



HAL
open science

L'apport des nouvelles technologies de mesure pour la caractérisation des sources et puits de gaz à effet de serre

Benjamin Lebegue

► To cite this version:

Benjamin Lebegue. L'apport des nouvelles technologies de mesure pour la caractérisation des sources et puits de gaz à effet de serre. Sciences de la Terre. Université Paris Saclay (COmUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLV035 . tel-01398368

HAL Id: tel-01398368

<https://theses.hal.science/tel-01398368v1>

Submitted on 17 Nov 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2016SACLV035

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE AU LABORATOIRE DES
SCIENCES DU CLIMAT ET DE L'ENVIRONNEMENT

ECOLE DOCTORALE N° 129 SEIF
Sciences de l'Environnement d'Ile-de-France

Météorologie, océanographie, physique de l'environnement

Par

Mr Benjamin Lebegue

Titre de la thèse

L'apport des nouvelles technologies de mesure pour la caractérisation
des sources et puits de gaz à effet de serre

Soutenue publiquement le 17 Mai 2016, au LSCE

Composition du Jury :

Pr, Bousquet, Philippe	Professeur, LSCE, Saclay	Président du Jury
Dr, Henault, Catherine	Directrice de recherche, INRA Val de Loire	Rapporteur
Dr, Janssen, Christof	Chargé de recherche, LERMA, UPMC, Paris	Rapporteur
Pr, Catoire, Valéry	Professeur, LPC2E, Université d'Orléans	Examineur
Dr, Joly, Lilian	Chargé de recherche, GSMA, Université de Reims	Examineur
Dr, Belviso, Sauveur	Chargé de recherche, LSCE, Saclay	Directeur de thèse
Dr, Schmidt, Martina	Senior researcher, Institut fuer Umweltp Physik, Heidelberg	Invitée
Dr, Ramonet, Michel	Chargé de recherche, LSCE, Saclay	Invité

Résumé

Titre : L'apport des nouvelles technologies de mesure pour la caractérisation des sources et puits de gaz à effet de serre.

Mots clés : Métrologie, gaz à effet de serre, oxyde nitreux, oxysulfure de carbone, flux, gradients verticaux.

Résumé : Au cours des trois dernières décennies, les programmes d'observation des GES se sont orientés vers des échelles de plus en plus fines. Il est devenu indispensable de développer les réseaux d'observation pour s'adapter aux échelles visées. On s'oriente également vers une augmentation des espèces observables afin de disposer d'une palette de traceurs atmosphériques. Dans le cadre de l'infrastructure de recherche européenne ICOS, le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) est en charge de la veille technologique en matière d'instruments de mesure des GES. Dans le cadre de ma thèse, j'ai évalué en premier lieu les performances d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ciblant cinq composés: N_2O , CH_4 , CO , CO_2 et son isotope $^{13}CO_2$.

Hormis le FTIR, d'autres nouvelles techniques sont apparues sur le marché, en particulier concernant la mesure du N_2O . Contrairement au CO_2 et CH_4 les stations ICOS n'ont pas encore l'obligation de mesurer le N_2O car aucun instrument n'a été reconnu comme suffisamment performant. Dans le cadre de ma thèse j'ai eu la responsabilité de faire l'évaluation de sept analyseurs de N_2O provenant de cinq constructeurs différents. Grâce à cette étude, j'ai pu regrouper les analyseurs en deux catégories : les instruments performants pour de hautes fréquences de mesures (<1 min) et les instruments stables sur le long terme. La première catégorie est plus adaptée aux mesures des échanges avec les écosystèmes par la méthode des flux turbulents, alors que la deuxième permet le suivi à haute précision dans l'atmosphère. La plupart des instruments présentent une sensibilité aux variations de température ambiante ainsi qu'une correction de la vapeur d'eau insuffisante (Lebegue et al., 2016).

Par la suite, j'ai utilisé les données de N_2O obtenues avec le FTIR afin de déterminer les émissions de ce gaz à l'aide de la méthode Radon qui repose sur la corrélation entre l'accumulation nocturne du ^{222}Rn et celle de N_2O . L'instrument FTIR proposant une meilleure justesse de mesure que le GC utilisé par le passé, j'ai pu obtenir un plus grand nombre d'évènements exploitables (+46%). Par la suite, j'ai installé le FTIR sur le site de Trainou, une tour radio près d'Orléans, début 2014 afin de caractériser les gradients verticaux de N_2O et $^{13}CO_2$.

Le LSCE a acquis en mars 2015 un spectromètre laser de marque Aerodyne Research dédié à l'étude des échanges atmosphère-biosphère du carbone. Les trois composés cibles sont

CO₂, H₂O et l'oxysulfure de carbone (COS). Dans la mesure où les plantes assimilent COS et CO₂ et qu'il n'existe pas de mécanisme équivalent à la respiration du CO₂ pour le COS, l'absorption du COS par les plantes serait directement proportionnelle à leur activité photosynthétique. Dans ce contexte, j'ai évalué les performances de l'instrument Aerodyne puis comparé ces dernières à celles du GC qui évalue depuis août 2014 les variations diurne et saisonnière du rapport de mélange à l'Orme des Merisiers. Enfin, j'ai installé l'instrument Aerodyne à la tour ICOS de Saclay afin d'y documenter les variations diurnes du gradient vertical de COS.

Mes études montrent (1) que l'Aerodyne et le GC présentent des performances similaires mais que l'Aerodyne a l'avantage de nécessiter une maintenance nettement moins importante, et (2) que l'instrument Aerodyne est capable de détecter un gradient vertical de quelques ppt en période de stratification nocturne. Dans cette partie de mon travail de thèse, j'évalue aussi les variations saisonnières du COS dans la basse troposphère, déterminées à partir des données GC, que je compare à d'autres sites à travers le monde. J'ai également pu estimer sur cette période, par la méthode Radon, les vitesses de dépôt de COS sur le Plateau de Saclay. Cette méthode m'a permis de mettre en évidence l'existence d'un puits nocturne de COS dans la région du plateau de Saclay qui demeure actif quasiment tout au long de l'année.

Abstract

Title: The benefits of new innovative technologies for balancing the greenhouse gas emissions using atmospheric measurements.

Keywords: Metrology, greenhouse gases, nitrous oxide, carbonyl sulfide, fluxes, vertical gradients

Abstract: During the last three decades, GHG observations programs went towards ever smaller scales, and it is becoming necessary to develop observation networks and adapt them to the different scales studied. Besides denser networks, we are going toward an increase of the species monitored in order to have a wide range of atmospheric tracers available to identify processes. As a member of the European research program ICOS (Integrated Carbon Observing System), the LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement) is in charge of technological watch for GHG measuring analyzers. In the scope of my thesis, I first tested a Fourier Transform Infra-Red Spectrometer (FTIR) commercialized by Ecotech which can analyze five species: N₂O, CH₄, CO, CO₂ and its isotope ¹³CO₂.

Apart of the FTIR, other new technologies appeared on the market, particularly relating to N₂O measurements. Unlike CO₂ and CH₄, ICOS stations don't require measuring N₂O, as no instrument has been found to be performant enough concerning measurement precision and reliability for the ICOS network. During my thesis, I had the responsibility to make an exhaustive evaluation of seven analyzers of N₂O from five different manufacturers. I've been able to gather the analyzers in two categories: those with good high frequency measurements (< 1 min) and those which are stable over long periods. The first category is particularly adapted to measurement of exchange rates between different ecosystems, whereas the second allows for high precision monitoring of the atmosphere. Most instruments show dependence to ambient temperature variations as well as a water vapor correction either useless or lacking (Lebeque et al., AMT, 2016).

Then, I used N₂O measurements from the FTIR in order to determine night emissions of this gas by using the Radon method which calculates the correlation between the nocturnal accumulation of ²²²Rn and N₂O. Thanks to the better repeatability of the FTIR over the gas chromatograph one, I have been able to obtain more workable events than with the GC (+46%). Start of 2014, I installed the FTIR at the Trainou station, a radio tower near Orléans, in order to document the vertical gradients of N₂O and ¹³CO₂.

The LSCE received in March 2015 a laser spectrometer from Aerodyne Research dedicated to the study of atmosphere/biosphere carbon fluxes. Three species are analyzed, CO₂,

H₂O and carbonyl sulfide (COS) for which the mixing ratio in the troposphere is a million times smaller than CO₂'s. Considering that vegetation assimilate COS and CO₂ in similar proportions and that there is no mechanism similar to respiration for COS, the absorption of COS by the vegetation should be directly proportional to the photosynthetic activity. In this respect, I have characterized the performances of the new instrument Aerodyne. I then compared measurements of COS from this instrument to those obtained with a GC which document, since August 2014, the diurnal and seasonal variations of COS mixing ratios and fluxes at the LSCE. Finally, I installed the Aerodyne analyzer at the ICOS tower of Saclay in order to document the diurnal variations of the vertical gradient of COS during the winter period.

My studies showed (1) that the Aerodyne and the GC show similar performances although the Aerodyne analyzer has the advantage of needing less maintenance, and (2) that the Aerodyne analyzer is able to detect a vertical gradient of a few ppt during a nocturnal stratification. Here, I also study the seasonal variations of COS in the low troposphere, from GC data, which I compare to other stations across the world. I've also been able to estimate over this period, with the Radon method, the deposition velocity of COS over the Saclay plateau. Thanks to this method, I was able to document a nocturnal sink active for almost the full year over the Saclay Plateau.

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier mon directeur de thèse Sauveur Belviso ainsi que Michel Ramonet et Martina Schmidt pour leur encadrement continu tout au long de ma thèse, malgré des emplois du temps chargés ou même un déménagement en Allemagne. Merci pour toutes ces discussions que nous avons pu avoir durant ces 3 ans et 7 mois de thèse ainsi que pour tout le temps passé à relire mon article et ce manuscrit.

Merci à Jean-Daniel Paris, Leonard Rivier et Michel Ramonet de m'avoir accueilli dans l'équipe RAMCES puis ICOS-RAMCES.

Je remercie Antoine Berchet, Jean-Louis Bonne et Lamia Ammoura pour toutes nos discussions scientifiques (ou non) durant nos thèses. J'aurais mis le temps, mais je vous rejoins enfin dans le club des docteurs. Merci à Delphine Combaz et Ayche Orgun pour m'avoir supporté lors de tous ces voyages sur le site de Trainou toujours dans une super ambiance.

Je remercie également les membres de mon comité de thèse. Lilian Joly et Sammuël Hammer pour tous leurs conseils lors des réunions annuelles durant ma thèse. Merci à mes rapporteurs Henault Catherine et Christof Janssen pour tous leurs commentaires constructifs. Je remercie tous les membres de mon jury, le président du Jury Philippe Bousquet, Valéry Catoire et Lilian Joly pour leur présence à ma soutenance.

Merci également à toute l'équipe ICOS-RAMCES et ICOS-ATC que ce soit pour l'aide technique, scientifique, logistique ou informatique ainsi que pour la très bonne ambiance durant toutes ces années.

Pour finir, je remercie ma famille qui m'a supporté pendant toutes ces années ainsi que mes amis pour leur soutien indispensable.

UN GRAND MERCI À TOUS !!!!

Table des matières

Résumé	3
Abstract	5
Remerciements	7
Table des matières	8
Liste des figures.....	10
Liste des tableaux	18
Chapitre 1. Introduction générale.....	20
1.1. Les gaz à effet de serre dans le contexte du changement climatique	20
1.2. Le cycle du carbone	21
1.3. Le cycle biogéochimique du COS	24
1.4. Le cycle biogéochimique de l'azote et du N ₂ O	26
1.5. Réseaux de surveillance des GES.....	29
Chapitre 2. Evaluation d'analyseurs de gaz à effet de serre, et de traceurs associés.....	32
2.1. Caractérisation d'un spectromètre à Transformée de Fourier (FTIR)	32
2.1.1. Description de l'instrument	33
2.1.1.1. Principe d'un FTIR	33
2.1.1.2. Description de l'appareil FTIR et de son mode de fonctionnement pour des mesures in-situ de GES	34
2.1.1.3. Fenêtre d'acquisition des spectres.....	36
2.1.1.4. Méthode d'exploitation	37
2.1.1.5. Conditions générales opératoires	37
2.1.2. Caractérisation des performances pour toutes les espèces	39
2.1.2.1. Répétabilité sur des mesures continues.....	40
2.1.2.2. Temps de stabilisation.....	43
2.1.2.3. Répétabilité à court terme	44
2.1.2.4. Linéarité et étalonnage du FTIR	45
2.1.2.5. Répétabilité à long terme	46
2.1.2.6. Influence de la température	47
2.1.2.7. Influence de la pression et du débit.....	49
2.1.2.8. Influence de l'eau	50
2.1.2.9. Influence du CO ₂ sur les mesures	51
2.1.3. Comparaison avec un analyseur GC et un spectromètre de masse	53
2.1.4. Comparaison des deux modes de fonctionnement	56
2.2. Evaluation de sept analyseurs N ₂ O.....	59
2.2.1. Introduction	59
2.2.2. Article.....	60
2.3. Métrologie de l'oxysulfure de carbone atmosphérique.	79

2.3.1.	Quantification du COS atmosphérique par préconcentration cryogénique et chromatographie en phase gazeuse.	81
2.3.2.	Première comparaison in situ d'analyseurs de COS (LGR vs. GC).....	85
2.3.3.	Caractérisation d'un analyseur COS QCL Mini-Monitor Aerodyne Research et comparaison in-situ avec un GC	87
2.3.3.1.	Principe de la mesure	88
2.3.3.2.	Description de l'instrument.....	89
2.3.3.3.	Méthode de traitement du signal	89
2.3.3.4.	Conditions générale d'utilisation	90
2.3.3.5.	Caractérisation des performances de l'instrument	90
2.3.3.6.	Résumé du protocole expérimental et traitement des données	106
2.3.3.7.	Comparaison des protocoles de mesure	107
Chapitre 3.	Etude des échanges biosphère-atmosphère de N ₂ O.	109
3.1.	Etude des flux de N ₂ O à Gif-sur-Yvette	111
3.1.1.	Présentation de la méthode Radon	111
3.1.2.	Variabilité des flux de N ₂ O à Gif-sur-Yvette.	113
3.2.	Mesure du N ₂ O en forêt d'Orléans	118
3.2.1.	Mesure des gradients verticaux à Trainou.....	120
Chapitre 4.	Etude des échanges biosphère-atmosphère de COS.....	122
4.1.	Représentativité du site de Gif-sur-Yvette.	122
4.2.	Variations saisonnières du COS à Gif-sur-Yvette	124
4.3.	Caractérisation des sources et puits de COS dans la région du plateau de Saclay.	128
4.4.	Caractérisation du sens des échanges biosphère-atmosphère de COS en période hivernale	136
4.5.	Les sources anthropiques de COS en région Ile de France	138
Chapitre 5.	Conclusion générale	142
	Références bibliographiques	146
	Annexes	152
Annexe 1	Quatrième fenêtre d'analyse du FTIR	152
Annexe 2	Corrélation entre la température de la pièce et les mesures du FTIR.	153
Annexe 3	Article	155
Annexe 4	Calcul des flux de N ₂ O par la méthode Radon : code R.....	172
Annexe 5	Utilisation du FTIR comme instrument de contrôle qualité	178
Annexe 6	Mesure des gradients verticaux à Trainou (FTIR).....	182

Liste des figures

Figure 1.1 : Figure simplifiée du cycle du carbone. Les boites représentent les stocks de carbone en PgC (1 PgC = 10^{15} gC) dans les différents réservoirs tandis que les flèches correspondent aux échanges annuels entre ces réservoirs (PgC/an). Les flèches indiquent le sens des échanges et leurs couleurs, ainsi que les nombres associés, décrivent respectivement la situation avant l'ère anthropique et la situation actuelle (avant : en noir, actuelle : en rouge). Les nombres en rouge qui figurent dans les boites correspondent aux apports ou pertes cumulés liés aux activités humaines. Source: IPCC Fifth assessment report, « Climate change 2013, The Physical Science Basis », chapter 6.	22
Figure 1.2 : Cycle saisonnier (en rouge) et tendance moyenne (en noire, moyenne glissante d'un an) du CO ₂ à la station atmosphérique de Mauna Loa. (Source NOAA: http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/).	23
Figure 1.3 : Schéma simplifié du cycle de l'azote, source : http://www.physicalgeography.net/fundamentals/ , chapter 9.	27
Figure 1.4 : Estimation des émissions françaises de N ₂ O en kt, Source CITEPA / Format SECTEN – Avril 2015.....	28
Figure 1.5 : Réseau de stations de l'infrastructure ICOS (source ICOS : https://www.icos-ri.eu/icos-research-infrastructure/icos-national-networks).....	30
Figure 2.1 : Schéma de l'interféromètre de Michelson.....	34
Figure 2.2 : Présentation de la cellule du FTIR.....	35
Figure 2.3 : Schéma complet de distribution des gaz. Source : Manuel d'utilisateur du FTIR.	35
Figure 2.4 : Transmittance des espèces recherchées. La courbe inférieure représente le spectre de l'air humide et la courbe supérieure, décalée en transmittance pour la distinguer de la première courbe, représente le spectre de l'air sec.....	36
Figure 2.5 : Ecart-type d'Allan pour un test de stabilité de 48h réalisé du 26 au 28 avril 2013. Les figures supérieures présentent la série temporelle de 48h. Les figures inférieures représentent les écart-types d'Allan pour divers temps moyen, les échelles étant logarithmiques.....	42
Figure 2.6 : Temps de stabilisation des espèces (gauche) et des paramètres physiques (droite) après conditionnement. Le trait rouge et les valeurs à droite des figures correspondent à la valeur finale obtenue en moyennant les 10 dernières minutes de l'injection. Sur la figure de gauche les pointillées gris correspondent à deux fois la valeur de la RMC à 1 minute des espèces et permet de déterminer le moment à partir duquel l'instrument a atteint la valeur finale.	44

Figure 2.7 : Suivi des étalonnages entre le 10 mai et le 6 octobre 2015 pour CO ₂ , CH ₄ , CO, N ₂ O et δ ¹³ CO ₂ . Les différences de couleur correspondent à des étalonnages différents. Le panneau supérieur présente les différences entre les valeurs certifiées et les valeurs mesurées, la régression linéaire sur les cinq cylindres va être utilisée afin de calculer la droite d'étalonnage. Le panneau inférieur représente les résidus pour chaque cylindre par rapport à la droite d'étalonnage obtenue.	46
Figure 2.8 : Influence de la température sur la mesure. Les mesures de concentration et de température de la cellule ont été réalisées au cours d'un test de 7h, le 12 juin 2013, où l'amplitude thermique maximale était de 1°C. Les mesures ont été moyennées sur 5 minutes. Les panneaux supérieurs présentent la concentration pour chaque espèce contre la température de la cellule. Le panneau inférieur présente les résidus lorsque l'on applique la correction.....	48
Figure 2.9 : Influence de la vapeur d'eau sur les mesures. Le test a été réalisé le 18 avril 2012. Les panneaux supérieurs présentent les variations temporelles des concentrations de chaque espèce ainsi que de la concentration en eau mesurée. Les panneaux inférieurs présentent les régressions linéaires entre concentrations des espèces et concentration en eau.....	50
Figure 2.10 : Influence du CO ₂ sur le N ₂ O évaluée au cours du test réalisé le 2 mai 2012. Les spectres obtenus ont été analysés une seconde fois en utilisant une autre bande spectrale. A gauche le N ₂ O mesuré dans la fenêtre spectrale 2150-2320 cm ⁻¹ . A droite le N ₂ O mesuré dans la fenêtre 2097-2242 cm ⁻¹ . Les panneaux supérieurs présentent les variations temporelles des concentrations en N ₂ O (en noir) et en CO ₂ (en orange). Les panneaux inférieurs présentent la régression entre les deux espèces.....	52
Figure 2.11 : Comparaison entre les mesures de CO ₂ , CH ₄ , CO et N ₂ O obtenues avec le GC et celles fournies par le FTIR sur la période allant du 24 octobre 2013 au 16 mars 2014. Pour les deux instruments les données sont moyennées sur une base horaire. Les corrections présentées dans le Tableau 2.7 ont été appliquées aux données FTIR et celles-ci ont été étalonnées. Les panneaux supérieurs présentent les variations temporelles des espèces mesurées par le FTIR (en noir) et par le GC (en rouge). Le panneau inférieur présente la différence entre les deux instruments.	54
Figure 2.12 : Etude de la précision et de la stabilité des mesures en mode Static sur près de 74h du 9 au 12 septembre 2013. Les variations temporelles pour les cinq espèces mesurées sont présentées.	57
Figure 2.13 : Exemple de droite d'étalonnage obtenue le 26 novembre 2015. ln COS (en picolitres) vs ln Aire du pic de COS (en unité arbitraire).	84

Figure 2.14 : Historique des analyses du cylindre rempli et certifié par la NOAA, depuis l'installation du GC à GIF jusqu'à janvier 2016. Chaque valeur correspond à la moyenne de 4 à 38 analyses réalisées consécutivement. Concentration certifiée par la NOAA : 448,6 ppt.	84
Figure 2.15 : Inter-comparaison d'analyseurs de COS. En bas au centre l'instrument LGR-EP, en haut à gauche le système GC-PFPD. Les mesures GC ont été étalonnées à l'aide de l'étalon primaire AIR PRODUCTS alors que celles du LGR-EP sont brutes.....	85
Figure 2.16 : Concentrations de COS ambiant mesurées par le GC contre les mesures obtenues avec l'instrument LGR pendant la période allant du 7 juin au 17 juin 2013. Seules les données LGR correspondant aux 5 minutes de prélèvement d'air du GC ont été conservées. Ces dernières ont ensuite été moyennées en données horaires. $GC = 1,14 LGR + 12,3$, $R^2 = 0,95$, $n = 195$	86
Figure 2.17 : Variations temporelles du COS à l'Observatoire de Haute Provence (2 m au-dessus du sol) vues par l'instrument LGR-EP (en rose) et le GC (en noir) pendant la période allant du 12 au 17 juin 2013. Les variations de COS sont présentées sous forme d'anomalies afin de s'affranchir du biais systématique mis en évidence entre les deux instruments. La moyenne de chacune des séries temporelles figurant au centre à l'extrême droite de la figure a donc été soustraite pour générer les anomalies.....	87
Figure 2.18 : Analyseur COS/CO ₂ /H ₂ O de marque Aerodyne Research installé pendant 9 mois dans nos locaux de Gif-sur-Yvette.	87
Figure 2.19 : Spectre de transmission de l'analyseur COS/CO ₂ /H ₂ O Aerodyne.	88
Figure 2.20 : Schéma de l'analyseur COS/CO ₂ /H ₂ O Aerodyne.	89
Figure 2.21 : Ecart-type d'Allan pour un test de stabilité de 19h réalisé le 18 mars 2015 sans aucune mesure du bruit de fond (CO ₂ , figures de droite ; COS, figures de gauche). Les figures supérieures présentent la série temporelle de 19h. Les figures inférieures représentent les écart-types d'Allan pour divers temps moyen, les échelles étant logarithmiques. Les deux barres grises verticales correspondent à un temps moyen de 1 minute et 1 heure.	92
Figure 2.22 : Ecart-type d'Allan pour un test de stabilité de 23h réalisé le 31 mars 2015, avec une mesure du bruit de fond toutes les 20 minutes (CO ₂ , figures de droite ; COS, figures de gauche). Les figures supérieures présentent la série temporelle de 23h. Les figures inférieures représentent les écart-types d'Allan pour divers temps moyen, les échelles de temps étant logarithmiques. Les deux barres grises verticales correspondent à un temps moyen de 1 minute et 1 heure.	93
Figure 2.23 : Temps de stabilisation des concentrations des espèces CO ₂ et COS, et de deux paramètres de fonctionnement du spectromètre (pression et température du gaz dans la cellule). Cette figure présente la moyenne minute par minute des 25 injections d'un gaz cible. Les valeurs sont présentées sous la forme de la différence au temps t à la valeur finale calculée à l'aide des	

cinq dernières minutes de l'injection. Pour chaque paramètre, la valeur finale est indiquée sur la droite de la figure. Les pointillés gris sur la figure du CO₂ correspondent à la recommandation de la WMO. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type des 25 injections réalisées lors de ce test. 95

Figure 2.24 : Détermination de la linéarité de l'analyseur Aerodyne contrôlée en novembre 2015 à partir de trois cylindres de référence: un cylindre rempli par la NOAA (452,3 ppt) et deux cylindres remplis par nos soins (526,7 et 729,6 ppt). La pente de la régression linéaire est égale à 0,95 et l'ordonnée à l'origine (-1,0 ppt) n'est pas significativement différente de zéro au seuil de 5% ($R^2 = 0,9994$). 97

Figure 2.25 : Variations temporelles du COS ambiant mesurées par le GC (en rouge) et par l'Aerodyne (en noir) (panneau supérieur) du 11 au 25 mai 2015. Le panneau inférieur présente la régression linéaire entre les deux jeux de données. Les données de l'Aerodyne ont été moyennées pendant une période de 5 minutes correspondant à l'étape de pré-concentration cryogénique nécessaire à la quantification du COS par GC/PFPD. Les données de l'instrument Aerodyne sont exprimées en air sec après avoir appliqué la correction d'eau établie au laboratoire. Elles ne sont bien sûr pas étalonnées. On obtient ainsi une pente égale à 0,92 entre l'Aerodyne et le GC avec une ordonnée à l'origine pratiquement nulle ($R^2 = 0,9$). 98

Figure 2.26 : Comparaison des deux méthodes d'étalonnage. La figure supérieure présente les variations temporelles des mesures de COS étalonnées par la méthode à deux étalons (en noir) et par la méthode à un étalon (en rouge) du 4 au 31 décembre 2015. Les mesures ont été moyennées sur une heure. 99

Figure 2.27 : Le gaz cible certifié ($729,60 \pm 11,3$ ppt par les mesures GC) a été analysé pendant 19 minutes tous les jours du 7 décembre 2015 au 03 janvier 2016. Les dernières 10 minutes de chaque analyse sont moyennées afin d'obtenir la valeur de l'injection. Le panneau supérieur représente les données COS non étalonnées (données brutes), tandis que le panneau inférieur représente les données COS étalonnées avec la méthode utilisant un seul étalon. 101

Figure 2.28 : Influence de la température sur les mesures de CO₂ (figures de gauche) et de COS (figures de droite). La série temporelle est représentée dans les panneaux supérieurs. La courbe jaune correspond à l'écart à la moyenne de la température de l'instrument au cours de la durée de l'expérience (pratiquement équivalente à la température de la pièce). La courbe rouge représente l'écart à la moyenne de la température de la cellule qu'il a fallu multiplier par 10 pour rendre ses variations visibles puisque cette partie de l'instrument est thermostatée. Les données sont moyennées sur une minute. Les relations concentration vs. température sont présentées dans les panneaux inférieurs. 102

Figure 2.29 : Variations du rapport air humide (après application de la correction du constructeur) sur air sec en fonction du taux de vapeur d'eau. Toutes les données ont été moyennées sur une minute (CO₂, panneau de gauche ; COS, panneau de droite). Les trois expériences consécutives sont ensuite moyennées afin d'obtenir la valeur moyenne et l'écart-type correspondant. La courbe rouge correspond à la régression du second degré calculée entre le rapport air humide / air sec et le pourcentage de vapeur d'eau. Le trait noir correspond à la droite de dilution théorique représentant ce que l'on aurait attendu si la correction appliquée par le constructeur n'avait pas été appliquée. 104

Figure 2.30 : Variations de la différence entre échantillons en air humide et en air sec en fonction du pourcentage de vapeur d'eau. Toutes les mesures ont été moyennées sur une minute. Les trois expériences consécutives sont ensuite moyennées afin d'obtenir la valeur moyenne et l'écart-type correspondant. La courbe rouge correspond à la régression du second degré entre la différence air humide / air sec et le pourcentage de vapeur d'eau..... 104

Figure 2.31 : Comparaison de mesures d'air ambiant réalisées simultanément par le GC et l'instrument Aerodyne à GIF pendant le mois de juin 2015 (les données laser sont moyennées par tranches de 5 minutes en accord avec le mode de fonctionnement du pré-concentrateur cryogénique). Le panneau supérieur présente les variations temporelles de COS par l'Aerodyne (en noir) et le GC (en rouge). Le panneau central représente la différence entre les deux instruments en ne sélectionnant que les données communes. L'écart-type des injections de 5 minutes est représenté dans le panneau inférieur. 105

