résidus

procédure d'inversion des spectres.

- En (a) la courbe en noir représente le signal enregistré par QCLAS où on peut distinguer les pics de N_2O , CH_4 , et également le pic de H_2O entre les deux derniers. La

7.3 Adaptation de QCLAS pour la mesure

Sites	Localisations et Description
SL1	ZI1 : bordure du lisier (pandalus et bananier à proximité) ZI2 : à 0.75m de ZI1 (pandalus et bananier à proximité) ZI3 : à 0.75m de ZI2, plus éloigné du lisier ZI4 : bordure du lisier (pandalus et papayer à proximité) ZI5 : proche du lisier (séparé par un tronc de bananier) ZI6 : dans le lisier ZNI : zone témoin
SL2	ZI1 : dans la zone de déjection (proche du bord et de l'axe vertical) ZI2 : près du centre de zone impactée, 2 troncs d'arbres à proximité (à 1.2m de ZI1, verticalement) ZI3 : dans la zone de déjection (à 1.2m de ZI2), 1 tronc d'arbre à proximité ZI4 : hors de la zone de déjection (à 1.2m de ZI3, verticalement) ZI5 : près du centre de zone de déjection (à 1.2 m de ZI2, horizontalement) ZI6 : en bordure de la zone de déjection (à 2.2 m de ZI2, horizontalement) ZNI : zone témoin
FL1	ZIb1 : bordure du lisier ZIb2 : plus loin du lisier (à 1.1m de ZIb1) ZIb3 : Dans le lisier, en bordure (végétation à proximité) ZIp1 : à 2.1m d'une bauge (en bordure d'un parc) ZIp2 : à 2.1m de ZIp1, plus loin de la bauge ZIT1 : dans un ancien parc à cochons (tarodièrre depuis 10 mois) ZIT2 : dans un ancien parc à cochons (tarodièrre depuis 10 mois) ZNI : zone témoin
FL2	ZIb1 : bordure du lisier ZIb2 : à 1m de ZIb1, plus loin du lisier ZIb3 : dans le lisier ZIp1 : à 3.7m de ZIb1, plus loin du lisier ZIp2 : à 5m de ZIp1 (bananeraies à proximité) ZIp3 : dans un parc fonctionnant une semaine avant les mesures ZIp4 : dans un parc fonctionnant une semaine avant les mesures ZNI : zone témoin

TABLE 7.1 – Différents points de mesures choisis sur chacun des sites et les descriptions correspondantes

courbe en rouge est la ligne de base du signal estimée en ajustant par une fonction spline d'ordre 2 des points du signal choisis dans les zones de non absorption, indiquées par les flèches rouges. Malgré le degré d'humidité assez élevé dans la région, la thermalisation

7.3 Adaptation de QCLAS pour la mesure

de QCLAS empêchait d'avoir la condensation de la vapeur d'eau dans la cellule optique. L'intensité de la raie de H_2O pouvait légèrement varier en fonction de l'humidité de l'air, mais n'induit pas de biais dans les estimations des concentrations.

- En (b) est illustré le pointage du Fabry-Pérot pour la recalibration en fréquence du signal.

- En (c) la courbe en noir représente la transmission du signal et celle en rouge l'ajustement théorique.

- En (d) sont représentés les résidus (différence entre les deux courbes représentées en (c)) qui sont de l'ordre de $2e^{-3}$.

7.3.2 Protocole de mesure

Durant toute la campagne, l'instrument était installé dans un camion où il enregistrait les données en continu. La figure 7.12 montre en (a) l'installation de QCLAS.



FIGURE 7.12 – Quelques images de la campagne de mesures ((a) installation de QCLAS pour les mesures, (b) et (c) mesure en cours dans la localisation ZI1 de SL1 et SL2 respectivement)

Par la technique des enceintes, enceintes de 38.4 cm de diamètre et de 25 cm de hauteur, insérée dans le sol à une profondeur de 5 cm, les mesures consistaient en trois répétitions d'environ 8 minutes de mesures. En (b) et (c) de la figure 7.12 on aperçoit l'enceinte lors d'une mesure dans la localisation ZI1 des sites SL1 et SL2 respectivement. On peut également apercevoir les tubes reliant les enceintes à QCLAS, par où circule

7.4 Résultats et discussion

le gaz.

La composition du sol pouvant expliquer certaines variations ou valeurs des flux de N_2O et CH_4 , des prélèvements du sol ont également été effectués. Les paramètres mesurés sont le pH, l'humidité (en pourcentage) et la teneur en nitrate (en $\mu g/g$), carbone (en mg/g), nitrite (en $\mu g/g$), et ammonium (en $\mu g/g$). Une sonde de température a également été installée à proximité de l'enceinte pour mesurer la température ambiante.

Dans la section suivante nous ferons une analyse des données recueillies de tous ces paramètres. L'analyse en composantes principales et l'analyse discriminante seront utiles pour bien représenter et expliquer les variations des différents paramètres.

7.4 Résultats et discussion

Les flux traités dans cette campagne ont été calculés en utilisant les traitements SVD. En effet, sur les 8 minutes de mesure, la totalité des spectres enregistrés a été traitée par SVD, puis les concentrations ont été déduites des spectres traités par la procédure d'inversion. Les flux ont ensuite été calculés par la pente de la droite d'ajustement des concentrations.

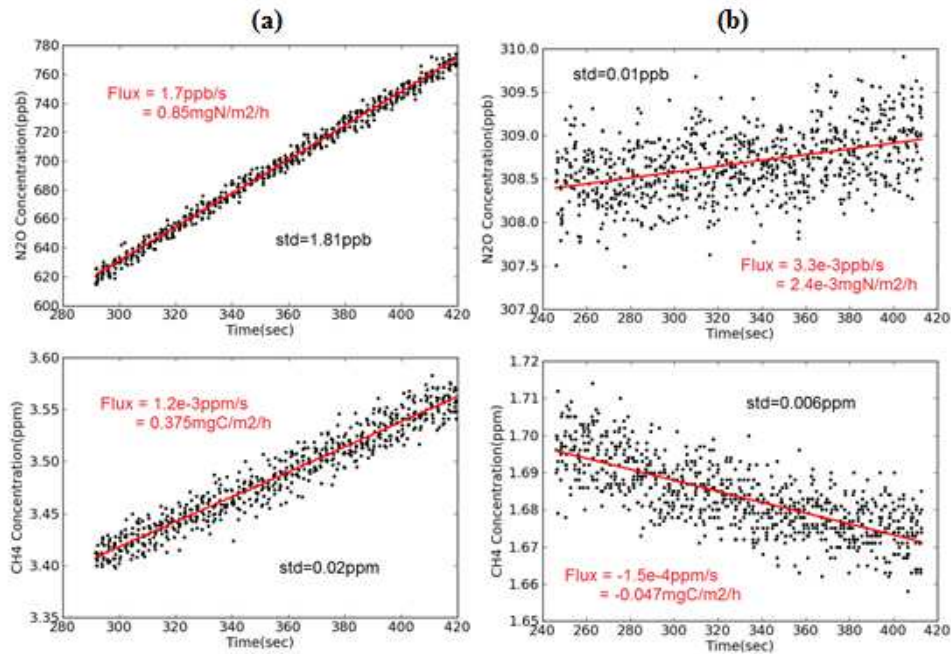


FIGURE 7.13 – Illustration du calcul des flux de N_2O et CH_4 dans deux sites différents : (a) zone impactée (fumier); (b) zone non impactée

7.4 Résultats et discussion

Par le calcul de la pente de la droite d'ajustement des concentrations, les flux sont exprimés en ppb/s ou ppm/s et sont ensuite convertis en unité massique ($mgN/m^2/h$ pour le N_2O et $mgC/m^2/h$ pour le CH_4).

La figure 7.13 montre un exemple de mesures de concentrations de N_2O et CH_4 , respectivement de haut en bas, récoltées à proximité du lisier (en (a)), et récoltées sur une zone non impactée (en (b)). Les flux correspondants y sont également reportés.

Pour toutes les localisations de mesure, les flux moyennés des trois répétitions ont été calculés. Certaines données n'étaient pas exploitables du fait de la saturation des raies. En effet, pour les données prélevées notamment dans les zones de lisier, où les concentrations en N_2O et CH_4 sont très fortes, on a remarqué que les absorptions des raies croissaient au point d'arriver assez rapidement à saturation, ce qui peut entraîner d'énormes erreurs dans les calculs. Les mesures faites dans les localisations ZI6 de SL1, et ZIb3 de FL1 et FL2 ne seront donc pas présentées.

7.4.1 Analyse statistique

7.4.1.1 Description des paramètres mesurés

La température ambiante enregistrée au cours de la campagne n'était pas significativement variable, et oscillait autour de $28.3^\circ C$ et $31.6^\circ C$. Les différents paramètres analysés sont les suivants : les flux de N_2O , ceux de CH_4 , le pH, l'humidité, les teneurs en NO_3^- , en NO_2^- et NH_4^+ et en carbone organique total (COT).

La figure 7.14 représente les histogrammes des paramètres cités ci-dessus. Les figures 7.16 et 7.15 représentent respectivement les moyennes de paramètres (pH, flux de N_2O , et teneur en NO_3^- et NO_2^-) et (humidité, flux de CH_4 , et teneur en COT et NO_3^-) récoltées dans tous les sites. Les figures 7.15 et 7.16 montrent les valeurs de ces paramètres récoltées dans toutes les localisations de mesure.

Les flux de N_2O (FN2O exprimé en $mgN/m^2/h$) :

Les minimum, maximum et médiane enregistrés sont respectivement de $-0.003mg - N/m^2/h$, $13.6mg - N/m^2/h$ et $0.21mg - N/m^2/h$. Une grande majorité a une valeur dans l'intervalle $[0,2]$, ce qui explique la moyenne de $1.17mg - N/m^2/h$.

Les émissions de N_2O ont lieu essentiellement au cours de la nitrification de l'ammonium et de la dénitrification des nitrates en diazote. La nitrification a lieu quasi exclusivement dans des conditions aérobie à faible taux d'humidité et la dénitrification essentiellement en milieu anoxie [82]. Néanmoins, comme des zones anoxies et aérées coexistent généralement dans les sols, le discernement du phénomène à l'origine de la production de protoxyde d'azote est difficile. Les émissions de N_2O mesurées dans les

7.4 Résultats et discussion

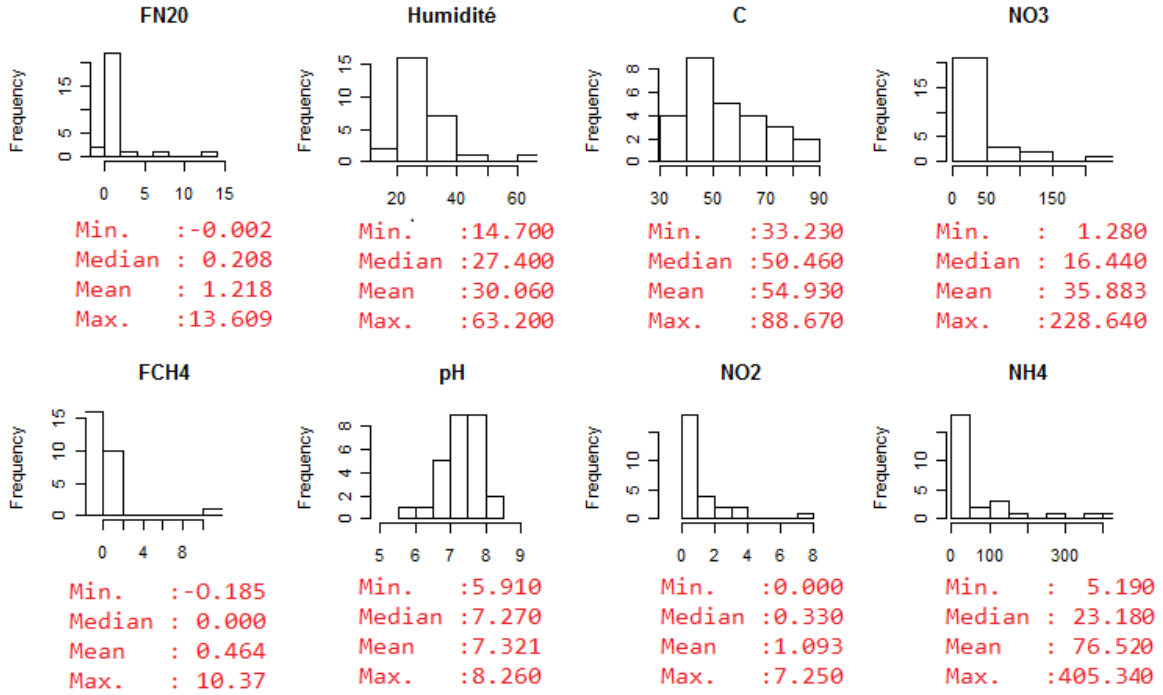


FIGURE 7.14 – Statistiques (histogramme, minimum, médiane, moyenne et maximum) des différentes variables température flux N_2O (FN2O), flux CH_4 (FCH4), pH, humidité, et teneur en NO_3^- (NO3), carbone (C), NO_2^- (NO2) et NH_4^+ (NH4)

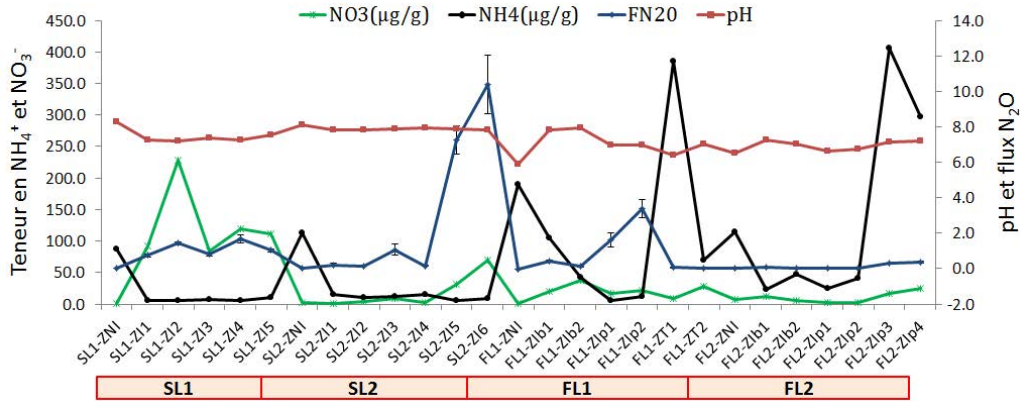


FIGURE 7.15 – Représentation des différentes variables pH, flux de N_2O (FN2O), et teneur en NO_3^- (NO3) en fonction des points de mesures de tous les sites

zones témoins sont de l'ordre de $-0.003mg - N/m^2/h$ à $0.002mg - N/m^2/h$. Elles sont au minimum 10 fois inférieures à celles des zones impactées quelque soit leur nature y compris les anciens parcs mis en culture.

Globalement les mesures sur le site SL sont supérieures à celles du site FL.

Les flux de CH_4 (FCH4 en $mgC/m^2/h$) :

7.4 Résultats et discussion

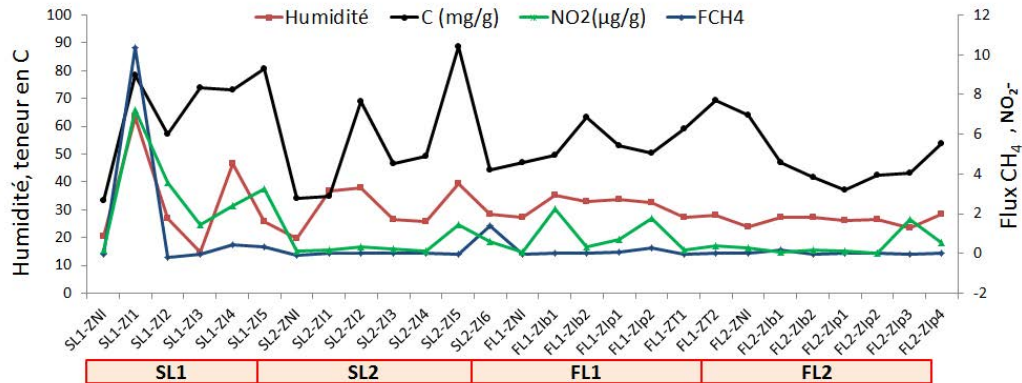


FIGURE 7.16 – Représentation des différentes variables humidité, flux de CH_4 (FCH_4), et teneur en C (C) et NO_2^- (NO_2) en fonction des points de mesures de tous les sites

Les moyenne, médiane et maximum des flux sont respectivement de $0.46mg - C/m^2/h$, $0.0mg - C/m^2/h$, et $10.4mg - C/m^2/h$. La majorité est à valeurs dans $[-0.3, 2]$, pour une valeur minimale de $-0.19mg - C/m^2/h$.

L'émission de méthane par un sol est déterminée par le bilan entre deux processus l'un producteur de méthane, la méthanogénèse, et l'autre consommateur de méthane, la méthanotrophie. La méthanogénèse se déroule essentiellement en milieu anoxique saturé en eau. Les bactéries méthanotrophes sont des micro-organismes qui utilisent CH_4 comme source de carbone. La méthanotrophie peut se dérouler en anoxie comme en présence d'oxygène [83]. La vitesse de consommation de CH_4 est limitée par la diffusion du méthane dans le sol et pour certaines populations bactériennes par la disponibilité de l'oxygène dans le milieu. Souvent dans les sols, des zones anoxiques et oxiques coexistent rendant difficile la prévision du bilan en CH_4 . Dans les zones témoins, la méthanotrophie domine tout juste avec des niveaux d'absorption du méthane de l'ordre de $-0.02mg - C/m^2/h$. Par contre en bordure de lisier, les flux de méthane sont importants et typiquement de l'ordre de $0.2mg - C/m^2/h$ (SL1-ZI4, SL1-ZI5, FL2-ZIb1). Ils peuvent atteindre $10mg - C/m^2/h$ (SL1-ZI1). En s'éloignant des zones de stagnation de lisier tout comme dans les parcs reconvertis en culture ((FL1-T1 et 2, FL2-p1 et 2), la méthanotrophie redevient prépondérante.

L'humidité (en %) :

Le pourcentage moyen et médian sont respectivement de 30.06% et 27.40%. on a enregistré un maximum et minimum respectivement de 63.20% et 14.70%.

L'humidité des sols impactés est généralement supérieure à celle de la zone témoin.

Le pH :

Les maximum, médian, moyen et minimum enregistrés étaient respectivement de

7.4 Résultats et discussion

8.26, 7.27, 7.32, et 5.91.

Le pH des zones témoins des sols sableux-limoneux sont basiques (respectivement 8.3 et 8.1 pour SL1 et 2) alors que ceux des sols ferralitiques sont légèrement acides (respectivement 5.9 et 6.5 pour FL1 et 2). Les zones impactées présentent des pH entre 7.0 et 8.0. Le pH du lisier est environ de 7.3, abaissant ainsi le pH dans les zones impactées SL et conduisant à une augmentation du pH pour les zones impactées FL.

La teneur en carbone (C, en mg/g de sol sec) : La teneur en COT des sols varie entre 33.2mg/g et 88.7mg/g . On a enregistré une moyenne de 54.9mg/g et autant de valeurs entre $[33.2\text{mg/g}, 50.5\text{mg/g}]$ et $[50.5\text{mg/g}, 88.7\text{mg/g}]$.

Les teneurs moyennes en matière organique sont de quelques dizaines de mg/g. Les zones impactées directement ou remises en cultures sont généralement plus riches en carbone organique mis à part pour le site FL2. Ceci est lié au choix de la zone non impactée qui se trouve dans la forêt et donc probablement enrichie en carbone organique par les débris végétaux. Les autres zones non impactées se trouvent effectivement sans couvert végétal.

L'enrichissement en COT des zones échantillonnées par rapport à la zone témoin sur chaque site est globalement supérieur pour les sites SL (taux d'enrichissement de 1.1 à 2.4) que pour FL1 (taux d'enrichissement de 1.0 à 1.5).

La teneur en NO_3^- (NO_3 , en μg de N par g de sol sec, sous forme de NO_3^-) :

La quantité de nitrate dans les sols est assez variable. Les minimale et maximale sont respectivement de $1.3\mu\text{g} - \text{N/g}$ et $228.6\mu\text{g} - \text{N/g}$. La majorité est à valeurs dans $[0, 50]$, et les moyennes et médianes sont respectivement de $35.9\mu\text{g} - \text{N/g}$ et $16.4\mu\text{g} - \text{N/g}$. Les nitrates peuvent être apportés par le lisier ou provenir de la nitrification de l'ammonium indigène au sol ou apporté par le lisier. La quantité de nitrates dans les sols impactés fraîchement ou mis en culture est généralement supérieure à celle des zones non impactées.

La teneur en NO_2^- (NO_2 , en μg de N par g de sol sec, sous forme de NO_2^-) :

Les minimum, maximum, médiane, et moyenne sont respectivement de $0.00\mu\text{g} - \text{N/g}$, $7.3\mu\text{g} - \text{N/g}$, $0.3\mu\text{g} - \text{N/g}$ et $1.1\mu\text{g} - \text{N/g}$.

Les nitrites sont des espèces intermédiaires de la transformation de l'ammonium en nitrates ou de la dénitrification des nitrates. Les teneurs en nitrites des zones témoins sont inférieures à celles des zones impactées ou mises en culture (sauf pour le site FL2).

La teneur en NH_4^+ (NH_4 , en μg de N par g de sol sec, sous forme de NH_4^+) :

Les minimum, maximum, médiane, et moyenne sont respectivement de $5.2\mu\text{g} - \text{N/g}$, $405.3\mu\text{g} - \text{N/g}$, $23.2\mu\text{g} - \text{N/g}$ et $76.5\mu\text{g} - \text{N/g}$.

7.4 Résultats et discussion

L'ammonium est produit par minéralisation de la matière organique du sol. C'est également un élément constitutif du lisier. Les zones non impactées ont des teneurs en NH_4^+ de l'ordre de la centaine de $\mu g - N/g$. Ces teneurs sont plus élevées que celles des zones impactées ou mises en culture. En effet, l'ammonium apporté par le lisier et l'hydrolyse de l'urée est rapidement nitrifié et disparaît dans la semaine [84]. On retrouve des teneurs élevées (même plus que le témoin) dans le parc planté en bananeraie de FL2 et dans la tarodière de FL1. Dans ces plantations vieilles de 3 ans le phénomène d'ammonification de la matière organique des débris végétaux semble prendre le dessus.

7.4.1.2 Analyse des corrélations

Le calcul de corrélations entre les paramètres met en évidence les éventuelles variables corrélées. Il est réalisé sur l'ensemble des échantillons, pour chaque site individuellement et enfin en regroupant les points de mesures en trois catégories selon le type d'élevage (bordure de dalle ou parc) ou de reconversion en zone cultivée (figure 7.17, en rouge les corrélations supérieures à 0.70) :

- Catégorie 1 : zones en bordure de dalle (toutes les mesures en SL1, FL1-ZIb1, FL2-ZIb1, FL2-ZIb2).
- Catégorie 2 : zones en parc (toutes les mesures en SL2, FL1-ZIp1, FL1-ZIp2, FL2-ZIp3, FL2-ZIp4).
- Catégorie 3 : anciens parcs remis en culture (FL1-ZIT1, FL1-ZIT2, FL2-ZIb2, FL2-ZIp1, FL2-ZIp2).

En considérant toutes les mesures de la campagne, seules deux corrélations significatives pour des R^2 supérieurs à 0.7 apparaissent : le flux de CH_4 est corrélé positivement avec l'humidité et la présence de nitrites. L'humidité est clairement identifiée dans la littérature comme un paramètre clé dans la méthanogénèse [85]. Afin d'appréhender les résultats de manière plus spécifique (notamment concernant le flux de N_2O), il est entrepris de traiter chaque site individuellement (figure 7.17).

Le site SL1 (parc en dalle béton sur un sol sableux-limoneux à fleur de nappe)

Ce site est caractérisé par d'importantes quantités de COT , de NO_3^- allant jusqu'à $228\mu g - N/g$, un fort pourcentage d'humidité (jusqu'à plus de 60%) et un pH supérieur à 7.2.

7.4 Résultats et discussion

	FN20	FCH4	H	pH	COT	NH4	NO2	NO3
FN20	1.00	0.07	0.11	0.22	0.10	-0.24	0.06	0.22
FCH4		1.00	0.72	0.00	0.30	-0.15	0.77	0.24
	FN20	FCH4	H	pH	COT	NH4	NO2	NO3
FN20	1.00	-0.26	0.22	-0.71	0.49	-0.70	0.11	0.70
FCH4		1.00	0.83	-0.28	0.37	-0.23	0.86	-0.10
	FN20	FCH4	H	pH	COT	NH4	NO2	NO3
FN20	1.00	0.89	0.10	-0.43	0.18	-0.32	0.57	1.00
FCH4		1.00	-0.08	-0.42	-0.17	-0.26	0.15	0.90
	FN20	FCH4	H	pH	COT	NH4	NO2	NO3
FN20	1.00	0.97	0.47	0.05	-0.40	-0.52	0.57	0.07
FCH4		1.00	0.40	0.10	-0.32	-0.50	0.60	0.15
	FN20	FCH4	H	pH	COT	NH4	NO2	NO3
N20	1.00	-0.09	0.10	0.65	0.09	0.87	0.69	0.93
CH4		1.00	0.41	0.48	0.08	-0.38	-0.38	0.16
Catégorie 1 : en bordure de dalle								
	FN20	FCH4	H	pH	COT	NH4	NO2	NO3
FN20	1.00	-0.13	0.17	0.07	0.58	-0.45	0.30	0.76
FCH4		1.00	0.82	-0.13	0.43	-0.25	0.83	0.04
Catégorie 2 : parcs								
	FN20	FCH4	H	pH	COT	NH4	NO2	NO3
FN20	1.00	0.89	0.06	0.20	0.13	-0.30	0.19	0.94
FCH4		1.00	-0.14	0.10	-0.24	-0.23	0.00	0.87
Catégorie 3 : zones cultivées								
	FN20	FCH4	H	pH	COT	NH4	NO2	NO3
FN20	1.00	-0.69	-0.22	-0.74	0.01	0.71	0.08	-0.22
FCH4		1.00	0.24	0.58	0.29	-0.64	0.35	0.60

FIGURE 7.17 – Corrélations, d'abord pour le total des sites, ensuite pour chacun d'eux, et enfin en fonction des types de zone de mesure.

Les lavages réguliers apportent effectivement des nutriments (matière organique, ammonium et nitrates) qui favorisent la production de N_2O . En bordure de dalle béton, les émissions sont de l'ordre de $1mg - N/m^2/h$. Ces émissions sont très élevées par rapport à celles des forêts tropicales humides (de $-0.0042mg - N/m^2/h$ à $0.207mg - N/m^2/h$, [86]). Le flux de N_2O est d'ailleurs corrélé à NO_3^- ($R^2=0.70$) et NH_4^+ ($R^2=-0.70$). Le signe négatif de la dernière corrélation traduit la formation du N_2O à partir du NH_4^+ lors de la nitrification.

Le flux de CH_4 est corrélé à l'humidité ($R^2=0.83$) et à la teneur en NO_2^- ($R^2=0.87$), la méthanogénèse étant essentiellement anoxie.

7.4 Résultats et discussion

En bordure de lisier (ZI1), le flux peut atteindre $10mg - C/m^2/h$. À peine à moins d'un mètre de la zone stagnante de lisier le phénomène de méthanotrophie de CH_4 est observé (ZI2 $-0.19mg - C/m^2/h$ et ZI3 $-0.07mg - C/m^2/h$).

Le site SL2 (Parc tournant sur sol sableux-limoneux à fleur de nappe)

Des quantités plus faibles de NO_3^- et NO_2^- , et plus élevées de NH_4^+ sont mesurées.

Les émissions de N_2O sont hétérogènes variant de 0.13 à $13.6mg - N/m^2/h$, fortement dépendantes des événements liés à la déjection des porcs. Elles sont plus faibles, de l'ordre de $0.15mg - N/m^2/h$ dans les zones ZI1, 2 et 4, et très importantes en ZI5 et ZI6 (jusqu'à $13.6mg - N/m^2/h$).

Ces flux sont fortement et positivement corrélés à NO_2^- et NO_3^- ($R^2=0.73$ et 0.97), témoignant du rôle de la nitrification de dénitrification.

La forte corrélation entre les flux de N_2O et CH_4 ($R^2=0.89$) est liée à leurs fortes corrélations respectives avec le NO_3^- ($R^2=0.99$ et $R^2=0.90$). Le lien entre CH_4 et NO_3^- est dû à la mesure dans la localisation (ZI6), où les déjections étaient fraîches avec une forte valeur de NO_3^- .

Le site FL1 (Site sur sol ferralitique limoneux)

De plus grandes valeurs de NH_4^+ et de plus faibles valeurs en NO_3^- et NO_2^- sont présentes dans le sol en comparaison des deux sites précédents. C'est le seul site où les flux de N_2O ne sont pas corrélés au NO_3^- , mais au NO_2^- , et anti corrélés à NH_3^+ . Les points de mesure situés dans l'ancien parc à cochon planté en tarodièrre (ZIT1 et ZIT2) présentent de faibles flux de N_2O et CH_4 , respectivement ($0.064mg - N/m^2/h$ et $0.019mg - N/m^2/h$) et ($-0.021mg - C/m^2/h$ et $0.000mg - C/m^2/h$). Ceux situés dans le parc tournant utilisé encore une semaine avant la campagne (ZIp3 et ZIp4) présentent des flux plus élevés, respectivement ($1.62mgN/m^2/h$ et $3.40mgN/m^2/h$) et ($0.06mgC/m^2/h$ et $0.36mgC/m^2/h$). Ailleurs, ces flux sont beaucoup plus faibles et pourtant certains sont enregistrés en bordure de lisier, dans ZIb1 en particulier, on enregistre $0.438mgN/m^2/h$ et $0.002mgC/m^2/h$.

Le site FL2 (Site sur sol ferralitique limoneux)

Dans ce site les flux de N_2O sont faibles (inférieurs à $0.3mg - N/m^2/h$) et eux de CH_4 majoritairement négatifs. Les teneurs en NH_4^+ sont par contre supérieures à celles des autres sites. Les flux de N_2O sont fortement corrélés à la quantité de NH_4^+ ($R^2=0.87$) et de NO_2^- ($R^2=0.69$). NO_3^- et NH_4^+ sont fortement liés ($R^2=0.93$).

7.4 Résultats et discussion

Les plus grands flux de N_2O sont enregistrés dans les localisations ZIp3 et ZIp4, situées dans le parc ayant fonctionné pendant 3 ans jusqu'à une semaine avant la campagne, et sont respectivement de $0.27mg - N/m^2/h$ et $0.35mg - N/m^2/h$.

L'analyse des corrélations en fonction des spécificités (type d'élevage ou culture) conduit aux observations suivantes :

Catégorie 1 : zones en bordure de dalle (toutes les mesures en SL1, FL1-ZIb1, FL2-ZIb1, FL2-ZIb2)

Pour cette catégorie, le flux de N_2O est principalement corrélé aux nitrates ($R^2=0.76$) et en moindre mesure au COT ($R^2=0.58$). Le flux de CH_4 est lui corrélé à l'humidité et aux nitrites (respectivement $R^2=0.82$ et $R^2=0.83$).

Catégorie 2 : zones en parc (toutes les mesures en SL2, FL1-ZIp1, FL1-ZIp2, FL2-ZIp3, FL2-ZIp4)

Pour cette catégorie, les flux de N_2O et de CH_4 sont fortement corrélés aux nitrates ($R^2=0.94$ et $R^2=0.87$) avec pour conséquences que les flux soient corrélés en eux ($R^2=0.89$).

Catégorie 3 : anciens parcs remis en culture (FL1-ZIT1, FL1-ZIT2, FL2-ZIb2, FL2-ZIp1, FL2-ZIp2)

Dans les parcs reconvertis en culture, les flux de N_2O et de CH_4 sont respectivement corrélés à l'ammonium ($R^2=0.71$) et anti-corrélés ($R^2=-0.64$) à l'ammonium avec pour conséquence que les flux soient anti-corrélés en eux ($R^2=-0.69$).

Bilan sur l'analyse des corrélations

Ces corrélations doivent être analysées avec prudence en raison du faible nombre de mesures. Toutefois un certain nombre de tendances se dégage.

Le lien entre l'humidité et le flux de CH_4 est fortement lié aux mesures réalisées sur le site SL1 et donc par des mesures en bordures de parcs (catégorie 1).

En considérant chaque site individuellement, on met en évidence le lien entre les nitrites et/ou nitrates et l'existence d'un flux de N_2O . L'intensité relative de ces deux paramètres est donc très spécifique à un sol donné.

La présence d'ammonium est globalement en anti-corrélation avec les flux de N_2O , ce qui s'explique en partie par une forte teneur des sols non impactés. Les mesures faites dans les parcs reconvertis en culture montrent à l'inverse un comportement totalement différent avec une corrélation positive à l'ammonium et non plus aux nitrates ou nitrites.

7.4.1.3 Classification

La classification hiérarchique est une technique statistique qui permettra de regrouper les localisations de mesure en fonction de leur ressemblance. Elle consiste à calculer les distances entre les variables et affecte au même groupe celles qui sont plus proches.

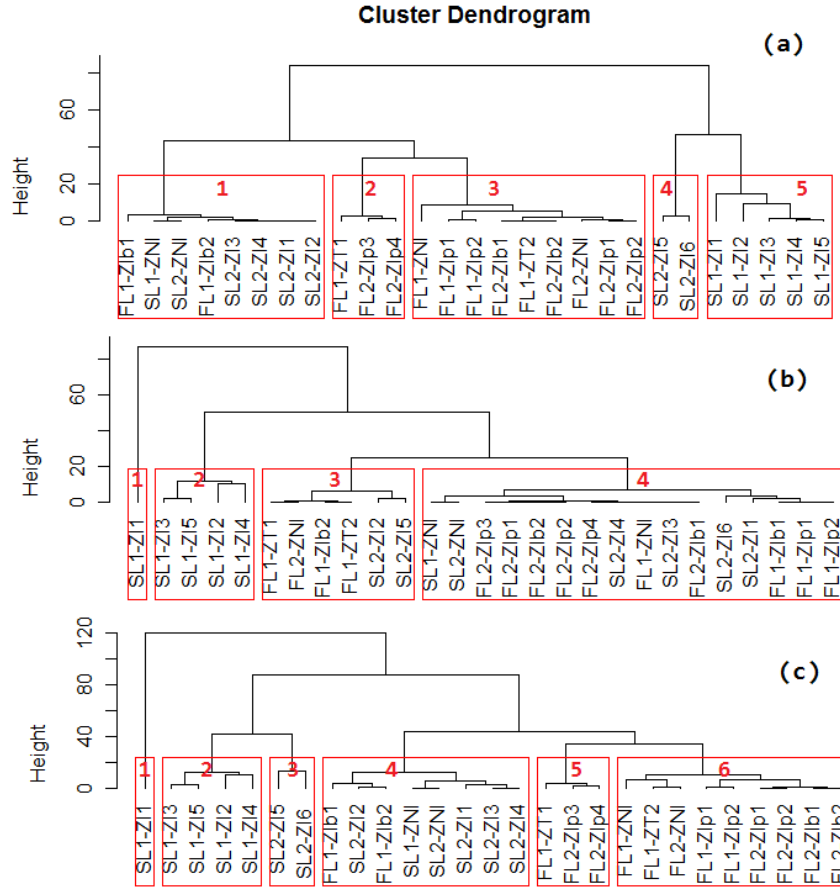


FIGURE 7.18 – Classification des différents points de mesures : (a) dans le cas du tableau regroupant les variables pH, flux de N_2O (FN_2O), et teneur en NO_3^- (NO_3) et NH_4^+ (NH_4), (b) celui du tableau regroupant flux de CH_4 (FCH_4), et teneur en C (C) et NO_2^- (NO_2), (c) pour toutes les variables

Dans le but de classer les sites d'abord en fonction des critères liés aux émissions de N_2O , ensuite à celles de CH_4 , puis globalement, nous avons effectué des classifications des tableaux contenant dans un premier temps les paramètres de la figure 7.15, puis ceux de la figure 7.16, et enfin en considérant tous les paramètres. Les dendrogrammes de la figure 7.18 illustrent respectivement en (a), (b) et (c) ces classifications.

Il apparaît des classes exhibant la spécificité de chaque site, notamment relativement aux variables pH, NO_2^- , NO_3^- et flux de N_2O . En effet, en figure 7.18 (a) et (c), les

7.4 Résultats et discussion

caractères du site SL1 se distinguent par le groupe 5 en (a), et 2 en (c). Ceux de SL2 par les groupes 1 en (a), 4 en (c), puis 4 en (a) et 3 en (c) dans les zones particulières en terme d'émission de N_2O . Les sites FL1 et FL2 sont assez similaires en terme d'émission de N_2O (groupe 3 en (a) et 6 en (c), puis groupe 2 en (a) et 5 en (c)).