Figure 2.32 : Etude de la variabilité de la précision de l'instrument Aerodyne durant le mois de juin 2015. Les mesures sont moyennées par minute. Les figures de gauche correspondent au jeu complet de données, et les figures de droite correspondent aux données dont l'écart-type est inférieur à 40 ppt. Les panneaux supérieurs représentent la série temporelle de COS (moyennes minutes), les panneaux inférieurs représentent les écart-types associés aux données minutes..... 106

Figure 3.1 : Le panneau supérieur présente les variations de CH₄ du 17 au 21 septembre 2012 obtenues avec le FTIR à Valence et à titre de comparaison celles obtenues à Gif-sur-Yvette avec un GC. Les panneaux inférieurs présentent les variations de la direction du vent, de la vitesse du vent et de la température. Source: Kwok et al. (2015a). 111

Figure 3.2 : Localisation du site de Gif-sur-Yvette..... 114

Figure 3.3 : Comparaison des mesures de N₂O obtenues avec le FTIR (panneau supérieur) et avec le GC (panneau inférieur) du 14 au 26 janvier 2014 à Gif-sur-Yvette..... 115

Figure 3.4 : Flux de N₂O calculés par la méthode Radon avec les données du FTIR (en noir) et du GC (en rouge) entre Juin 2012 et Mars 2014. Chaque point correspond à un événement nocturne

ayant remplis les critères de sélection. 141 événements ont été obtenus avec le FTIR contre 106 avec le GC.	116
Figure 3.5 : Flux mensuels de N ₂ O calculés à partir des flux de N ₂ O obtenus par la méthode Radon avec le FTIR (en noir) et le GC (en rouge) entre Juin 2012 et Mars 2014 (panneau supérieur). Le panneau inférieur représente le nombre d'évènements nocturnes ayant été détecté par mois pour le FTIR (en noir) et pour le GC (en rouge), seule les périodes durant lesquelles les deux instruments fonctionnaient ont été prises en compte.	117
Figure 3.6 : Photos de l'installation FTIR à Trainou. A gauche le FTIR correspond au caisson noir posé sur la table au centre de la salle. A droite, on peut voir les bouteilles (N ₂ , gaz cible et gaz étalons) alignées à l'arrière du FTIR (ce dernier étant sur la droite de la photo).	119
Figure 3.7 : Cycles diurnes moyens reconstitués à partir des mesures de N ₂ O à deux niveaux au-dessus du sol (tour ICOS de Trainou; 5 et 180 m) pour le mois d'août 2015 et le mois de janvier 2016. Les valeurs correspondent aux moyennes mensuelles des anomalies horaires par rapport à la moyenne journalière des deux niveaux combinés. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type de la moyenne des anomalies horaires.	121
Figure 4.1 : Variabilité spatio-temporelle du rapport de mélange du COS et de l'activité du ²²² Rn au-dessus du plateau de Saclay au cours des mois de décembre 2015 et janvier 2016 (panneau supérieur). Les deux sites (tour ICOS de Saclay (en rouge, mesures laser étalonnées, 10 m d'altitude) et station de l'Orme des Merisiers (en noir, mesures GC étalonnées, 7 m d'altitude)) sont distants d'environ 2 km. Le ²²² Rn (en bleu) est mesuré à l'Orme. La différence entre les deux sites (Saclay – l'Orme, en ppt) est représentée dans le panneau inférieur.	123
Figure 4.2 : Contrôle qualité des mesures de l'instrument Aerodyne pendant les deux premiers mois de son déploiement sur site. Le gaz cible utilisé, certifié en novembre 2015, contenait 729,6 ± 11,3 ppt. Les données COS ont été étalonnées avec la méthode utilisant un seul étalon.	124
Figure 4.3 : Variations temporelles entre 2014 et 2016 des rapports de mélange du COS et du CO ₂ mesurés par chromatographie en phase gazeuse à la station de Gif-sur-Yvette (respectivement en bleu et en rouge) mises en perspective avec celles de la station de Mace Head (MHD, Irlande, orientation secteur mer). La courbe supérieure noire représente le cycle saisonnier climatologique à MHD reconstitué à partir de 15 années de mesures mensuelles à raison d'une à deux mesures par mois (données NOAA/ESRL téléchargées depuis http://www.esrl.noaa.gov/gmd/dv/data/).	125
Figure 4.4 : Cycle saisonnier des rapports de mélange du COS (haut) et du CO ₂ (bas) en plusieurs sites de l'hémisphère nord (Gif-sur-Yvette (GIF), Mace Head (MHD), Niwot Ridge (NWR), Barrow (BRW), Park Falls (LEF), Mauna Loa (MLO)). Dans la colonne de gauche figurent les valeurs absolues des rapports de mélange et, dans celle de droite, les valeurs normalisées en ayant choisi le mois d'avril comme référence. Toutes les courbes sauf celles de Gif et de Paris	

représentent les cycles saisonniers climatologiques reconstitués à partir de 15 années de mesures mensuelles à raison d'une à deux mesures par mois (données NOAA/ESRL téléchargées depuis http://www.esrl.noaa.gov/gmd/dv/data/). Celle de Gif a été reconstituée à partir de la série temporelle présentée précédemment (Figure 4.3). Celle de Paris, obtenue par l'instrument FTIR de Jussieu (0-10 km d'altitude, Yao Té communication personnelle) a été reconstituée à partir des données FTIR des années 2009 à 2013.	127
Figure 4.5 : Variations diurnes du rapport de mélange du COS et de l'activité du ^{222}Rn au-dessus du plateau de Saclay au cours du mois d'avril 2015 (site Gif, 9 au 16 avril 2015).	130
Figure 4.6 : Variations temporelles des flux de COS à Gif-sur-Yvette calculées par la méthode Radon sur la période septembre 2014 – janvier 2016. Flux positifs = émissions de COS. Flux négatifs = absorption de COS.....	131
Figure 4.7 : Variations temporelles des vitesses de dépôt et de production du COS à Gif-sur-Yvette calculées par la méthode Radon sur la période septembre 2014 - janvier 2016.....	132
Figure 4.8 : Variations temporelles de la vitesse de dépôt d'H ₂ à Gif-sur-Yvette calculée par la méthode Radon sur la période de septembre 2014 à janvier 2016.	133
Figure 4.9 : Variations temporelles des vitesses de dépôt communes au COS et à l'H ₂ (haut) et étude de la relation vCOS vs. vH ₂ (bas). La droite rouge correspond à la régression linéaire entre les deux variables, les droites oranges à l'intervalle de confiance à 95% et les droites grises correspondent aux rapports vCOS/vH ₂ = 2:1, = 1:1, = 0,75:1 et = 0,5:1. Les mesures couplées réalisées les années antérieures (Belviso et al., 2013) figurent sous forme de points bleus.	134
Figure 4.10 : Relations vCOS vs. vH ₂ triées par saison. La droite rouge correspond à la régression linéaire entre les deux variables et les droites grises correspondent aux rapports vCOS/vH ₂ = 2:1, =1:1, = 0,75:1 et = 0,5:1.	135
Figure 4.11 : Cycles diurnes moyens reconstitués à partir des mesures de COS (analyseur Aerodyne, panneau de droite) et de CO ₂ (analyseur Picarro, panneau de gauche) à trois niveaux au-dessus du sol (tour ICOS de Saclay ; 10, 60 et 100m) pendant la période décembre 2015 – janvier 2016. Les valeurs sont exprimées en anomalies par rapport à la moyenne journalière combinée des niveaux. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type de la moyenne des valeurs horaires.	137
Figure 4.12 : Variabilité temporelle du rapport de mélange du COS et de l'ozone (source SIRTA) au-dessus du plateau de Saclay au cours du mois de juillet 2015 (du 1 au 7) lors d'un épisode ayant donné lieu à une alerte à la pollution à l'ozone (source AIR PARIF).	138
Figure 4.13 : Variabilité temporelle du rapport de mélange du COS et de la concentration des particules de taille inférieure à 2,5 µm (source SIRTA, figure de gauche) au-dessus du plateau de	

Saclay au cours du mois de mars 2015 (du 17 au 23) lors d'un épisode ayant donné lieu à une alerte à la pollution aux particules (source AIR PARIF). La figure de droite représente les rétro-trajectoires des masses d'air ayant survolé à 12:00 TU le site de Gif-sur-Yvette (source NOAA). La partie supérieure de la figure présente la trace au sol du parcours de la masse d'air, la partie inférieure représentant l'altitude de la masse d'air au cours du transport. La position et l'altitude de la masse d'air sont calculées toutes les 12h rétroactivement..... 139

Figure 4.14 : Variabilité temporelle du rapport de mélange du COS et de la concentration des particules de taille inférieure à 2,5 μm (source SIRT, figure de gauche) au-dessus du plateau de Saclay au cours du mois de janvier 2016 (du 21 au 27) lors d'un épisode ayant donné lieu à une alerte à la pollution aux particules (source AIR PARIF). La figure de droite représente les rétro-trajectoires des masses d'air ayant survolé à 12:00 TU le site de Gif-sur-Yvette (source NOAA). La partie supérieure de la figure présente la trace au sol du parcours de la masse d'air, la partie inférieure représentant l'altitude de la masse d'air au cours du transport. La position et l'altitude de la masse d'air sont calculées toutes les 12h rétroactivement..... 140

Figure 5.1 : Analyses du gaz cible D609272 (rempli le 22/05/15) réalisées par le FTIR environ toutes les 26 heures du 11 décembre 2015 au 21 février 2016. Contenu certifié par un analyseur CRDS Picarro le 21/07/15 : 397,95 ppm de CO_2 , 1939,11 ppb de CH_4 et 180,32 ppb de CO. 178

Figure 5.2 : Comparaison des mesures de CO_2 (panneaux supérieurs), CH_4 (panneaux centraux) et CO (panneaux inférieurs) réalisées par le FTIR (en noir) et le CRDS (Picarro) (en rouge) à Trainou du 11 Décembre 2015 au 20 Février 2016. Les données sont moyennées sur une base horaire. Colonne de gauche : mesures à 5 m, colonne de droite : mesures à 180 m. 179

Figure 5.3 : Analyses du gaz cible D609152 par le Picarro réalisées environ toutes les 16 heures du 11 décembre 2015 au 21 février 2016. Contenu certifié par un analyseur CRDS Picarro le 17/02/15 : 396,71 ppm de CO_2 , 1918,3 ppb de CH_4 et 227 ppb de CO. 180

Figure 5.4 : Le panneau supérieur représente les variations temporelles de $\delta^{13}\text{CO}_2$ obtenues à 5 m (en noir) et 180 m (en rouge) de juillet 2015 à janvier 2016. Les données sont moyennées sur une base horaire. Les différences entre les deux niveaux sont représentées dans le panneau inférieur. 183

Figure 5.5 : Cycles diurnes moyens reconstitués à partir des mesures de CO_2 , CO, CH_4 , N_2O et $\delta^{13}\text{CO}_2$ à deux niveaux au-dessus du sol (tour ICOS de Trainou; 5 et 180 m) pour le mois d'août 2015 (panneaux supérieurs) et le mois de janvier 2016 (panneaux inférieurs). Les valeurs sont exprimées en anomalies par rapport à la moyenne journalière des deux niveaux combinés. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type de la moyenne des anomalies horaires..... 184

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Bilan des sources et puits du COS troposphérique (Launois et al., 2015b). Unité: GgS.a ⁻¹	25
Tableau 2.1 : Valeurs certifiées de l'échelle d'étalonnage fournies par l'institut Max Planck pour CO ₂ , CH ₄ , CO et N ₂ O (certifiées le 15 juin 2012) et par le spectromètre de masse du laboratoire pour les isotopes 13 et 18 du CO ₂ (certifiées du 27 au 30 septembre 2013).	39
Tableau 2.2 : Recommandations de la WMO, émises en juin 2013.	40
Tableau 2.3 : Répétabilité sur des mesures continues pour différents temps moyens. * le temps moyen d'une minute correspond aux données brutes.	41
Tableau 2.4 : Répétabilité à court terme. La valeur Pic à pic correspond à la différence entre la plus haute et la plus basse injection.....	44
Tableau 2.5 : Répétabilité sur le long terme. Ce test regroupe 40 injections d'un gaz cible réparties sur plus de 40 jours du 13 décembre 2015 au 24 janvier 2016. Un étalonnage est réalisé environ une fois par mois.	47
Tableau 2.6 : Influence de la température de la pièce sur les mesures du FTIR. Durant ce test, la température du laboratoire a été augmentée et diminuée plusieurs fois (entre 16,9 et 33,9 °C).....	49
Tableau 2.7 : Récapitulatif des corrections appliquées aux mesures lors du traitement des données.	52
Tableau 2.8 : Mesures de δ ¹³ CO ₂ obtenues pour deux gaz cibles (identifiants D856134 et D609139). Le gaz cible D856134 a été analysé 10 fois et celui référencé D609139 78 fois de juillet à septembre 2013. Les deux gaz cibles ont été analysés quatre fois au spectromètre de masse en septembre 2013 et certifiés.	55
Tableau 2.9 : Comparaison des RMC (pour des données brutes) et des dérives entre les deux modes de fonctionnement du FTIR.....	56
Tableau 2.10 : Répétabilité à court terme pour les deux modes de fonctionnement.....	58
Tableau 2.11 : Etalons utilisés pour quantifier le COS atmosphérique. L'étalon primaire préparé en usine par AIR PRODUCTS a été ré-étalonné deux fois afin de détecter une éventuelle dérive de l'étalon COS au cours du temps:	83
Tableau 2.12 : Répétabilité des mesures continues sur 19h dans le cas où une correction du zéro de l'instrument n'est pas appliquée, et sur 23h dans le cas où cette correction est appliquée toutes les 20 minutes. La dérive correspond à la pente de la régression linéaire appliquée à toute la durée des séries temporelles.	93

Tableau 2.13 : Répétabilité à court terme. Le paramètre 1σ correspond à l'écart-type des 19 injections. La valeur pic à pic correspond à la différence entre l'injection la plus haute et la plus basse. 96

Chapitre 1. Introduction générale

1.1. Les gaz à effet de serre dans le contexte du changement climatique

Il est incontestable que notre planète est depuis de nombreuses décennies en phase de réchauffement. Ainsi le cinquième rapport du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) estime que le réchauffement moyen a atteint $0,85^{\circ}\text{C}$ au cours de la période 1880-2012 (IPCC, 2013). Cette tendance au réchauffement est en grande partie attribuable aux activités humaines qui ont modifié la composition de l'atmosphère et, en conséquence, le bilan radiatif de la planète. Ainsi, les principaux gaz à effet de serre (GES) que sont le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), et l'oxyde nitreux (N_2O) ont atteint des niveaux sans précédent depuis 800 000 ans (Bereiter et al., 2015; Meure et al., 2006; Spahni et al., 2013). Les rapports de mélange actuels du CO_2 , du CH_4 et du N_2O mesurés à 3397 m d'altitude à l'observatoire de Mauna Loa, considérée comme la station de référence de l'hémisphère nord, sont respectivement égaux à 404,02 ppm, 1843,2 ppb et 329,5 ppb en ce début d'année 2016 (source NOAA, <http://www.esrl.noaa.gov>) soit respectivement 45%, 155% et 22% supérieurs à ceux de l'époque préindustrielle: 278 ppm de CO_2 en 1750 (Etheridge et al., 1996), 722 ppb de CH_4 en 1750 (Dlugokencky et al., 2005; Etheridge et al., 1998) et 270 ppb de N_2O en 1750 (Prather et al., 2012). En termes de bilan radiatif, l'accumulation des GES dans l'atmosphère depuis l'époque préindustrielle est équivalente à un apport supplémentaire cumulé d'énergie de l'ordre de $2,29 \text{ W m}^{-2}$ responsable du réchauffement actuel (IPCC, 2013).

Dans ce contexte, l'intérêt pour la mesure des gaz à effet de serre tels que CO_2 , CH_4 , N_2O , SF_6 et les composés organo-halogénés s'est fortement développé depuis une trentaine d'années. Des réseaux de mesure des concentrations de ces différents gaz sont indispensables à la fois pour constater très précisément leur augmentation dans l'atmosphère, mais aussi pour évaluer les capacités prédictives des modèles du système Terre. Ces derniers demandent une amélioration des connaissances des flux naturels et anthropiques (et leurs interactions) obtenue grâce à l'assimilation dans les modèles des principaux cycles biogéochimiques (carbone et azote en particulier) de mesures atmosphériques.

Si les analyseurs de CO_2 et CH_4 atmosphériques sont dorénavant capables d'observer précisément, et en continu, les variations de ces gaz à différentes échelles spatio-temporelles, les analyseurs de composés tels le N_2O ou l'oxysulfure de carbone (COS , utilisé comme traceur de l'activité photosynthétique) n'ont pas encore atteint ce même degré de maturité. Cependant, depuis plusieurs années de nouveaux analyseurs mesurant en continu ces espèces sont développés et présentent des performances de plus en plus fines promettant la caractérisation des variations de

N₂O et COS. Mon travail de thèse s'inscrit donc dans une optique de caractérisation de ces nouveaux analyseurs et leur apport pour la compréhension des cycles biogéochimiques des composés analysés.

1.2. Le cycle du carbone

Le cycle du carbone représente les échanges entre les différents réservoirs de matière que sont la lithosphère, la biosphère, l'hydrosphère et l'atmosphère (Figure 1.1). Les quantités de carbone et les flux échangés entre ces réservoirs se mesurent en PgC soit en milliards de tonnes de carbone ou GtC. On constate donc que le réservoir de carbone atmosphérique s'est accru au total d'environ 240 GtC pendant que le stock de carbone fossile s'est quant à lui vidé d'environ 365 GtC. La biosphère continentale (végétation et sols) aurait perdu environ 30 GtC mais cette estimation est entachée d'une très large incertitude. Les océans quant à eux ont vu leur stock de carbone croître. De ce bilan il ressort donc que plus de la moitié des émissions anthropiques de carbone (+8,9 GtC/an en 2011) est absorbée par les océans (-2,3 GtC/an) et la biosphère continentale (-2,6 GtC/an), tandis que le complément (4GtC/an) est accumulé dans l'atmosphère (Le Quere et al., 2015).

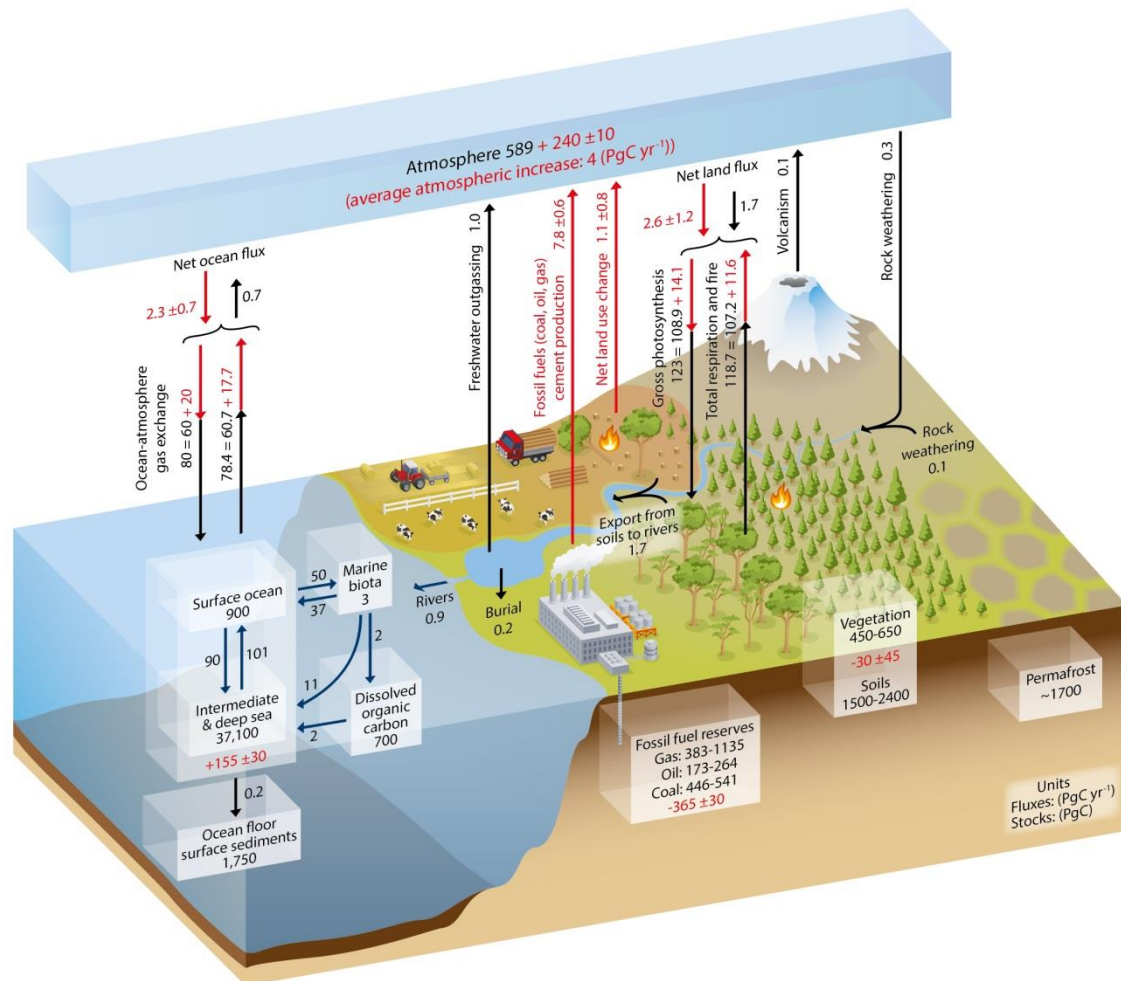


Figure 1.1 : Figure simplifiée du cycle du carbone. Les boîtes représentent les stocks de carbone en PgC (1 PgC = 10^{15} gC) dans les différents réservoirs tandis que les flèches correspondent aux échanges annuels entre ces réservoirs (PgC/an). Les flèches indiquent le sens des échanges et leurs couleurs, ainsi que les nombres associés, décrivent respectivement la situation avant l'ère anthropique et la situation actuelle (avant : en noir, actuelle : en rouge). Les nombres en rouge qui figurent dans les boîtes correspondent aux apports ou pertes cumulés liés aux activités humaines. Source: IPCC Fifth assessment report, « Climate change 2013, The Physical Science Basis », chapter 6.

La série temporelle du CO_2 atmosphérique mesurée à Mauna Loa illustre l'accumulation du CO_2 dans l'atmosphère (Figure 1.2, courbe noire). Cette station située dans le Pacifique Nord, documente depuis 1957 (Keeling, 1960) les variations saisonnières et la tendance de long terme du CO_2 atmosphérique. Sa situation géographique et l'altitude à laquelle les échantillons d'air sont prélevés font de Mauna Loa une station représentative de l'hémisphère nord. Même au centre du Pacifique et à plus de 3 km d'altitude, les données mettent en évidence les effets de la biosphère continentale qui contrôle les variations saisonnières du CO_2 dans l'hémisphère nord. La concentration atmosphérique du CO_2 décroît au cours du printemps et en été lorsque l'activité photosynthétique des végétaux terrestres supplante la respiration des écosystèmes et les émissions anthropiques.

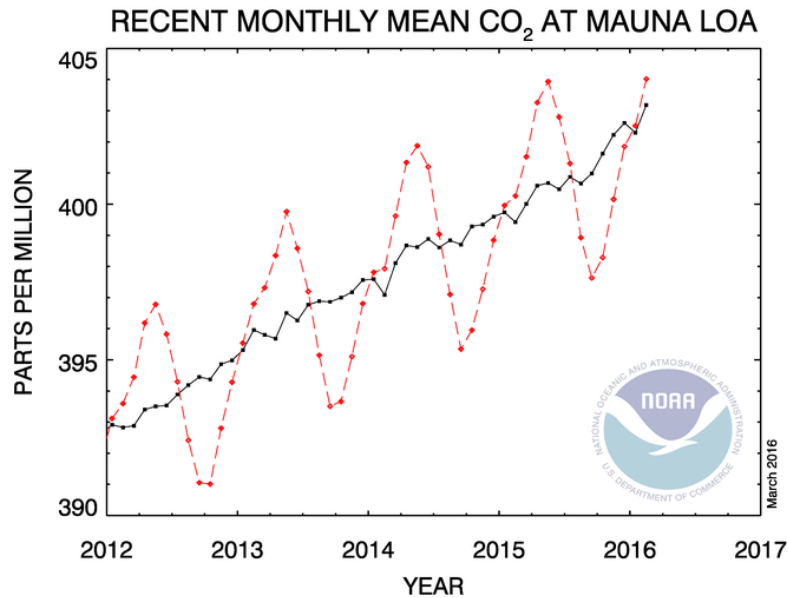
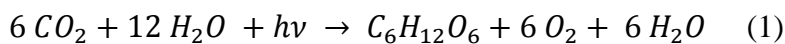
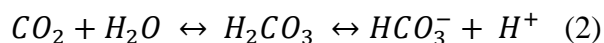


Figure 1.2 : Cycle saisonnier (en rouge) et tendance moyenne (en noire, moyenne glissante d'un an) du CO₂ à la station atmosphérique de Mauna Loa. (Source NOAA: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>).

L'activité photosynthétique des végétaux est aussi appelée production primaire brute, Gross Primary Production ou GPP en anglais. La photosynthèse consomme du CO₂, de l'eau et de l'énergie (sous forme de lumière notée $h\nu$) et produit des glucides et de l'oxygène selon l'équation suivante qui occulte de nombreuses étapes intermédiaires :



Le CO₂ diffuse depuis l'atmosphère à l'intérieur des feuilles par le biais des stomates (orifices à la surface de la feuille, souvent inférieure) et une étape clé de l'assimilation du CO₂ consiste en une hydratation de celui-ci par l'enzyme anhydrase carbonique selon l'équation réversible suivante :



La GPP est évaluée dans la Figure 1.1 à 123 GtC/an mais ce flux est entaché d'erreur ($\pm 20\%$) qu'il convient de réduire autant que faire se peut pour, certes, dresser un meilleur inventaire du cycle du carbone, mais aussi pour mieux mesurer les conséquences sur la GPP de l'augmentation du CO₂ de l'atmosphère (effet de fertilisation du CO₂) qui est un enjeu important pour le futur dans le contexte du changement climatique (Gloor et al., 2010).

Une part importante du CO₂ fixé sous forme de carbone organique au cours du processus photosynthétique est reminéralisée par la respiration des plantes, mais aussi par les organismes

hétérotrophes qui se nourrissent de végétaux. Une autre fraction de CO₂ est réémise dans l'atmosphère lors des incendies. Les flux de CO₂ résultant de la respiration autotrophe, hétérotrophe et des feux sont évalués Figure 1.1 à 118,7 GtC/an, mais de nombreuses interrogations demeurent. Quels seront en particulier les effets du changement climatique sur la respiration autotrophe et hétérotrophe, ou encore sur la combustion de la matière organique aérienne et celle stockée dans les sols? Dans ce domaine également, il va falloir dresser des inventaires plus précis et évaluer la capacité future de la biosphère en tant que puits du carbone atmosphérique au vu des changements climatiques qui s'annoncent (augmentation des températures, changement de la pluviométrie, évènements extrêmes plus fréquents et plus intenses). C'est dans ce cadre que s'inscrit en partie mon travail de thèse qui vise à utiliser l'oxysulfure de carbone (COS) comme traceur des échanges air-végétation de CO₂.

1.3. Le cycle biogéochimique du COS

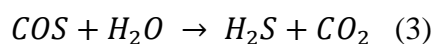
L'oxysulfure de carbone (carbonyl sulfide en anglais) est une molécule à structure linéaire constituée d'un atome de carbone, un d'oxygène et un de soufre (O=C=S). Le COS est le composé soufré gazeux le moins réactif dans l'atmosphère et, en conséquence, le plus abondant. C'est un gaz à effet de serre puisque son potentiel de réchauffement planétaire exprimé en moles est respectivement égal à 132 (à 20 ans) et 36 (à 100 ans, (Bruhl et al., 2012)), celui du CO₂ étant égal à 1. Mais du fait de sa faible abondance dans l'atmosphère (environ 500 ppt), il n'est généralement pas pris en compte dans le budget des GES. Puisqu'une partie du COS troposphérique est transportée dans la stratosphère où sa photo-oxydation va contribuer à la formation d'aérosols sulfatés, il est aussi classé dans la catégorie des gaz à effet écran de moindre importance. Les deux effets se compensant, on n'attribue au COS aucun effet significatif sur le bilan radiatif (Bruhl et al., 2012) même si ce gaz a eu tendance à s'accumuler dans l'atmosphère au cours de l'ère industrielle: + 70% depuis le début de l'anthropocène (Montzka et al., 2004). Les émissions anthropogéniques de ce gaz proviennent de trois sources principales : la production industrielle de CS₂, composé qui est rapidement oxydé en COS (Chin and Davis, 1993), la combustion du charbon et la production d'aluminium (Campbell et al., 2015; Watts, 2000). Les émissions naturelles de ce gaz se font directement sous forme de COS (océans, sols anoxiques, volcans) ou après oxydation du sulfure de diméthyle d'origine essentiellement océanique (Launois et al., 2015a; Launois et al., 2015b) (Tableau 1.1).

Tableau 1.1 : Bilan des sources et puits du COS troposphérique (Launois et al., 2015b). Unité: GgS.a⁻¹

		Flux entrants et sortants (GgS.a ⁻¹)
Puits	Absorption par la végétation	-708
	Absorption par les sols	-283
	Destruction par les radicaux OH	-110
Puits totaux		-1101
Sources	Sols anoxiques et zones humides	50
	Emissions directe et indirecte de COS par les océans	808
	Emissions anthropogéniques directes de COS	58
	Emissions anthropogéniques indirectes de COS	104
	Combustion de biomasse	71
Sources totales		1091
Flux net total		-10*

* Le bilan des sources et puits est équilibré puisque les flux ont été optimisés à l'aide des mesures atmosphériques du réseau NOAA

Le COS est consommé par deux puits naturels principaux : la végétation et les sols, ses puits photochimiques dans la troposphère et la stratosphère étant de plus faible ampleur. L'absorption du COS par la végétation se fait comme pour le CO₂ à travers les stomates des feuilles, une fois à l'intérieur de la plante le COS étant hydrolysé suivant l'équation suivante :



Celle-ci partage de nombreux points communs avec l'équation (2) puisque cette réaction chimique est également catalysée par l'enzyme anhydrase carbonique. En revanche, l'hydrolyse du COS est une réaction non réversible. Les plantes ne produisent donc pas de COS alors qu'elles respirent du CO₂. C'est cette particularité qui est exploitée afin d'utiliser l'absorption du COS par les plantes pour estimer indirectement la GPP (Asaf et al., 2013; Campbell et al., 2008; Montzka et al., 2007) à l'aide d'une équation du type :

$$GPP = F_{COS} \left(\frac{C_{aCO_2}}{C_{aCOS}} \right) \left(\frac{1}{LRU} \right) \quad (4)$$

où F_{COS} correspond au flux de COS, C_{aCO_2} et C_{aCOS} correspondent aux concentrations atmosphériques en CO₂ et COS respectivement, et LRU (selon le terme anglais « Leaf Relative Uptake ») correspond au rapport des vitesses de dépôt des deux espèces via les stomates. Les sols contenant de l'anhydrase carbonique et d'autres enzymes capables d'hydrolyser la molécule de COS (COS-lyases), on se rend compte de la limite de cette approche. Si la diffusion du COS dans

les sols et son hydrolyse chimique se produisent en quantités non négligeables, alors il conviendra de corriger les flux bruts de COS de la contribution des sols pour obtenir F_{COS} .

Trois méthodes peuvent être actuellement utilisées pour documenter les flux de COS. La première est la méthode de la covariance des turbulences (Eddy covariance) qui évalue les variations haute-fréquence de la vitesse verticale du vent et celles du rapport de mélange du COS pour en dériver un flux. Cette dernière a été rendue possible depuis l'apparition d'analyseurs capables de mesurer ce composé à des fréquences pouvant aller jusqu'à 10 Hz. Ainsi plusieurs équipes ont mis à profit ces instruments pour quantifier les flux de COS dans différents environnements, zones agricoles et forêts (Asaf et al., 2013; Billesbach et al., 2014; Maseyk et al., 2014). La seconde méthode, appelée méthode Radon, utilise l'accumulation du radon-222 dans la couche limite nocturne, la mesure en parallèle d'une accumulation ou d'une disparition du COS, ainsi qu'une estimation des émissions de radon depuis le sol, pour en dériver un flux entrant ou sortant selon que le sol absorbe ou produit le gaz COS (Belviso et al., 2013). La troisième méthode consiste à étudier le gradient vertical du COS (Berresheim and Vulcan, 1992). Jusqu'à récemment, peu d'instruments étaient capables de mesurer fréquemment le gradient vertical du COS.

1.4. Le cycle biogéochimique de l'azote et du N_2O

Le cycle biogéochimique de l'azote (Figure 1.3) et celui du carbone sont particulièrement liés, puisqu'ils sont tous les deux dépendants des métabolismes des organismes vivants. Avant l'époque industrielle, la principale source d'oxydes d'azote dans l'atmosphère était liée à l'activité électrique des orages (oxydation du diazote atmosphérique (N_2) grâce à l'énergie fournie par les éclairs et la foudre). Le diazote atmosphérique (N_2) est aussi transformé en ammoniacque (NH_3) par l'activité microbienne des sols, alors que d'autres formes de cette dernière reminéralisent l'azote organique et inorganique en N_2 mais aussi en oxyde nitreux (N_2O), ce processus étant appelé dénitrification, (Ayres and Scriber, 1994). Or cet équilibre naturel a été rompu depuis l'ère industrielle, à partir de laquelle les émissions anthropiques sont devenues de plus en plus importantes jusqu'à surpasser les sources naturelles. Il existe trois principales sources anthropogéniques de composés azotés : (1) le processus industriel Haber-Bosch permettant de fabriquer du NH_3 , (2) la combustion des combustibles fossiles qui produit des oxydes d'azote et (3) la culture des légumineuses et autres procédés agricoles à travers la fixation biologique de l'azote. Parmi les composés azotés gazeux autres que N_2 , le N_2O est l'un des plus importants de par son abondance dans l'atmosphère et son haut potentiel de réchauffement climatique 298 fois supérieur à celui du CO_2 (pour 100 ans).

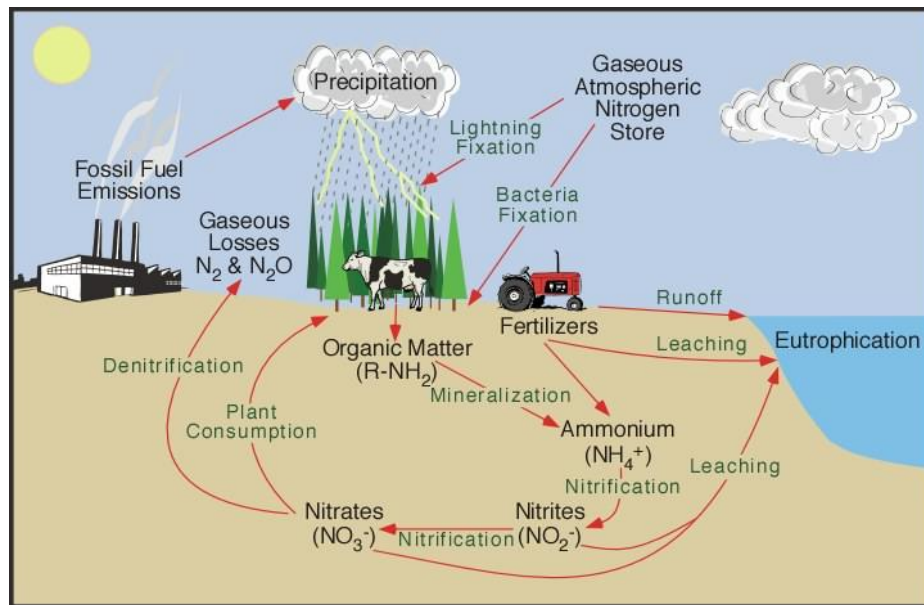


Figure 1.3 : Schéma simplifié du cycle de l'azote, source : <http://www.physicalgeography.net/fundamentals/>, chapter 9.

C'est dans ce cadre que le projet européen InGOS (Integrated non-CO₂ Greenhouse gas Observing System), dans lequel s'inscrit en partie mon travail de thèse, a été initié en 2011 pour une durée de quatre ans. Ce projet avait pour but de développer les réseaux existants afin qu'ils intègrent le suivi des gaz à effet de serre n'intervenant pas dans le cycle du CO₂, tel le N₂O dont j'ai étudié plus spécifiquement la métrologie.

Les mesures systématiques de N₂O ont commencé dans les années 70 et présentent depuis lors une augmentation de sa concentration mondiale d'environ 0,75 ppb par année. Avec la diminution récente des composés chlorofluorocarbonés (CFCs) dans l'atmosphère, N₂O est devenu le troisième gaz à effet de serre influençant le plus le forçage radiatif après CO₂ et CH₄ (Elkins and Dutton, 2011). Le total des flux de N₂O vers l'atmosphère toutes sources confondues est estimé à environ 18,8 Tg N/an soit 59 Tg N₂O/an, dont on estime que 60 à 64 % proviennent de sources naturelles (IPCC, EPA, 2010). Les sources anthropogéniques de ce composé sont essentiellement liées aux sols agricoles et résultent de l'épandage d'engrais azotés.

Le CITEPA qui tient un inventaire des émissions de gaz à effet de serre en France, produit régulièrement des estimations des émissions de GES et notamment de N₂O en France. La Figure 1.4 présente ces émissions depuis 1990 en les triant notamment par secteur d'activité. Ainsi on remarque clairement l'influence des sources agricoles et de la sylviculture qui représentent environ 80% des émissions. En comparant les niveaux de 1990 et d'aujourd'hui, on observe une baisse des émissions d'environ 37 %. La majeure partie est due à une diminution des émissions de l'industrie manufacturière, notamment dans le sous-secteur de la chimie, suite à la mise en place de systèmes de traitement et à l'amélioration de l'efficacité des procédés qui ont entraîné des réductions importantes dans certaines industries (e.g. fabrication d'acide adipique, d'acide nitrique et d'acide glyoxylique).

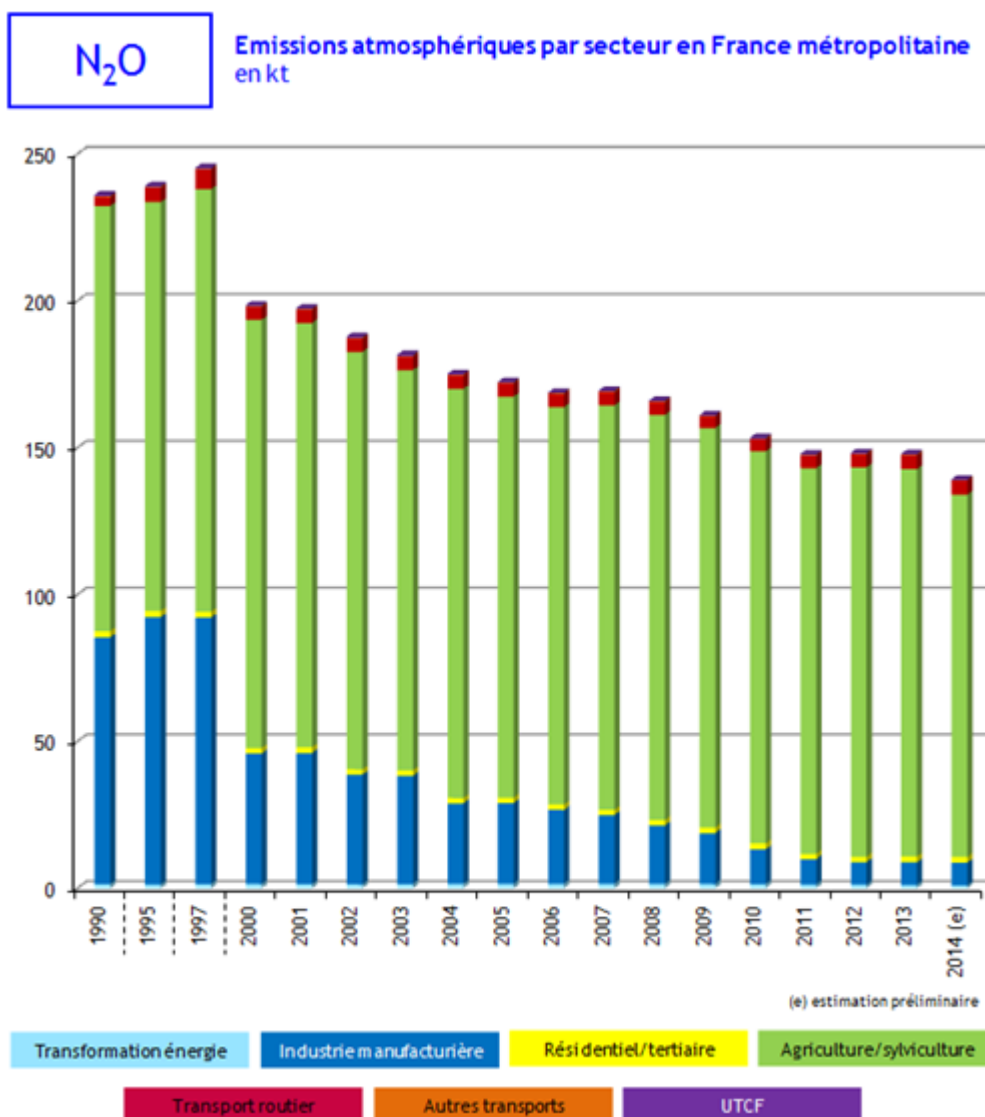


Figure 1.4 : Estimation des émissions françaises de N₂O en kt, Source CITEPA / Format SECTEN – Avril 2015.

Les observations du N₂O atmosphérique obtenues par les réseaux AGAGE et NOAA/ESRL ont documenté une variabilité saisonnière d'une amplitude comprise entre 0,32 (Trinidad Head, California) et 0,93 ppb (Barrow, Alaska), dépendante de la latitude (Nevison et al., 2011). Les gradients mesurés entre stations au-dessus des continents ou de l'interface continent/océan sont généralement faibles (de l'ordre de 0,6 ppb). A une échelle plus petite, Lopez et al. (2012) ont mis en évidence une amplitude du cycle journalier moyen de 0,96 ppb sur un site péri-urbain (Gif-sur-Yvette) et de 0,32 ppb sur un site rural (foret d'Orléans). Au vu de ces signaux atmosphériques, le groupe d'experts sur la mesure des GES réunis par la World Meteorological Organization Global Atmosphere Watch (WMO/GAW) recommande aux responsables des réseaux d'observation de viser une compatibilité inter-stations de $\pm 0,1$ ppb dans la gamme des concentrations atmosphériques (GAW, 2013). Bergamaschi et al. (2015) ont récemment montré que des différences de mesures de 0,7 ppb ont été observées entre un chromatographe en phase gazeuse et des prélèvements de flacons réalisés à différentes stations en

Europe. Ce résultat, comme d'autres exercices d'intercomparaison, démontre la difficulté d'atteindre le niveau de précision visé avec les instruments déployés jusqu'à présent dans les réseaux. C'est la raison pour laquelle, contrairement au CO₂ et CH₄ les stations ICOS n'ont pas encore l'obligation de mesurer le N₂O en dépit de son rôle important sur l'augmentation du forçage radiatif. La situation sera révisée dès qu'un ou des instruments seront reconnus comme suffisamment performants, à la fois en termes de précision de mesure et de robustesse pour un réseau pré-opérationnel.

1.5. Réseaux de surveillance des GES

La compréhension des cycles biogéochimiques des principaux gaz à effet de serre (GES) (CO₂, CH₄, N₂O), et leur perturbation par les activités humaines, passe par des approches couplant les observations et la modélisation des processus. Au cours des trois dernières décennies, les programmes d'observation des GES se sont orientés vers des échelles de plus en plus fines, allant du global au régional en passant par les échelles continentales et nationales. Il s'agit de répondre à des questionnements scientifiques, par exemple sur le rôle des différents écosystèmes sur l'absorption du carbone, mais aussi de préparer les méthodes de vérification nécessaires aux politiques de réduction des émissions qui se mettent en place à l'échelle des pays, territoires et villes suite notamment aux accords de la COP21 (21th Conference Of the Parties). Pour répondre à ces défis scientifiques et sociétaux, il devient indispensable de développer les réseaux d'observation afin qu'ils puissent s'adapter aux échelles désirées. En plus de réseaux densifiés, on s'oriente également vers une augmentation de la liste des espèces observables afin de disposer d'une palette de traceurs atmosphériques à même d'identifier les processus (e.g. anthropiques vs biogéniques, combustions vs respiration, etc...). Ces développements sont rendus possibles par l'émergence de capteurs innovants basés en particulier sur l'utilisation de diodes laser.

Les principaux réseaux mondiaux de référence de surveillance des gaz à effet de serre sont les réseaux AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment, réseau américain), NOAA/ESRL (National Oceanic and Atmospheric Administration Earth System Research Laboratory, réseau américain) et ICOS (Integrated Carbon Observation System, réseau européen). Le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) est l'un des membres de l'infrastructure de recherche ICOS, mise sur pied pour développer nos capacités d'observation des cycles biogéochimiques des GES. Bien qu'il existe historiquement de nombreuses données et études sur les gaz à effet de serre en Europe, ces observations étaient hétérogènes et difficiles d'accès. La qualité et la constance des mesures n'était pas garantie sur le long terme, et leur utilisation dans le but de conseiller les citoyens et les preneurs de décision était clairement non optimisée. Dans le but d'homogénéiser les mesures de GES et faciliter leur accès et leur exploitabilité, l'infrastructure de recherche ICOS a été créée en 2008 et comprend désormais huit

pays membres (Belgique, Finlande, France, Allemagne, Italie, Pays-Bas, Norvège et Suède) et un pays observateur (Suisse).

L'infrastructure ICOS s'appuie sur les différents réseaux nationaux des membres qui combinés constituent plus de 90 stations (mesures de l'atmosphère, des écosystèmes ou des océans) à travers l'Europe et les mers et océans alentours (Figure 1.5). Ce réseau est amené à évoluer au fur et à mesure que de nouvelles stations seront intégrées à celui-ci. Les stations de mesure de l'atmosphère sont actuellement focalisées sur le suivi de CO₂, CH₄, CO et des isotopes de CO₂, bien que le nombre de composés mesurés soit amené à augmenter en fonction des développements métrologiques.



Figure 1.5 : Réseau de stations de l'infrastructure ICOS (source ICOS : <https://www.icos-ri.eu/icos-research-infrastructure/icos-national-networks>).

Dans le cadre de l'infrastructure de recherche européenne ICOS, le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement est en charge du traitement informatique des mesures en temps quasi-réel (24hr), et de la veille technologique en matière d'instruments de mesure des GES. Plus précisément, il s'agit d'évaluer les performances d'analyseurs récemment mis sur le marché ou de prototypes, et d'émettre des recommandations concernant leur intérêt pour les stations de mesure du réseau ICOS. Ainsi, l'équipe ICOS-ATC du LSCE est en charge d'un laboratoire de métrologie qui mène des études sur les instruments de GES et isotopes de demain. Ce laboratoire a également à sa charge le test de tous les instruments d'analyse des GES devant être déployés sur les stations labélisées ICOS. Un protocole de test standardisé a ainsi été mis en place depuis quelques années et a été décrit pour la première fois dans une publication présentant les tests de 47 instruments CRDS mesurant CO₂/CH₄/CO/H₂O (Kwok et al., 2015b). Dans le cadre

de ma thèse, j'ai évalué en premier lieu les performances d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) commercialisé par la société Ecotech ciblant cinq composés chimiques: N₂O, CH₄, CO, CO₂ et son isotope ¹³CO₂. L'un des attraits de cet instrument est sa capacité à analyser la plupart des principaux gaz à effet de serre tout en proposant de suivre certains traceurs atmosphériques (¹³CO₂ voire ¹⁸CO₂). Le FTIR est à ce jour le seul instrument à même d'analyser autant de composés traces atmosphériques tout en restant suffisamment mobile et nécessitant une maintenance à priori peu élevée.

Dans, le cadre du projet InGOS, j'ai eu la responsabilité de mener l'évaluation exhaustive de sept analyseurs de N₂O, dont le FTIR, provenant de cinq constructeurs différents : Picarro, Los Gatos Research, Ecotech, Aerodyne Research et Thermo Fischer afin de, *in fine*, développer les réseaux de surveillance des GES et les ouvrir à plus de composés. Bien que de nombreux autres instruments utilisant la technologie diode-laser IR aient été développés en laboratoire afin de mesurer les concentrations et les flux de N₂O (Guimbaud et al., 2011; Joly et al., 2011), ces derniers n'ont pas encore été commercialisés à grande échelle. C'est pourquoi nous avons décidé de nous concentrer sur les principaux instruments disponibles sur le marché lorsque nous avons mené cette étude.

J'ai également évalué les performances d'un analyseur haute-fréquence de COS acquis en mars 2015 et les ai comparées à celles d'un instrument plus ancien, et ceci principalement dans le but d'évaluer le rôle des sols dans les échanges biosphère-atmosphère de COS dans la région du plateau de Saclay.

Une fois les performances d'une nouvelle génération d'analyseurs N₂O et de COS caractérisées et comparées à celles d'autres instruments (1^{er} objectif de ma thèse), j'ai déployé ces instruments sur le terrain là où les stations de mesure disposent de tours de prélèvement afin de juger notamment de la capacité de ces instruments à documenter les échanges biosphère-atmosphère des différents GES mesurés et plus particulièrement ceux de N₂O et COS (2^{ème} objectif de ma thèse). Les sites qui ont été retenus sont ceux de la forêt d'Orléans et du plateau de Saclay.

Enfin, les instruments mis à ma disposition m'ont permis de quantifier les flux biosphère-atmosphère de N₂O et COS à l'aide de la méthode Radon (3^{ème} objectif de ma thèse).

Chapitre 2. Evaluation d'analyseurs de gaz à effet de serre, et de traceurs associés

Les analyseurs optiques étudiés dans ma thèse sont tous basés sur l'utilisation de la spectrométrie d'absorption infrarouge pour déterminer la concentration atmosphérique des gaz à effet de serre. Cette méthode consiste à suivre l'intensité d'un rayonnement lorsque celui-ci traverse un échantillon qui absorbe à la longueur d'onde caractéristique du rayonnement (Hollas, 2004). Chaque molécule présente des longueurs d'onde d'absorption spécifiques (transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie de la molécule) et la nouvelle génération d'analyseur exploite les longueurs d'onde d'absorption des gaz à effet de serre dans le domaine infrarouge (0,7 μm à 1 mm) et plus particulièrement l'infrarouge moyen (3 – 50 μm). La concentration de l'espèce étudiée est déterminé par la loi de Beer-Lambert ;

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon l C \quad (5)$$

où A est l'absorbance, I_0 est l'intensité du rayonnement incident, I est l'intensité après passage dans l'échantillon, ε est le coefficient d'extinction molaire propre à la molécule en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, l est la longueur du trajet optique (en cm) dans la cavité contenant l'échantillon et C est la concentration en mol.L^{-1} . Ainsi, en mesurant l'absorbance (ou la transmittance $T = I/I_0$), il est possible de remonter à la concentration de la molécule recherchée. Les différents analyseurs utilisent le même principe physique et vont se démarquer principalement par la méthode de production du rayonnement incident ou par une conception particulière de la cavité optique.

2.1. Caractérisation d'un spectromètre à Transformée de Fourier (FTIR)

Depuis plusieurs années des techniques optiques telles la spectroscopie « Cavity Ring-Down » (CRDS), la spectroscopie « Off-Axis Integrated Cavity Output » (OA-ICOS) ou la spectroscopie par transformée de Fourier (FTIR) ont été développées afin de répondre aux nouvelles exigences en terme de précision, autonomie et fréquence des mesures atmosphériques des gaz à effet de serre. Plus généralement les techniques de mesures optiques peuvent être séparées selon deux types de méthodes : (1) les méthodes basées sur des lasers qui ciblent d'étroites bandes d'absorption dans l'infrarouge et (2) les méthodes basées sur l'analyse de larges bandes dans l'infrarouge. Ainsi les instruments utilisant des lasers sont réglés sur une fenêtre d'analyse étroite correspondant à la longueur d'onde d'absorption de l'espèce étudiée et présentant peu d'interférences avec d'autres espèces, tandis que le FTIR traite une large gamme infra-rouge,

offrant la possibilité d'étudier de nombreuses espèces différentes. La technologie FTIR est utilisée depuis plusieurs années pour la mesure des gaz à effet de serre sur la colonne atmosphérique dans le cadre du réseau TCCON (Barthlott et al., 2015; Wang et al., 2014; Wunch et al., 2013) et de mesures satellites (Buchwitz et al., 2011). Pour ces programmes, les instruments FTIR analysent le spectre solaire directement depuis le sol, ou réfléchi par la surface terrestre pour les mesures depuis l'espace. Ces instruments ont été adaptés à la mesure in-situ à haute précision des gaz à effets de serre par D.Griffith à l'université de Wollongong (Griffith et al., 2012; Griffith, 2010). Dans le cadre du réseau ICOS, le LSCE a acquis fin 2011 un FTIR dans le but de caractériser cette nouvelle technologie et d'explorer ses possibles applications au sein du réseau. Cela représente un enjeu important pour ICOS, car il s'agit de déterminer la configuration optimale d'une station de mesure des GES. Dans ce contexte il ne s'agit pas seulement de caractériser les répétabilités et précisions de mesure de l'analyseur, mais aussi de déterminer sa fiabilité sur le terrain, ses besoins en maintenance et en ressources humaines qualifiées. En effet l'infrastructure de recherche ICOS vise le déploiement d'un réseau de stations pré-opérationnelles, et se base sur des instruments alliant précision de mesure et faible maintenance. Ainsi les mesures par chromatographie en phase gazeuse ont été exclues du réseau car elles nécessitent trop d'interventions d'un personnel qualifié. Mon travail de thèse devait donc apporter des éléments objectifs pour décider de la pertinence du FTIR pour un réseau tel qu'ICOS.

L'instrument FTIR du LSCE que j'ai utilisé pour ma thèse a été construit par une collaboration entre l'université de Wollongong et la société Ecotech. Cet instrument est décrit par Griffith et al. (2010, 2012) et consiste en une amélioration d'une version plus ancienne de l'instrument décrit par Esler et al. (2000a, b). La technologie appliquée aux mesures in-situ étant encore récente, j'ai apporté tout au long de ma thèse des améliorations à cet instrument.

Je caractérise ici les performances de cet analyseur. Les tests réalisés comprennent l'étude de la justesse de mesure à court terme, l'étude de la répétabilité et de la stabilité sur le long terme, l'étude de l'influence des paramètres physiques ainsi que les risques de cross-sensitivité. Je fini par la comparaison entre cet analyseur et un chromatographe en phase gazeuse ainsi qu'un spectromètre de masse afin d'évaluer les performances de l'instrument FTIR pour les mesures isotopiques de CO₂.

2.1.1. Description de l'instrument

2.1.1.1. Principe d'un FTIR

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé (Loi de Beer-Lambert). Les liaisons chimiques absorbant à des longueurs d'onde caractéristiques, cette méthode permet, en détectant et en quantifiant les pics d'absorption de déterminer la concentration des espèces recherchées.