Relativement aux variables Humidité, et flux de CH_4 , la spécificité de chaque site apparait moins. On peut tout de même distinguer la particularité du site SL1 en terme d'émission de méthane (groupes 1 et 2 en (b) et (c)).

7.4.2 Bilan des émissions de N_2O et CH_4

Émissions de N_2O

Les sites SL1 et SL2 possèdent le même type de sol sableux-limoneux et proposent deux pratiques d'élevage différentes (enclos bétonnés (SL1) et parc (SL2)).

Les émissions de protoxyde d'azote sont importantes dans les zones en bordure de lisier et dans les parcs en fonction des épisodes localisés de déjections (en SL2-ZI5 et 6). L'urée apportée par le lisier est hydrolysée en ammoniac transformée en ammonium par réaction acido-basique [87]. Sur un sol ayant été fraîchement arrosé d'urine, Carter explique la forte émission de N_2O par une augmentation de la vitesse de nitrification (dans un sol suffisamment aéré). En bordure de dalle de SL1, on a enregistré des quantités relativement importantes de N_2O (autour de $1mg/m^2/h$). Le lisier régulièrement répandu (par les lavages quotidiens) dans les zones environnantes crée un périmètre source d'émission de N_2O . En effet, l'application de lisier sur un sol stimule à la fois l'activité nitrifiante du sol et la minéralisation de l'azote organique [88]. La matière organique apportée par le lisier est facilement assimilable par les micro-organismes du sol [89]. Ces zones émettrices de N_2O sont donc généralement des zones riches en matière organique. Le flux de N_2O et le COT sont d'ailleurs uniquement corrélés pour la catégorie 1 regroupant les mesures en bordure de dalle béton ($R^2=0.58$). L'ajout de matière organique facilement assimilable (le rapport C/N d'un lisier est faible) va donc stimuler la flore bactérienne et leur activité nitrifiante. La rapide nitrification de l'ammonium dans ces conditions explique les faibles valeurs en ammonium des échantillons de sols. La formation des nitrates rend alors possible la dénitrification dans les zones anoxies du sol. En effet, souvent les zones anoxies et aérées coexistent dans les sols à partir de 45% de WFPS (Water Filled Pore Space) permettant à la fois la nitrification et la dénitrification [90,91]. Toutefois aucune corrélation entre l'humidité et le flux de N_2O n'a été mise en évidence dans notre étude contrairement à certains autres travaux [92].

7.4 Résultats et discussion

Les flux de N_2O enregistrés en bordure de lisier sont par contre beaucoup moins importants (10 fois moins) pour les sites à sols ferralitiques. La pauvreté de ces sols en nitrates et en COT peut expliquer en partie l'ordre de grandeur de ces flux.

Par contre, la production de N_2O des zones non impactées est très faible alors que leur teneur en ammonium est élevée. Il existe effectivement une anti-corrélation entre le flux de N_2O et la teneur en ammonium. La nitrification de l'ammonium issu de l'assimilation de la matière organique indigène au sol ne se fait pas dans les conditions locales de ces zones non impactées.

Les anciens parcs retrouvent des niveaux d'émission de NO_2 inférieurs ou égaux à $0.1mg/m^2/h$ après leur reconversion en culture (sites FL). Ces émissions sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les forêts tropicales dans plusieurs études [86] et dans une plantation d'Acacia Mangium en Indonésie pendant la saison sèche ($0.022 \pm 0.013mg/m^2/h$; [93]).

De manière générale, les émissions de N_2O des sites ferralitiques sont globalement inférieures à celles des sites SL. Ces points d'échantillonnage présentent des teneurs de matière organique plus faibles et des niveaux en ammonium plus importants.

Émissions de CH_4

Autour du lisier, les émissions de méthane sont importantes et sont typiquement de l'ordre de $0.5mg - C/m^2/h$. Les points très proches du lisier, ou localement dans les parcs suite à des déjections de porc, atteignent d'importantes valeurs ($10mg - C/m^2/h$). Dans les zones reconverties en culture ou en marge des zones stagnantes de lisier, on enregistre des flux négatifs (consommation de méthane). Dans nos mesures, la production de CH_4 est favorisée par une humidité plus élevée, ce qui est confirmé par notre fort coefficient de corrélation indépendamment du choix du site [94]. Les bactéries méthanogènes sont effectivement actives dans des conditions anaérobies [95, 96]. La fertilisation azotée du sol est sensée réduire la capacité du sol à absorber et oxyder CH_4 . La présence d'ammonium inhiberait l'oxydation de CH_4 et activerait les bactéries nitrifiantes [86]. Dans notre cas, cette tendance n'est pas observée. En effet, ce sont les sols témoins qui, possédant pourtant les plus fortes concentrations en ammonium, présentent les meilleures capacités d'absorption du méthane. Dans les anciens parcs reconvertis en culture (bananier (FL2), tarodière (FL1)), c'est la méthanotrophie qui domine bien que très faiblement (environ $-0.01mg - C/m^2/h$), faisant de ces anciens parcs des puits à méthane. Dans des plantations d'Acacia Mangium en Indonésie pendant la saison sèche des flux du même ordre de grandeur ont été mesurés ($-0.035mg - C/m^2/h$; [93]). Les sols agricoles sont effectivement considérés comme

7.4 Résultats et discussion

des puits à méthane [97]. Il a également été observé que le reboisement favorise l'assimilation méthane [86, 94].

7.4.3 Bilan de la campagne pour QCLAS et des traitements

Le lisier est source de COT, de nitrates et d'ammonium. Leur apport dans le sol stimule la production de N_2O que ce soit dans un périmètre autour de la zone stagnante de lisier ou localement dans les parcs en fonction des épisodes de déjection localisés. Les émissions de N_2O sont relativement du même ordre de grandeur quel que soit le type d'élevage. Ils ne permettent donc pas d'orienter le choix du type d'élevage. Par contre, les émissions de CH_4 sont très importantes dans les zones de lisier stagnantes et les teneurs en nitrates autour de ces zones sont généralement élevées. Les nitrates étant lessivables, ils présentent un risque potentiel d'eutrophisation de la lentille d'eau et sont source de contamination de l'eau potable. Même si les émissions de N_2O peuvent être localement élevées dans les parcs à cochons, les teneurs en nitrates sont généralement plus faibles qu'en bordure de dalle et les émissions de méthane n'atteignent de loin pas celles du lisier stagnant. De ce point de vue l'élevage des porcs en parc consiste en une meilleure solution d'autant plus que la reconversion de ces parcs en culture réhabilite le site tout en tirant profit de la fertilisation en début de culture.

Cette campagne a permis de montrer l'aptitude de QCLAS d'effectuer des mesures de flux en condition de terrain par la technique des enceintes. Malgré les conditions climatiques (forte température et humidité) et le trajet parcouru, il a été opérationnel durant toute la campagne.

Le QCLAS a permis de balayer avec précision 5 ordres de grandeur dans les flux du N_2O , de $0.001mgN.m^2/h$ à $10mgN.m^2/h$, et 4 ordres de grandeur dans ceux du CH_4 , de N_2O , du $-0.01mgC.m^2/h$ à $10mgC.m^2/h$.

Les traitements SVD ont permis d'améliorer sensiblement la précision sur les flux. En effet, nous avons traité au chapitre précédent, dans la section expérimentale, des données de flux recueillies au cours de cette campagne. Il en a découlé que la précision sur les flux a été améliorée d'environ 50%.

Chapitre 8

Campagnes de mesures à Toulouse

Sommaire

8.1	Contexte et objectifs	179
8.2	Station de mesure de flux "ECoFlux"	179
8.3	Site de mesure	182
8.4	Déroulement des mesures	183
8.5	Protocole détaillé des mesures faites par ECoFlux	185
8.6	Réalisation pratique des lignes de prélèvement QCLAS - ECoFlux	187
8.7	Résultats et discussion	189
8.7.1	Résultats des calibrations	189
8.7.2	Résultats du REA	191
8.7.3	Résultats de l'Eddy corrélation	194
8.8	Bilan et perspectives	197

8.1 Contexte et objectifs

Cette campagne de mesure intègre le projet NitroCOSMES (COMparaison de Systèmes de Mesure des Échanges de Surface). Son objectif général est de mieux comprendre les relations entre le climat les sols et la végétation pour une meilleure gestion des ressources environnementales. Actuellement, les scientifiques s'intéressent à la compréhension des processus d'échange liés aux émissions de flux de gaz à effet de serre en fonction des pratiques culturales. Pour cela, il s'impose la nécessité de les mesurer au cours du temps et sur une grande intégration spatiale pour mieux cerner les phénomènes liés à leur variabilité.

Les espèces soumises aux mesures lors de cette campagne sont le N_2O , H_2O et CO_2 . Elles ont été mesurées grâce aux techniques de mesure de flux présentées à la première partie de cette thèse : Eddy corrélation, Relaxed Eddy Accumulation, et enceintes closes. Ces mesures permettront également d'inter-comparer les flux obtenus par ces méthodes.

Pour cette campagne NitroCOSMES, le GSMA était en collaboration avec trois autres laboratoires :

- Le CESBIO : Centre d'Études Spatiales de la BIOSphère, à Toulouse.

Leurs études portent sur la dynamique et le fonctionnement de la biosphère à différentes échelles spatiales et temporelles.

- Le CNRM : Centre National des Recherches Météorologiques, à Toulouse.

Il met en oeuvre depuis une vingtaine d'années des moyens de mesures des échanges d'énergie et de matière entre la surface et l'atmosphère par la technique des corrélations turbulentes. Leur équipe a contribué au développement d'un instrument de mesure par la technique de Relaxed Eddy Accumulation (Brut 2004).

- Le LA : Laboratoire d'Aérodynamique, à Toulouse.

Ils développent des instruments de mesure de flux pour les méthodes d'enceintes, REA, et covariances turbulentes.

Pour cette campagne, le GSMA a développé une station de mesures de flux qui intègre QCLAS, appelée ECoFlux. Cette station va être présentée dans le paragraphe suivant.

8.2 Station de mesure de flux "ECoFlux"

La station ECoFlux a été conçue pour disposer d'une unité mobile dédiée à la mesure de flux de gaz à effet de serre sur le terrain. Les constituants majeurs de la

8.2 Station de mesure de flux "ECoFlux"

station, à savoir QCLAS, un système de calibration, et un anémomètre sonique, ont été intégrés dans une remorque, pour ainsi permettre de transporter l'ensemble (figure 8.1). Cette remorque a été modifiée. En effet, un bâti en aluminium a été installé pour maintenir les différents constituants. De plus la remorque a été isolée thermiquement, et un système d'aération a été conçu afin de maintenir la température de la remorque.

La figure 8.2 montre la station lors du départ du GSMA de Reims pour Toulouse. Lors du déploiement d'ECoFlux sur le terrain, aucun dérèglage/dysfonctionnement n'a été observé.



FIGURE 8.1 – Composants de la station mobile *ECoFlux* à savoir : le *QCLAS*, un système de calibration, et un anémomètre sonique tous intégrés dans une remorque permettant de transporter l'ensemble



FIGURE 8.2 – La station *ECoFlux* lors du départ du GSMA de Reims pour Toulouse

8.2 Station de mesure de flux "ECoFlux"

ECoFlux est un système complet qui permet de réaliser des mesures de flux par toutes les techniques présentées. Avec ce seul instrument, on peut successivement réaliser des mesures par la méthode des enceintes et par Eddy corrélation. On peut également analyser les prélèvements réalisées avec un système REA.

Son principe détaillé est illustré sur la figure 8.3. La station est composée de :

- L'instrument QCLAS, version N_2O avec le laser QCL émettant à $4.5\mu m$;
- Différentes entrées de gaz, toutes pilotées par QCLAS. Cela permettra de synchroniser les mesures de différents échantillons et issus de différentes méthodes ;
- Senseurs de paramètres thermodynamiques dont la vitesse du vent, la pression, la température, et l'humidité, utiles pour les calculs de flux ;
- Un anémomètre sonique tridimensionnel (GILL HS-50)
- Un système de calibration automatique avec des standards atmosphériques fournis par la NOAA. Ce système permettra de vérifier si l'instrument dérive au cours du temps, et de le recalibrer si nécessaire.
- Une liaison satellite pour piloter à distance la station de mesure et pour réaliser des diagnostics en temps réel sans avoir à intervenir physiquement sur place.
- Un système de redémarrage automatique élaboré pour éviter au maximum la perte de données lors de coupures de courant.

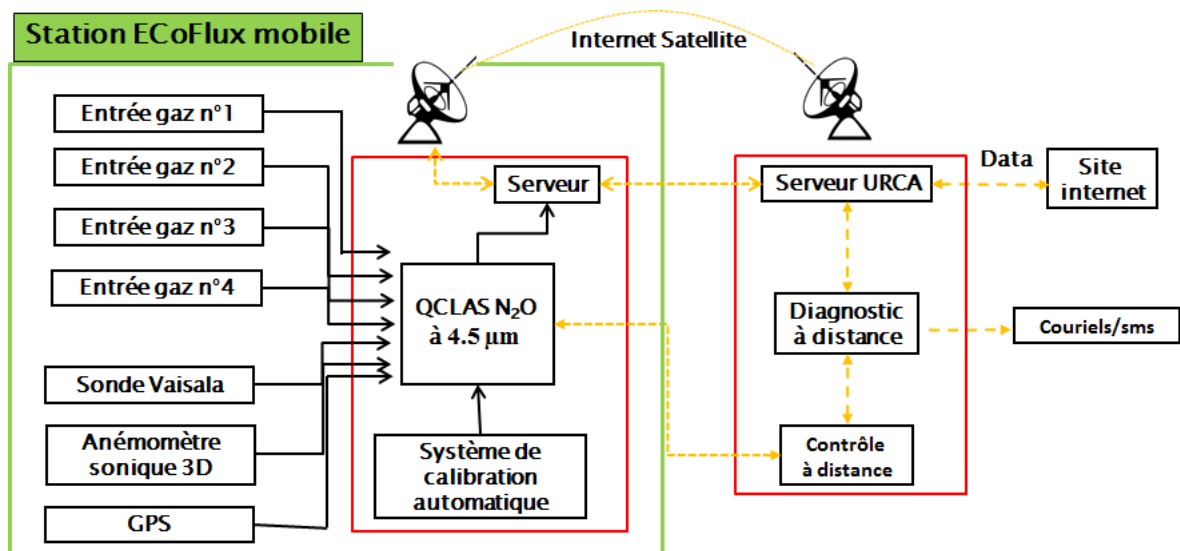


FIGURE 8.3 – Principe de la station mobile ECoFlux : il est composé de QCLAS, version N_2O , d'entrées de gaz pilotées par QCLAS, de senseurs de paramètres thermodynamiques, d'un anémomètre sonique tridimensionnel (GILL HS-50), d'un système de calibration automatique avec des standards atmosphériques fournis par la NOAA, et d'une liaison satellite

8.3 Site de mesure

Sur ce diagramme, on remarque quatre entrées gaz. Ces entrées vont permettre de connecter plusieurs sources d'analyses (EC, REA, ...). Lors de cette campagne deux entrées ont été utilisées : la première pour l'Eddy corrélation et la seconde a été connectée au système REA du CNRM. Les paramètres météorologiques ont été relevés grâce à une sonde Vaisala. Les autres entrées de QCLAS reçoivent l'anémomètre sonique, et un GPS. QCLAS a été également connecté à un système de calibration et à un serveur. Grâce à une liaison satellite, en cas de problème, la station nous envoie un mail et un "sms" pour nous prévenir de l'erreur. Un pré diagnostic est fait par ECoFlux pour relancer l'instrument de manière optimum. Par exemple la détection d'arrêt secteur a permis d'arrêter proprement l'instrument lors de pannes de courant. L'équipe du GSMA a ainsi été avertie de pannes secteur avant les équipes locales.

8.3 Site de mesure

La campagne a duré 5 mois, du 09 mai au 05 octobre 2012, et s'est déroulée à Lamasquère près de Toulouse (figure 8.4), sur l'un des sites du réseau de mesures de gaz à effet de serre ICOS. Lamasquère est un petit village situé dans la vallée du Touch à 20 km au Sud-Ouest de Toulouse. La parcelle soumise à l'expérimentation a une surface d'environ 32 hectares. Avant le début de la campagne la parcelle a été labourée, irriguée, et fertilisée par de l'engrais minéral et organique, puis ensemencée en maïs.



FIGURE 8.4 – *Position de Lamasquère près de Toulouse*

La figure 8.5 est une photo de la parcelle expérimentée lors de la campagne. Sur l'image du haut, prise en mai, on distingue les différents instruments de mesure dont une enceinte automatique, l'instrument pour la mesure en REA, les mâts où sont placés les anémomètres, et la station ECoFlux. Cette dernière est visible à la figure du bas, prise au mois de juillet où on observe également l'antenne satellite et la sonde Vaisala.

8.4 Déroulement des mesures

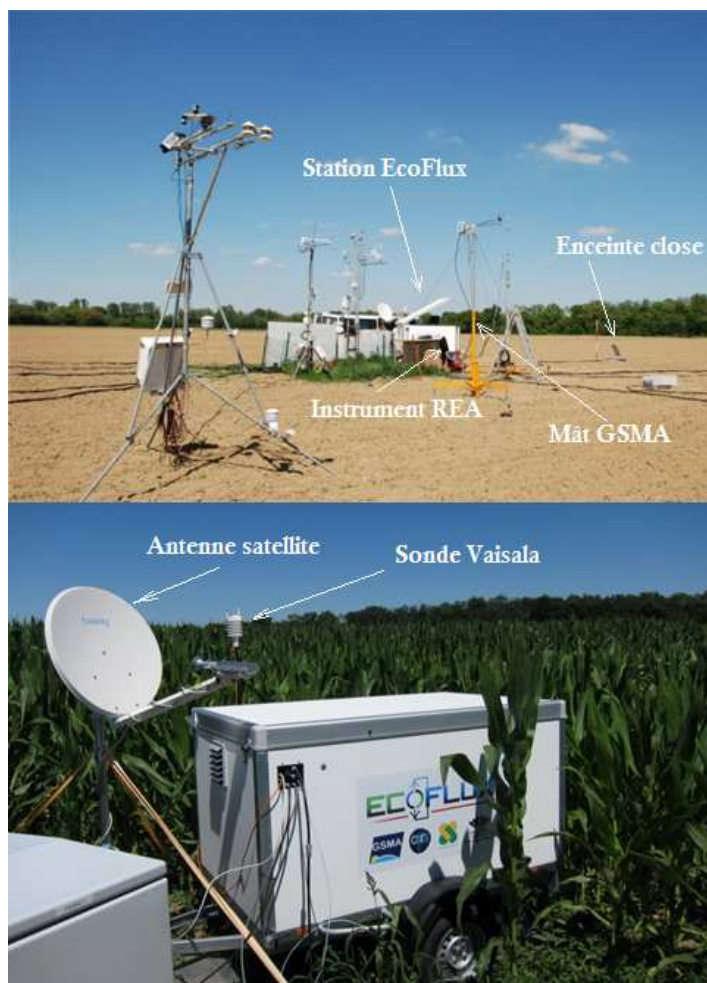


FIGURE 8.5 – Photos de la campagne sur le site de Lamasquère du réseau ICOS. La photo du haut a été prise en Mai, et celle du bas en Juillet

8.4 Déroulement des mesures

Pour chacun des laboratoires, les mesures effectuées pendant la campagne sont résumées à la figure 8.6.

Par la technique des enceintes, les laboratoires CESBIO et LA effectuaient des mesures de flux de N_2O , CO_2 et H_2O . Ils disposaient d'enceintes automatiques (figure 8.7 (a)) couplées aux analyseurs LICOR 840 pour la mesure du CO_2 et H_2O , et 46I de Thermofisher pour le N_2O . Et, d'enceintes manuelles (figure 8.7 (b)) dont les échantillons étaient prélevés avec une seringue et ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Le CNRM effectuait des mesures de CO_2 et H_2O grâce au système REA qu'ils ont développé, couplé à un analyseur LICOR 6262. Ce système REA est constitué de quatre

8.4 Déroulement des mesures

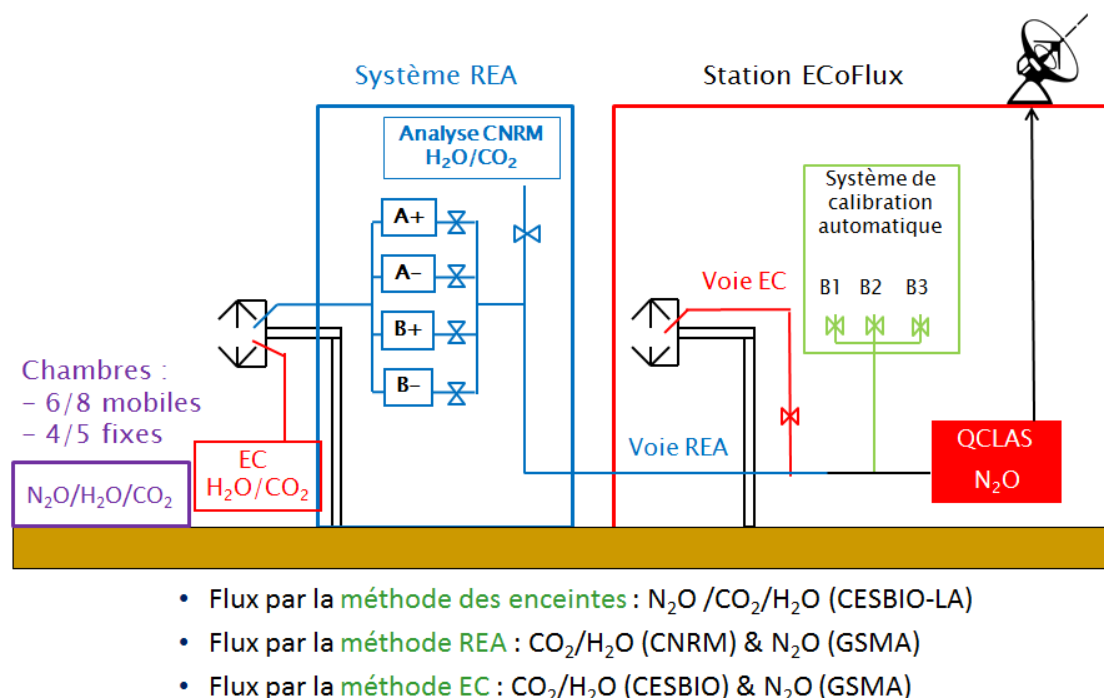


FIGURE 8.6 – Illustration du protocole de mesure lors de la campagne : par la technique des enceintes, les laboratoires CESBIO et LA effectuaient des mesures de flux de N₂O, CO₂ et H₂O, par la technique de REA, le CNRM effectuait des mesures de CO₂ et H₂O, par la technique d'Eddy corrélation le CESBIO mesurait le CO₂ et H₂O, et le GSMA mesurait le N₂O

sacs qui sont utilisés par paire. Lorsqu'une paire est en cours de remplissage, l'autre est en cours d'analyse. Chaque paire est constituée d'un sac + et d'un sac -. Les sacs + et - correspondent au stockage d'échantillons d'air dont la vitesse verticale du vent est respectivement ascendante et descendante. La figure 8.7 montre en (c) les deux sacs + et les deux sacs -, et en (d) les entrées des électrovannes prélèvement des échantillons + et -. Ce système REA est connecté à QCLAS afin de permettre la mesure de N₂O. Une liaison électrique a été établie entre les deux appareils afin d'initier un dialogue. Ce dialogue consistait entre autres à autoriser QCLAS à prélever dans les sacs REA, identifier le sac analysé, indiquer la fin des analyses, et à avertir lorsque le niveau de remplissage des sacs était insuffisant (phase non turbulente).

Par la technique d'Eddy corrélation le CESBIO mesurait le CO₂ et H₂O grâce à un analyseur LICOR 7500 et un anémomètre sonique tridimensionnel CSAT3. Des mesures de N₂O en EC étaient faites par ECoFlux avec l'anémomètre du GSMA.

8.5 Protocole détaillé des mesures faites par ECoFlux

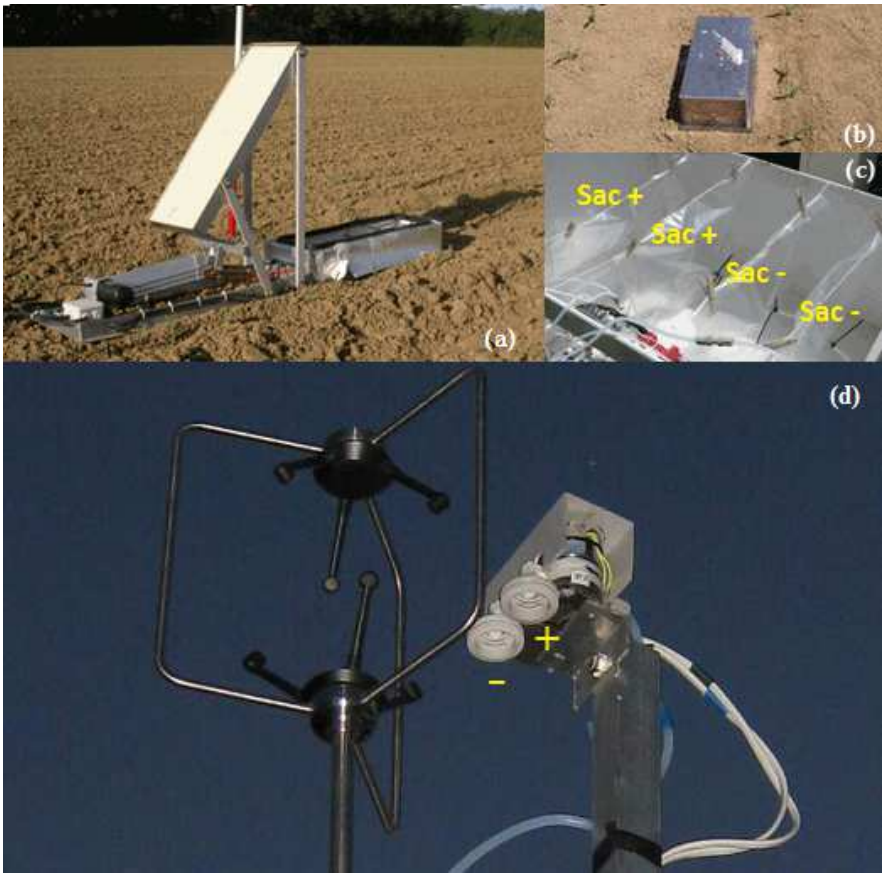


FIGURE 8.7 – Quelques images des instruments prises lors de la campagne : en (a) une enceinte automatique, en (b) une enceinte manuelle, en (c) les sacs pour la mesure en REA, et en (d) les prélèvement des échantillons + et - du REA

8.5 Protocole détaillé des mesures faites par ECoFlux

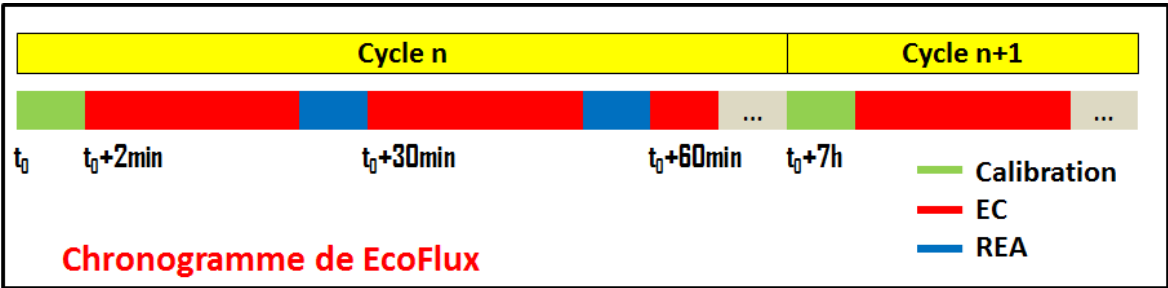


FIGURE 8.8 – Chronogramme de la station ECoFlux : il consistait en des cycles de mesure de 30 minutes, dont environ 25 minutes d'EC et 5 minutes de REA et des calibrations toutes les 7 heures

Comme on l'a expliqué dans le principe d'ECoFlux, les entrées de gaz pour le REA,

8.5 Protocole détaillé des mesures faites par ECoFlux

EC et calibration étaient automatiquement pilotées par QCLAS. Le chronogramme d'ECoFlux est présenté en figure 8.8. Il consistait en des cycles de mesure de 30 minutes, dont environ 25 minutes d'EC et 5 minutes de REA. Toutes les 7 heures, des mesures de calibrations étaient effectuées pour vérifier la linéarité et les éventuelles dérives de l'instrument dans le temps. On a choisi 7 heures car cela semblait un bon compromis pour avoir des mesures à tout instant de la journée sur l'ensemble de la campagne.

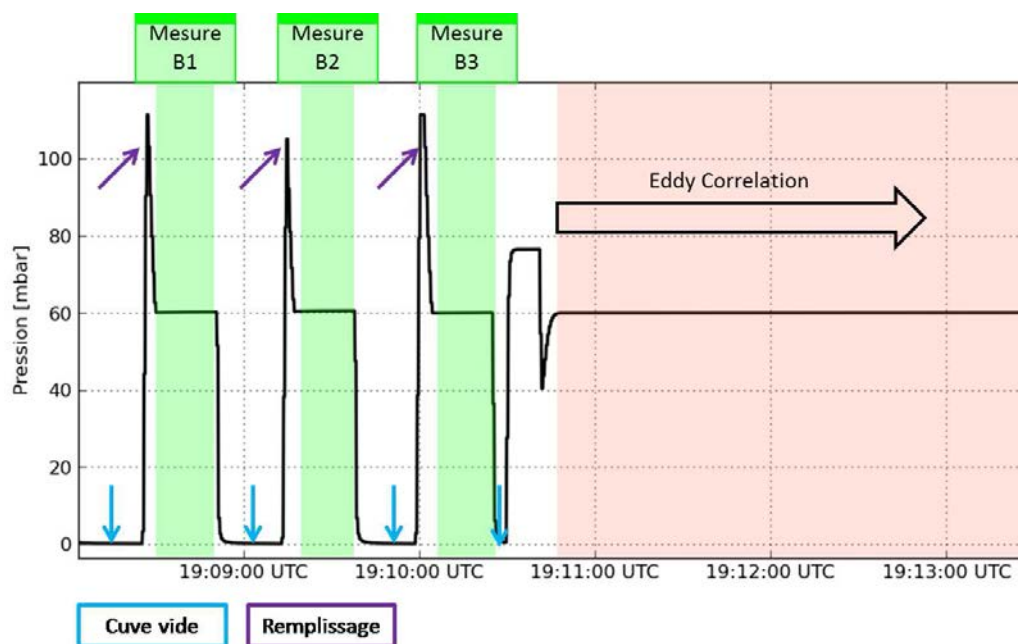


FIGURE 8.9 – *Détail de la phase des calibrations*

Le détail de la phase des calibrations faites à chaque début de cycle, est représenté en figure 8.9. Cette figure présente les pressions de la cellule en fonction des différentes étapes de mesures. Trois bouteilles calibrées notées B1, B2, et B3 sont successivement et automatiquement mesurées par QCLAS. Avant le passage à une nouvelle bouteille, les tuyaux sont vidés afin d'éviter un mélange d'échantillons. Sur la figure 8.9, nous observons les phases de cuve vide, illustrées par les flèches en bleu, où la pression est nulle (enregistrement de l'offset de la pression). Ensuite, pour passer à la mesure de la prochaine bouteille (zone verte), on effectue un remplissage (flèches violettes) de la cellule puis un léger pompage jusqu'à obtention de la pression désirée, qui est de 60mbar dans ce cas. La phase de calibration dure environ 2 minutes. Après environ 20 secondes de transition, on continue en mode EC(zone rouge).

Le détail de la phase REA est illustré en figure 8.10. Après avoir reçu l'autorisation de l'instrument du CNRM pour la mesure des sacs, ECoFlux met en arrêt la phase EC (zone rouge) et entame la série de mesures du sac +. D'abord on purge les tuyaux

8.6 Réalisation pratique des lignes de prélèvement QCLAS - ECoFlux

entre le sac REA et QCLAS (zone jaune), puis on enregistre une cuve vide (flèches bleues) pour avoir l'offset de la pression. Ensuite on remplit la cellule d'air provenant du sac +. On pompe légèrement jusqu'à obtention de la pression désirée, et l'analyse peut démarrer. Puis on refait une cuve vide, et effectue un second remplissage et une analyse du même sac +. Après cela, on procède de la même façon pour le sac -, et poursuit en mode EC jusqu'à la prochaine étape de REA.

Nous avons mesuré deux fois le même sac pour avoir l'information de la répétabilité de la mesure (QCLAS, fuites, ...).

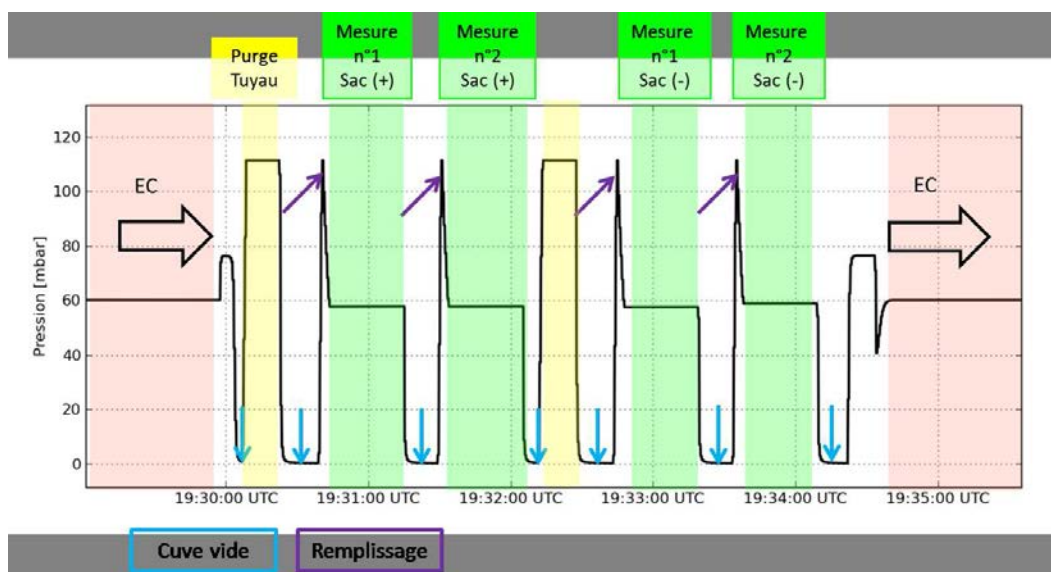


FIGURE 8.10 – *Détail de la phase de REA*

8.6 Réalisation pratique des lignes de prélèvement QCLAS - ECoFlux

La réalisation pratique de la section plomberie a été complexe car les différents types d'analyses requièrent des caractéristiques différentes. Une mesure en Eddy corrélation demande un pompage rapide et peu d'éléments ayant une influence sur l'écoulement (par exemple pas de coude à 90°, ou succession de changement de section de tube). D'autre part, l'analyse REA ou la calibration demande de faibles débits et de faibles volumes morts. Ces configurations font appel à différents types d'électrovannes, chacune d'elles devant supporter des pressions inférieures à 1mbar. Dans le cas des vannes REA et calibrations, un temps de réponse court est également nécessaire afin d'avoir

8.6 Réalisation pratique des lignes de prélèvement QCLAS - ECoFlux

une analyse réalisée à pression équivalente. En effet, après la phase de remplissage un léger pompage a lieu afin d'obtenir la pression d'analyse optimale (REA, calibration). Cette pression doit être la plus répétable possible. La configuration initiale retenue est représentée en figure 8.11

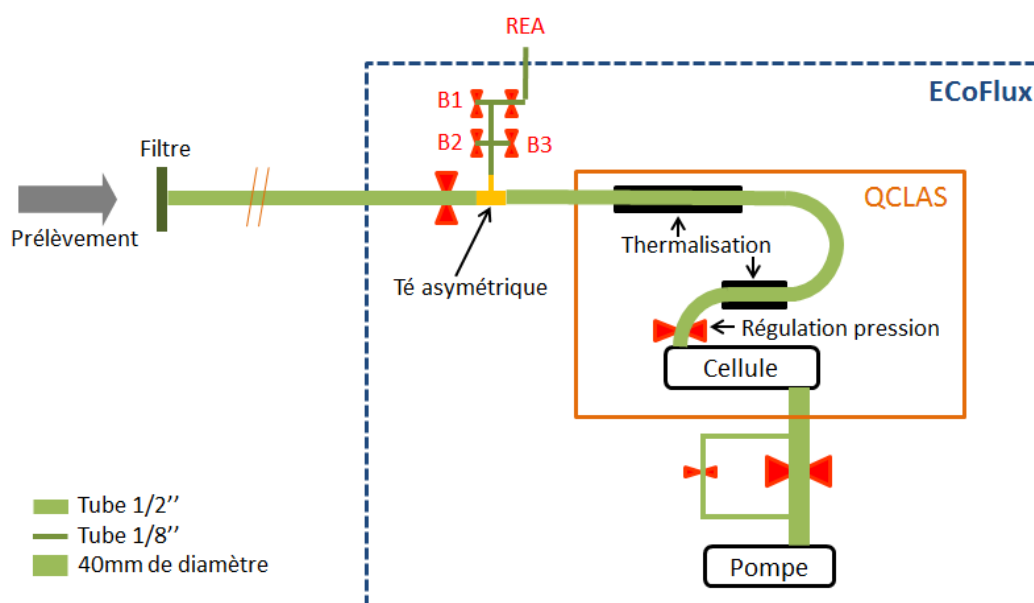


FIGURE 8.11 – *Réalisation pratique de la plomberie interne de QCLAS*

La vanne EC est lente (5-10s pour une ouverture/fermeture), mais en position ouverte, elle ne présente aucun changement de section, et est équivalente à un tube en ligne droite. La plomberie interne à QCLAS a été cintrée avec les rayons de courbure maximums permis dans l'instrument. Trois éléments sont présents sur la ligne de prélèvement EC : un filtre, un té asymétrique $\frac{1}{2}''$ - $\frac{1}{8}''$, et la vanne de régulation qui permettra de réguler la pression à 60mbar lors des phases d'EC. Les deux vannes côté pompe permettent soit un pompage rapide, soit un pompage lent selon la phase.