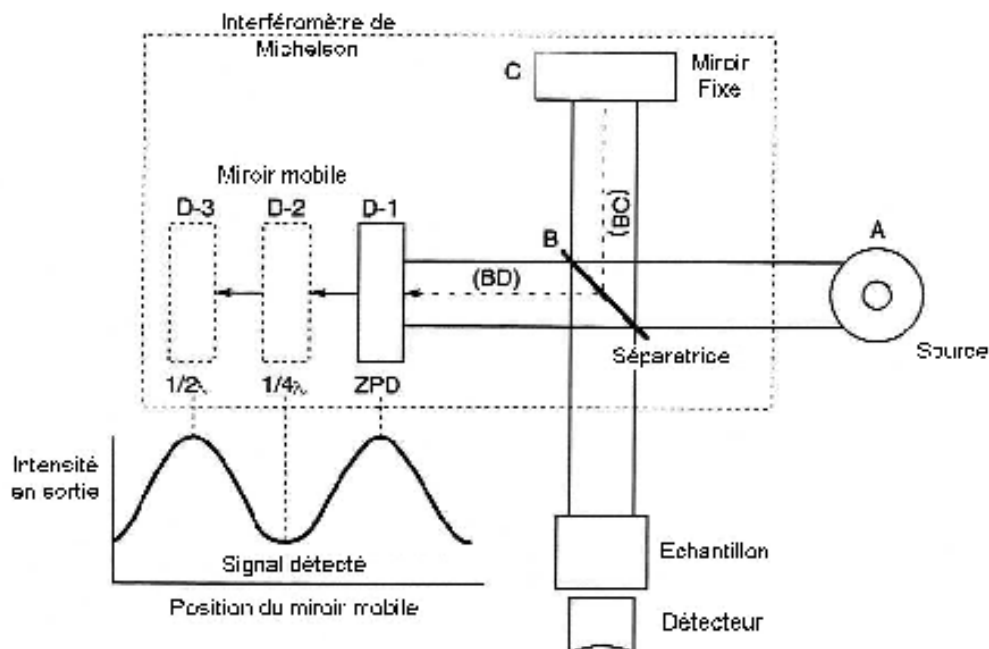


Figure 2.1 : Schéma de l'interféromètre de Michelson

Ainsi, un faisceau infrarouge polychromatique provenant d'une source moyen infrarouge est dirigé vers un interféromètre de Michelson qui va créer des interférences destructives ou constructives en fonction de la position de son miroir mobile (Figure 2.1). Le faisceau ainsi modulé va alors traverser la cellule de mesure contenant le gaz à analyser, dans laquelle des absorptions spécifiques vont survenir avant d'atteindre le détecteur. Le signal capté par le détecteur (interferogramme) et sera ensuite converti en un spectre infrarouge par une Transformée de Fourier. Ainsi, chaque position du miroir mobile va donner des informations sur toute la bande spectrale étudiée (de 1800 cm^{-1} à 7500 cm^{-1}) et plus le miroir passera par un grand nombre de position, plus le spectre moyen sera précis.

2.1.1.2. Description de l'appareil FTIR et de son mode de fonctionnement pour des mesures in-situ de GES

L'instrument est constitué d'un interféromètre FTIR, commercialisé par Bruker Optics, et d'une cellule optique à multi passage (24PA, IRAnalysis, Anaheim CA, $V= 3,5\text{ L}$, $L= 40\text{ cm}$) composée de deux miroirs assurant un trajet optique effectif de 24 m (Figure 2.2). L'interface entre l'interféromètre et la cellule est purgée avec du diazote de haute pureté (4.5 à 6.0 soit 99,9999%) afin d'éliminer les traces d' H_2O , de CO_2 , de CO , de CH_4 et de N_2O résiduels. L'interféromètre et la cellule sont localisés dans un caisson thermostaté. Un thermocouple J-type qui permet de suivre la température et un capteur de pression (HPM-760s, Teledyne Hastings, USA) sont inclus dans la cellule. Des capteurs à différents niveaux de l'appareillage permettent également d'effectuer des contrôles de température.

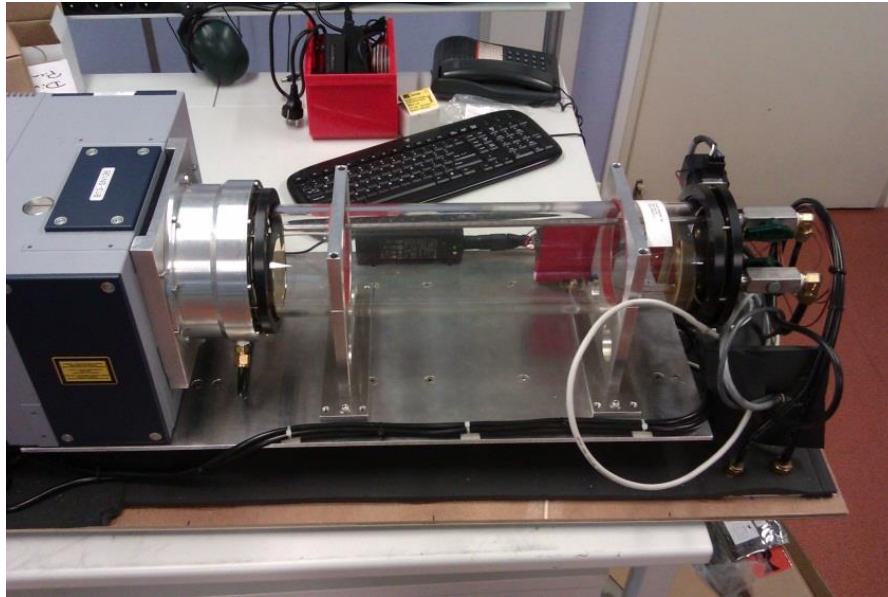


Figure 2.2 : Présentation de la cellule du FTIR

Le système de distribution des gaz, schématisé en Figure 2.3, est composé de 4 électrovannes (Valves 1-4) dont l'une est reliée à une vanne Valco 8 positions. Avant l'analyse, le gaz échantillon est préalablement séché à l'aide d'une membrane semi-perméable en Nafion complétée par une cartouche de perchlorate de magnésium et un filtre à particule 7 μ m. Le contre flux nécessaire au fonctionnement de la membrane en Nafion est assuré en réinjectant le gaz sec après son passage dans la cellule. La cartouche de Nafion ainsi que les tubes, les électrovannes, l'ordinateur et toute l'électronique sont placés dans un compartiment situé sous la cellule. Le système de séchage peut être contourné si l'utilisateur est intéressé par la mesure des isotopes de l'eau. La circulation de l'échantillon est assurée par une pompe (MV2NT, Vacuubrand, Allemagne) installée en aval de la cellule.

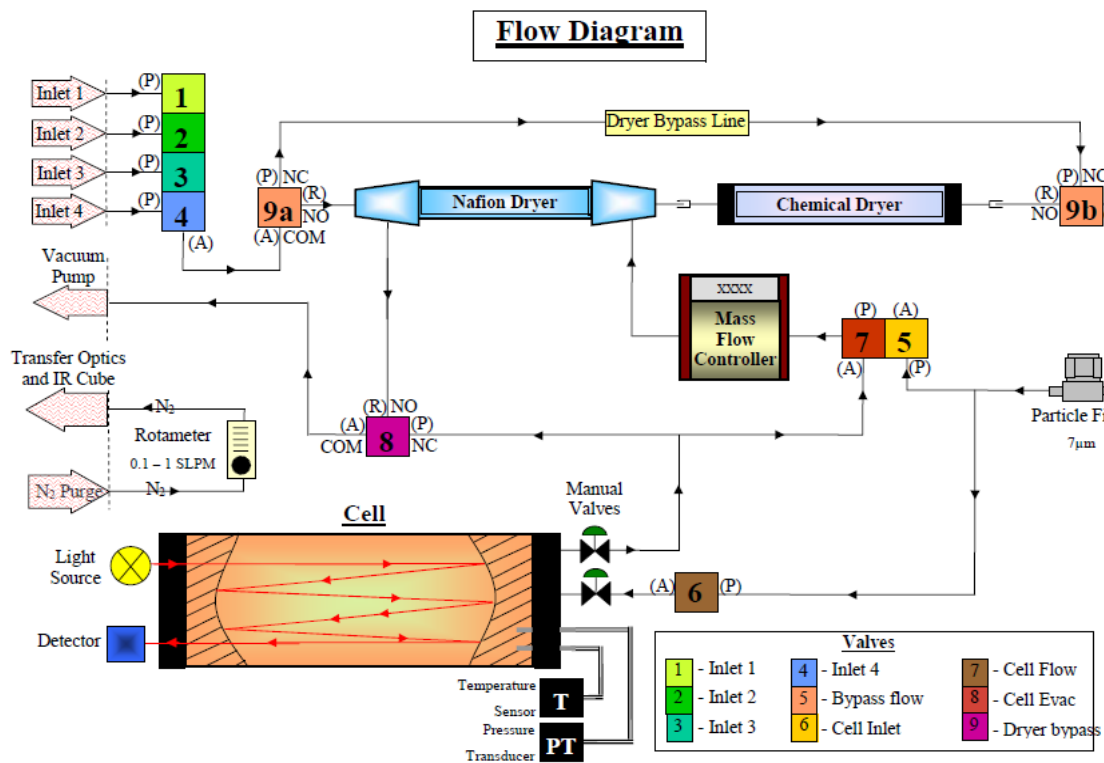
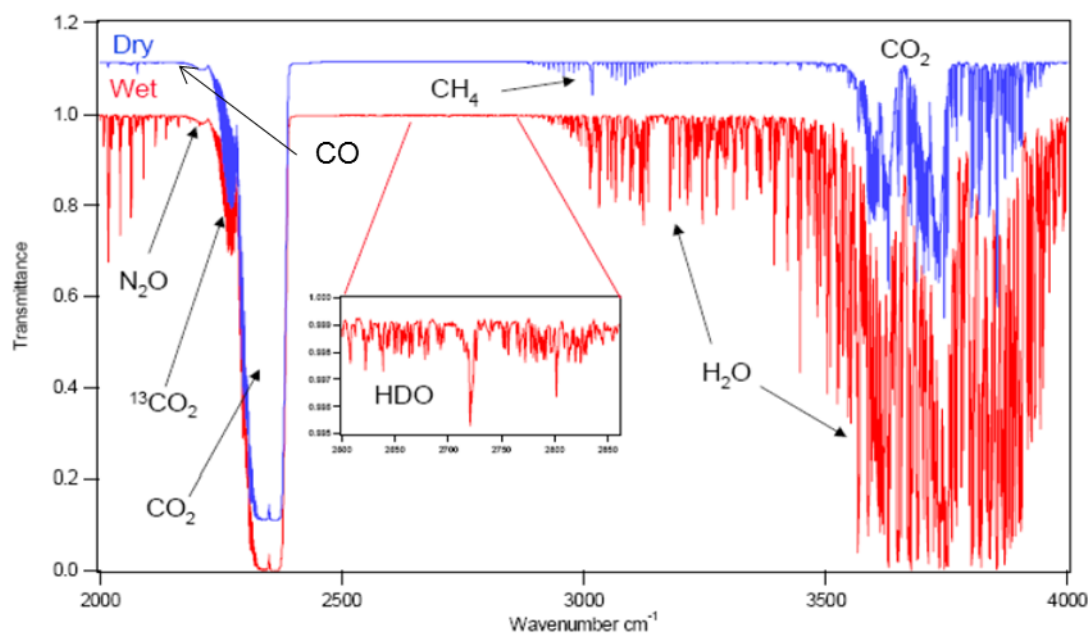


Figure 2.3 : Schéma complet de distribution des gaz. Source : Manuel d'utilisateur du FTIR.

2.1.1.3. Fenêtre d'acquisition des spectres

Le domaine spectral du FTIR s'étend de 1800 cm^{-1} à 7500 cm^{-1} et présente une résolution d' 1 cm^{-1} . Cependant l'analyseur mis au point par l'équipe de D.Griffith ne traite et n'enregistre que les bandes d'absorption se trouvant entre 1800 et 5000 cm^{-1} . Les spectres obtenus sont alors analysés grâce à une méthode comparant les données mesurées aux données obtenues à partir d'un modèle utilisant la base de données HITRAN (Rothman et al., 2009; Rothman et al., 2005) qui regroupe les paramètres spectroscopiques des molécules étudiées. Le spectre théorique est calculé par le programme MALT décrit dans la littérature (Griffith, 1996; Griffith et al., 2012; Griffith et al., 2003). Dans un premier temps (2011 à mai 2012), trois régions du spectre ont été exploitées : le $^{13}\text{CO}_2$, $^{12}\text{CO}_2$, CO et N_2O sont mesurés entre 2150 et 2320 cm^{-1} , le CH_4 est mesuré entre 3001 et 3150 cm^{-1} et la région 3520 - 3775 cm^{-1} permet de mesurer tous les isotopologues du CO_2 ainsi que l'eau résiduelle (Figure 2.4).



[D. Griffith, WMO-Meeting, Jena 2009]

Figure 2.4 : Transmittance des espèces recherchées. La courbe inférieure représente le spectre de l'air humide et la courbe supérieure, décalée en transmittance pour la distinguer de la première courbe, représente le spectre de l'air sec.

Le signal de N_2O et de CO se superposent en partie avec le signal du CO_2 dans la première région spectrale, et pour cette raison une quatrième région a été rajoutée (juin 2012) entre 2097 et 2242 cm^{-1} qui permet de s'affranchir de l'interférence entre ces trois espèces (Annexe 1).

2.1.1.4. Méthode d'exploitation

Le FTIR est piloté par le logiciel SPECTRONUS qui offre une grande liberté dans la composition des séquences d'analyse. Les spectres sont récupérés par un autre logiciel d'exploitation nommé OPUS. Ce dernier va collecter les spectres sur l'intervalle de mesure désiré avant de les regrouper pour en tirer, grâce aux fenêtres de mesures paramétrées et après avoir soustrait le bruit de fond, les concentrations des espèces recherchées. Le logiciel SPECTRONUS récupère ces résultats et les regroupe dans un fichier exploitable.

Ces fichiers sont ensuite traités à l'aide de codes écrits en langage R (logiciel libre d'analyse de données). J'ai développé durant ma thèse plusieurs codes afin de traiter les différents gaz analysés mais aussi de pouvoir comparer les données provenant de plusieurs instruments différents avec les données du FTIR.

2.1.1.5. Conditions générales opératoires

Nos séquences de mesure alternent l'analyse de deux types d'échantillons: l'air ambiant et des gaz cibles (target) utilisés pour le contrôle qualité. L'air ambiant est échantillonné en continu à partir d'une ligne de prélèvement se trouvant sur le toit du laboratoire de Gif-sur-Yvette (environ 7 m au-dessus du sol). Les lignes de prélèvement utilisent du tube Synflex (anciennement appelé Dekabon) d'un quart de pouce de diamètre intérieur dont le contenu est purgé en permanence à l'aide d'une pompe KNF située en aval de l'installation. Les gaz cibles sont des bouteilles haute pression remplies au laboratoire et certifiées au préalable par chromatographie en phase gazeuse, méthode analytique historiquement utilisée pour mesurer l'air ambiant au-dessus du laboratoire et certifier les bouteilles remplies au laboratoire. Depuis juillet 2015, certaines bouteilles sont certifiées au sein du laboratoire de calibration de l'Atmospheric Thematic Center (ATC) avec un analyseur CO₂/CH₄/CO/H₂O Picarro. Ces bouteilles sont analysées régulièrement par le FTIR (toutes les 5 à 24 heures) afin de vérifier la stabilité de l'appareil et détecter d'éventuelles anomalies.

Après chaque arrêt de l'instrument, une mesure du bruit de fond, qui correspond aux concentrations mesurées dans la cellule lorsque celle-ci est vide (Pression < 3 hPa), est réalisée. La température à l'intérieur de la cellule est thermorégulée (initialement à 30°C en condition courante d'utilisation puis 32°C à partir de septembre 2012) afin de conserver une température stable dans la cellule ($\pm 0,02^\circ\text{C}$). La température du laboratoire est également régulée aux alentours de $21^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. La pression à l'intérieur de la cellule est fixée à $1100 \text{ hPa} \pm 0,001 \text{ hPa}$ à l'aide d'un débitmètre massique. Dans la version initiale du FTIR il n'y avait pas de régulation du débit de l'échantillon, et ce dernier devait être ajusté manuellement à environ 1 L/min. Or, comme j'ai repéré une influence du débit sur les mesures, j'ai installé en août 2012 en concertation avec D.Griffith un contrôleur de pression en amont de l'entrée de l'instrument afin d'assurer un débit

entrant de $1 \pm 0,02 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Puis, lors de la mise à jour du logiciel Spectronus en octobre 2014, le contrôleur de pression en amont de l'instrument a été retiré et j'ai installé un second débitmètre massique à l'intérieur du FTIR au niveau de l'électrovalve 6 (Figure 2.3). Ce dernier étant contrôlé par le logiciel, il est dorénavant aisé de contrôler à la fois le débit et la pression dans la cellule.

En matière de maintenance de l'instrument, on compte quatre opérations à réaliser plus ou moins fréquemment. La plus fréquente est le changement de la bouteille d'azote de haute pureté, celle-ci doit être changée en moyenne tous les mois. Vient ensuite le changement de la cartouche de perchlorate de magnésium tous les deux à trois mois, en fonction du taux d'humidité. Si, elle n'est pas changée à temps, elle risque de commencer à se boucher, et l'observateur constatera en conséquence une baisse du débit et/ou de la pression. La troisième maintenance à réaliser concerne le filtre à particule de $15 \mu\text{m}$ en amont de la pompe KNF présente sur la ligne d'air. La fréquence de changement de ce filtre va dépendre de l'air analysé et de sa charge en particules. Il est donc plus difficile de proposer une fréquence de changement, cependant en cas de chute du débit, ce filtre, et la cartouche de perchlorate de magnésium, sont les causes premières à investiguer. Finalement, le FTIR dispose également d'un filtre à particule $7 \mu\text{m}$ au sein du circuit interne à l'instrument. Je n'ai aucune recommandation à fournir concernant la fréquence de changement de ce composé : je l'ai changé une fois au cours de ma thèse lors d'une baisse du débit mais ce dernier n'était pas en cause.

Une unique échelle d'étalonnage aura été utilisée durant ma thèse afin d'étalonner le FTIR. Cette échelle constituée de cinq cylindres de gaz à haute pression a été remplie avec de l'air ambiant, enrichie et étalonnée par l'Institut Max Planck (Jena, Allemagne) pour CO_2 , CO , CH_4 et N_2O contre les échelles primaires (CO_2 : WMOX2007; CH_4 : WMOX2004; N_2O : WMOX2006A; CO : WMOX2004). Les valeurs de référence pour les rapports isotopiques $\delta^{13}\text{CO}_2$ et $\delta^{18}\text{CO}_2$ proviennent du spectromètre de masse utilisé au LSCE. Les valeurs de référence de chaque cylindre sont fournies dans le Tableau 2.1. Les séquences d'étalonnage sont restées relativement identiques durant la période 2012-2016 : les cinq cylindres sont analysés en commençant par celui présentant les concentrations les plus faibles pour finir par celui qui possède les concentrations les plus élevées, chacun pendant 40 minutes à $1 \text{ L}/\text{min}$, ce cycle étant répété trois fois au total. Seules les 10 dernières minutes d'analyse de chaque gaz sont gardées pour calculer les valeurs des injections. Sur les trois injections de chaque gaz étalon, les deux dernières sont gardées et permettent d'obtenir la valeur mesurée du cylindre d'étalonnage. Connaissant alors les valeurs certifiées de chaque cylindre, je peux étalonner les mesures du FTIR.

Tableau 2.1 : Valeurs certifiées de l'échelle d'étalonnage fournies par l'institut Max Planck pour CO₂, CH₄, CO et N₂O (certifiées le 15 juin 2012) et par le spectromètre de masse du laboratoire pour les isotopes 13 et 18 du CO₂ (certifiées du 27 au 30 septembre 2013).

Identifiant	CO ₂ (ppm)	CH ₄ (ppb)	CO (ppb)	N ₂ O (ppb)	δ ¹³ CO ₂ (‰)	δ ¹⁸ CO ₂ (‰)
D420470	369,96 ± 0,05	1849,84 ± 0,22	101,2 ± 0,4	320,08 ± 0,16	-8,86 ± 0,01	-3,19 ± 0,02
D420476	390,72 ± 0,05	1998,64 ± 0,21	196,8 ± 0,6	326,27 ± 0,15	-9,08 ± 0,01	-4,60 ± 0,01
D420485	419,80 ± 0,06	2199,00 ± 0,25	296,7 ± 0,5	330,03 ± 0,18	-9,95 ± 0,01	-5,56 ± 0,02
D420510	449,56 ± 0,05	2492,84 ± 0,26	395,6 ± 0,6	334,93 ± 0,22	-12,31 ± 0,01	-7,04 ± 0,01
D420511	504,67 ± 0,06	2695,43 ± 0,25	483,6 ± 0,1	342,19 ± 0,19	-14,39 ± 0,01	-8,97 ± 0,01

Lors d'une séquence d'analyse d'un gaz cible, les mesures sont effectuées toutes les minutes, chacune correspondant à une moyenne de tous les spectres collectés durant cet intervalle (environ un spectre par seconde). Pour les échantillons d'air ambiant, l'intervalle de mesure est augmenté à 3 min afin d'améliorer la précision de la mesure et de prendre en compte le temps nécessaire pour changer le gaz à l'intérieur de la cellule. Cependant, depuis la mise à niveau du logiciel (octobre 2014), l'intervalle de mesure a été généralisé à une minute pour plus de flexibilité.

Ainsi, un cycle de mesure classique commence tout d'abord par l'évacuation de la cellule (pression dans la cellule inférieure à 3 hPa) suivie par un conditionnement de la cellule avec le gaz cible. Ces deux étapes prennent environ 8 minutes et consomment 7 litres de gaz (pour un débit de 1 L/min). Le gaz cible est ensuite analysé pendant 20 à 30 min. La cellule peut alors être évacuée à nouveau puis remplie avec l'air ambiant qui est analysé sur une durée de 5 à 30 heures (en fonction du type de séquence choisie). Je travaille ici en mode Flow correspondant à un débit constant de 1 L/min durant toute la durée de l'analyse. Je discuterai par la suite du mode Static qui consiste à remplir la cellule du gaz à analyser puis à l'isoler et à analyser l'échantillon présent dans la cellule.

2.1.2. Caractérisation des performances pour toutes les espèces

Durant la première partie de ma thèse j'ai réalisé une longue série de tests afin de caractériser l'instrument et d'en déterminer ses performances. La plupart des tests sont communs avec ceux décrits dans la section 2.2, dans l'article présentant la comparaison de 7 analyseurs N₂O ainsi que dans le chapitre consacré à l'analyseur COS. Néanmoins, certains ont été réalisés avant la mise en place d'un protocole standard ICOS de qualification des instruments. Ainsi dans cette section je vais décrire les protocoles utilisés, présenter les résultats et discuter de leurs conséquences. L'appareil ayant été mis à jour régulièrement tout au long de ma thèse, certains tests ont été réalisés plusieurs fois, je ne présente cependant que les résultats des tests

correspondant à la configuration actuelle de l'instrument. J'utiliserai les recommandations émises par la World Meteorological Organization (WMO) durant le 17^{ème} meeting WMO/IAEA qui s'était tenu à Beijing (10-13 juin 2013) pour évaluer les performances de l'analyseur (Tableau 2.2) (http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/documents/Final_GAW_213_web.pdf).

Ces recommandations répondent à des exigences scientifiques et visent à améliorer l'interopérabilité des réseaux de mesure. Pour certaines applications, les recommandations sont moins exigeantes et sont dites « étendues » comme dans le cas de la mesure des flux.

Tableau 2.2 : Recommandations de la WMO, émises en juin 2013.

Espèce	Recommandations	Recommandations étendues
CO ₂	± 0,1 ppm (hémisphère Nord) ± 0,05 ppm (hémisphère Sud)	± 0,2 ppm
CH ₄	± 2 ppb	± 5 ppb
CO	± 2 ppb	± 5 ppb
N ₂ O	± 0,1 ppb	± 0,3 ppb
δ ¹³ CO ₂	± 0,01 ‰	± 0,1 ‰

2.1.2.1. Répétabilité sur des mesures continues

Ici je définis la répétabilité des mesures continues (RMC) au sens de « continuous measurement repeatability » en anglais (cf. Lebègue et al., 2016). La RMC, souvent nommée « Precision » dans les documents techniques, correspond à la justesse des mesures obtenues avec l'instrument et combinée à l'écart-type d'Allan permet d'estimer les performances brutes de l'instrument. Elle correspond plus généralement à l'écart-type des mesures calculées selon la formule :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (6)$$

où les x_i correspondent aux mesures et \bar{x} est la moyenne de l'ensemble des mesures.

Ce paramètre est à ne pas confondre avec l'écart-type d'Allan qui est une grandeur permettant d'estimer la stabilité dans le temps d'un oscillateur et doit mentionner le pas d'échantillonnage correspondant. L'écart-type d'Allan est calculé à partir de la formule (7) :

$$\sigma_y(\tau) = \sqrt{\frac{1}{2} \langle (y_{n+1} - y_n)^2 \rangle} \quad (7)$$

où les y_n sont les mesures successives pour un pas d'échantillonnage τ . Cette valeur permet notamment de déterminer un pas d'échantillonnage optimal pour lequel l'instrument sera le plus stable.

Afin de caractériser la RMC et l'écart-type d'Allan, une bouteille d'air ambiant remplie au LSCE, est analysée en continu pendant 48 heures. Les données ne sont pas étalonnées. Afin de s'assurer que les données étudiées soient exploitables, j'ai retiré la première heure de mesure m'assurant ainsi que l'instrument était parfaitement stabilisé. A partir de cette série de données, j'ai calculé l'écart-type d'Allan pour les cinq espèces. Nous pouvons voir sur la Figure 2.5 qu'il n'existe pas de pas d'échantillonnage optimal. En effet, l'écart-type d'Allan diminue en permanence avec le pas d'échantillonnage indiquant ainsi que l'instrument est extrêmement stable sur 48 heures et ne présente qu'une erreur aléatoire. Ainsi, l'utilisateur peut, au vue de la courbe présentant l'écart-type d'Allan, choisir le pas d'échantillonnage qui représente un bon compromis entre la justesse des mesures et la fréquence d'analyse souhaitée.

La RMC est un autre paramètre permettant d'estimer les performances brutes de l'instrument. Le Tableau 2.3 regroupe les écart-types obtenus pour les cinq espèces mesurées pour les données brutes (1 minute), moyennées sur 10 minutes et sur 1 heure. Une dérive de l'instrument a également été déterminée d'après la pente de la régression linéaire calculée sur l'ensemble de la durée de la série temporelle.

Tableau 2.3 : Répétabilité sur des mesures continues pour différents temps moyens. * le temps moyen d'une minute correspond aux données brutes.

Espèce	1 σ (1 min *)	1 σ (10 min)	1 σ (1h)	Dérive
CO ₂	0,038 ppm	0,028 ppm	0,015 ppm	0,021 ppm/jour
CH ₄	0,28 ppb	0,14 ppb	0,03 ppb	-0,05 ppb/jour
CO	0,29 ppb	0,14 ppb	0,11 ppb	0,17 ppb/jour
N ₂ O	0,11 ppb	0,04 ppb	0,02 ppb	0,02 ppb/jour
$\delta^{13}\text{CO}_2$	0,093 ‰	0,049 ‰	0,013 ‰	0,011 ‰/jour

Il est ainsi possible de vérifier si les performances du FTIR sont compatibles avec les recommandations de la WMO (Tableau 2.2). Les écarts-types sur les mesures de CO₂, CH₄ et CO sont en dessous des recommandations avec les données brutes (une mesure toutes les minutes). Pour le N₂O, la RMC sur les données brutes est légèrement supérieure aux recommandations. Cependant, dès que les mesures sont moyennées sur quelques minutes, l'écart-type passe en dessous de la recommandation de 0,1 ppb. En revanche, la recommandation de 0,01 ‰ pour $\delta^{13}\text{CO}_2$ n'est jamais atteinte, cependant celle-ci est relativement ambitieuse, et actuellement seules certaines techniques traditionnelles telle la spectrométrie de masse arrivent à atteindre cette recommandation.