Le montage doit permettre un bon compromis entre débit (temps de renouvellement de la cellule), et perte de fréquences dans la ligne de prélèvement (choix du filtre, section du tube/régime turbulent, conception de la plomberie). Les choix indiqués sur le diagramme sont ceux retenus pour démarrer la campagne de mesures.

Au début de la campagne, l'anémomètre sonique a été placé à 10 mètres de la station ECoFlux. Le tube de prélèvement a un diamètre de $\frac{1}{2}''$ pour une longueur d'environ 15 m. Durant cette phase nous exploitons le débit maximum de la pompe à savoir 15 L/min. Le renouvellement d'air dans la cellule s'effectue à une fréquence comprise entre 8 et 10 Hz.

8.7 Résultats et discussion

8.7.1 Résultats des calibrations

Les mesures de calibrations ont duré 2 mois, entre le 9 mai et le 9 juillet, pour au total 166 phases de calibrations.

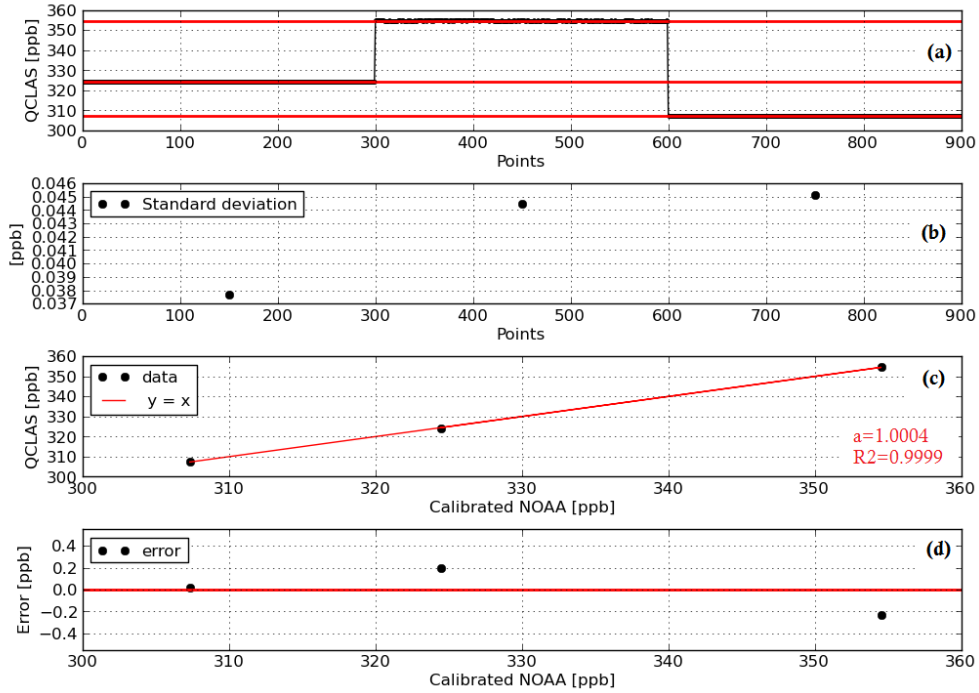


FIGURE 8.12 – Résultats d’une phase de calibration : (a) valeurs calculées et calibrées, (b) écarts-types des bouteilles, (c) linéarité, (d) écarts absolus entre valeurs calculées et calibrées

Les bouteilles B1, B2 et B3 mesurées, ont pour valeurs respectives $307.33 \pm 0.11 \text{ ppb}$, $324.46 \pm 0.09 \text{ ppb}$, et $354.53 \pm 0.15 \text{ ppb}$. Ces mesures ont été traitées en utilisant les traitement SVD à 3 valeurs singulières significatives.

Pour chacune des phases de calibration, on a calculé les écarts-types et moyennes de chaque bouteille qu’on a comparés à leurs valeurs de référence. La figure 8.12 en est une illustration.

En (a) on observe un très bon accord entre les valeurs de référence, en rouge, et les valeurs calculées, en noir, qui ont des écarts-types très faibles ($< 50 \text{ ppt}$, (b)). En (c), la représentation des moyennes calculées de chaque bouteille en fonction des valeurs calibrées montre une bonne linéarité ($R^2 = 0.9999$, et pente $a = 1.0004$). L’écart absolu entre valeurs de la NOAA et celles de QCLAS est inférieur à 0.25 ppb (figure (d)).

8.7 Résultats et discussion

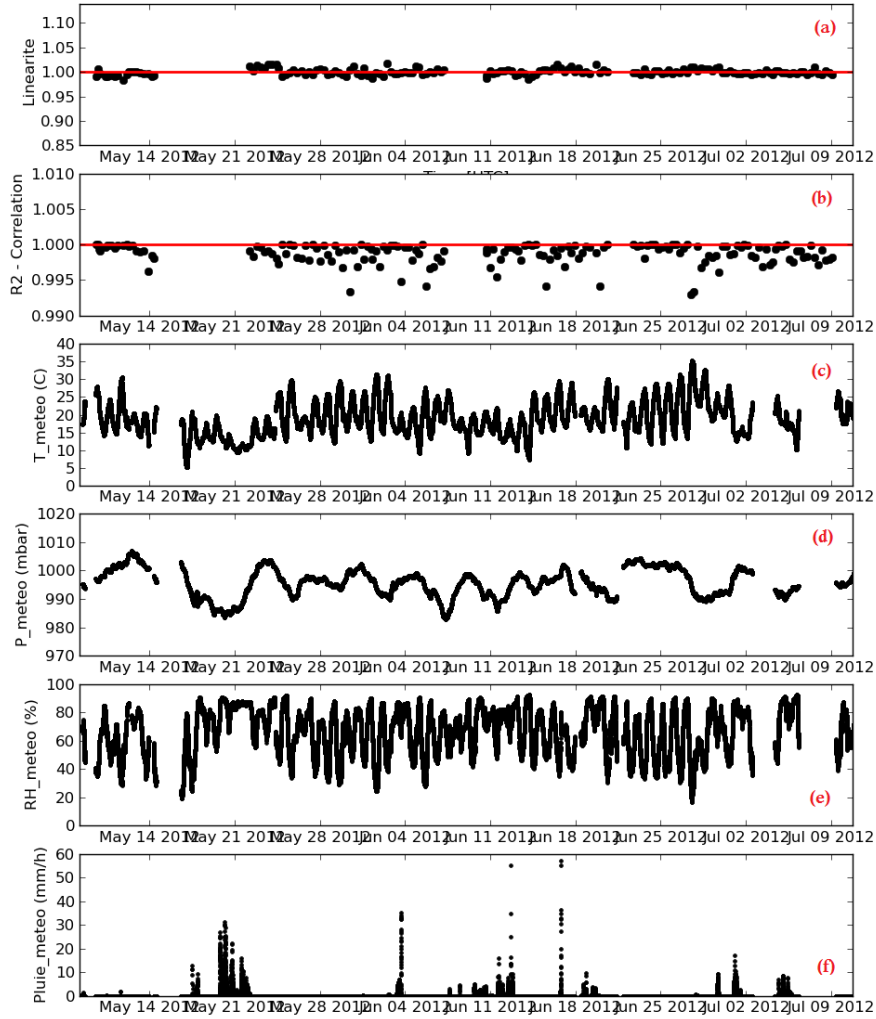


FIGURE 8.13 – (a) les pentes des droites d’ajustement des valeurs calculées en fonction des valeurs calibrées, (b) les coefficients de corrélation correspondants

Afin de visualiser les comportements des mesures pour toutes les phases de calibration, on a représenté en figure 8.13, pour toutes ces phases, en (a) les pentes des droites d’ajustement des valeurs calculées en fonction des calibrées, en (b) les coefficients de corrélation correspondants, ainsi que les paramètres climatiques enregistrés lors de cette période à savoir : la température, la pression, l’humidité, et la quantité de pluie, respectivement de (c) à (f) (obtenus avec la sonde Vaisala).

Ces figures montrent que les pentes sont toutes très proches de 1, leurs valeurs moyennes et écarts-types sont respectivement de 1.0001 et 0.0063, soit une dispersion $< 0.7\%$. La corrélation moyenne entre QCLAS et les bouteilles de la NOAA est égale à 0.9989. Nous pouvons en dire que la linéarité de QCLAS dérive peu sur une période

8.7 Résultats et discussion

de deux mois, où on enregistre pourtant des grandes variabilités de température (entre $5^{\circ}C$ et $35^{\circ}C$), pression (entre $980mbar$ et $1010mbar$), humidité (entre 20% et 90%), et pluie (entre $0mm/h$ et $60mm/h$). La stabilité et la précision obtenues pour ces mesures de calibrations sur une période de 2 mois montrent l'aptitude de QCLAS à effectuer des mesures de flux.

8.7.2 Résultats du REA

Comme nous l'avons vu à la première partie de cette thèse, les flux en REA sont calculés par la formule :

$$F = \beta \sigma_W (\bar{C}^+ - \bar{C}^-) \quad (8.1)$$

Avec $\bar{C}^+$ la moyenne des concentrations des sacs +, $\bar{C}^-$ celle des sacs -, β le coefficient de proportionnalité du flux, et σ_W l'écart type de la vitesse du vent.

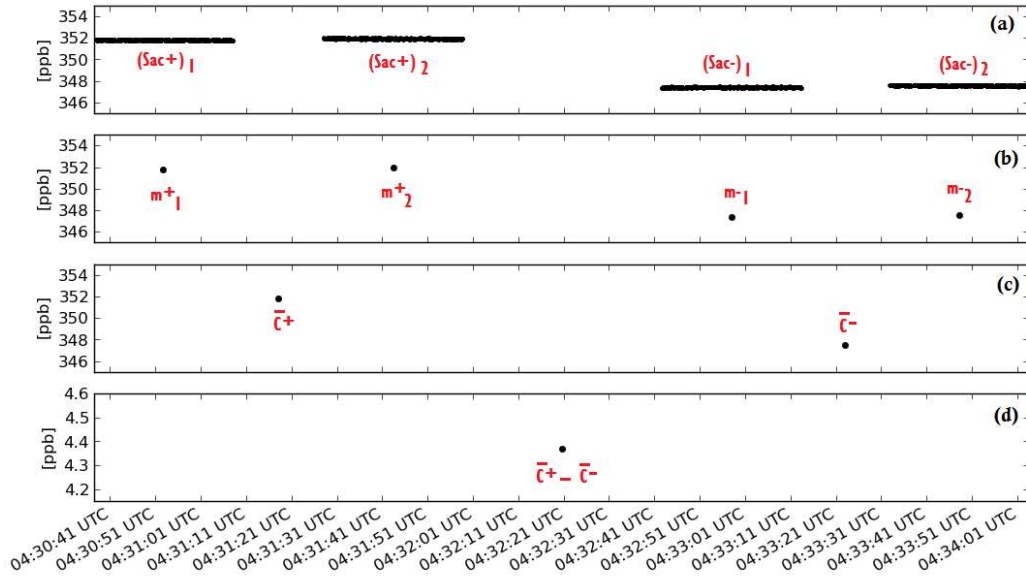


FIGURE 8.14 – (a) Concentrations brutes, (b) moyennes m^+_1 , m^+_2 , m^-_1 et m^-_2 respectivement des deux séries des sacs + et -, (c) moyenne des couples (m^+_1, m^+_2) et (m^-_1, m^-_2) , (d) différence entre $\bar{C}^+$ et $\bar{C}^-$

La figure 8.14 montre les concentrations pour une phase de mesure en REA, traitées par SVD comme dans le cas des calibrations. On a en (a) les concentrations brutes des deux séries de mesures des sacs + et - respectivement, en (b) leurs moyennes respectives m^+_1 , m^+_2 , m^-_1 et m^-_2 , en (c) $\bar{C}^+$ et $\bar{C}^-$ sont calculées en moyennant respectivement m^+_1 et m^+_2 puis m^-_1 et m^-_2 . La différence entre $\bar{C}^+$ et $\bar{C}^-$ est représentée en (d).

8.7 Résultats et discussion

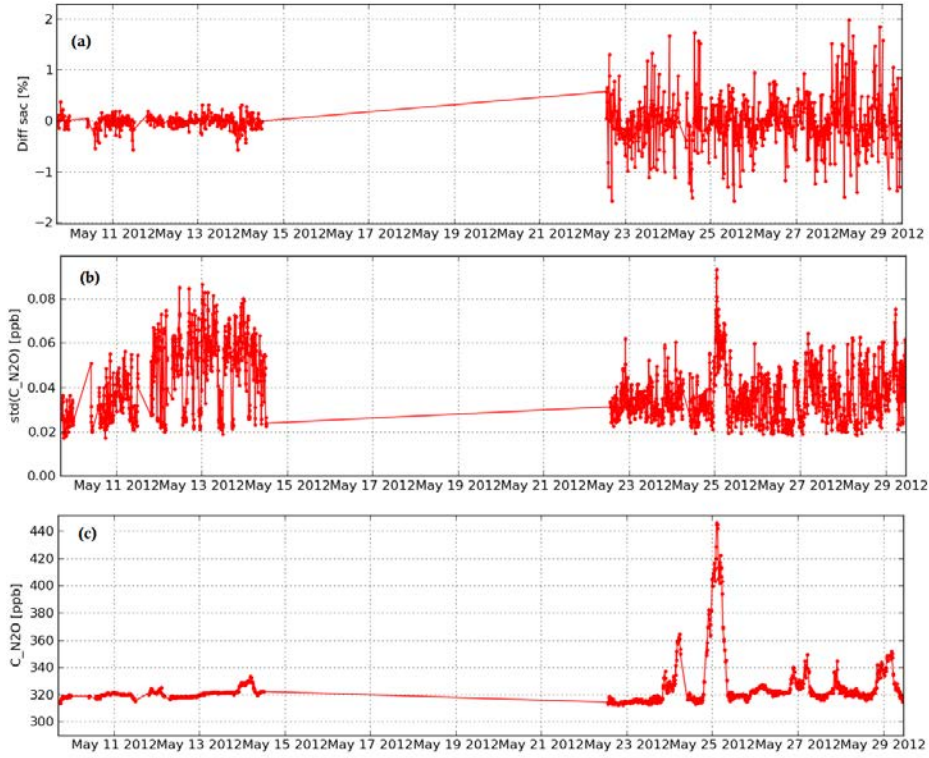


FIGURE 8.15 – (a) Différences -en pourcentage- entre les sacs de même nature (+ ou –), (b) écarts-types des concentrations de chaque série de mesure de chacun des sacs, (c) moyennes des concentrations de chaque série de mesure de chacun des sacs

Pour l'exemple de la figure 8.14, les valeurs m^+_1 et m^+_2 respectivement égales à 351.79ppb et 351.94ppb sont assez proches, de même que m^-_1 et m^-_2 respectivement égales à 347.42ppb et 347.48ppb. Les écarts-types correspondants sont tous inférieurs à 0.03ppb. Au total 2020 analyses REA ont été effectuées, soit 505 analyses de 2 répétitions des sacs + et –. Pour l'ensemble des données REA, les valeurs m^+_1 et m^+_2 , ou m^-_1 et m^-_2 sont assez variables. En effet, la figure 8.15 présente respectivement en (a), (b) et (c), les différences, en pourcentage, entre les sacs de même nature (+ ou –), les écarts-types des concentrations de chaque série de mesure de chacun des sacs, puis leurs moyennes. On y observe que les écarts-types sont globalement faibles, compris entre 0.02 et 0.08ppb. Les différences entre sacs de même nature sont faibles au départ (environ 0.2%), ensuite augmentent jusqu'à plus d'1%, notamment dans les zones où l'on observe d'importantes variations de la concentration (figure (c)). Ces écarts relativement importants pourraient être dus à une éventuelle fuite du système de prélèvement REA.

L'absence de données entre le 15 et le 22 mai est due d'abord au problème rencontré

8.7 Résultats et discussion

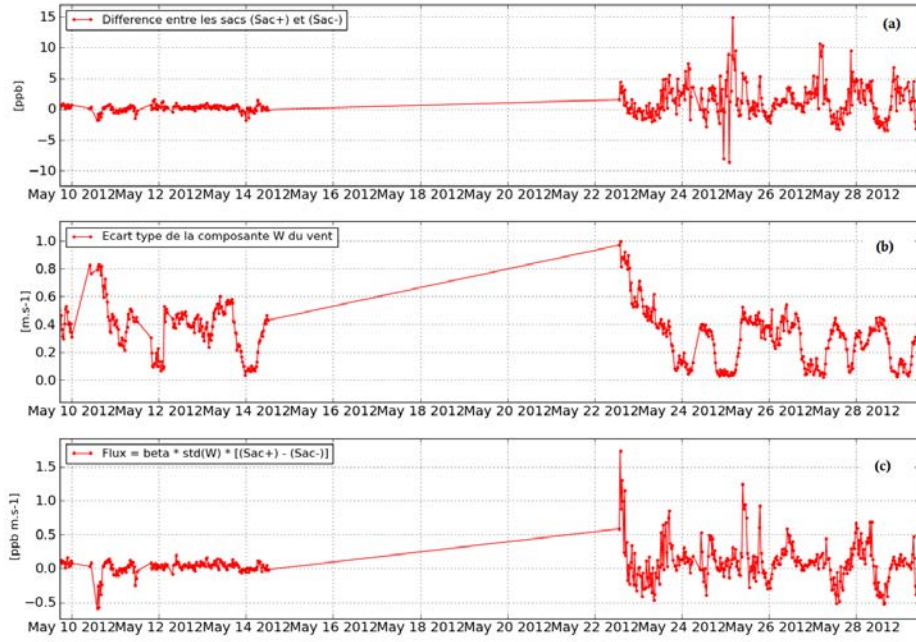


FIGURE 8.16 – (a) *Différence entre les sacs + et -*, (b) *écarts-types de W*, (c) *Flux*

par le disque dur d'ECoflux, entre le 15 et le 17 mai qui a par la suite été remplacé, ensuite à l'arrêt entre le 17 et le 22 mai du système REA à cause d'épandage de désherbant, et de fortes précipitations annoncées par la météo (non étanchéité de la boîte contenant le système REA). À partir de juin un problème est survenu au système REA, qui n'a pas pu être remis en service. Les mesures en REA ont donc cessé.

Ayant déterminé les grandeurs $\bar{C}^+ - \bar{C}^-$, afin de déduire les flux, il suffit de calculer les écarts-types de la vitesse verticale du vent σ_W ($F = \beta \sigma_W (\bar{C}^+ - \bar{C}^-)$). La valeur de β est fixée à 0.4 [98].

Les différences $\bar{C}^+ - \bar{C}^-$ sont représentées en figure 8.16 (a) pour toutes les mesures en REA. Les écarts-types de W représentés en (b) ont été calculés à partir des données issues de l'anémomètre sonique du GSMA. En (c), on a obtenu des flux variants entre $-0.5 \text{ ppb.m.s}^{-1}$ et plus de 1.5 ppb.m.s^{-1} . Ces flux sont beaucoup plus importants à partir du 22 mai, zone où on a également enregistré de plus grand écarts entre deux mesures consécutives du même sac.

Ces résultats doivent être considérés comme préliminaires, car les flux sont calculés à partir des données de l'anémomètre sonique du GSMA et non de celui du CNRM. Les données de concentrations de QCLAS ont été envoyées au laboratoire CESBIO pour analyses et traitements avec les données du CNRM.

8.7.3 Résultats de l'Eddy corrélation

Pour le traitement des mesures en Eddy corrélation, j'ai suivi pendant trois jours une formation au logiciel Edire au CESBIO encadrée par Aurore Brut et Typhaine Tallec.

La représentation de la densité co-spectrale permet de visualiser la contribution de chaque fréquence de turbulence, et ainsi déduire si l'instrument utilisé est adéquat aux mesures en Eddy corrélation.

A l'aide du logiciel Edire, nous avons calculé puis représenté en figure 8.17 les co-spectres de la concentration de N_2O et de la température de l'anémomètre sonique en fonction des fréquences. On observe que contrairement à l'anémomètre sonique qui a une bonne réponse spectrale (courbe rouge), le co-spectre de N_2O (courbe noire) décroît rapidement autour de 0.1Hz. Ceci traduit une perte d'informations au niveau des hautes fréquences.

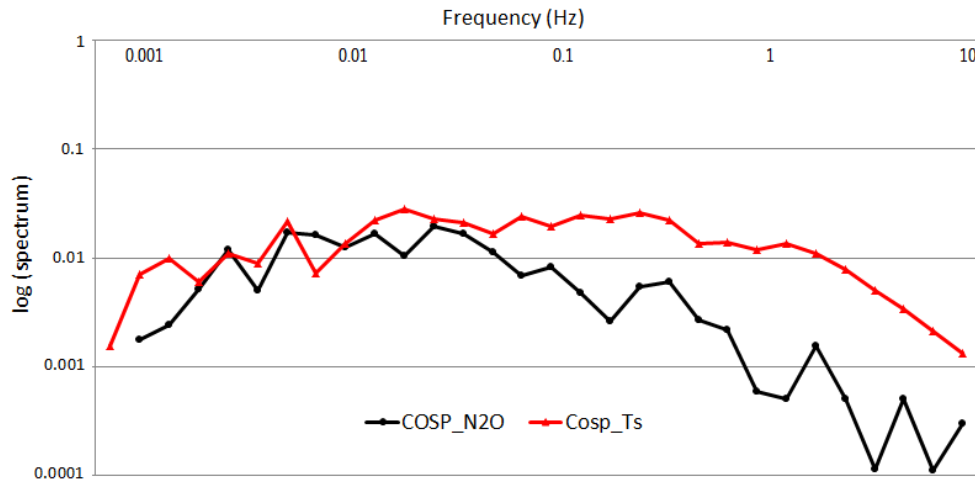


FIGURE 8.17 – *Co-spectres de la concentration de N_2O et de la vitesse verticale du vent W*

Comme expliqué dans [22], ces pertes d'informations peuvent être corrigées par une approche théorique ou expérimentale. Pour l'instant, nous n'allons pas aborder ces corrections car nous jugeons plus important de comprendre les causes des pertes d'informations hautes fréquences afin de les corriger.

Le débit de la pompe de QCLAS permettant un renouvellement de la cellule à une fréquence de 8-10Hz, les résultats du co-spectre nous laissent penser que le problème de perte d'informations hautes fréquences est dû à sa plomberie (régime pas assez turbulent, éléments de plomberie dégradant la réponse fréquentielle).

8.7 Résultats et discussion

Pour le montrer, nous avons entrepris de comparer les réponses de QCLAS à celles d'un modèle LICOR-7000 validé pour la mesure du CO_2 .

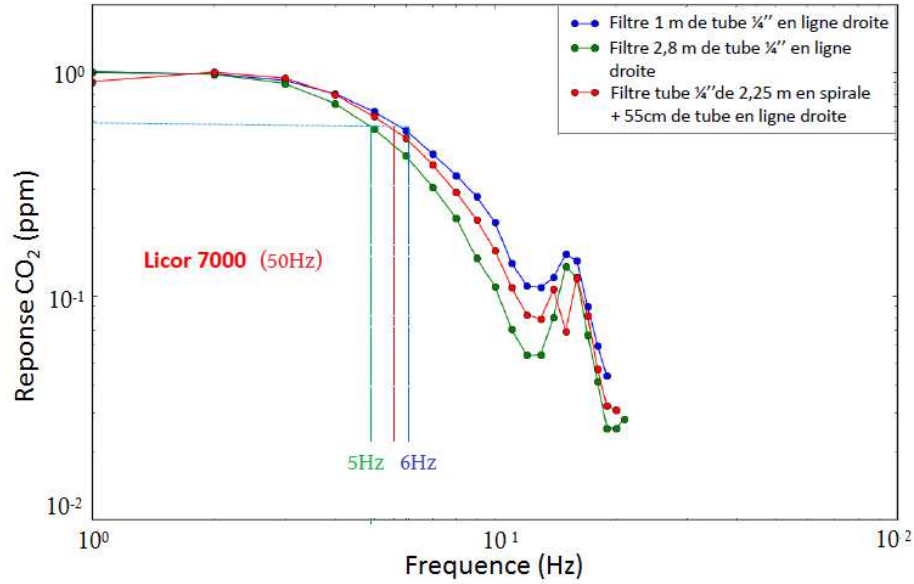


FIGURE 8.18 – Réponses du LICOR-7000 en fonction des trois configurations de tubes

Afin de déterminer la réponse fréquentielle de chaque instrument (QCLAS et LICOR), on crée des variations de concentrations à des fréquences données. Au niveau de la prise d'échantillon de chaque instrument, une injection d'azote (N_2) est pilotée à une fréquence comprise entre 1 et 15 Hz. L'instrument mesure ainsi la concentration ambiante, puis de l'air appauvri en CO_2 , à la fréquence d'injection de l'azote.

La fréquence d'acquisition des données est de 50Hz pour le LICOR et 20 Hz pour QCLAS.

Le test a d'abord été fait pour trois plomberies différentes :

- Test1 : un filtre $2\mu m$, 1m de tube à $\frac{1}{4}$ " en ligne droite
- Test2 : un filtre $2\mu m$, 2.8m de tube à $\frac{1}{4}$ " en ligne droite
- Test3 : un filtre $2\mu m$, 2.25m de tube à $\frac{1}{4}$ " en spirale plus 55cm en ligne droite.

La figure 8.19 présente les réponses du LICOR en fonction de ces différentes plomberies (courbe bleue, verte et rouge). On y observe que la réponse fréquentielle varie en fonction de la longueur et de la forme du tube. Pour ces cas de configuration, on observe une atténuation de la réponse à partir d'une fréquence autour de 5-6 Hz.

On a ensuite monté au LICOR la plomberie "interne" utilisée pour QCLAS lors de la campagne. La figure 8.19 présente les réponses obtenues pour des fréquences d'acquisition comprises entre 1 et 15Hz. On observe qu'après la fréquence d'acquisition d'1 Hz, la réponse du LICOR décroît très significativement. On a donc une perte

8.7 Résultats et discussion

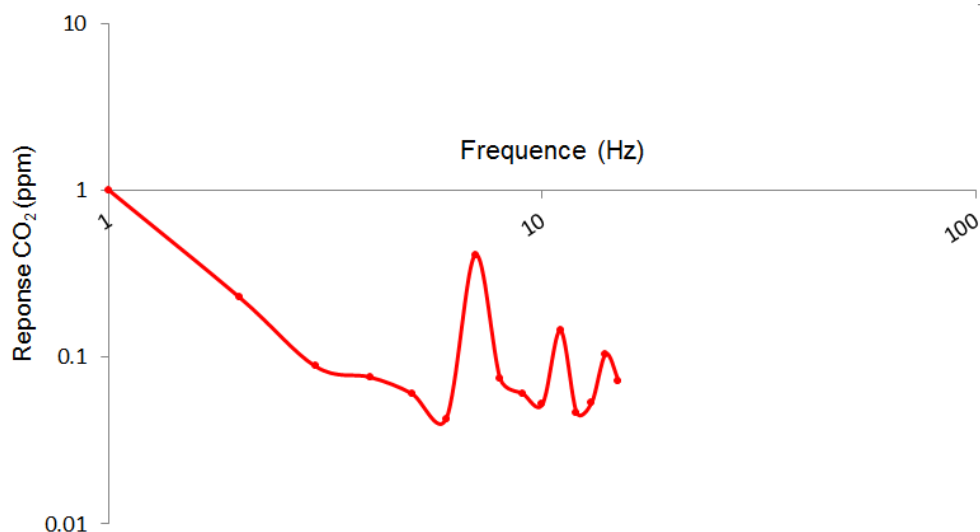


FIGURE 8.19 – Réponses du LICOR avec la plomberie utilisée pour le QCLAS lors de la campagne de mesures

significative d'informations pour les fréquences supérieures à 1 Hz, contrairement aux cas des tubes précédemment testés qui donnaient une bonne réponse jusqu'à au moins 5 Hz. Le LICOR travaillant dans des conditions différentes de QCLAS, ces résultats sont à prendre avec prudence. Mais la chute en fréquence est telle qu'il est évident que la plomberie de QCLAS participe fortement à la perte d'informations hautes fréquences.

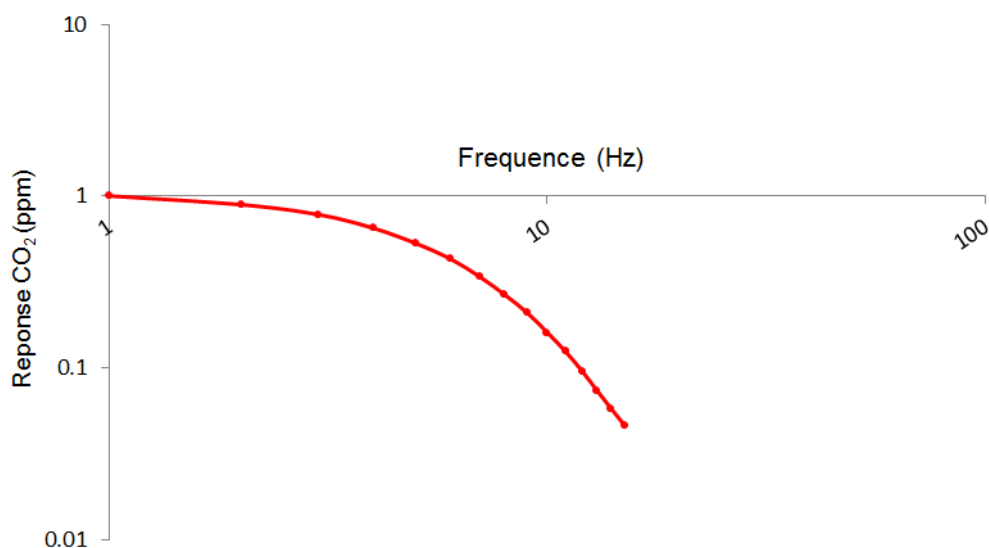


FIGURE 8.20 – Réponses du QCLAS avec une autre plomberie (1m de tube de $\frac{1}{4}$ " en ligne droite, plus 5cm de tube de $\frac{1}{8}$ " en ligne droite)

Avec QCLAS on a testé une configuration assez proche du test1, soit un filtre $2\mu m$,

8.8 Bilan et perspectives

1m de tube de $\frac{1}{4}$ " en ligne droite, plus 5cm de tube de $\frac{1}{8}$ " en ligne droite. Ces 5cm de tubes permettent de créer la perte de charge nécessaire pour que QCLAS travaille à 60mbar.

En figure 8.20 sont représentées les réponses correspondantes du QCLAS. Elles décroissent d'abord lentement jusqu'à 5Hz-6Hz, puis un peu plus rapidement. Avec cette plomberie, on peut affirmer que QCLAS est capable de fournir des réponses au moins à 5/6Hz.

Ces tests n'ont pas pu être réalisés avant la campagne de mesures. Les variations de concentration générées sont importantes, il reste à valider ce test pour de faibles variations.

Ces premiers résultats montrent que la perte d'informations hautes fréquences remarquée lors de la campagne est probablement causée par la plomberie mise en oeuvre dans QCLAS. Ils montrent également que QCLAS est capable de travailler à des fréquences de l'ordre de 5Hz avec une plomberie très simplifiée. Il reste à trouver une version permettant la thermalisation du gaz et la régulation de la pression, tout en conservant une bonne réponse en fréquence. Une collaboration avec le réseau ICOS permettra de caractériser l'impact des filtres et tubes sur la réponse des appareils.

Malgré les grandes pertes de hautes fréquences observées, ces dernières peuvent être corrigées [22] et permettre d'avoir une approximation des flux. Afin d'apporter des corrections réalistes, il faut une grande expérience dans le traitement de données en EC. C'est pour cette raison que le calcul des flux a été confié au CESBIO.

8.8 Bilan et perspectives

Cette campagne a été dédiée à la mesure des espèces H_2O , CO_2 , et N_2O par les techniques d'Eddy corrélation, REA, et enceintes, mesures faites par les laboratoires GSMA, CNRM, CESBIO, et LA. Le projet a été ambitieux car il permettait la comparaison de plusieurs méthodes de calcul de flux (EC, REA, et enceintes manuelles et automatiques) simultanément sur une même parcelle. Sa réalisation fût un succès par la mobilisation réussie des participants des différents laboratoires, qui ont pu mettre en place les instruments aux dates prévues. Les données sont centralisées par le CESBIO et sont en cours d'analyse.

Au cours de la campagne, la station ECoFlux a fonctionné sans problème et était sous contrôle permanent grâce à son assistance à distance. À cause du problème rencontré par le système REA (qui n'a pu être résolu), les mesures en REA par QCLAS

8.8 Bilan et perspectives

n'ont été faites que sur une courte durée.

Au GSMA nous n'avons pas encore une bonne expérience des mesures en Eddy corrélation. Cette campagne nous a permis de mieux prendre conscience des différents problèmes qu'on peut rencontrer pour de telles mesures.

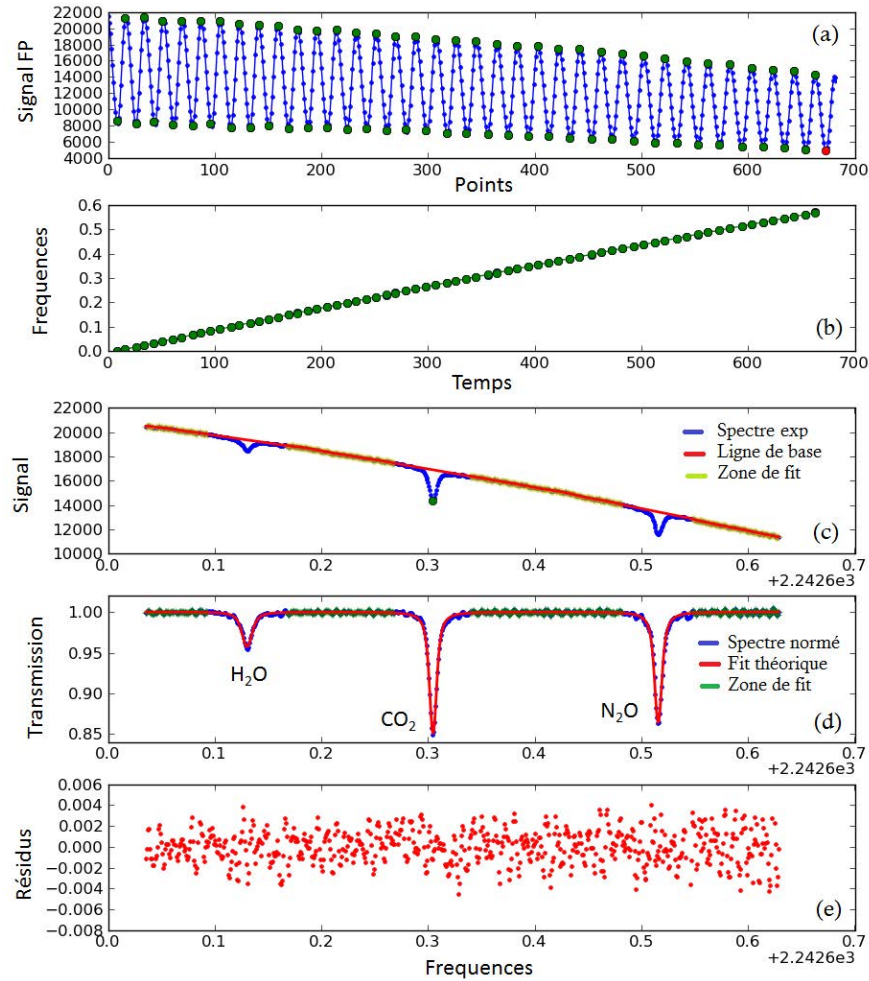


FIGURE 8.21 – *Procédure d'inversion des spectres enregistrés des raies de H_2O , CO_2 , et N_2O : (a) pointage du Fabry-Pérot, (b) conversion en fréquences, (c) détermination de la ligne de base, (d) calcul de la transmission, (e) résidus*

Actuellement le QCLAS effectue une série de tests, afin de pouvoir effectuer un échantillonnage à 10Hz pour des mesures en Eddy corrélation lors d'une prochaine campagne de mesures. Cette prochaine campagne se situe dans le cadre du projet FERTECCOL et a pour objectifs d'évaluer les émissions de H_2O , CO_2 , et N_2O liées à la fertilisation. Elle aura lieu à Gembloux en Belgique, en collaboration avec l'Université de Gembloux, d'avril à septembre 2013.