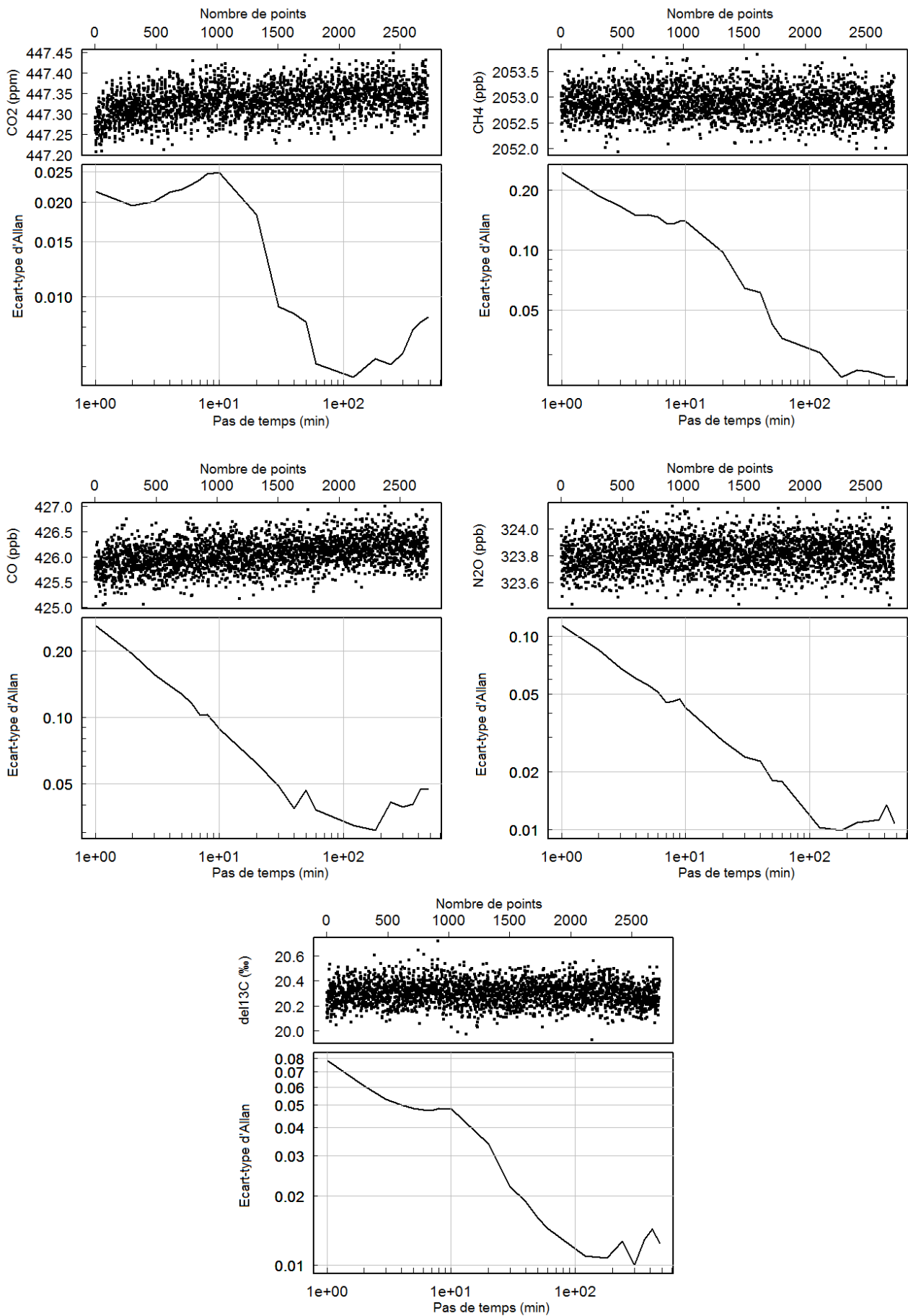


Figure 2.5 : Ecart-type d'Allan pour un test de stabilité de 48h réalisé du 26 au 28 avril 2013. Les figures supérieures présentent la série temporelle de 48h. Les figures inférieures représentent les écart-types d'Allan pour divers temps moyen, les échelles étant logarithmiques.

2.1.2.2. Temps de stabilisation

Initialement, le FTIR était équipé d'un débitmètre massique (MFC) utilisé pour réguler la pression alors que le débit était contrôlé directement au niveau des manomètres des bouteilles de gaz et de la ligne d'air ambiant. L'opérateur s'arrangeait alors pour que le débit soit autour de $1 \pm 0,2$ L/min pour une pression de 1100 hPa dans la cellule. Or ce réglage manuel est susceptible de varier dans le temps entraînant des fluctuations de débit. Pour s'affranchir de ces variations du débit, une solution consiste à installer en amont de la cellule un autre MFC spécifiquement dédié à la régulation du débit. Cette solution a été testée et provisoirement retenue car, bien que l'utilisation d'un MFC additionnel augmente le temps de stabilisation, l'apport du contrôle du débit est crucial (cf section 2.1.2.7).

Ainsi, quand un seul débitmètre massique équipait le FTIR l'équilibre était atteint après 15 à 20 minutes de passage dans le cas du CO₂ (moins de 10 minutes pour les autres gaz), incluant les étapes d'évacuation et de nettoyage de la cellule. Ce temps d'équilibre est principalement dû au déséquilibre thermique créé dans la cellule lors des différentes phases d'évacuation, conditionnement et remplissage. Il est par ailleurs directement influencé par le débit de gaz circulant dans la cellule lors de ces différentes étapes.

Après ajout d'un second débitmètre massique (réglé sur 1 L/min), on restreint le débit de gaz lors des phases de conditionnement, le temps de stabilisation s'en trouve augmenté et l'équilibre prend donc plus de temps à être atteint (20 à 25 minutes pour le CO₂). La majorité du problème d'équilibre provient des débits d'évacuation et de nettoyage qui sont plafonnés par le débitmètre. Conscient de ce problème, Ecotech a incorporé dans leur nouveau logiciel la possibilité de piloter un second MFC installé en amont de la cellule. J'ai donc mis à jour notre instrument, fin 2014, et je peux maintenant ajuster les valeurs de consignes en fonction des étapes de l'analyse (ouverture maximale du MFC en amont de la cellule pour les étapes de remplissage).

Afin d'étudier le temps de stabilisation de l'instrument, j'ai sélectionné 18 injections consécutives d'un gaz cible analysé toutes les 25 heures (de décembre 2015 à janvier 2016). Chaque injection comporte 5 à 8 minutes d'évacuation et de remplissage, suivies par 3 minutes de stabilisation des paramètres physiques (l'instrument n'effectue pas de mesures), finalement le gaz cible est analysé pendant 18 minutes. La Figure 2.6 permet d'estimer le temps de stabilisation pour chaque espèce. Cette figure est obtenue en moyennant chaque minute des 18 injections du gaz cible. Je considère que la mesure d'une espèce est stable lorsque toutes les mesures sont comprises dans un intervalle égal à la valeur finale (calculée sur les dix dernières minutes de l'injection, en rouge sur la figure) plus ou moins deux fois la RMC (cf. section 2.1.2.1, 2σ données brutes (1 min)) représentée par des pointillés gris sur la figure.

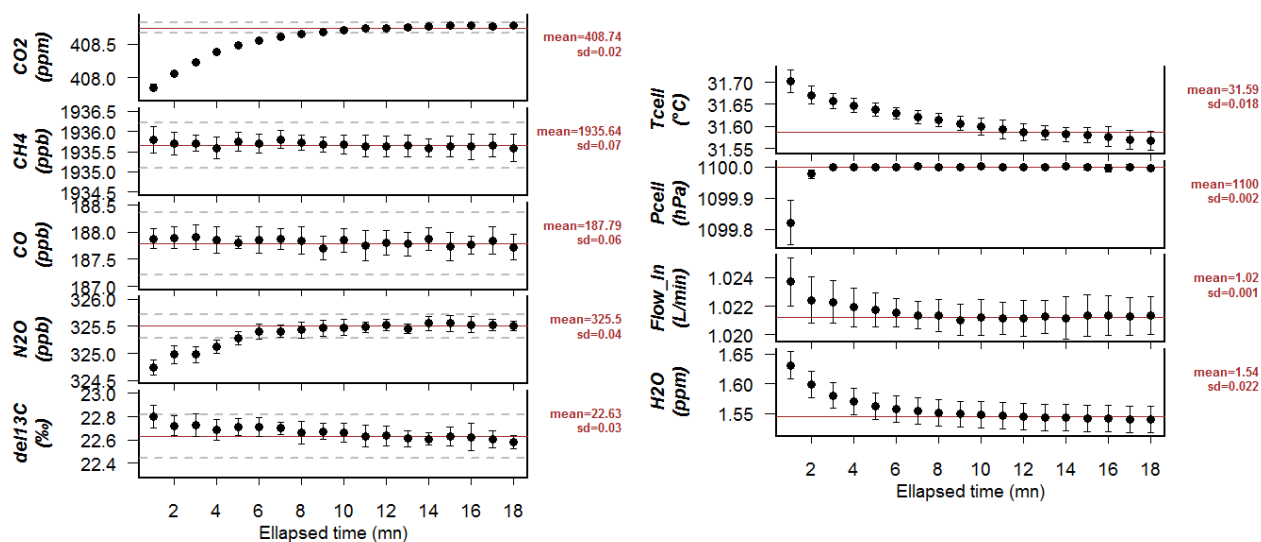


Figure 2.6 : Temps de stabilisation des espèces (gauche) et des paramètres physiques (droite) après conditionnement. Le trait rouge et les valeurs à droite des figures correspondent à la valeur finale obtenue en moyennant les 10 dernières minutes de l'injection. Sur la figure de gauche les pointillés gris correspondent à deux fois la valeur de la RMC à 1 minute des espèces et permet de déterminer le moment à partir duquel l'instrument a atteint la valeur finale.

On observe que le CH₄, le CO et le δ¹³CO₂ sont stables dès le début des mesures. En revanche, le CO₂ et N₂O mettent 5 à 10 minutes pour atteindre la valeur finale (plus les 3 minutes de stabilisation lorsque l'instrument ne réalise aucune mesure). Ainsi, les utilisateurs d'un FTIR doivent être conscients que, lors d'un changement de gaz d'échantillonnage, l'instrument va nécessiter environ 20 minutes pour nettoyer la cellule et se stabiliser. Je conseille donc de se limiter à deux gaz différents par heure (mesures de cylindres ou à différents niveaux d'une tour de prélèvement).

2.1.2.3. Répétabilité à court terme

La répétabilité à court terme (RCT) évalue la capacité d'un instrument à obtenir la même valeur d'un échantillon lorsqu'on intercale, dans le protocole, la mesure d'un autre gaz. Pour ce test, un gaz cible est analysé 15 fois pendant 30 minutes en alternance avec 2 heures de mesure d'air ambiant. Chaque injection de gaz cible est ensuite calculée en moyennant les dix dernières minutes de l'injection. La RCT peut ensuite être obtenue en calculant l'écart-type des 15 injections (Tableau 2.4).

Tableau 2.4 : Répétabilité à court terme. La valeur Pic à pic correspond à la différence entre la plus haute et la plus basse injection.

Espèce	1 σ	Pic à pic
CO ₂	0,02 ppm	0,05 ppm
CH ₄	0,1 ppb	0,3 ppb
CO	0,1 ppb	0,4 ppb
N ₂ O	0,05 ppb	0,16 ppb
δ ¹³ CO ₂	0,03 ‰	0,10 ‰

Pour CO₂, CH₄ et CO, le FTIR présente des performances qui répondent largement aux recommandations avec des performances cinq à dix fois supérieures. Pour le N₂O, l'écart-type des injections sur le test est de 0,05 ppb soit inférieur à la recommandation, par contre on peut voir avec la valeur pic à pic de 0,16 ppb que certaines injections dépassent la valeur de 0,1 ppb. Enfin, encore une fois pour δ¹³CO₂, la RMC trouvée ne répond pas aux exigences de la WMO soit 0,01%.

2.1.2.4. Linéarité et étalonnage du FTIR

J'étudie ici la linéarité de l'analyseur et sa fréquence d'étalonnage concernant toutes les espèces mesurées par le FTIR. La Figure 2.7 présente les étalonnages consécutifs sur la période allant du 10 mai au 6 octobre 2015. Tout d'abord la linéarité peut être étudiée à l'aide des résidus obtenus entre chaque étalon et la courbe d'étalonnage. Dans les cas du CO, du CH₄ et du δ¹³CO₂, les résidus ne varient ni linéairement ni de manière quadratique en fonction de la concentration des gaz ce qui constitue un bon critère de qualité. On peut cependant remarquer que dans le cas du CO la dispersion des résidus pour chaque étalon est très faible (environ ± 0,1 ppb) tandis que les différences entre les résidus des différents étalons peut atteindre plus de 0,8 ppb. Cette différence entre résidus est présente depuis que j'ai commencé à utiliser cette échelle. La stabilité des cylindres n'étant pas en cause, l'erreur provient probablement de la certification des étalons, en effet on peut voir Tableau 2.1 que les valeurs sont certifiées à environ ± 0,5 ppb. Or le FTIR présente une RCT de 0,1 ppb. Ainsi la meilleure justesse de mesure de notre analyseur nous permet de constater une erreur sur les valeurs certifiées. De la même façon, avec CO₂ et N₂O, on observe que les valeurs certifiées pour chaque cylindre ne correspondent pas forcément à la valeur vraie.

En ce qui concerne la fréquence d'étalonnage, on observe une quasi absence de dérive malgré un étalonnage mensuel. Cependant, il est important de remarquer que suite à un problème avec le consommable N₂ documenté section 2.1.3, chaque étalonnage est maintenant précédé d'une mesure du bruit de fond. Il est donc probable que la majeure partie de la dérive de l'instrument soit corrigée par cette mesure. Seuls le N₂O et δ¹³CO₂ présentent des différences significatives entre les étalonnages.

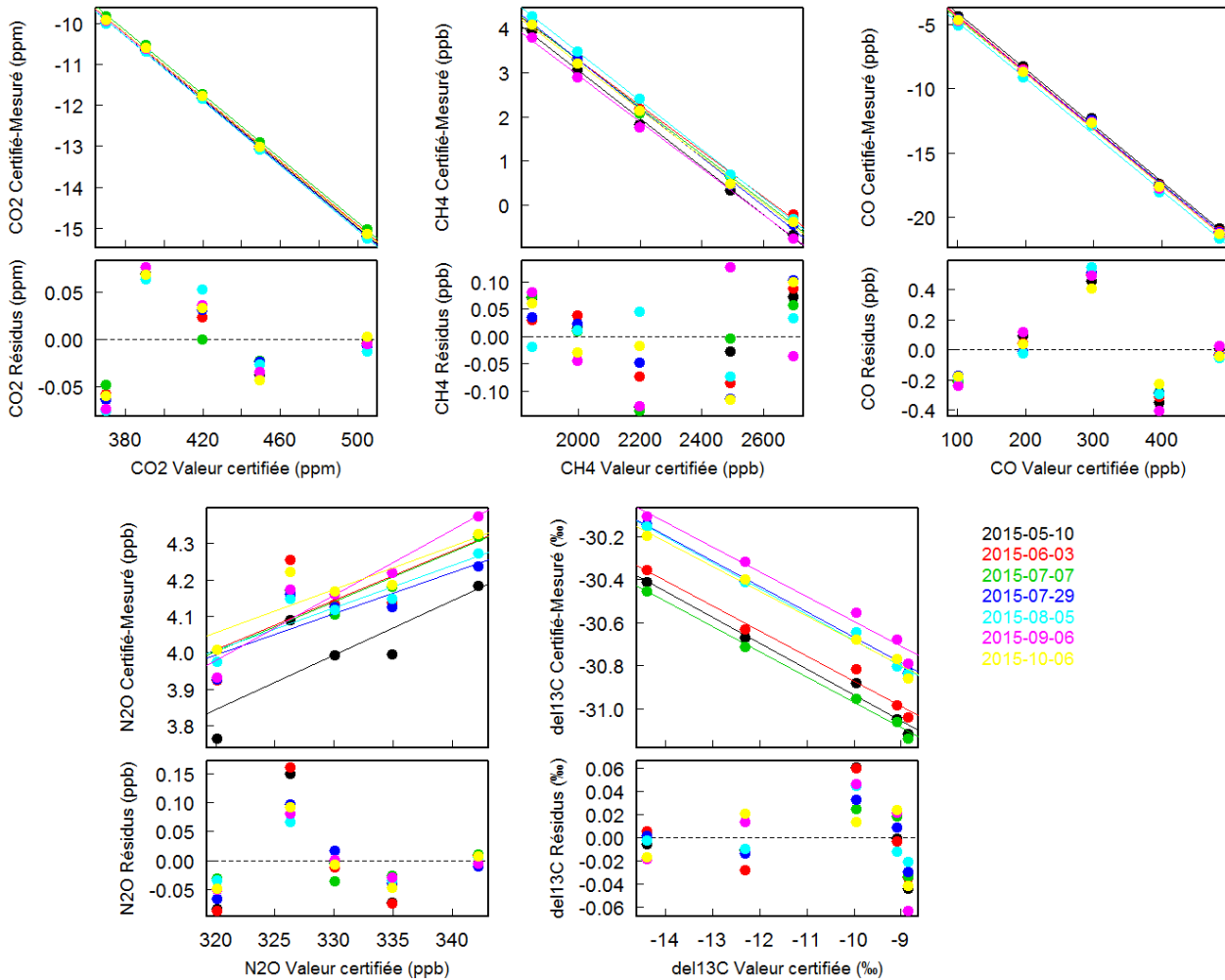


Figure 2.7 : Suivi des étalonnages entre le 10 mai et le 6 octobre 2015 pour CO₂, CH₄, CO, N₂O et $\delta^{13}\text{C}$. Les différences de couleur correspondent à des étalonnages différents. Le panneau supérieur présente les différences entre les valeurs certifiées et les valeurs mesurées, la régression linéaire sur les cinq cylindres va être utilisée afin de calculer la droite d'étalonnage. Le panneau inférieur représente les résidus pour chaque cylindre par rapport à la droite d'étalonnage obtenue.

2.1.2.5. Répétabilité à long terme

La répétabilité à long terme (RLT) évalue la stabilité de l'instrument sur le long terme. La RLT peut être évaluée pour pratiquement n'importe quelle période d'utilisation de l'instrument. Hors période de tests, l'analyseur suit une séquence de mesure d'air classique : l'instrument mesure l'air ambiant en continu et toutes les 10 à 30h (en fonction de la période d'utilisation) un gaz cible est analysé. De la même façon que pour la RCT, la RLT correspond à l'écart type des injections du gaz cible. La RLT présentée ici correspond à l'analyse d'un gaz cible toutes les 27 heures pendant 30 minutes du 13 décembre 2015 au 24 janvier 2016. La valeur de chaque injection est obtenue en moyennant les dix dernières minutes de l'analyse (Tableau 2.5). Toutes les mesures sont étalonnées en interpolant les étalonnages réalisés avant et après la mesure (étalonnages réalisés le 12 décembre 2015 et le 16 janvier 2016).

Tableau 2.5 : Répétabilité sur le long terme. Ce test regroupe 40 injections d'un gaz cible réparties sur plus de 40 jours du 13 décembre 2015 au 24 janvier 2016. Un étalonnage est réalisé environ une fois par mois.

Espèce	1 σ	Pic à pic
CO ₂	0,02 ppm	0,09 ppm
CH ₄	0,11 ppb	0,49 ppb
CO	0,09 ppb	0,38 ppb
N ₂ O	0,04 ppb	0,15 ppb
$\delta^{13}\text{CO}_2$	0,04 ‰	0,15 ‰

Les performances du FTIR pour la RLT sont très proches de celles obtenues avec la RCT. On voit ainsi que le FTIR est un instrument très stable au cours du temps, que ce soit sur un à deux jours ou un à deux mois. Bien entendu, dans le cas de la RLT, les données sont étalonnées et le bruit de fond mesuré régulièrement pour compenser la dérive de l'instrument, mais on peut noter que la fréquence de calibration de une tous les mois suffit à atteindre les recommandations, bien que pour N₂O et $\delta^{13}\text{CO}_2$ la valeur pic à pic soit supérieure aux recommandations.

2.1.2.6. Influence de la température

L'influence de la température sur les mesures du FTIR est l'un des paramètres les plus difficiles à caractériser et à corriger. La cellule du FTIR présente un volume de 3,5 litres et est, dans le cas de notre instrument, construite en verre. La température dans la cellule est régulée grâce à un ventilateur. Ce dernier aspire l'air de la pièce, le réchauffe puis le projette sur la paroi extérieure de la cellule. L'intensité de la ventilation et du chauffage est contrôlée par un capteur de température fixé sur la paroi extérieure de la cellule. Cette méthode de régulation couplée avec la taille et le matériau de la cellule entraîne une inertie très importante de la régulation de la température.

Je caractérise tout d'abord l'influence directe de la température de la cellule sur les mesures. Pour cela je mesure en continu un gaz cible pendant 7 heures tout en modifiant la température de consigne d'environ 1°C. La Figure 2.8 présente l'influence de ce paramètre sur les mesures pour un test réalisé le 12 juin 2013. Les mesures ont été moyennées sur 5 minutes afin de s'affranchir de l'erreur aléatoire de l'instrument. Ainsi, si le CO, le N₂O et le CH₄ présentent une sensibilité à la température peu importante au regard de la justesse des mesures et des recommandations, CO₂ et $\delta^{13}\text{CO}_2$ présentent une sensibilité plus importante (respectivement - 0,034 ppm/°C et -0,145 ‰/°C).

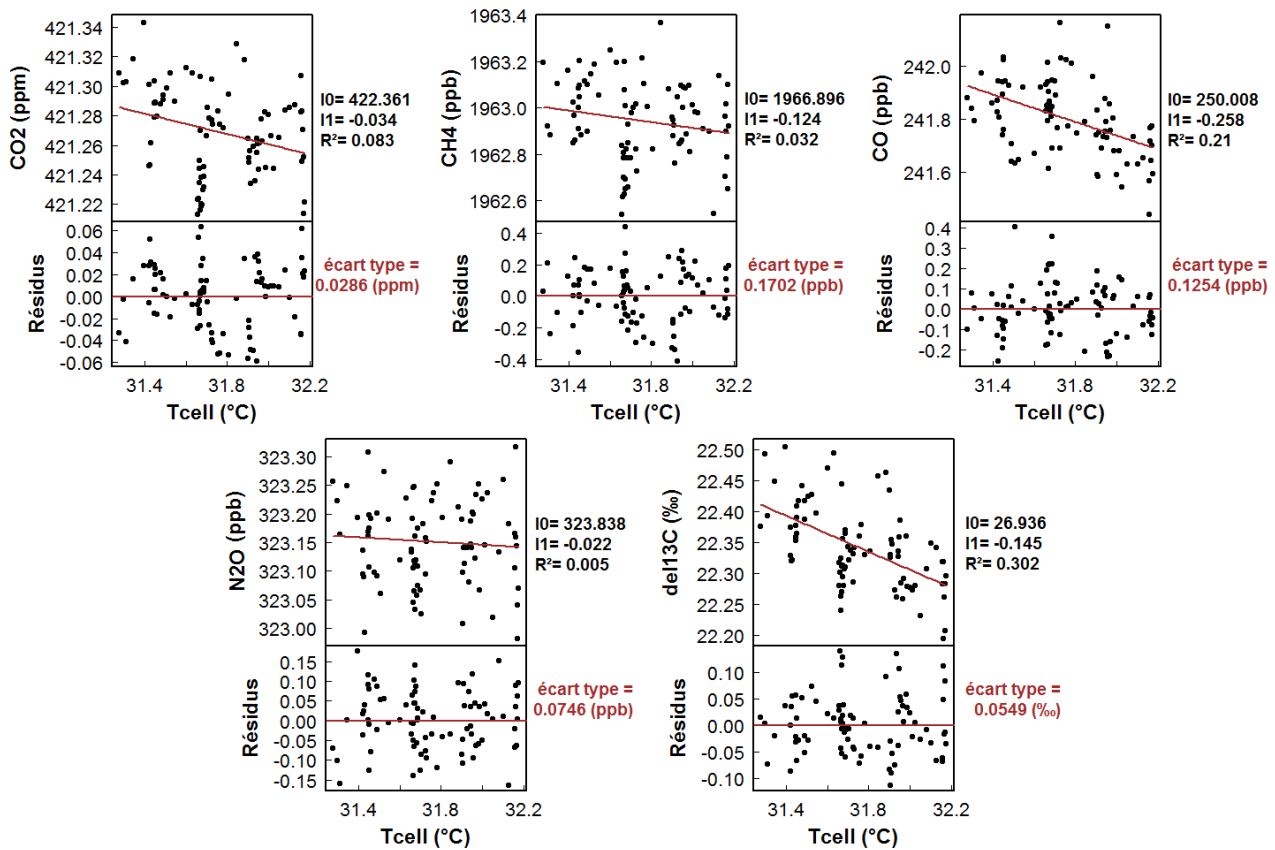


Figure 2.8 : Influence de la température sur la mesure. Les mesures de concentration et de température de la cellule ont été réalisées au cours d'un test de 7h, le 12 juin 2013, où l'amplitude thermique maximale était de 1°C. Les mesures ont été moyennées sur 5 minutes. Les panneaux supérieurs présentent la concentration pour chaque espèce contre la température de la cellule. Le panneau inférieur présente les résidus lorsque l'on applique la correction.

La sensibilité aux variations de température du laboratoire est un autre paramètre que j'étudie ici. Afin de la caractériser, la température du laboratoire est modifiée par palier sur une période de trois jours. Toutes les cinq heures un gaz cible est analysé pendant 30 minutes, seules les 10 dernières minutes sont conservées. Une simple régression suffit alors pour obtenir l'influence de la température du laboratoire. Le Tableau 2.6 regroupe les résultats de ce test, tandis que les figures du test présentant l'équation de la régression linéaire entre les concentrations et la température du laboratoire ont été regroupées en Annexe 2.

Tableau 2.6 : Influence de la température de la pièce sur les mesures du FTIR. Durant ce test, la température du laboratoire a été augmentée et diminuée plusieurs fois (entre 16,9 et 33,9 °C).

Espèce	Influence de la température de la pièce	Pic à pic
CO ₂	-0,05 ppm/°C	0,93 ppm
CH ₄	-0,18 ppb/°C	3,20 ppb
CO	0,08 ppb/°C	2,13 ppb
N ₂ O	-0,04 ppb/°C	0,84 ppb
δ ¹³ CO ₂	-0,06 ‰/°C	1,09 ‰

On peut voir que dès que les variations de température dépassent deux à trois degrés, le CO₂, N₂O et δ¹³CO₂ ne répondent plus aux recommandations. Pour CH₄ et CO, l'effet est moins important mais pour une variation de 15°C, l'instrument ne répond plus aux exigences. Or, lors de campagnes sur le terrain ou dans certains locaux non climatisés, une variation de 10 à 15°C est possible entre le jour et la nuit. Ainsi lors d'une campagne de mesure réalisée dans une station d'épuration à Valence en septembre/octobre 2012 (Kwok et al., 2015a), le FTIR a été installé dans un conteneur métallique exposé au soleil. J'ai pu observer, non seulement une forte variation de température entre le jour et la nuit, mais aussi une température dépassant 30°C dans l'après-midi. Or la régulation en température étant assurée en ventilant le compartiment de la cellule à l'aide de l'air extérieur, réchauffé par l'instrument lui-même, la consigne habituelle de 30°C n'a pu être respectée.

Ainsi, l'utilisateur d'un FTIR devrait toujours avoir en mémoire cette consigne en température et s'assurer que la température du local ne dépasse jamais voir même n'approche pas d'au moins 2°C cette consigne afin de conserver un contrôle efficace. Notre instrument étant généralement installé dans une pièce climatisée à ± 2°C, les variations de la température de la cellule sont généralement inférieures à 0,1°C, la correction sur la température de la cellule déterminée précédemment est amplement suffisante. Il est important de noter que désormais, les cellules des instruments FTIR nouvellement commercialisés sont en métal afin d'améliorer le contrôle de la température. De plus différentes formes de cellules et systèmes d'injection sont à l'étude afin d'améliorer le mélange dans la cellule et son homogénéité thermique.

2.1.2.7. Influence de la pression et du débit

Les effets liés aux variations de pression et de débit ont également été étudiés et caractérisés. Dans le cas de la pression, la relation entre concentration des espèces et pression est linéaire entre 1000 et 1150 hPa mais devient moins évidente à caractériser lorsque la pression tombe en dessous de 1000 hPa. Cependant, la pression est très bien contrôlée à 1100 ± 0,001 hPa et ce type de correction va impacter très faiblement les mesures.