Au mois d'octobre 2012, la station a été modifiée afin de mesurer simultanément

8.8 Bilan et perspectives

le CO_2 , H_2O et N_2O en Eddy Correlation. Le laser émettant à $4.5\mu m$ pour la mesure du N_2O a été remplacé par un autre émettant autour de la même zone et permettant d'avoir les raies de CO_2 , H_2O et N_2O simultanément.

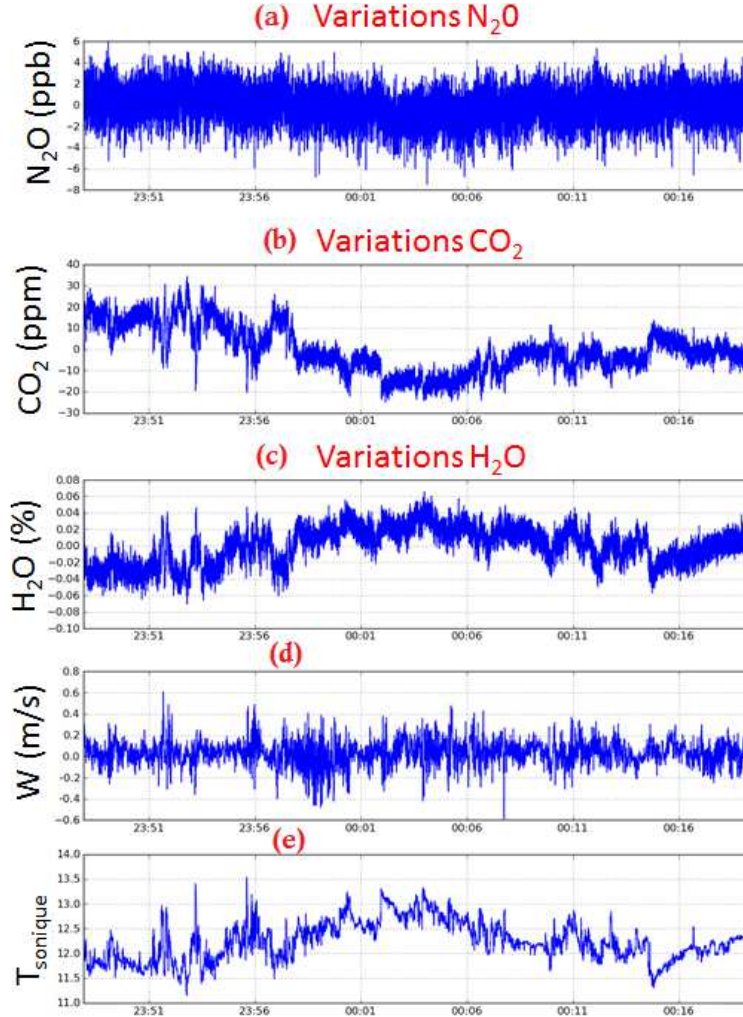


FIGURE 8.22 – (a) Variations de la concentration de N_2O , (b) variations de la concentration de CO_2 , (c) variations de la concentration de H_2O , (d) vitesse verticale du vent, (e) température de l'anémomètre sonique

Ce changement de laser ayant eu lieu à Lamasquère, nous avons profité de l'installation pour réaliser quelques données en EC de ces trois espèces moléculaires. En figure 8.21 est représenté le signal mesuré. En effet cette figure représente la procédure d'inversion appliquée à un spectre expérimental des raies H_2O , CO_2 , et N_2O . On a en (a) le pointage du Fabry-Pérot, en (b) la conversion en fréquences, en (c) la ligne de base qui est déterminée par un ajustement, à l'aide d'une fonction spline d'ordre 2, des points choisis hors des zones d'absorption du signal, en (d) la transmission, et en (e)

8.8 Bilan et perspectives

les résidus qui sont faibles et bien distribués.

On peut également visualiser, respectivement en figure 8.22 (a), (b) et (c), les variations de concentrations de N_2O (en ppb), CO_2 (en ppm) et H_2O (en %) enregistrées, ainsi que la vitesse verticale du vent (en d) et la température de l'anémomètre sonique (en e).

Chapitre 9

Conclusion générale

Ce travail de thèse a eu pour principal objectif d'effectuer des mesures précises de méthane et de protoxyde d'azote pour une meilleure compréhension des phénomènes liés à leurs émissions. qui sont des gaz à effet de serre émis majoritairement par l'agriculture. Pour cela, il est indispensable de pouvoir les mesurer en fonction de différents types d'environnement (sol, écosystèmes,...), et de les mesurer sur de longues échelles temporelles et de grandes intégrations spatiales. Nous avons vu les techniques permettant de réaliser des mesures de flux à savoir la technique des enceintes, l'Eddy corrélation, et le Relaxed Eddy Accumulation. L'Eddy corrélation est la technique la plus directe, mais est cependant contraignante au niveau de la fréquence d'acquisition des données (au moins 10Hz). Afin d'effectuer des mesures de flux, le GSMA a conçu l'instrument QCLAS capable d'effectuer des mesures de flux de gaz à l'état de trace.

La thèse a été segmentée en trois principales parties : Dans la première partie, il a été question dans un premier temps de présenter des techniques usuelles de mesures de N_2O et CH_4 . Cela a permis d'introduire l'instrument de mesure, le QCLAS, spectromètre utilisant un laser à cascade quantique. Nous avons vu que l'utilisation des QCL offre de nombreux avantages (émission monomode, accord continu en fréquence, grande puissance optique, rapidité, compacité, ..) qui contribuent à la fiabilité de la mesure des flux par QCLAS. En plus, leurs émissions dans le moyen infrarouge donne accès à plusieurs espèces moléculaires telles que le N_2O et le CH_4 , molécules auxquelles je me suis intéressée dans cette thèse.

Les performances de QCLAS ont été démontrées par des séries de mesures. En effet, nous avons vu qu'il est stable dans le temps, fonctionne à des températures ambiantes entre -5 et $45^\circ C$, est précis (0.2%), rapide (10Hz), et permet d'avoir des mesures répétables.

Dans la deuxième partie nous avons vu des techniques du traitement du signal à savoir les transformées en ondelettes et décomposition en valeurs singulières, qui ont permis d'améliorer sensiblement non seulement le rapport signal à bruit des spectres expérimentaux, mais également la dispersion des concentrations, et par conséquent la précision sur les flux.

La dernière partie a été consacrée aux campagnes de mesures de flux visant à comprendre des émissions de méthane et protoxyde d'azote émis par les sols agricoles. Nous avons vu que la participation de QCLAS à la campagne de Wallis a permis de déterminer avec précision les flux de N_2O et CH_4 , émis par les sols de différentes cultures et d'élevages porcins. Cette étude a permis de mettre en évidence les indicateurs de pollution dans les îles du pacifique.

Les mesures par la technique d'Eddy corrélation par le QCLAS ont rencontré des problèmes liés au matériel utilisé dans l'expérimentation. Nous sommes actuellement en bonne voie dans la construction d'une configuration de QCLAS adéquate à la détection de hautes fréquences. Cette nouvelle configuration servira lors de la campagne de mesure en collaboration avec l'Université de Gembloux, dans le cadre du projet FERTECCOL destiné à l'évaluation des émissions de H_2O , CO_2 , et N_2O liées à la fertilisation.

Ma contribution personnelle peut se résumer en ces principaux points :

- Il a d'abord été question pour moi de comprendre le fonctionnement de l'instrument QCLAS ainsi que le côté physique et théorique de la mesure. En effet, initialement de formation purement mathématique, j'ai été formée afin de me servir de l'instrument en toute autonomie, ce qui m'a permis de l'utiliser sans aucun problème lors des campagnes de mesures.
- Ensuite, la partie la plus importante a été de contribuer à l'amélioration de la précision de la mesure par QCLAS. Grâce à mes compétences en mathématique, j'ai pu développer des codes nécessaires à l'optimisation de la mesure des concentrations. Ces codes intégraient des étapes de la procédure d'inversion des spectres, et des techniques du traitement du signal qui ont permis d'améliorer très sensiblement la précision de la mesure.
- J'ai également participé aux campagnes de mesures et traité les données issues de ces campagnes, données qui représentaient plusieurs centaines de millions.

Je terminerais en disant que ma thèse intègre plusieurs disciplines dont les mathématiques (traitement du signal, modélisation, statistique, ..), la physique moléculaire, la micro météorologie, tout en lien avec les agronomes. Je me suis non seulement bien

adaptée aux nouvelles thématiques, mais également acquis assez rapidement une quasi indépendance dans mes différentes tâches. Ce travail m'a permis de développer une rigueur d'analyse, ainsi qu'une certaine autonomie dans la recherche.

Bibliographie

- [1] E.J. Dlugokencky, R.C. Myers, P.M. Lang, K.A. Masarie, A.M. Crotwell, K.W. Thoning, B.D. Hall, J.W. Elkins, and L.P. Steele. *Conversion of NOAA atmospheric dry air CH_4 mole fractions to a gravimetrically prepared standard scale*. *J. Geophys. Res.*, 110 :D18306, 2005.
- [2] D.M. Etheridge, L.P. Steele, R.J. Francey, and R.L. Langenfelds. *Atmospheric methane between 1000 A.D. and present : Evidence of anthropogenic emissions and climate variability*. *J. Geophys. Res.*, 15 :979–993, 1998.
- [3] L. Joly, T. Decarpenterie, N. Dumelié, X. Thomas, I. Mappe-Fogaing, D. Mammez, R. Vallon, G. Durry, B. Parvitte, M. Carras, X. Marcadet, and V. Zeninari. *Development of a versatile atmospheric N_2O sensor based on quantum cascade laser technology at 4.5 micron*. *Applied Physics B*, 103 :717–723, 2011.
- [4] I. Mappe-Fogaing, L. Joly, G. Durry, N. Dumelié, T. Decarpenterie, and J. Cousin. *A Singular Value Decomposition approach for the retrieval of N_2O concentrations and fluxes by quantum cascade laser absorption spectroscopy*. *Applied Physics B*, 108 :933–943, 2012.
- [5] I. Mappe, L. Joly, G. Durry, X. Thomas, T. Decarpenterie, J. Cousin, N. Dumelié, E. Roth, A. Chakir, and P. Gunkel. *QCLAS, a quantum cascade laser absorption spectrometer devoted to the in situ measurement of atmospheric N_2O and CH_4 emission fluxes*. *Review of Scientific Instruments*, 84 :023103, 2013.
- [6] S. Sririam, S. Nitin, K. M. M. Prabhu, and M. J. Bastiaans. *Signal denoising techniques for spatial discharge measurements*. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 12 :1182–1191, 2005.
- [7] B. K. Alsberg, A. M. Woodward, M. K. Winson, J. Rowland, and D. B. Kell. *Wavelet denoising of infrared spectra*. *Analyst*, 122 :645–652, 1997.

- [8] L. Shao and P. R. Griffiths. *Automatic baseline correction by wavelet transform for quantitative open-path Fourier transform Infrared spectroscopy*. *Environ.Sci.Technol*, 41 :7054–7059, 2007.
- [9] A. C. To, J. R. Moore, and S. D. Glaser. *Wavelet denoising techniques with applications to experimental geophysical data*. *Signal Processing*, 89 :144–160, 2009.
- [10] L. Pasti, B. Walczak, D. L. Massart, and P. Reschiglian. *Optimization of signal denoising in discrete wavelet transform*. *Chemometrics and Intelligent Laboratory systems*, 48 :21–34, 1999.
- [11] C. M. Galloway, E. C. Le Ru, and P. Etchegoin. *An iterative algorithm for background removal in spectroscopy by wavelet transform*. *Appl. Spectrosc*, 63 :1370–1376, 2009.
- [12] R. K. Harrop Galvao, G. E. José, H. A. Dantas Filho, M. C. Ugulino Araujo, E. C. Da Silva, H. M Paiva, T. C. Bezerra Saldanha, and E. S. O. Nunes De Souza. *Optimal wavelet filter construction using X and Y data*. *Chemometrics and Intelligent Laboratory systems*, 70 :1–10, 2004.
- [13] C. S. Burus, R. A. Gopinath, and H. Guo. *Introduction to wavelets and wavelet transforms*. *Prentice Hall*, 70 :53–66, 1997.
- [14] D.S. Bomse and D.J. Kane. *An adaptive singular value decomposition (SVD) algorithm for analysis of wavelength modulation spectra*. *Appl.Phys.B*, 85 :461–466, 2006.
- [15] S.L.M Freire and T.J Ulrich. *Application of singular value decomposition to vertical seismic profiling*. *Geophysics*, 53 :778–785, 1988.
- [16] V.C Klema and A.J. Laub. *The Singular Value Decomposition : Its Computation and Some Applications*. *EEE. Trans on Auto. Control*, 25 :164–176, 1980.
- [17] G. Golub, W. Kahan, and SIAM. *Calculating the singular values and pseudo-inverse of a matrix*. *J. Soc. Indust. Appl. Math. Ser. B Numer. Anal*, 2 :205–224, 1965.
- [18] I. Mapped-Fogaing, L.Joly, G. Durry, N. Dumelié, T. Decarpenterie, J. cousin, B. Parvitte, and V. Zéninari. *Wavelet denoising for infrared laser spectroscopy and gas detection*. *Applied spectroscopy*, 66 :700–710, 2012.

BIBLIOGRAPHIE

- [19] G. Vilain, J. Garniera, G. Tallec, and P. Cellier. *Effect of slope position and land use on nitrous oxide (N_2O) emissions (Seine Basin, France)*. *Agricultural and Forest Meteorology*, 150 :1192–1202, 2010.
- [20] J. Müller, A. Eschenröder, and W. Diepenbrock. *Through-flow chamber CO_2/H_2O canopy gas exchange system Construction, microclimate, errors, and measurements in a barley (*Hordeum vulgare* L.) field*. *Agricultural and Forest Meteorology*, 149 :214–229, 2009.
- [21] M. Teitel, M. Atiasa, A. Schwartzb, and S. Cohenc. *Use of a greenhouse as an open chamber for canopy gas exchange measurements : Methodology and validation*. *Agricultural and Forest Meteorology*, 151 :1346–1355, 2011.
- [22] M. Aubinet, T. Vesala, and D. Papale. *Eddy Covariance*. Springer, 2012.
- [23] C.Park, G. W. Schade, and I. Boedeker. *Flux measurements of volatile organic compounds by the relaxed eddy accumulation method combined with a GC-FID system in urban Houston, Texas*. *Atmospheric Environment*, 44 :2605–2614, 2010.
- [24] M. Graus, A. Hansel, A. Wisthaler, C. Lindinger, R. Forkel, K. Hauff, M. Klauer, A. Pfichner, B. Rappenglück, D. Steigner, and R. Steinbrecher. *A relaxed-eddy-accumulation method for the measurement of isoprenoid canopy-fluxes using an online gas-chromatographic technique and PTR-MS simultaneously*. *Atmospheric Environment*, 40 :43–54, 2006.
- [25] J. L. Tsai, B. J. Tsuang, P. H. Kuo, C. Y. Tu, C. L. Chen, M. T. Hsueh, C. S. Lee, M. H. Yao, and M. L. Hsueh. *Evaluation of the relaxed eddy accumulation coefficient at various wetland ecosystems*. *Atmospheric Environment*, 60 :336–347, 2012.
- [26] P. H. Borchers. *Python : a language for computational physics*. *Computer Physics Communications*, 177 :199–201, 2007.
- [27] E. Jones, T. Oliphant, and P. Peterson. *Scipy : Open source scientific tools for Python*. *Computer Physics Communications*, 2001.
- [28] P F. Dubois, K. Hinsén, and J. Hugunin. *Numerical Python*. *Computer in Physics*, 10 :262–267, 1996.
- [29] M.A.H. Khan, M.E. Whelan, and R.C. Rhew. *Analysis of low concentration reduced sulfur compounds (RSCs) in air : Storage issues and measurement by gas chromatography with sulfur chemiluminescence detection*. *Talanta*, 88 :581–586, 2012.

- [30] R. J. Huang and T. Hoffmann. *A denuder-impinger system with in situ derivatization followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of gaseous iodine-containing halogen species*. *Journal of Chromatography A*, 1210 :135–141, 2008.
- [31] M. Pääntar-Kallio and A. Korpela. *Analysis of gaseous arsenic species and stability studies of arsine and trimethylarsine by gas chromatography-mass spectrometry*. *Analytica Chimica Acta*, 410 :65–70, 2000.
- [32] E. Borrás, P. Sánchez, A. Muñoz, and L.A. Tortajada-Genaro. *Development of a gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of pesticides in gaseous and particulate phases in the atmosphere*. *Analytica Chimica Acta*, 699 :57–65, 2011.
- [33] K. Isobe, K. Koba, S. Ueda, K. Senoo, S. Harayama, and Y. Suwa. *A simple and rapid GC/MS method for the simultaneous determination of gaseous metabolites*. *Journal of Microbiological Methods*, 84 :46–51, 2011.
- [34] C. Geffroy-Rodier, A. Buch, and S. Papot R. Sternberg and. *Gas chromatography-mass spectrometry of hexafluoroacetone derivatives : First time utilization of a gaseous phase derivatizing agent for analysis of extraterrestrial amino acids*. *Journal of Chromatography A*, 1245 :158–166, 2012.
- [35] P. Sturm, W. Eugster, and A. Knohl. *Eddy covariance measurements of CO₂ isotopologues with a quantum cascade laser absorption spectrometer*. *Agricultural and Forest Meteorology*, 152 :73–82, 2012.
- [36] M. Mauder, M. Cuntz, C. Drue, A. Graf, C. Rebmann, H. P. Schmid, M. Schmidt, and R. Steinbrecher. *A strategy for quality and uncertainty assessment of long-term eddy-covariance measurements*. *Agricultural and Forest Meteorology*, 169 :122–135, 2013.
- [37] M. Schmidt, T.G. Reichenau, P. Fiener, and K. Schneider. *The carbon budget of a winter wheat field : An eddy covariance analysis of seasonal and inter-annual variability*. *Agricultural and Forest Meteorology*, 165 :114–126, 2012.
- [38] M. Detto, J. Verfaillie, F. Anderson, L. Xu, and D. Baldocchi. *Comparing laser-based open- and closed-path gas analyzers to measure methane fluxes using the eddy covariance method*. *Agricultural and Forest Meteorology*, 151 :1312–1324, 2011.