Dans le cas du débit, les tests ont montré une sensibilité des mesures aux variations de débit entre 0,5 et 1,5 L.min⁻¹, mais que celle-ci est difficile à caractériser et à corriger. L'effet du débit se traduit principalement par une instabilité thermique. En effet, un changement de débit va

entraîner un changement de température dans la cellule (plus ou moins de gaz à maintenir à la température de consigne) qui ne sera pas compensé immédiatement par la régulation. Cette dernière va mettre entre 10 et 30 minutes à corriger la température en fonction de l'importance de la variation de celle-ci. En corrigeant à la fois les variations du débit et celles de la température à débit constant (section 2.1.2.6), on risque finalement de générer du bruit. Le débit entrant étant actuellement réglé à $1,02 \pm 0,01$ L/min (depuis l'installation d'un second MFC en octobre 2014 contrôlé par l'analyseur), j'ai décidé de ne pas appliquer de correction sur le débit. La correction sur la température de la cellule servira alors à corriger tous les écarts quelle que soit l'origine de la variation.

2.1.2.8. Influence de l'eau

L'eau est également un paramètre susceptible de perturber les mesures, de par sa capacité de dilution mais aussi en créant des interférences entre les bandes d'absorption de l'eau et celles des autres composés. Pour pouvoir mesurer l'influence de l'eau, un système a été mis en place afin de pouvoir humidifier l'échantillon à analyser (<200 ppm d'eau). Lors de ces tests, le FTIR est réglé sur le circuit Dryer Bypass Line (Figure 2.3) afin de shunter le circuit d'assèchement du gaz. Les mesures d'eau sont celles fournies par le FTIR qui quantifie l'eau résiduelle présente dans les échantillons séchés.

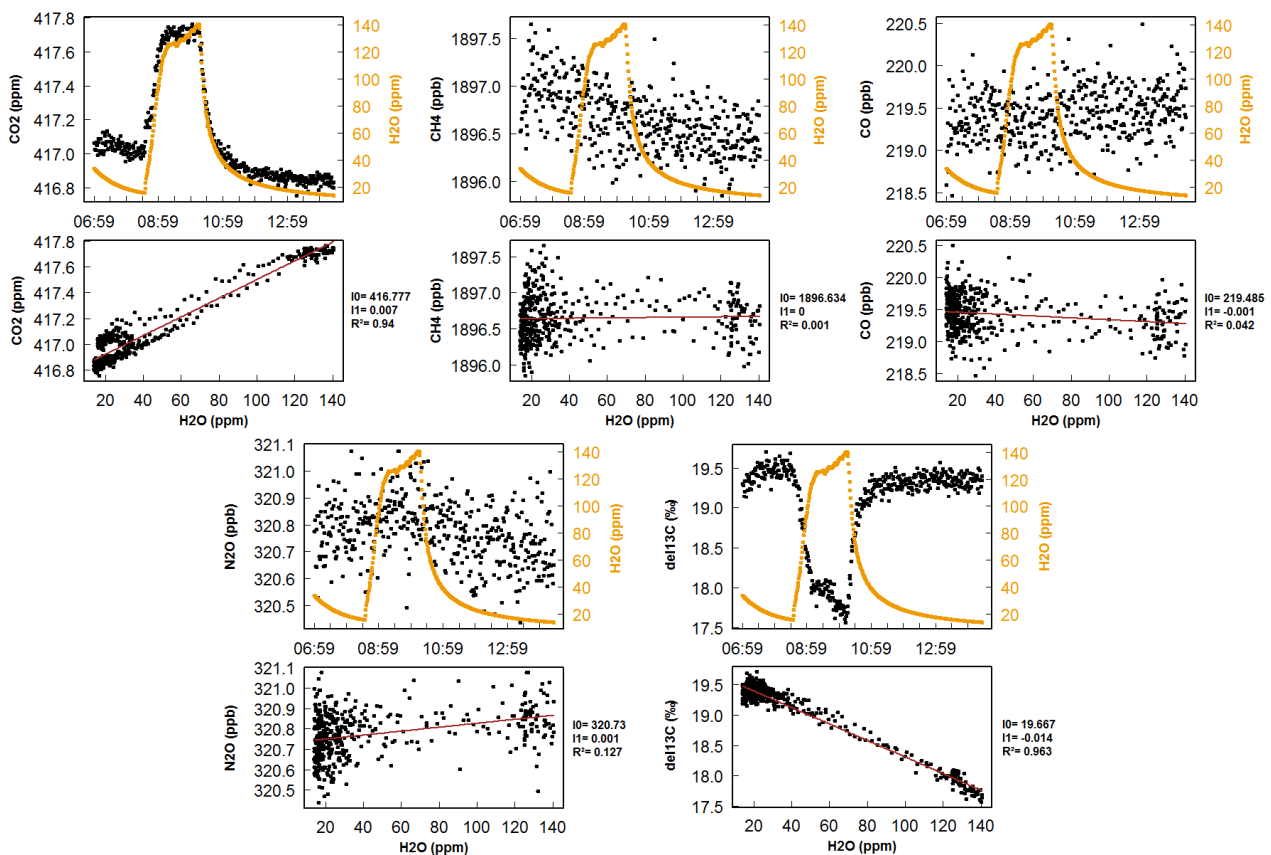


Figure 2.9 : Influence de la vapeur d'eau sur les mesures. Le test a été réalisé le 18 avril 2012. Les panneaux supérieurs présentent les variations temporelles des concentrations de chaque espèce ainsi que de la concentration en eau mesurée. Les panneaux inférieurs présentent les régressions linéaires entre concentrations des espèces et concentration en eau.

Les effets d'un gradient d'eau compris entre 0 ppm et 140 ppm ont été étudiés en humidifiant ponctuellement un gaz cible sec (Figure 2.9). On peut évaluer ainsi la sensibilité de la concentration des gaz aux variations d'eau. Les résultats montrent qu'il n'y a pas d'influence de l'eau sur CH₄, CO et N₂O ($dX/dH_2O < 0,001$ ppb/ppm d'eau), en revanche, pour $\delta^{13}CO_2$ et dans une moindre mesure CO₂, on observe un effet non négligeable ($dX/dH_2O = -0,014$ ‰/ppm d'eau et 0,007 ppm/ppm d'eau respectivement). De plus, on observe un phénomène d'hystérésis dans le cas du CO₂. Ce décalage de 0,2 ppm entre l'humidification et le séchage de la cellule pourrait être expliqué par un phénomène de solubilisation du CO₂ dans l'eau ayant condensé sur les parois lors du séchage de la cellule. Les valeurs en eau observées étant généralement comprises entre 1 et 5 ppm, avec un pic à 7 ppm après un changement de cartouche de perchlorate de magnésium, une correction sur la vapeur d'eau a été ajoutée au traitement des données.

2.1.2.9. Influence du CO₂ sur les mesures

Le dernier paramètre pouvant perturber les mesures des composés, autres que le CO₂, est le CO₂ lui-même car la fenêtre d'analyse de ce dernier peut également être utilisée pour la mesure du CH₄ et du N₂O (Annexe 1). Ainsi lorsque cette fenêtre d'analyse est utilisée, le pic d'absorption du CO₂ chevauche légèrement celui de N₂O. J'étudie ici l'influence de CO₂ sur les mesures des autres espèces.

J'ai donc utilisé une bouteille de gaz dopée en CO₂ (750 ppm). La concentration en CO₂ est modulée grâce à une cartouche d'Ascarite qui n'adsorbe que le CO₂. La relation entre le CO et le CO₂ est linéaire avec une pente égale à environ 0,015 ppb de CO/ppm de CO₂. En revanche, dans le cas du N₂O, la relation n'est globalement pas linéaire bien que sous la barre des 400 ppm, qui correspond aux teneurs atmosphériques ambiante, une approximation linéaire soit envisageable (Figure 2.10).

Afin de s'affranchir de cette influence, il a fallu prendre en considération une quatrième bande spectrale permettant de quantifier N₂O et CO dans la gamme 2097 - 2242 cm⁻¹. Cette fenêtre diminue fortement l'influence de CO₂ et augmente la précision de CO au prix d'une légère baisse de précision pour N₂O (on n'analyse qu'une seule partie de sa bande d'absorption). Après retraitement des données (Figure 2.10), une cross-sensitivité avec CO₂ est toujours visible dans le cas de N₂O mais elle est de moindre importance et à présent linéaire (environ -0,001 ppb de N₂O/ppm de CO₂). On peut toutefois regretter que le gaz qui a servi à faire cette expérience ne soit pas suffisamment riche en N₂O puisqu'il ne contenait que 180 ppb de N₂O alors que l'air ambiant en contient plus (330 ppb). Pour le CO, la nouvelle fenêtre a permis de diminuer légèrement l'influence du CO₂ ($< 0,01$ ppb de CO/ppm de CO₂).

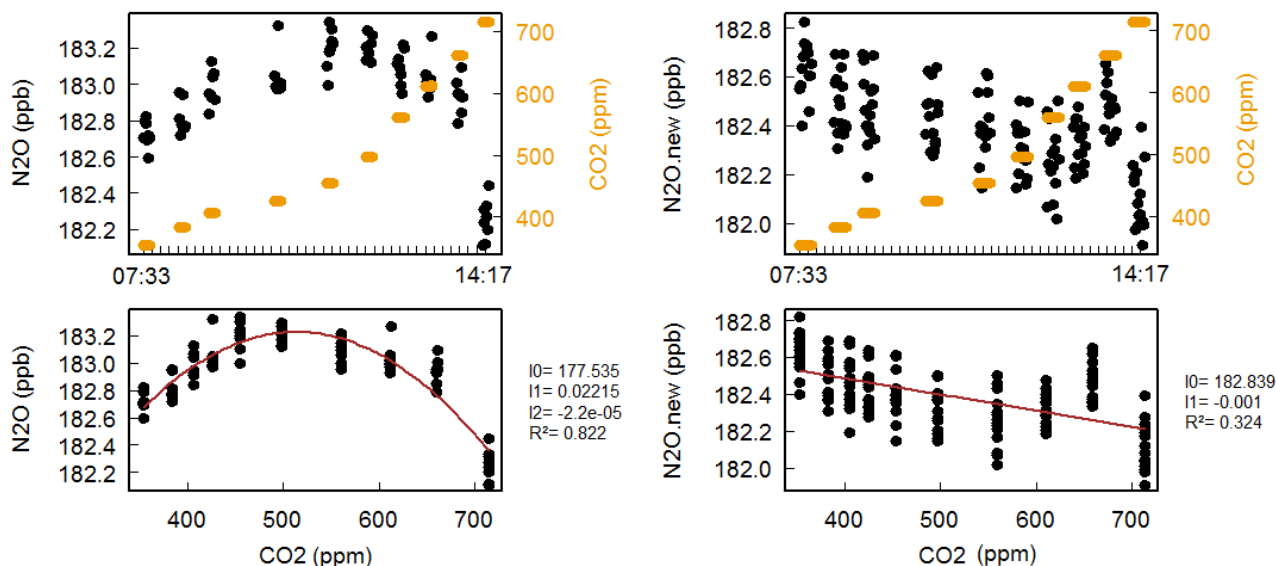


Figure 2.10 : Influence du CO₂ sur le N₂O évaluée au cours du test réalisé le 2 mai 2012. Les spectres obtenus ont été analysés une seconde fois en utilisant une autre bande spectrale. A gauche le N₂O mesuré dans la fenêtre spectrale 2150-2320 cm⁻¹. A droite le N₂O mesuré dans la fenêtre 2097-2242 cm⁻¹. Les panneaux supérieurs présentent les variations temporelles des concentrations en N₂O (en noir) et en CO₂ (en orange). Les panneaux inférieurs présentent la régression entre les deux espèces.

En conséquence, en considérant les diverses sensibilités à des paramètres tels la concentration en eau, la pression, la température et autres cross-sensibilités, les corrections appliquées par la suite à toutes les mesures sont listées dans le Tableau 2.7. N₂O et CO sont quant à eux analysés à l'aide de la quatrième bande spectrale présentée précédemment.

Tableau 2.7 : Récapitulatif des corrections appliquées aux mesures lors du traitement des données.

	CO ₂ (ppm)	CH ₄ (ppb)	CO (ppb)	N ₂ O (ppb)	δ ¹³ CO ₂ (‰)
dX/dH ₂ O unité/ppm d'eau	0,007	-0,002	-0,002	0,001	-0,014
dX/dP unité/hPa	0,010	0,045	0,006	0,010	0,005
dX/dCO ₂ unité/ppm de CO ₂	-	-	-	0,034	-0,0004
dX/dT unité/°C dans la cellule	-0,034	-0,124	-0,258	-0,022	-0,145

L'instrument dont j'ai disposé est pratiquement identique à celui que Hammer et al. (2013a) ont pu évaluer quelques années auparavant. Il en ressort que les performances de leur FTIR en termes de répétabilité sont du même ordre de grandeur que celles de mon analyseur. De même, les corrections que j'applique sur les mesures sont proches de celles proposées par Hammer et al. (2013). En revanche, ces auteurs ont choisi d'appliquer deux corrections supplémentaires : une correction sur le débit, et une sur la température du laboratoire. Une autre différence a trait à la fréquence d'étalonnage, Hammer et al. recommandant un étalonnage toutes les semaines. Bien évidemment, plus la fréquence d'étalonnage est importante moins la durée de vie de l'échelle sera longue. Au vu de mes résultats (section 2.1.2.5, RLT avec une fréquence

d'étalonnage de un par mois) je ne peux préconiser la même recommandation. Un étalonnage toutes les deux semaines est amplement suffisant (voire une fois par mois) pour corriger la dérive de l'instrument. Toute intervention sur l'instrument doit être impérativement suivie d'un étalonnage.

2.1.3. Comparaison avec un analyseur GC et un spectromètre de masse

Le LSCE dispose d'un système de chromatographie en phase gazeuse constitué de deux GC couplés entre eux. Le premier (HP6890, Agilent) est équipé d'un détecteur à ionisation de flamme pour la détection de CO₂ et CH₄ et d'un détecteur à capture d'électrons pour la détection de N₂O et SF₆. Le second GC est équipé d'un détecteur réducteur de gaz (RGD, Peak Laboratories, Inc., California, USA) et permet l'analyse de CO et H₂ (Lin et al., 2015; Lopez et al., 2012; Yver et al., 2009). Pour la mesure de CO₂, CH₄, N₂O et SF₆, deux étalons sont utilisés pour l'étalonnage. Pour CO et H₂, un seul étalon est utilisé en concert avec une correction de la non linéarité (Yver et al., 2011; Yver et al., 2009). Les étalons ont été fournis par Deuste Steininger (Allemagne) et certifiés contre les échelles primaires (CO₂:WMOX2007; CH₄: NOAA2004; N₂O: NOAA2005A; SF₆: NOAA2005; CO: WMOX2014a; H₂: WMOX2009; Dlugokencky et al. (2005); Hall et al. (2007); Jordan and Steinberg (2011); Zhao and Tans (2006)). La répétabilité de l'instrument est respectivement égale à 0,06 ppm en CO₂, 1 ppb en CH₄, 0,2-0,3 ppb pour N₂O, 0,1 ppt pour SF₆, 1 ppb pour CO et 2 ppb pour H₂.

Ce système GC peut analyser sur une base horaire jusqu'à 10 échantillons d'air et l'on procède à un étalonnage au moins tous les trois-quarts d'heure. Ce GC est utilisé pour certifier les gaz cibles préparés au laboratoire, pour analyser des flacons d'air en provenance de toutes les stations du réseau ICOS-RAMCES mais également pour mesurer l'air ambiant à raison de une à deux mesures par heure. Comme dans le cas du FTIR, le GC prélève ses échantillons d'air depuis le toit du laboratoire à 7 m au-dessus du sol. Le GC étant considéré comme la référence instrumentale, j'ai donc comparé les performances de l'instrument FTIR à celles du GC. Je présente donc en Figure 2.11, la comparaison entre les deux instruments au cours de la période allant du 24 octobre 2013 au 16 mars 2014, date à partir de laquelle le FTIR a été déplacé à la station de mesure de Trainou. J'ai procédé à un étalonnage du FTIR environ toutes les trois semaines, les courbes d'étalonnage étant interpolées entre deux étalonnages afin de corriger les mesures.

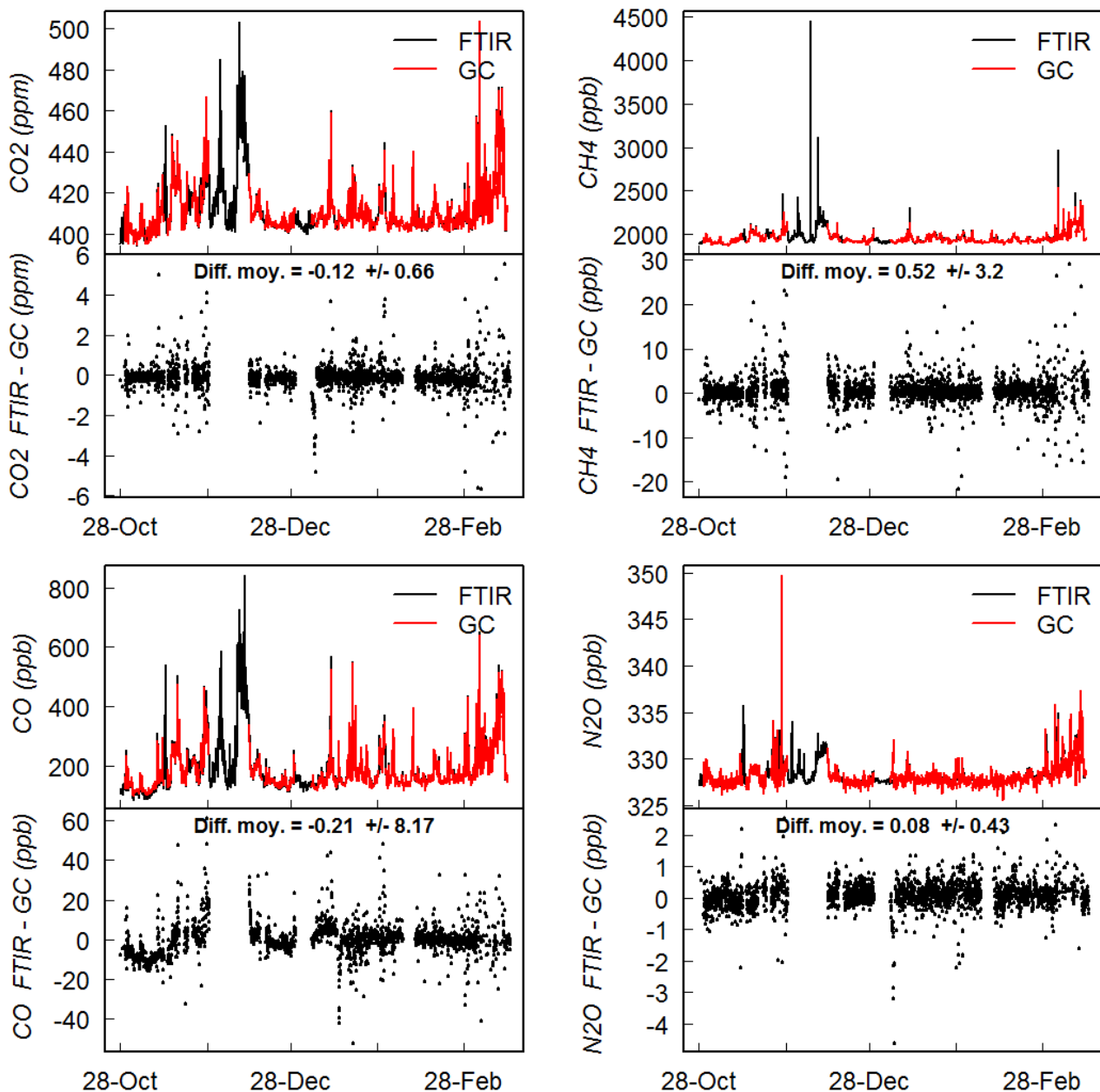


Figure 2.11 : Comparaison entre les mesures de CO_2 , CH_4 , CO et N_2O obtenues avec le GC et celles fournies par le FTIR sur la période allant du 24 octobre 2013 au 16 mars 2014. Pour les deux instruments les données sont moyennées sur une base horaire. Les corrections présentées dans le Tableau 2.7 ont été appliquées aux données FTIR et celles-ci ont été étalonnées. Les panneaux supérieurs présentent les variations temporelles des espèces mesurées par le FTIR (en noir) et par le GC (en rouge). Le panneau inférieur présente la différence entre les deux instruments.

On observe ainsi, pour N_2O , CO et CH_4 , un accord répondant aux recommandations de la WMO bien que l'écart-type soit lui relativement important. Cependant une partie de cet écart-type peut être attribuée au GC dont la justesse de mesure est moins bonne que celle du FTIR. De plus, le GC ne réalise que quelques mesures semi-continues tandis que le FTIR mesure quant à lui en continu (toutes les 3 minutes). Ainsi si des variations atmosphériques importantes surviennent à haute fréquence celles-ci peuvent impacter la comparaison entre les deux instruments. En ce qui concerne le cas du CO_2 , la différence mise en évidence, soit $-0,12$ ppm, excède les recommandations d'inter-comparabilité de la WMO. Cette différence ne varie en revanche pas au

cours du temps. Il est donc fort probable que l'origine de cette différence soit liée à l'échelle de calibration que nous avons utilisée préparée à l'institut Max Planck qui dispose d'un instrument de moindre justesse que le FTIR. Il s'agirait donc d'un problème de certification des étalons.

En ce qui concerne le CO, le problème est d'une autre nature puisque la différence moyenne GC-FTIR varie dans le temps comme au cours des mois de novembre et décembre. Ce problème apparaît lorsque l'on change le cylindre de diazote haute pureté servant à nettoyer le trajet optique entre le laser et la cellule. En effet, l'azote de haute pureté n'est pas exempt de CO. On s'attendrait à ce qu'une mesure du bruit de fond corrige ce problème, mais en fait le problème est lié à la variabilité des résidus de CO d'un cylindre de N₂ à l'autre. Ainsi des cylindres de N₂ de marque Messer de pureté 4.5 ont été analysés et nous avons pu mettre en évidence des différences entre les bouteilles pouvant atteindre 1,2 ppm en CO₂, 6,2 ppb en CH₄ et 26,4 ppb en CO. Ces différences semblent importantes mais l'influence du diazote ne s'exerçant que sur une courte portion du trajet optique, l'impact sur les mesures effective est moindre. Néanmoins, j'ai décidé en septembre 2013 d'utiliser un gaz de pureté supérieur (6.0), ce qui a permis de pratiquement supprimer cette influence bien que parfois certains des cylindres de ce nouveau type sont également contaminés. Afin de m'affranchir complètement de cet effet, je pratique désormais deux mesures du bruit de fond successives après chaque changement du consommable N₂, le deuxième étant celui utilisé lors des calculs des concentrations. L'opérateur doit cependant prendre garde à ne pas réaliser cette mesure trop rapidement après le changement. Je recommande de réaliser cette opération le lendemain afin de s'assurer que le système optique s'est acclimaté au nouveau gaz et que toute trace d'eau ayant pu s'infiltrer lors du changement ait été éliminée. La mesure du bruit de fond est ensuite suivie d'un étalonnage de l'instrument.

J'ai aussi comparé entre elles les mesures isotopiques de mon instrument et celles du spectromètre de masse utilisé au LSCE de marque Finnigan MAT 252 (Schmidt et al., 2005). Ce dernier est utilisé principalement pour analyser les isotopes du CO₂ d'échantillons d'air prélevés en flacons au sein du réseau de stations ICOS-RAMCES, mais également pour certifier des cylindres de gaz cible remplis au LSCE. J'ai ainsi pu faire certifier plusieurs gaz cibles analysés par la suite à l'aide de l'instrument FTIR (Tableau 2.8).

Tableau 2.8 : Mesures de $\delta^{13}\text{CO}_2$ obtenues pour deux gaz cibles (identifiants D856134 et D609139). Le gaz cible D856134 a été analysé 10 fois et celui référencé D609139 78 fois de juillet à septembre 2013. Les deux gaz cibles ont été analysés quatre fois au spectromètre de masse en septembre 2013 et certifiés.

	D856134	D609139
FTIR $\delta^{13}\text{CO}_2$ (‰)	- 9,60 ± 0,04	-8,81 ± 0,06
MS $\delta^{13}\text{CO}_2$ (‰)	- 9,57 ± 0,01	-8,84 ± 0,01

Au vu de la justesse des mesures FTIR, l'accord entre les mesures de gaz cibles peut être qualifié d'excellent puisque la différence entre les instruments n'excède pas 0,03 ‰.

2.1.4. Comparaison des deux modes de fonctionnement

L'instrument FTIR dispose d'un second mode de fonctionnement dont je présente ici les avantages, les performances et les inconvénients.

Toutes les études précédentes ont été réalisées en utilisant le mode Flow du FTIR où l'échantillon circule en continu dans la cellule durant toute l'analyse. Dans la configuration dite « mode Static », la cellule est remplie puis fermée avant analyse de l'échantillon. Le mode Static pourrait être utilisé pour réduire d'un facteur 2 à 3 la consommation de gaz étalon et de gaz cible. L'idéal serait donc d'étalonner le FTIR en mode Static, puis de basculer en mode Flow au moment des mesures d'air ambiant. Pour cela, il faut s'assurer que les performances sont identiques dans les deux modes.

J'ai donc tout d'abord réalisé un test de répétabilité des mesures continues pendant environ 74h (Figure 2.12). On observe clairement que l'instrument dérive en mode Static, la dérive étant plus importante pour certaines espèces que pour d'autres. Cette dérive est quantifiée dans le Tableau 2.9. Un second test réalisé cette fois-ci pendant 24h a fourni des résultats équivalents. Dans les cas de CO₂ et N₂O, bien qu'une dérive soit observée sur 74h, à l'échelle d'une analyse (moins de 45 min) celle-ci est négligeable. En revanche, dans le cas du CO dont la dérive est de 20,16 ppb/jour, il peut y avoir environ 0,5 ppb de différence entre le début et la fin d'une analyse. Cependant la dérive étant linéaire et constante d'un test à l'autre, on pourrait aisément la corriger.

Tableau 2.9 : Comparaison des RMC (pour des données brutes) et des dérives entre les deux modes de fonctionnement du FTIR.

Espèce	mode Flow		mode Static		
	1 σ (1 min*)	Dérive	1 σ (1 min*)	Dérive	Ecart-type d'Allan (1 min*)
CO ₂	0,04 ppm	0,02 ppm/jour	0,38 ppm	0,29 ppm/jour	0,03 ppm
CH ₄	0,28 ppb	-0,05 ppb/jour	0,29 ppb	0,10 ppb/jour	0,25 ppb
CO	0,29 ppb	0,17 ppb/jour	16,92 ppb	20,16 ppb/jour	0,25 ppb
N ₂ O	0,11 ppb	0,02 ppb/jour	0,23 ppb	0,20 ppb/jour	0,11 ppb
$\delta^{13}\text{CO}_2$	0,093 ‰	0,011 ‰/jour	0,091 ‰	-0,033 ‰/jour	0,080 ‰

* les données 1 min correspondent aux données brutes.

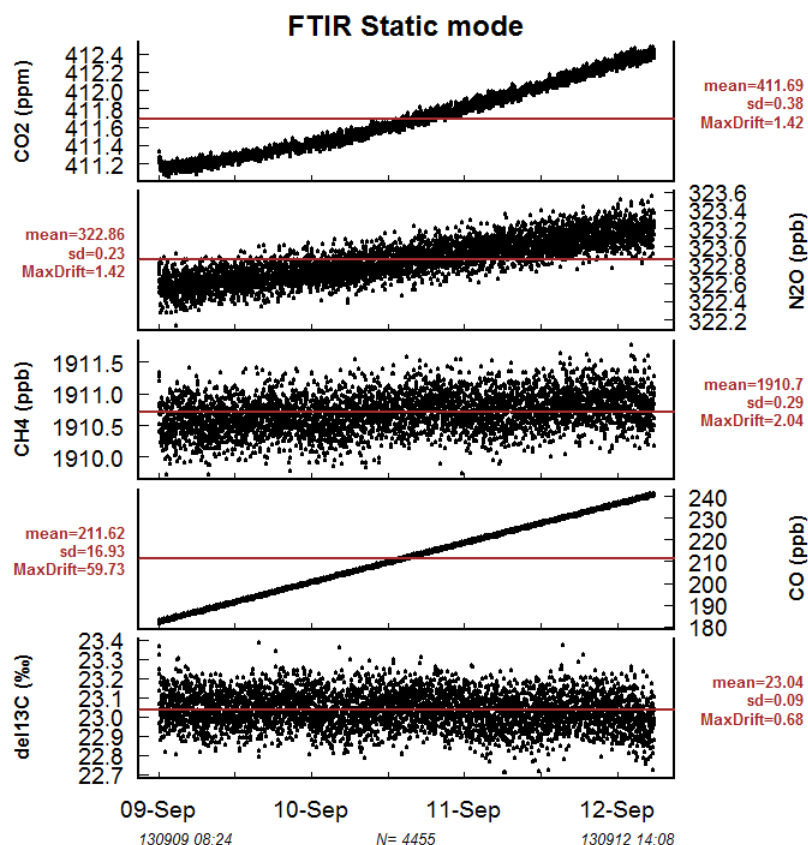


Figure 2.12 : Etude de la précision et de la stabilité des mesures en mode Static sur près de 74h du 9 au 12 septembre 2013. Les variations temporelles pour les cinq espèces mesurées sont présentées.

Pour CH₄ et δ¹³CO₂, les performances sont équivalentes entre les deux modes (Tableau 2.9). En revanche pour les autres espèces, la dérive impacte les valeurs de RMC rendant ce paramètre moins pertinent. Le calcul des écart-types d'Allan sur les données brutes indique cependant que les performances de l'instrument ne changent pas entre les deux modes (hormis la dérive).

En ce qui concerne la répétabilité sur le court terme, les résultats sont présentés Tableau 2.10 où les deux modes de fonctionnement sont comparés entre eux. Bien que présentant une RCT légèrement supérieure à celle obtenue en mode Flow (notamment pour le CO₂), celle-ci répond toujours aux exigences de la WMO. Je me suis rendu compte en revanche que la valeur mesurée est différente en fonction du mode de fonctionnement de l'instrument. Ainsi j'ai observé à l'aide de deux gaz cibles (mesurés dans les deux modes) des différences entre les modes égaux à 0,21 et 1,01 ppm pour CO₂, 0,85 et 1,06 ppb pour CH₄, 0,65 et 1,31 ppb pour CO, 0,08 et 0,95 ppb pour N₂O et 0,04 ‰ pour δ¹³CO₂. Il se trouve que cette différence est due à une différence de température dans la cellule : 31,68 ± 0,02 °C en mode Flow contre 31,38 ± 0,03 °C en mode Static. Ces différences du contrôle de la température proviennent du changement de régime de l'instrument : en mode Flow l'appareil doit chauffer en permanence l'échantillon pour maintenir la température tout au long de l'analyse tandis que pour le mode Static, une fois que l'échantillon est à la bonne température, l'appareil diminue sa régulation de la température et une variation de cette

dernière ne sera pas ajustée immédiatement par l'appareil à cause de l'inertie thermique. Les corrections de température obtenues en mode Flow ne peuvent donc pas servir à corriger les variations du mode Static.

Tableau 2.10 : Répétabilité à court terme pour les deux modes de fonctionnement

Espèce	RCT Mode Flow	RCT mode Static
CO ₂ (ppm)	0,02	0,08
CH ₄ (ppb)	0,09	0,16
CO (ppb)	0,11	0,11
N ₂ O (ppb)	0.05	0,08
$\delta^{13}\text{CO}_2$ (‰)	0.03	0.05

Rien n'empêche un utilisateur d'utiliser l'analyseur en mode Static (performances comparables entre les deux modes) tant que la dérive de l'instrument est corrigée et qu'il s'assure d'avoir bien renouvelé l'air dans la cellule avec l'échantillon à analyser. En revanche, je déconseille de combiner les deux modes : étalonner l'instrument en mode Static ne permettrait pas de corriger efficacement les mesures réalisées en mode Flow.

2.2. Evaluation de sept analyseurs N₂O

2.2.1. Introduction

L'oxyde nitreux (N₂O) est un gaz à effet de serre très puissant avec un potentiel de réchauffement 250 fois plus élevé que celui du CO₂. Le N₂O est émis dans toute l'Europe principalement en raison de l'application d'engrais et lors des processus industriels. Le secteur agricole produit à lui seul 80 % des émissions nationales de N₂O. L'impact climatique potentiel des émissions de ce gaz est équivalent à celui des émissions de CO₂ liées au trafic routier. Si au cours des dernières décennies, les mesures in-situ du N₂O atmosphérique ont été réalisées avec des chromatographes en phase gazeuse, cette technique ne permet pas la détection de fines variations de N₂O et requiert une maintenance lourde nécessitant un technicien qualifié afin de maintenir les performances du GC. Le réseau de mesure des concentrations de N₂O dans l'atmosphère est moins développé que celui du CO₂ ou du CH₄ puisque les réseaux pré-opérationnels tels qu'ICOS sont équipés déjà depuis quelques années d'analyseurs de nouvelle génération de ces composés éprouvés. Le N₂O n'est pas encore un composé dont le suivi atmosphérique est officiellement requis au sein d'ICOS, car cette communauté est dans l'attente de l'évaluation des instruments récemment mis sur le marché.

Dans le but de déterminer quels instruments répondant aux exigences de la WMO équiperont dans le futur le réseau ICOS de surveillance du N₂O, j'ai réalisé une comparaison approfondie des performances de 7 nouveaux analyseurs développés par 5 compagnies, regroupant la quasi-totalité des analyseurs de N₂O commercialisés existants. Les résultats de cette comparaison ont fait l'objet d'une publication dans le journal Atmospheric Measurement Techniques (Lebegue et al., 2016) dont je résume ici brièvement le contenu.

Cinq technologies différentes ont été comparées au cours de cet exercice : la technique FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy), les technologies OA-ICOS (cavity enhanced Off-Axis Integrated Cavity Output spectroscopy), CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy), QC-TILDAS (Quantum Cascade Tunable Infrared Laser Differential Absorption Spectroscopy) et DFG (Differential Absorption Spectroscopy). De plus un chromatographe en phase gazeuse (GC) a été utilisé comme référence en tant que méthode historique d'analyse du N₂O. La batterie de tests réalisée est semblable à celle mis en œuvre par l'équipe ICOS-ATC pour d'autres composés gazeux (Yver Kowk et al., 2015).

Au terme de cette étude, j'ai pu regrouper les analyseurs en deux catégories : les instruments performants pour des mesures haute fréquences (<1 min) regroupant les technologies OA-ICOS, QC-TILDAS et dans une moindre mesure les technologies DFG et CRDS, et les instruments particulièrement stables sur le long terme (plusieurs semaines) regroupant les

technologies FTIR, CRDS et dans une moindre mesure QC-TILDAS. La première catégorie est plus adaptée aux mesures des échanges biosphère-atmosphère de N₂O par la méthode des flux turbulents (eddy covariance), alors que la deuxième répond à d'autres exigences notamment en matière de suivi à long terme et à haute précision dans l'atmosphère.

Tous les instruments ont démontré une réponse linéaire. En ce qui concerne la fréquence d'étalonnage, les instruments déjà identifiés comme appartenant à la catégorie des instruments stables (FTIR, CRDS) peuvent répondre aux exigences d'ICOS sans qu'il soit nécessaire de procéder à un étalonnage plus fréquent qu'une fois toutes les deux semaines (une fréquence plus élevée améliorera les résultats, mais au prix d'une consommation des étalons plus rapide et une perte de temps d'analyse de l'air ambiant). En revanche, les autres instruments devront être étalonnés à une fréquence plus élevée (qui devra être déterminée spécifiquement par l'utilisateur).

La sensibilité envers deux paramètres physiques particulièrement importants lors du suivi des GES, température et humidité de l'air en l'occurrence, a été examinée. La plupart des instruments testés présentent une sensibilité aux variations de température qui peut être aisément corrigée. Néanmoins, nous recommandons d'utiliser ces instruments dans des locaux climatisés tant que les constructeurs n'auront pas remédié eux-mêmes à ce problème de sensibilité à la température. J'ai aussi évalué la sensibilité des mesures de N₂O au contenu en vapeur d'eau de l'air. Pratiquement tous les instruments présentent une telle sensibilité, et les algorithmes de correction de la vapeur d'eau proposés par les constructeurs sont généralement inadéquats. Des différences pouvant atteindre 1 ppb ont été observées entre des échantillons d'air sec et des échantillons d'air humide auxquels la correction constructeur est appliquée. Nous recommandons donc de sécher systématiquement l'air avant de l'analyser.

Enfin, nous avons mis en évidence une autre difficulté puisque deux instruments correspondant à un même modèle peuvent présenter des performances très différentes. Nous recommandons donc que les performances de tout instrument N₂O nouvellement acquis soient documentées en laboratoire avant déploiement sur le terrain. Sous ces conditions, il ressort que les analyseurs CRDS et FTIR répondent aux exigences du réseau ICOS.

Yver Kwok, C. E., Müller, D., Caldow, C., Lebègue, B., Mønster, J. G., Rella, C. W., Scheutz, C., Schmidt, M., Ramonet, M., Warneke, T., Broquet, G., and Ciais, P.: Methane emission estimates using chamber and tracer release experiments for a municipal waste water treatment plant, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 2853-2867, doi:10.5194/amt-8-2853-2015, 2015.

2.2.2. Article



Comparison of nitrous oxide (N₂O) analyzers for high-precision measurements of atmospheric mole fractions

Benjamin Lebegue¹, Martina Schmidt², Michel Ramonet¹, Benoit Wastine¹, Camille Yver Kwok¹, Olivier Laurent¹, Sauveur Belviso¹, Ali Guemri¹, Carole Philippon¹, Jeremiah Smith³, and Sebastien Conil⁴

¹Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

²Institut für Umweltphysik, University of Heidelberg, Heidelberg, Germany

³Thünen Institut für Agrarklimaschutz, Braunschweig, Germany

⁴Observatoire Pérenne de l'Environnement, ANDRA, Bure, France

Correspondence to: Benjamin Lebegue (benjamin.lebegue@lsce.ipsl.fr)

Received: 9 September 2015 – Published in Atmos. Meas. Tech. Discuss.: 26 October 2015

Revised: 16 February 2016 – Accepted: 7 March 2016 – Published: 23 March 2016

Abstract. Over the last few decades, in situ measurements of atmospheric N₂O mole fractions have been performed using gas chromatographs (GCs) equipped with electron capture detectors. This technique, however, becomes very challenging when trying to detect the small variations of N₂O as the detectors are highly nonlinear and the GCs at remote stations require a considerable amount of maintenance by qualified technicians to maintain good short-term and long-term repeatability. With new robust optical spectrometers now available for N₂O measurements, we aim to identify a robust and stable analyzer that can be integrated into atmospheric monitoring networks, such as the Integrated Carbon Observation System (ICOS). In this study, we present the most complete comparison of N₂O analyzers, with seven analyzers that were developed and commercialized by five different companies. Each instrument was characterized during a time period of approximately 8 weeks. The test protocols included the characterization of the short-term and long-term repeatability, drift, temperature dependence, linearity and sensitivity to water vapor. During the test period, ambient air measurements were compared under field conditions at the Gif-sur-Yvette station. All of the analyzers showed a standard deviation better than 0.1 ppb for the 10 min averages. Some analyzers would benefit from improvements in temperature stability to reduce the instrument drift, which could then help in reducing the frequency of calibrations. For most instruments, the water vapor correction algorithms applied by companies are not sufficient for high-precision atmospheric measurements,

which results in the need to dry the ambient air prior to analysis.

1 Introduction

Nitrous oxide (N₂O) is a greenhouse gas with an atmospheric lifetime of 131 years and a global warming potential that is approximately 300 times that of CO₂ at a 100-year time horizon (Prather et al., 2012). At present, the N₂O emissions are the most important factor for stratospheric ozone depletion, and they are expected to remain the largest factor for this century (Ravishankara et al., 2009; Wuebbles, 2009).

Global observations of the atmospheric N₂O mole fraction from networks such as Advanced Global Atmospheric Gas Experiment (AGAGE), National Oceanic and Atmospheric Administration's Earth System Research Laboratory (NOAA/ESRL), Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation's Global Atmospheric Sampling Laboratory (CSIRO GASLAB) and Réseau Atmosphérique de Mesure des Composés à Effet de Serre (RAMCES) showed a mean value of approximately 328 ppb for the Northern Hemisphere and 326.5 ppb for the Southern Hemisphere in 2014 (Lopez et al., 2012; Schmidt et al., 2014; Thompson et al., 2013). The amplitude of the seasonal cycle is smaller in the Southern than in the Northern Hemisphere, with a value of approximately 0.4 ppb at Cape Grim, Tasmania, compared with 0.89 ppb at Mace Head, Ireland (Nevison et al., 2007).

The N₂O growth rate in the atmosphere over the last 5 years is, on average, 0.75–0.78 ppb per year. Overall, gradients over the continent or between maritime and continental air are small (less than 0.6 ppb) and need to be measured precisely.

Even closer to the sources, at European semi-rural stations, only slight variations in atmospheric N₂O were found on the timescale of days. Lopez et al. (2012) showed that the mean diurnal cycle at the semi-urban station Gif-sur-Yvette (France, measurements 7 m a.g.l.) has an amplitude of 0.96 ppb, whereas at Traînou tall tower (rural area, measurements up to 180 m a.g.l.) the mean amplitude is only 0.32 ppb. At the 17th WMO/IAEA meeting, 10–13 June 2013 in Beijing, an expert group on CO₂ and other greenhouse gases from the World Meteorological Organization Global Atmosphere Watch (WMO/GAW) recommended an N₂O inter-laboratory comparability goal of ± 0.1 ppb (http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/documents/Final_GAW_213_web.pdf). This ambitious goal has not yet been reached, as shown recently by Bergamaschi et al. (2015), who found biases between in situ gas chromatography (GC) measurements and flask sampling at different European stations of up to 0.7 ppb. These biases, even when corrected, limit the precision of N₂O emission estimates by inverse models.

High-precision atmospheric N₂O measurements in flask measurement networks and at in situ stations are traditionally measured by GC using an electron capture detector. Methods incorporating this technique have achieved a typical short-term continuous measurement repeatability (CMR) of 0.1 to 0.3 ppb (Lopez et al., 2012; Nevison et al., 2011; Popa et al., 2010; Schmidt et al., 2001). Over the last few years, new analytical techniques have become commercially available for obtaining high-precision measurements of atmospheric N₂O. Hammer et al. (2013) described the Fourier transform infrared (FTIR) absorption, which can reach a long-term repeatability (LTR) for N₂O of 0.04 ppb over a 10-month period. More recently, laser-based systems, e.g., cavity-enhanced off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS), cavity ring-down spectroscopy (CRDS), quantum cascade tunable infrared laser differential absorption spectroscopy (QC-TILDAS) and difference frequency generation (DFG)-based systems, were developed and commercialized by different companies. In this study, we present the first assessment of the performance of seven N₂O analyzers and compare these techniques to routine instruments, including a GC analyzer (Lopez et al., 2012) that is used at LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement) for ambient air measurements since 2001 and a FTIR that has been running since 2012. All of the tested instruments have been characterized for repeatability, long-term stability, linearity, temperature dependency and spectroscopic cross-interferences with water vapor. The instrument evaluations were all performed at the ICOS Atmospheric Thematic Center Metrology Laboratory (ATC MLab) hosted

at LSCE in Gif-sur-Yvette, but not all of the instruments were tested at the same time. Because the ATC MLab was in its creation phase, there has been an evolution toward the best practices in the test protocol, which will be detailed below. The evaluations have been performed between October 2012 and January 2014 over three periods: November–December 2012, May–June 2013 and December 2013–January 2014. While the tests have been carried out in the frame of ICOS, the results are valid for all groups and networks doing high-precision atmospheric N₂O measurements.

2 Instrument descriptions

2.1 Gas chromatograph instrument, Agilent

The LSCE laboratory at Gif-sur-Yvette is equipped with an automated GC system (HP-6890, Agilent, coupled to a PP1, Peak Performer Laboratories, up to May 2013; since then, HP-7890A was used with the same PP1 and similar specificities and performances) to analyze the CO₂, CH₄, N₂O, SF₆, CO and H₂ mole fractions. This instrument has been contributing to the RAMCES monitoring network since 2001 and is used to obtain in situ measurements at Gif-sur-Yvette station for the analysis of flask samples and the calibration of working standards. It also serves as a reference instrument for international comparison programs, such as the WMO Round Robin or the European Cucumbers intercomparison program (<http://cucumbers.uea.ac.uk/>). Detailed descriptions of the GC system for N₂O analysis is given by Lopez et al. (2012). The GC is equipped with a flame ionization detector and a nickel catalyst to determine the CH₄ and CO₂ and with an electron capture detector (ECD) for N₂O and SF₆ analysis. We use a 10 mL sample loop, two Hayesep-Q columns and Ar/CH₄ as a carrier gas to separate N₂O and SF₆ from the other compounds of air. Each analysis takes less than 6 min and allows two to six measurements of air samples on an hourly basis. For the small range of N₂O mole fractions in ambient air (324–334 ppb), the ECD can be corrected for nonlinearity, applying a two-point calibration strategy with two working standards (322 and 338 ppb). A calibration frequency of 30 to 45 min was chosen to reach a N₂O repeatability of 0.2 ppb. Lopez et al. (2012) described an interference between SF₆ and N₂O measurements when SF₆ mole fraction exceeds 15 ppt. Therefore, during the comparison period, all of the N₂O measurements made by our routine GC are flagged as not valid when SF₆ exceeds 15 ppt. The standard deviation of the quality control gas (i.e., the “target” gas), which was injected every 2 h, was 0.3 ppb over the comparison period (October 2012 to January 2014). The GC is used in this study as the routine reference instrument to compare the instruments' performance regarding CMR and drift assessments and for ambient air comparisons.

2.2 Fourier transform infrared spectrometer, Ecotech

FTIR spectroscopy is based on the absorption of infrared radiation (Beer–Lambert law). A polychromatic infrared beam from an infrared source first passes through a Michelson interferometer, and this modulated beam then traverses the sample cell. The resulting time-modulated signal is converted into an infrared spectrum through Fourier transformation. One of the main advantages of an FTIR analyzer is its ability to record a spectrum over a broad IR range (1800 to 7500 cm^{-1}), thereby offering the possibility to measure a large number of species simultaneously. Spectra are stored and can be analyzed at a later date with a different method to obtain better data or study new species.

Here, we briefly describe the instrument configuration used during the comparison. The LSCE purchased this analyzer (built by Ecotech, Australia) in 2011 from the University of Wollongong (Australia). Detailed descriptions of similar analyzers used in the atmospheric community are presented by Griffith et al. (2012) and Hammer et al. (2013). The instrument used in our laboratory consists of a commercially available FTIR interferometer (IRcube, Bruker Optics, Germany) with a 1 cm^{-1} resolution coupled to a 3.5 L multi-pass glass cell with a 24 m optical path length (PA-24, Infrared Analysis, USA). The cell and the interferometer are assembled on an optical bench inside a temperature-controlled chamber. An in situ J-type thermocouple, to monitor the cell temperature, and a pressure sensor (HPM-760s, Teledyne Hastings, USA) are included in the multi-pass cell. We used high-purity nitrogen (at least 99.995 vol %) to slowly purge the interferometer housing and the transfer optics between the cell and the interferometer. A drying system composed of a 24 in. counter-flow Nafion dryer (Permapure, Toms River, USA) followed by a chemical dryer ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) is installed upstream of the cell. The flow is provided by a pump (MV2NT, Vacuubrand, Germany). The pressure of the cell is controlled using a built-in mass flow controller mounted at the outlet of the cell, and the flow is controlled by a mass flow controller installed upstream of the cell and downstream of the drying system. Our instrument uses the absorption bands located between 2097 and 2242 cm^{-1} to provide the mole fraction of N_2O and CO. A calibration with five working standards is carried out every 2 weeks, and a quality control gas is analyzed every 5 h for 40 min. Due to its size, it takes 5 to 10 min to empty and flush the cell when changing the type of sample. The sample flow rate was regulated at $1 \pm 0.05 \text{ L min}^{-1}$ and the cell pressure and temperature were regulated at $1100 \pm 0.02 \text{ hPa}$ ($1.1 \times 10^5 \pm 2 \text{ Pa}$) and $32 \pm 0.03 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively. The sample measurement intervals for the target and air measurements are 1 and 3 min, respectively. The quality control gas showed a N_2O standard deviation of 0.08 ppb for 1 min measurements during the first and third periods of the comparison (December 2012 and January 2014) and a standard deviation

of 0.12 ppb for 1 min measurements during the second period (May 2013).

2.3 Cavity ring-down spectrometer/quantum cascade laser (CRDS-QCL) instruments G5101-I, Picarro

The two CRDS instruments tested in this study were a loaned prototype, tested from November to December 2012, and the commercialized model of the G5101-i unit from Picarro (Picarro Inc., CA, USA) bought by the LSCE in May 2014. The thermal regulation was not yet fully optimized for the prototype, and it did not possess a water vapor correction. The CRDS system made by Picarro uses a QCL as a source to measure N_2O , $\delta^{15}\text{N}_\alpha$, $\delta^{15}\text{N}_\beta$ and H_2O in the mid-infrared region (4.55 μm). The CRDS technique uses an optical cell (48 mL) with three highly reflective mirrors (Crosson, 2008). Light is injected into the cavity at the required wavelength from the QCL through a highly reflective mirror and is measured by a photodetector through a second highly reflective mirror. The path length inside the cell is about 8 km. The intensity of the light inside the cell builds up over time by resonance due to a third mirror mounted on a piezoelectric device, which allows for inter-mirror distance adjustment. Then, the laser is switched off, and the time constant of the light intensity decrease is measured. From this cavity decay time, the concentration is retrieved when knowing the absorption cross section of the species at the laser wavelength. A measurement interval of less than 10 s is obtained. During the comparison campaign at LSCE, the sample flow rate is approximately 50 mL min^{-1} . The cell pressure is regulated at $100 \pm 0.001 \text{ Torr}$ ($1.33 \times 10^4 \pm 0.13 \text{ Pa}$), and the cell temperature is set at $40 \pm 0.001 \text{ }^\circ\text{C}$. A calibration with four working standards is performed every 10 days, and a quality control gas is analyzed every 5 h for 30 min.

2.4 IRIS 4600, Thermo Fisher Scientific (DFG)

The Thermo IRIS 4600 was lent by Thermo Fisher Scientific for our test campaign from November to December 2012. The instrument measures N_2O and water vapor. It uses DFG laser technology, which consists of combining two near-infrared telecom lasers into a nonlinear frequency conversion crystal to reach the mid-infrared region. The laser continuously sweeps the absorption bandwidth at a rate of 500 Hz (Scherer et al., 2013). This spectrometer measures in the 4.6 μm N_2O and H_2O bands, and each sweep provides a near instantaneous measurement of the two gases. The measurement interval is adjustable between 0.1 and 10 s. The cell is 40 cm long for a cell size of approximately 80 mL, which provides an optical path length of 5 m. The sample flow rate through the cell is 300 mL min^{-1} . The cell pressure and temperature are regulated at $175 \pm 0.002 \text{ mbar}$ ($1.75 \times 10^4 \pm 0.2 \text{ Pa}$) and $37.5 \pm 0.002 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively. A calibration with four standard gases is performed every week, and a quality control gas is measured every 5 h for 30 min.

2.5 OA-ICOS-QCL instruments, Los Gatos Research (OA-ICOS)

Three OA-ICOS-QCLs made by Los Gatos Research (LGR, USA) were provided to us by the French National Radioactive Waste Management Agency (ANDRA) for a performance assessment. These three instruments measure N₂O, CO and H₂O in the 4.6 μm region. Instruments based on OA-ICOS use a tunable laser and an optical cavity (408 mL). However, unlike other cavity methods such as CRDS, this technique is based on directing the laser beam off axis through the cavity, which, when combined with highly reflective mirrors, provides a long effective optical path that spatially sweeps the cavity volume due to spatially separated multi-reflections within the cavity before the reentrant condition of the optical beam is fulfilled. Moreover, in contrast to CRDS, the laser beam is not locked on each cavity mode but is swept over the gas absorption line. The mole fraction can then be obtained from the measured spectra integrated over the entire absorption feature, the cell pressure and temperature, the effective optical path length and the absorption line parameters for each species. These instruments have a measurement rate of up to 1 Hz with the internal pump and up to 10 Hz with an optional pump.

One instrument is the standard model of the analyzer, referred to here as ICOS-SD. The two others are enhanced performance models that incorporate an improved temperature control of the cavity, referred to here as ICOS-EP38 and ICOS-EP40. The sample flow rate is set for the three analyzers at 300 mL min⁻¹. The cell is regulated at 85 ± 0.007 Torr (1.13 × 10⁴ ± 0.93 Pa) and 27 ± 0.2 °C for the standard model and 45 ± 0.005 °C for the enhanced models. For the ICOS-SD, a calibration is conducted once a week. For the two enhanced models, the calibration frequency occurs every 2 weeks. For all instruments, a quality control gas is analyzed every 5 h for 30 min for the ICOS-SD and every 6 h for 30 min for the two ICOS-EP models.

2.6 QCL Mini Monitor, Aerodyne (QC-TILDAS)

The tested Aerodyne's QCL Mini Monitor (Aerodyne Research Inc., USA) was provided by the Thünen Institut für Agrarklimaschutz (Braunschweig, Germany) for our test campaign. This instrument is currently used for eddy covariance measurements.

The instrument uses a quantum cascade tunable infrared laser differential absorption spectroscopy technique. One QC laser beam is sent through a Herriott astigmatic multi-pass cavity (0.5 L) with a fixed optical path length of 76 m. Then, the light is received by a thermoelectrically cooled infrared detector. This instrument works in the mid-infrared domain (4.54 μm). The instrument performs an advanced type of wavelength sweep integration before dropping the laser current below a threshold to determine the voltage of the detector for zero light. The instrument can then determine con-

centrations by fitting the measured spectrum with the HITRAN database using the cell temperature and pressure. The instrument can run periodically an auto-background, which consists of acquiring a spectrum with the sample cell filled with dry nitrogen and is used to normalize future spectra. This option was not used during this campaign. The instrument tested had no active control of the cell pressure. During the tests in our laboratory, we set the sample flow rate at 1 L min⁻¹ and the pressure at 33 ± 0.2 Torr (4.4 × 10³ ± 27 Pa) by using a valve at the outlet of the cavity and a needle valve at the inlet. The cell's temperature is regulated at 22 ± 0.03 °C. A calibration is conducted every 2 weeks, and a quality control gas is measured every 5 h.

3 Instrument tests

3.1 Laboratory description

All tests were performed at the ICOS ATC MLab located at Gif-sur-Yvette, 20 km southwest of Paris. The MLab purpose is to test and validate atmospheric analyzers, instrumental setups and related components and consumables. The laboratory is air conditioned and equipped with calibration cylinders, target gases and inlet lines coupled with drying systems for ambient air comparisons. The water dependency, which was first tested using the droplet test, is now evaluated with a dedicated humidifier bench. The ambient air inlet is located on the roof of the laboratory, 7 m above ground level (a.g.l.).

For ambient air comparisons, the air is dehumidified, by passing through 335 mL glass traps cooled in an ethanol bath using a cryogenic cooler (Thermo Neslab CC-65 or HAAKE EK 90). The cooling traps are filled with glass beads to increase the surface area for water vapor condensation. Depending on the weather conditions, the cooling traps are typically changed once or twice per week. This setup dries the air sample down to less than 15 ppm of water.