BIBLIOGRAPHIE

- [39] Z. Yao, X. Zheng, B. Xie, C. Liu, B. Mei, K. Butterbach-Bahl H. Dong and, and J. Zhu. *Comparison of manual and automated chambers for field measurements of N_2O , CH_4 , CO_2 fluxes from cultivated land*. *Atmospheric Environment*, 43 :1888–1896, 2009.
- [40] H. Flessa, R. Ruser, R. Schilling, N. Loftfield, J.C. Munch, E.A. Kaiser, and F. Beese. *N_2O and CH_4 fluxes in potato fields : automated measurement, management effects and temporal variation*. *Geoderma*, 105 :307–325, 2002.
- [41] B. J. R. Alves, K. A. Smith, R. A. Flores, A. S. Cardoso, W. R.D. Oliveira, C. P. Jantalia, S. Urquiaga, and R. M. Boddey. *Selection of the most suitable sampling time for static chambers for the estimation of daily mean N_2O flux from soils*. *Soil Biology and Biochemistry*, 46 :129–135, 2012.
- [42] R. Fuss, B. Ruth, R. Schilling, H. Scherb, and J. C. Munch. *Pulse emissions of N_2O and CO_2 from an arable field depending on fertilization and tillage practice*. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 144 :61–68, 2011.
- [43] M. Aubinet, P. Berbigier P., Ch. Bernhofer, A. Cescatti, C. Feigenwinter, A. Granier, Th. Grünwald, K. Havrankova, B. Heinesch, B. Longdoz, B. Marcolla, L. Montagnani, and P. Sedlak. *Comparing CO_2 storage and advection conditions at night at different carboeuroflux sites*. *Boundary-Layer Meteorology*, 116 :63–94, 2005.
- [44] R. Leuning and M.J. Judd. *The relative merits of open- and closed-path analysers for measurements of eddy fluxes*. *Global Change Biol*, 2 :241–253, 1996.
- [45] J.M. Wilczak, S.P. Oncley, and S.A Stage. *Sonic anemometer tilt correction algorithms*. *Boundary Layer Meteorol*, 99 :127–150, 2001.
- [46] M. Aubinet, A. Grelle, A. Ibrom, Ü. Rannik, J. Montcrieff, T. Foken, A. S. Kowalski, P.H. Martin, P. Berbigier, C. Bernhofer, R. Clement, J. Elbers, A. Granier, T. Grünwald, K. Morgenstern, K. Pilegaard, C. Rebmann, W. Snijders, R. Valentini, and T. Vesala. *Estimates of the annual net carbon and water exchange of forests : the EUROFLUX methodology*. *Advances in Ecological Research*, 30 :114–175, 2000.
- [47] E. K. Webb, G.I. Pearman, and R. Leuning. *Correction of Flux Measurements for Density Effects Due to Heat and Water Vapour Transfer*. *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.*, 106 :85–100, 1980.

BIBLIOGRAPHIE

- [48] M. Mauder, T. Foken, R. Clement, J. A. Elbers, W. Eugster, T. Grünwald, B. Heusinkveld, and O. Kolle. *Quality control of CarboEurope flux data-Part 2 : Inter-comparison of eddy-covariance software*. *Biogeosciences*, 5 :451–462, 2008.
- [49] J. A. Businger and S. P. Oncley. *Flux measurement with conditional sampling*. *J. Atmos. Ocean. Tech*, 7 :349–352, 1990.
- [50] J. M. Baker, J. M. Norman, and W. L. Bland. *Field-scale application of flux measurement by conditional sampling*. *Agr. Forest Meteorol*, 62 :31–52, 1992.
- [51] G. G. Katul, P. L. Finkelstein, J. F. Clarke, and T. G. Ellestad. *An investigation of the conditional sampling method used to estimate fluxes of active, reactive, and passive scalars*. *J. Appl. Meteorol*, 35 :1835–1845, 1996.
- [52] R.R. Gamache, S. Kennedy, R. Hawkins, and L.S. Rothman. *Total internal partition sums for molecules in the terrestrial atmosphere*. *Journal of Molecular Structure*, 517-518 :407–425, 2000.
- [53] L.S. Rothman, I.E.Gordon, A.Barbe, D.ChrisBenner, P.F.Bernath, M.Birk, V.Boudon, L.R. Brown, A.Campargue, J. P.Champion, K.Chance, L.H.Coudert, V.Dana, V.M.Devi, S. Fally, J. M.Flaud, R.R.Gamache, A.Goldman, D.Jacquemart, I.Kleiner, N. Lacome, W.J.Lafferty, J.Y.Mandin, S.T.Massie, S.N.Mikhailenko, C.E.Miller, N. Moazzen-Ahmadi, O.V.Naumenko, A.V.Nikitin, J.Orphal, V.I.Perevalov, A.Perrin, A.Predoi-Cross, C.P.Rinsland, M.Rotger, M.Simeckova, M.A.H.Smith, K.Sung, S.A.Tashkun, J.Tennyson, R.A.Toth, A.C.Vandaele, and J.VanderAuwera. *The HITRAN 2008molecularspectroscopicdatabase*. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110 :533–572, 2009.
- [54] J. U. White. *Long optical paths of large aperture*. *Journal of the Optical society of America*, 32 :285–288, 1942.
- [55] D. R. Herriot, H. Kogelnik, and R. Kompfer. *Off-axis paths in spherical mirror interferometers*. *Applied Optics*, 3 :523–526, 1964.
- [56] J.J. de Rooi and Paul H.C. Eilers. *Mixture models for baseline estimation*. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 117 :56–60, 2012.
- [57] J. Peng, S. Peng, A. Jiang, J. Wei, C. Li, and J. Tan. *Asymmetric least squares for multiple spectra baseline correction*. *Analytica Chimica Acta*, 683 :63–68, 2010.

- [58] K. H. Liland, E. O. Rukke, E. F. Olsen, and T. Isaksson. *Customized baseline correction*. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 109 :51–56, 2011.
- [59] Q. Bao, J. F. and F. Chen, W. Mao, Z. Liu, K. Liu, and C. Liu. *A new automatic baseline correction method based on iterative method*. *Journal of Magnetic Resonance*, 218 :35–43, 2012.
- [60] A. F. Ruckstuhl, M. P. Jacobson, R. W. Field, and J. A. Dodd. *Baseline subtraction using robust local regression estimation*. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 68 :179–193, 2001.
- [61] O. Peltola, I. Mammarella, S. Haapanala, G. Burba, and T. Vesala. *Field inter-comparison of four methane gas analysers suitable for eddy covariance flux measurements*. *European Geosciences Union*, 2012.
- [62] L.S. Rothmana, D. Jacquemart, A. Barbe, D. C. Benner, M. Birk, L.R. Brown, M.R. Carleer, C. Jr Chackerian, K. Chance, L.H. Coudeth, V. Dana, V.M. Devi, J. M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, J. M. Hartmann, K.W. Jucks, A.G. Maki, J. Y. Mandin, S.T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, J. Tennyson, R.N. Tolchenov, R.A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, and G. Wagnerd. *The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database*. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 96 :139–204, 2005.
- [63] B. Fornberg and J. Zuev. *The Runge phenomenon and spatially variable shape parameters in RBF interpolation*. *Computers and Mathematics with Applications*, 54 :379–398, 2007.
- [64] J. P. Boyd. *Six strategies for defeating the Runge Phenomenon in Gaussian radial basis functions on a finite interval*. *Computers and Mathematics with Applications*, 60 :3108–3122, 2010.
- [65] P.J. Rousseeuw. *Least median of squares regression*. *Journal of the American Statistical Association*, 79 :871–880, 1984.
- [66] P.J. Rousseeuw and K. V. Driessen. *Computing LTS regression for large data sets*. *Rapport technique, Université d’Anvers*, 1999.
- [67] R. X. Gao and R. Yan. *Wavelets, Theory and Applications for Manufacturing*. Springer, 2011.
- [68] J. C. Goswami and A. K. Chan. *Fundamentals of Wavelets : Theory, Algorithms, and Applications*. WILEY, 2011.
- [69] S. Mallat. *A theory for multiresolution signal decomposition : the wavelet representation*. *IEEE Trans Pattern Anal*, 11 :674–693, 1989.

BIBLIOGRAPHIE

- [70] C. C. Liu, T. Y. Sun, S. J. Tsai, Y. H. Yu, and S. T. Hsieh. *Heuristic wavelet shrinkage for denoising*. *Appl. Soft Comput*, 11 :256–264, 2011.
- [71] D.L. Donoho. *De-noising by soft-thresholding*. *IEEE Trans. Information Theory*, 41 :613–627, 1995.
- [72] Y. Hu, T. Jiang, A. Shen, W. Li, X. Wang, and J. Hu. *A background elimination method based on wavelet transform*. *Chemometrics and Intelligent Laboratory systems*, 85 :94–101, 2007.
- [73] L. Xu and Y. Yan. *Wavelet-based removal of sinusoidal interference from a signal*. *Meas. Sci. Technol*, 15 :1774–1786, 2004.
- [74] E. R. Henry. *The use of matrix methods in the modeling of spectroscopic data sets*. *Biophys.J*, 72 :652–673, 1997.
- [75] E. R. Henry and J. Hofrichter. *Singular value decomposition : Application to analysis of experimental data*. *Meth. Enzymol*, 210 :129–192, 1992.
- [76] T. D. Romo, J. B. Clarage, D. C. Sorensen, and G. N. Jr. Phillips. *Automatic identification of discrete substates in proteins : singular value decomposition analysis of time-averaged crystallographic refinements*. *Proteins*, 22 :311–321, 1995.
- [77] P. Doruker, A. R. Atilgan, and I. Bahar. *Dynamics of proteins predicted by molecular dynamics simulations and analytical approaches : application to alpha-amylase inhibitor*. *Proteins*, 40 :512–524, 2000.
- [78] P. Ashin, A. Morimoto, M. Nagase, and R. Vaillancourt. *Image Compression with Multiresolution Singular Value Decomposition and Other Methods*. *Mathematical and Computer Modelling*, 41 :773–790, 2005.
- [79] T. G. Kolda. *A Counterexample to the Possibility of an Extension of the Eckart–Young Low-Rank Approximation Theorem for the Orthogonal Rank Tensor Decomposition*. *SIAM journal on matrix analysis and applications*, 24 :762–767, 2003.
- [80] S. Scarsoglio, F. Laio, P. D’Odorico, and L. Ridolfi. *Spatial pattern formation induced by Gaussian white noise*. *Mathematical Biosciences*, 229 :174–184, 2011.
- [81] K. A. Kazakov. *Quantum theory of flicker noise in metal films*. *Physica B : Condensed Matter*, 403 :2255–2272, 2008.

BIBLIOGRAPHIE

- [82] D. M. Linn and J. W. Doran. *Effect of Water-Filled Pore Space on Carbon Dioxide and Nitrous Oxide Production in Tilled and Nontilled Soils*. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48 :1267–1272, 1984.
- [83] S. Calvet, M. Cambra-Lopez, F. Estelles, and A. G. Torres. *Characterization of gas emissions from a Mediterranean broiler farm*. *Poultry Science*, 90 :534–542, 2011.
- [84] M. H. Chantigny, P. Rochette, and D. A. Angers. *Short-term C and N dynamics in a soil amended with pig slurry and barley straw : a field experiment*. *Canadian Journal of Soil Science*, 81 :131–137, 2001.
- [85] S.C. Whalen and W.S. Reeburgh. *Moisture and temperature sensitivity of CH₄ oxidation in boreal soils*. *Soil Biology and Biochemistry*, 28 :1271–1281, 1996.
- [86] Y. Yashiro, W. R. Kadir, T. Okuda, and H. Koizumi. *The effects of logging on soil greenhouse gas (CO₂, CH₄, N₂O) flux in a tropical rain forest, Peninsular Malaysia*. *Agricultural forest and meteorology*, 148 :799–806, 2008.
- [87] M. S. Carter. *Contribution of nitrification and denitrification to N₂O emissions from urine patches*. *Soil Biology and Biochemistry*, 39 :2091–2102, 2007.
- [88] C. Müller, R.J. Stevens, and R.J. Laughlin. *Evidence of carbon stimulated N transformations in grassland soil after slurry application*. *Soil Biology and Biochemistry*, 35 :285–293, 2003.
- [89] C. Bertora, F. Alluvione, L. Zavattaro, J. W. van Groenigen, G. Velthof, and C. Grignani. *Pig slurry treatment modifies slurry composition, N₂O, and CO₂ emissions after soil incorporation*. *Soil Biology and Biochemistry*, 40 :1999–2006, 2008.
- [90] D. Klein and V. Logtestijn. *Denitrification in the top soil of managed grasslands in the Netherlands in relation to soil type and fertilizer level*. *Plant and Soil*, 63 :33–44, 1994a.
- [91] D. Klein and V. Logtestijn. *Denitrification and N₂O emission from urine-affected grassland soil*. *Plant and Soil*, 163 :231–242, 1994b.
- [92] M. Tenuta, M. Mkhabela, Denis Tremorin, L. Coppi, G. Phipps, D. Flaten, and K. Ominski. *Nitrous oxide and methane emission from a coarse-textured grassland soil receiving hog slurry*. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 138 :35–43, 2010.

BIBLIOGRAPHIE

- [93] R. Konda, S. Ohta, S. Ishizuka, S. Arai, S. Ansori, N. Tanaka, and A. Hardjono. *Spatial structures of N_2O , CO_2 , and CH_4 fluxes from *Acacia mangium* plantation soils during a relatively dry season in Indonesia*. *Soil Biology and Biochemistry*, 40 :3021–3030, 2008.
- [94] K.R. Tate, D.J. Ross, S. Saggar, C.B. Hedley, J. Dando, B.K. Singh, and S.M. Lambie. *Methane uptake in soils from *Pinus radiata* plantations, a reverting shrubland and adjacent pastures : Effects of land-use change, and soil texture, water and mineral nitrogen*. *Soil Biology and Biochemistry*, 39 :1437–1449, 2007.
- [95] J. Le Mer and P.A. Roger. *Production, oxidation, emission and consumption of methane by soils. a review*. *Eur. J. Soil Biol.*, 37 :25–50, 2001.
- [96] A. S. Dunmola, M. Tenuta, A. P. Moulin, P. Yapa, and D. A. Lobb. *Pattern of greenhouse gas emission from a Prairie Pothole agricultural landscape in Manitoba, Canada*. *Can. J. Soil Sci*, 90 :243–256, 2010.
- [97] E. G. Gregorich, P. Rochette, A. J. VandenBygaart, and D. Angers. *Greenhouse gas contributions of agricultural soils and potential mitigation practices in Eastern Canada*. In *Soil and Tillage Research*, 81 :53–72, 2005.
- [98] D. R. Bowling, A. C. Delany, A. A. Turnipseed, D. D. Baldocchi, and R. K. Monson. *Modification of the relaxed eddy accumulation to maximize measured scalar mixing ratio differences in updrafts and downdrafts*. *J. Geophys. Res.*, 104 :9121–9133, 1999.

Résumé : depuis l'ère industrielle, les émissions des gaz à effet de serre majoritairement d'origine anthropique ne cessent d'augmenter. Parmi ces gaz, les principaux concernés sont CO_2 , le N_2O et le CH_4 . Ces rejets gazeux suffisent à provoquer des modifications climatiques à court ou moyen terme. Il est donc nécessaire de comprendre les phénomènes liés à ces émissions. Afin de mieux assimiler la variabilité temporelle des émissions de N_2O et CH_4 , il est indispensable de les mesurer continuellement dans le temps en fonction des écosystèmes, des types de sol, et de disposer d'instruments de mesure performants. Le GSMA¹ grâce à ses compétences en instrumentation, a développé un spectromètre utilisant un laser à cascade quantique, QCLAS (Quantum Cascade Laser Absorption Spectrometer), dédié à la mesure *in situ* de flux de gaz produits par les sols.

Cette thèse est organisée en trois principales parties : la première est consacrée dans un premier temps aux techniques usuelles de mesure de gaz. On verra ensuite trois techniques usuelles de mesure de flux à savoir : la technique des enceintes closes, l'Eddy corrélation, et le relaxed Eddy accumulation. La seconde portera sur les différentes procédures et méthodes de traitement pour l'optimisation de la mesure expérimentale. La dernière partie portera sur les différentes campagnes de mesures réalisées avec QCLAS.

Abstract : since the industrial revolution, emissions of greenhouse gases mainly anthropogenic continue to increase. Among these gases, the main concerned are CO_2 , N_2O and CH_4 . These gas emissions are sufficient to cause climatic change in the short or medium term. It is therefore necessary to understand the phenomena linked to these emissions. To better assimilate the temporal variability of N_2O and CH_4 emissions, it is necessary to measure continuously over time in terms of ecosystems, soil types, and to have performance measurement tools. The GSMA with its expertise in instrumentation, has developed a spectrometer using a quantum cascade laser, QCLAS (Quantum Cascade Laser Absorption Spectrometer), designed to measure *in situ* gas flow produced by the soil.

This thesis is organized in three main parts : the first part is devoted first to conventional techniques for gas measurements. Then, we will examine three usual techniques of flow measurement namely : the technique of closed chambers, Eddy correlation and relaxed Eddy accumulation. The second will focus on the different procedures and treatment methods to optimize experimental measurements. The last part will focus on the various measurements campaigns made with QCLAS.

Mots clés

Spectroscopie laser, lasers à cascades quantiques, traitement du signal, mesures de flux

1. Adresse : UFR des Sciences Exactes et Naturelles, Moulin de la Housse, chemin des rousiers, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2