In total, we use four sets of calibration cylinders (laboratory standards) to calibrate all of the N₂O analyzers presented in this study. For the GC measurements, we use two calibration cylinders (Luxfer aluminum cylinders) filled by Deuste Steininger (Mühlhausen, Germany) in a synthetic matrix of N₂, O₂ and Ar. These cylinders have been calibrated against laboratory primary standards purchased from NOAA/CMDL and are reported for N₂O on the NOAA-2006a scale. For all optical instruments, three other sets of calibration cylinders are used during the comparison with a certified concentration of N₂O (Table 1) among others gases such as CO, CH₄ or CO₂. The first calibration set consists of five aluminum cylinders (Luxfer), which were filled with ambient air, spiked and calibrated with a GC-ECD by the Max Planck Institute of Jena, Germany, on the NOAA-2006a scale (Hall et al., 2007) spanning a range from 320 to 345 ppb N₂O. Because this calibration set has been routinely used by the FTIR and to test other analyzers in the MLab, these cylin-

Table 1. The time period during which the tests were performed for all instruments and working specificities. Most instruments used two sets of calibration cylinders; here, we indicate the most frequently used: the set filled and calibrated by Max Planck Institute (MPI), spanning a range from 320 to 360 ppb of N₂O, or the set filled by Deuste Steining and calibrated at LSCE (DS), ranging from 320 to 345 ppb N₂O.

Instrument	Test period	Cell size (mL)	Cell flow rate (mL min ⁻¹)	Cell temperature (°C)	Cell pressure (Pa)	Main calibration set
FTIR	Oct 2012–Jan 2014	3500	1000 ± 50	32 ± 0.03	1.1 × 10 ⁵ ± 2	MPI
CRDS	Nov 2012–Dec 2012	48	< 50	40 ± 0.001	1.33 × 10 ⁴ ± 0.13	MPI
DFG	Nov 2012–Dec 2012	80	300	37.5 ± 0.002	1.75 × 10 ⁴ ± 0.2	MPI
ICOS-SD	Nov 2012–Dec 2012	408	300	27 ± 0.2	1.13 × 10 ⁴ ± 0.93	MPI
ICOS-EP38	May 2013–Jun 2013	408	300	45 ± 0.005	1.13 × 10 ⁴ ± 0.93	DS
ICOS-EP40	May 2013–Jun 2013	408	300	45 ± 0.005	1.13 × 10 ⁴ ± 0.93	DS
QC-TILDAS	Dec 2013–Jan 2014	500	1000	22 ± 0.03	4.4 × 10 ³ ± 667	MPI

ders were not always available during the second test period and had to be replaced by another set of calibration cylinders. This second set consists of six aluminum cylinders filled with a synthetic matrix of 21.0 ± 1 vol % of O₂, 0.93 ± 1 vol % of Ar and a balance of N₂ (Deuste Steining) and calibrated by our FTIR. This set spans a range from 320 to 360 ppb N₂O. When the QC-TILDAS was tested, a third calibration set was performed once by the instrument. This set consists of four aluminum cylinders, spanning a range from 335 to 355 ppm N₂O, filled with a synthetic matrix of 21.0 ± 1 vol % of O₂, 0.93 ± 1 vol % of Ar and a balance of N₂ (Deuste Steining) and calibrated by our FTIR. These calibration sets were analyzed at least every 2 weeks on each analyzer. Calibration sequences were made by measuring each cylinder for at least 15 min, including 10 min for flushing the inlet line and instrument cell. The whole calibration set was analyzed at least three times, with the first run systematically rejected to ensure a proper flushing of the system. The target cylinders used for various tests are filled with dry ambient air, using an oil-free compressor (RIX) and coalescent filters associated with magnesium perchlorate drying cartridges. These cylinders are analyzed prior to and after use by the GC system. All calibration and test cylinders are equipped with the same type of two-stage nickel-plated brass pressure regulators (Model 14, Scott Speciality Gases, Breda, the Netherlands).

All of the tests were performed in a temperature-controlled room (22 ± 1 °C), except for the temperature-dependence tests, for which the laboratory temperature was deliberately modified. In general, all analyzers were tested using similar procedures and during the same time span. We would have preferred to test all of the instruments at the same time, but due to constraints in their availability, tests were spread over time from October 2012 to January 2014. During this time span, the test procedures were improved towards the ICOS standard test protocol, which is now used to test new instruments in the MLab for the European ICOS atmospheric measurement network. In some cases, the time period was just too short to perform all tests. In the paragraphs below, we describe the test procedures in detail and state when an indi-

vidual test or analysis diverged from the standard protocol. Most of the tests presented in the following sections have been already described by Yver Kwok et al. (2015).

3.2 Continuous measurement repeatability and drift assessment

To determine the CMR (often called precision by the manufacturer) of the instruments, a single target gas tank filled at the MLab with dry natural air is measured continuously over a time period of at least 30 h. The raw data measurement interval of the analyzers tested varied from 5 min for the GC to 1 s for the QC-TILDAS analyzer (Table 2). We calculate the standard deviations of 30 h of continuous measurements of a target gas. Table 2 presents these values for the raw data at the frequency given by all instruments for 1 min averaged data (when available), 10 min averaged data and 1 h averaged data. During this 30 h sequence of target gas measurement, no calibrations were performed and no drift correction was applied, except for the GC, which automatically corrects the data with calibration cylinders every 45 min.

From this experiment, we also calculate the drift for each instrument (Table 2). The drift is calculated using a linear regression with the data from the 30 h test. The slope of the regression represents the drift of the instrument (in ppb h⁻¹, which has been converted to ppb d⁻¹) over this 30 h period.

For high-frequency measurements (1 to 2 s), the ICOS-EP and QC-TILDAS analyzers show the best CMR (0.08 to 0.10 ppb). For 1 min averaged data, the QC-TILDAS, CRDS and ICOS-EP models show very similar standard deviations of approximately 0.05–0.07 ppb, whereas the standard deviations of the ICOS-SD, DFG and FTIR are between 0.12 and 0.16 ppb. For the 1 h averaging data, the GC, FTIR and CRDS are the most precise, with the two ICOS-EP models and QC-TILDAS 2 times less precise and the ICOS-SD and DFG 5 times less precise. Apart from the GC, whose drift is corrected with the working standards, the FTIR has the smallest drift, with the CRDS and QC-TILDAS drifts being slightly higher. The other instruments present a significant drift of 0.1 ppb day⁻¹ or more. For these instruments, a stan-

Table 2. Continuous measurement repeatability calculated as 1 standard deviation over more than 30 h for different averaging times (raw data, 1 min, 10 min and 1 h averaging). The short-term drift is estimated with a linear regression over 30 h.

Instrument	1 σ (ppb, raw)	1 σ (ppb, 1 min)	1 σ (ppb, 10 min)	1 σ (ppb, 1 h)	Drift (ppb day ⁻¹)
GC	0.16 (5 min)	–	0.113	0.016	–
FTIR	0.15 (1 min)	0.149	0.055	0.026	0.017
CRDS	0.17 (4 s)	0.055	0.026	0.023	–0.034
DFG	0.66 (2 s)	0.159	0.107	0.097	–0.108
ICOS-SD	0.14 (2 s)	0.124	0.114	0.106	–0.185
ICOS-EP38	0.08 (2 s)	0.064	0.062	0.061	0.151
ICOS-EP40	0.10 (2 s)	0.068	0.060	0.054	0.070
QC-TILDAS	0.09 (1 s)	0.075	0.070	0.066	0.046

Table 3. Short-term repeatability assessment. A target tank is measured 10 times for 15 to 20 min (30 min for the FTIR), alternating with ambient air (for 5 min). An N₂O mean value is calculated by taking the last 5 min of each analysis. The repeatability is expressed as the standard deviation (1 σ) of these 10 injections. The peak-to-peak value is the difference between the lowest and the highest values of the 10 analysis.

Instrument	Repeatability (ppb, N = 10)	Peak to peak (ppb)
FTIR	0.09	0.26
CRDS	0.03	0.11
DFG	0.17	0.55
ICOS-SD	0.02	0.04
ICOS-EP38	0.02	0.06
ICOS-EP40	0.02	0.06
QC-TILDAS	0.02	0.05

standard gas measured several times a day could be used to correct this drift.

The optimal averaging time can be estimated by using Allan standard deviation plots. These plots can also be used, with LTR assessment, to estimate the stability of an instrument and decide on a calibration strategy. Figure 1 shows the time series of the 30 h target test for each instrument (two upper panels), and the Allan deviation plotted against the averaging times using a logarithmic scale (lower panel). With the Allan standard deviation assessment, we can define two main categories. First is the category of instruments with a high precision for high-frequency measurements (ICOS-SD, ICOS-EP or QC-TILDAS instruments). They present their best averaging time for intervals shorter than 5 min and higher variability over longer averaging times. The other category regroups the instruments with better stability over longer averaging intervals; the best averaging time is from 10 min to 1 h or higher (CRDS, FTIR, DFG and ICOS-EP38). Some instruments, such as the ICOS-EP38, have strong performances in both categories: high precision for high frequencies and good stability. These two types of performances

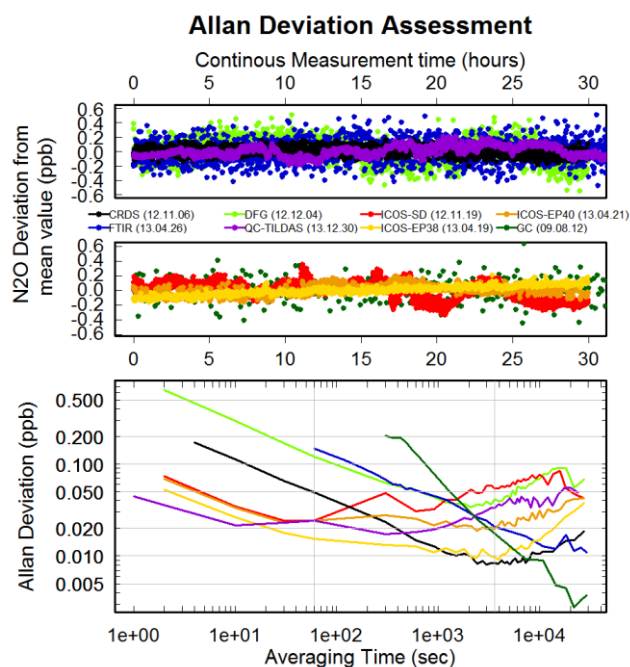


Figure 1. Allan deviation assessment for all instruments. The two upper panels present the times series for the eight instruments over at least 30 h. The lower panel presents the Allan deviation for all instruments from 1 s to 3.10⁴ s (logarithmic scale). The color codes for the instruments and the test periods are given in the legend. The two vertical lines in the lower panel correspond to an averaging time of 1 min and 1 h.

will interest different research communities: the high precision for high frequencies will interest anyone working on short time phenomena (< 1 min), such as eddy covariance studies. The second category will interest communities working on typically 10 min to hourly averaged data, which is the case of atmospheric background monitoring stations, such as the ICOS atmospheric network. It should be noted that all of the instruments tested at the MLab for this study achieved the CMR specifications given by the manufacturers.

Table 4. Long-term repeatability computed from the standard deviation (1σ) of the mean values over the last 5 min of 30 target measurements (N). The peak-to-peak value is the difference between the lowest and the highest values of the N target measurements. The calibration frequency gives the mean time between two calibrations. The calibrations were applied as drift corrections.

Instrument	N	Period (min)	1σ (ppb)	Peak to peak (ppb)	Mean calibration frequency
GC	1 year		0.29		30 to 45 min
FTIR	30 (7 days)	40	0.07	0.27	20 days
CRDS	30 (12 days)	20	0.07	0.28	11 days
DFG	30 (12 days)	20	0.21	0.86	8 days
ICOS-SD	30 (7 days)	20	0.32	1.00	9 days
ICOS-EP38	30 (7 days)	30	0.25	0.70	13 days
ICOS-EP40	30 (7 days)	30	0.29	0.60	13 days
QC-TILDAS	27 (6 days)	30	0.14	0.44	30 days

3.3 Short-term repeatability (STR) assessment

Because the CMR test is an assessment of the precision of the instrument over continuous measurements, the STR assessment quantifies the ability of one instrument to always reach the same value for a target gas when alternated with a different sample. For this test, a target gas is measured 10 times for 15 to 20 min alternating with dry ambient air measurements for 5 min. From our experience with other analyzers, 15 to 20 min should be appropriate for all instruments to stabilize and to provide at least 5 min of stable measurements. Similar to the CMR assessment, no calibration or drift corrections are applied. A N_2O mean value is then calculated for each injection of the target by taking the last 5 min of each analysis. The repeatability is expressed as the standard deviation (1σ) of the 10 injections, and the results are presented in Table 3.

The STR is approximately the same for all instruments (≈ 0.02 ppb). Only the FTIR and DFG instruments show higher STR of 0.09 and 0.17 ppb, respectively. Part of the difference between the FTIR and DFG and the other instruments can be explained with the CMR, as the FTIR and DFG are the least precise instruments for small averaging time (1 to 5 min). As a consequence, when measuring calibration gases, FTIR and DFG owners would need to increase the measurement time to 20 to 30 min and then keep the last 10 min to reach a better STR.

3.4 Long-term repeatability

The LTR assessment tests quantify the stability of an analyzer over periods of several days. For each instrument, a target gas was measured regularly (at least twice a day) alternating with ambient air for several days in our temperature-controlled laboratory. Depending on the instrument type and the test period, the target measurements were performed for a period of 20 min for the instruments that were compared during the first campaign, 30 min for the second and third campaigns and 40 min for the FTIR due to its cell size, which needs more time for the stabilization of the physical param-

eters. For all instruments, a mean value was calculated over the last 5 min of each analysis. A calibration was performed every week or 14 days and was applied as a drift correction, with a linear interpolation between the bracketing calibrations. Table 4 shows the standard deviation (1σ) over 30 measurements for all tested instruments.

The two instruments showing the best LTR are the FTIR and CRDS with a standard deviation of 0.07 ppb. They are the only two instruments that can reach the compatibility goal recommended by the WMO. The QC-TILDAS, with a precision of 0.14 ppb, is just above the recommendations, but the instrument tested had no pressure control and its pressure needed regular adjustment during this test. We can expect an improvement of the LTR for the QC-TILDAS when using a pressure controller. The three ICOS-QCL instruments and the DFG instrument present a LTR between 0.21 and 0.32 ppb. To meet the WMO recommendations, the calibration frequency may need to be increased to one to several calibrations per week. To test this point, the ICOS-EP40 was re-tested from November to December 2014. During this period, a sequence of analysis of 1 h of air alternated with 15 min of a target gas was used. The target gas measurements were separated into two data sets. One was used as a target gas, and the other was used as a calibration gas, to correct the first data set as a one-point calibration. Different LTRs were calculated by choosing different frequencies for the calibration data set. Without any calibrations, the LTR was 0.85 ppb (over 3 weeks), and with a calibration every 2 days, the LTR was 0.28 ppb. For a calibration every 12 h, the LTR improved to 0.07 ppb, and for every 2.5 h (one target gas alternated with one calibration gas), the LTR reached 0.03 ppb. Thus, to reach a LTR better than 0.10 ppb for the ICOS-EP40, a calibration frequency of twice a day is necessary.

3.5 Linearity assessment

For each instrument, linearity assessments were made using calibration tanks with known N_2O mole fractions. As explained in Sect. 3.1, three calibration sets of four to six

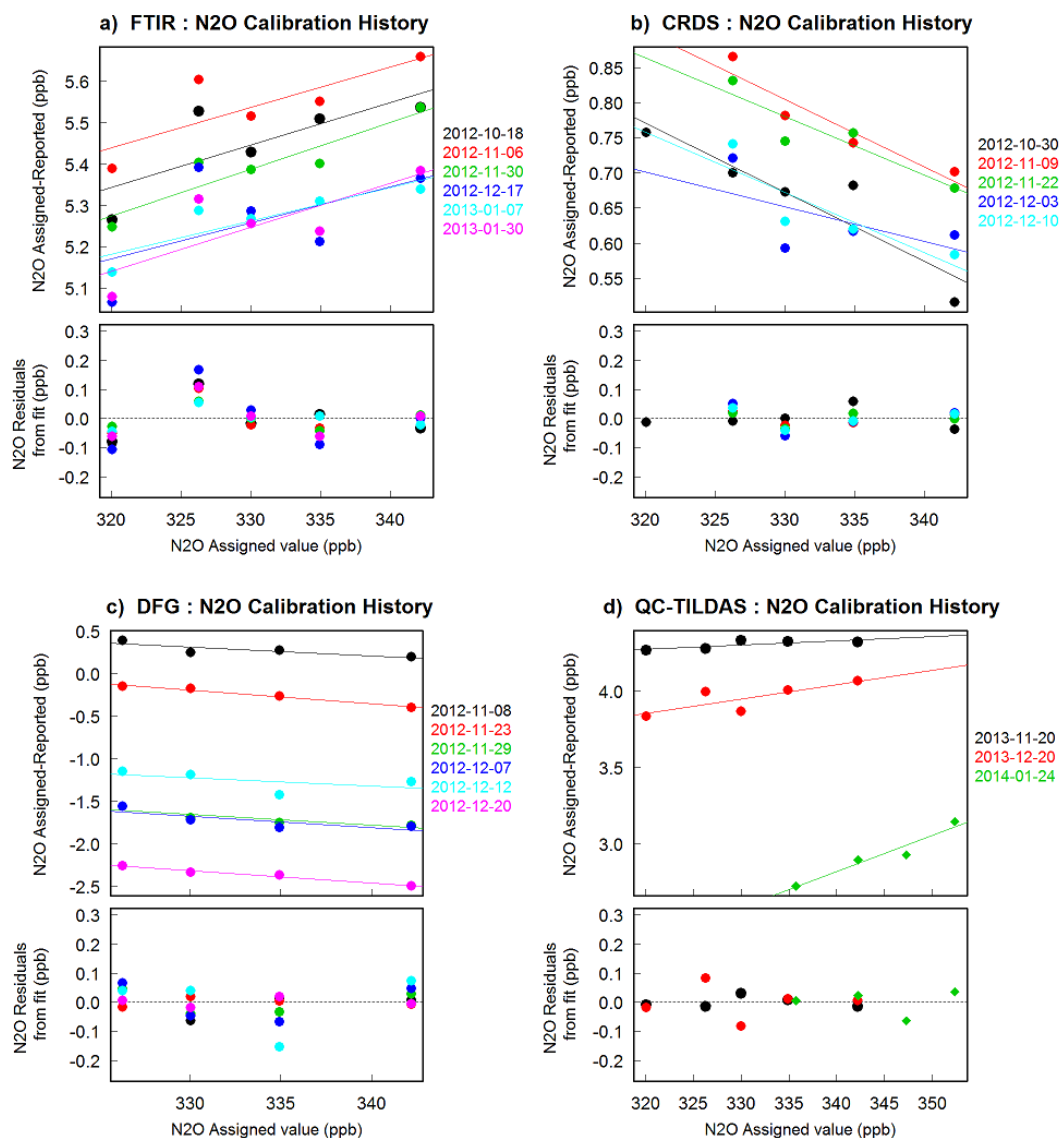


Figure 2.

Table 5. Long-term drifts: the drifts between two consecutive calibrations from the same calibration set are normalized over a time span of 10 days. The drifts from all consecutive calibrations are then averaged to obtain a mean drift for all analyzers.

Instrument	Mean drift for 10 days (ppb)	Highest drift (ppb)
FTIR	0.12	0.23
CRDS	0.07	0.19
DFG	1.02	2.53
ICOS-SD	0.30	0.71
ICOS-EP38	0.76	1.62
ICOS-EP40	0.31	1.08
QC-TILDAS	0.12	0.16

different tanks were used during the campaigns. The mole fraction measured by the instrument compared with the assigned mole fraction was used to assess the linearity of the instrument. The linearity assessment for each instrument is displayed in Fig. 2.

All of the analyzers show a linear response curve, which can be described by a linear fit using several calibration cylinders. To reduce the errors in the assessment of the calibration cylinders, we recommend the use of at least three calibration gases, spanning the full atmospheric range. During our linearity assessment, we looked at the deviation of individual tanks from the fit curve (Fig. 2, lower panel for each instrument) and used this as a measure of the linearity of an analyzer. We found typical residuals of up to ± 0.15 ppb for the

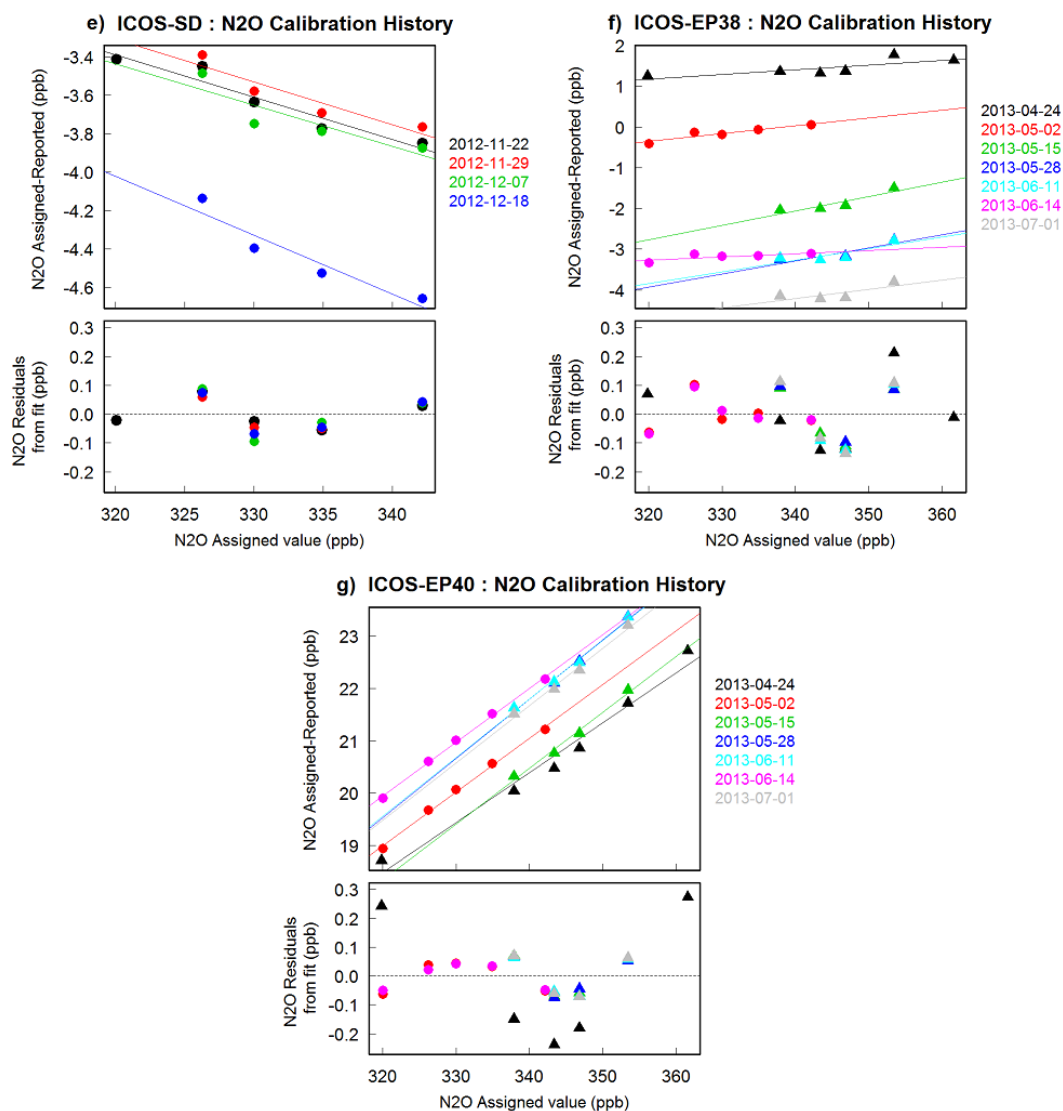


Figure 2. Linearity tests for each instrument are plotted in individual graphs. The upper panel presents the difference between the certified values of the calibration scale and the values measured for all the calibrations made during the tests. The cylinders from the MPI scale are represented with circles, and those from the DS scale are represented by triangles. Squares for the fourth calibration set are only used once by the QC-TILDAS. The lower panel presents the residuals from the fit. The color code for the calibration dates is given in the legend.

FTIR, ICOS-QCL, and DFG and ± 0.05 for the CRDS and QC-TILDAS analyzers.

The linear fit of the differences between assigned values minus measured values plotted against the assigned value (upper panel) show different slopes, depending on the instrument. Even with the same analyzer model, such as the ICOS-EP38 and ICOS-EP40, the slopes differ considerably. From the time evolution of the linear fit function, we can extract further information about the long-term stability and calibration frequency needed. For each calibration cylinder, we measure the drift between the consecutive calibration runs. Then these drifts per day are normalized to drifts per 10 days. Finally we average the drifts from all calibration cylinders to

extract the mean and maximum drift (Table 5). Overall, this study confirms the results from the much shorter 30 h test presented in Table 2. The FTIR, CRDS and QC-TILDAS show a mean drift of approximately 0.1 ppb per 10 days, which justifies a calibration frequency of 10–14 days. The ICOS-SD, ICOS-Eps and DFG show a mean drift over 10 days between 0.3 and 1 ppb, which suggests that they should be calibrated at least every 3 days or daily to obtain an equivalent correction of the drift.

3.6 Stabilization time

Another important parameter is the time necessary for the instrument to reach a stable value when changing the sam-

Table 6. Stabilization time: time necessary to reach the final value (calculated over the last 5 min of an analysis) at either ± 0.1 or 2σ ppb (from CMR test; 1 min value) of the final value. The stabilization time is averaged over at least 24 injections of cylinders from calibration sets.

Instrument	± 0.1 ppb of final value		$\pm 2\sigma$ of final value	
	Stab. time (min)	Not reached* (%)	2σ (ppb)	Stab. time (min)
FTIR	–	70	0.298	10 ± 7
CRDS	11 ± 5	6	0.11	10 ± 6
DFG	17 ± 2	9	0.318	2 ± 3
ICOS-SD	2 ± 1	0	0.248	1 ± 1
ICOS-EP38	2 ± 2	0	0.128	2 ± 2
ICOS-EP40	2 ± 1	0	0.136	2 ± 0
QC-TILDAS	1 ± 1	0	0.125	1 ± 0

* The “not reached” value is the percent of runs that did not reach ± 0.1 ppb of the final value.

ple analyzed. This test is made by using the calibration runs. The calibration sets the N₂O mole fraction differences between the different samples ranging from 3 to 16 ppb. For each analysis of a calibration cylinder, the raw data are first averaged over 1 min intervals, and the final values are calculated by averaging the last 5 min of a 15 to 20 min sequence. We estimated the stabilization time by examining the time from which all the 1 min averaged data stay within ± 0.1 ppb or $\pm 2\sigma$ ppb (see CMR test for 1 min averaged data, Table 2) of the final value. For all instruments, the inlet system consisted in pressure regulators (SCOTT MODEL 14 M-14C, nickel-plated brass) installed on each cylinder, connected to a Valco multi-port valve (VICI) using 2 to 4 m of either 1/4 in. OD Synflex 1300 (EATON) tubing for the FTIR and QC-TILDAS or 1/16 in. OD stainless steel tubing for the other instruments. A short length of similar tubing was used to connect the Valco valve to the inlet of the instruments. It should be noted that such an inlet system did not impact the time of stabilization as there are nearly no dead volumes and the volume to flush (mainly the tubing) is not significant in regards to of the flow rates (short residence time). The stabilization time is a function of the cell volume and design, dead volume and sample flow rate. The results found in this study are only valid for the sample flow rates that were considered and for our inlet systems. Other inlet systems should be mindful of any possible dead volumes or the influence of the tubing length. We used the flow rates recommended by the manufacturers, which are documented in Table 1. The amplitude of the concentration change compared to the sample analyzed previously could also influence the stabilization time, but despite concentration changes ranging from 3 to 16 ppb no correlation was found between the two. The values in Table 6 are the stabilization times of all the instruments obtained by averaging the stabilization times calculated for at least 24 cylinder runs.

When choosing 0.1 ppb as the criterion for reaching stabilization, the instruments can be classified into two cate-

gories: in the first category, the stabilization is reached after 1 to 2 min (ICOS and QC-TILDAS); in the second category, the stabilization is reached later or never (FTIR, CRDS and DFG). These last results can be easily explained by the CMR test (Table 2) because for some instruments, the ± 0.1 ppb criterion cannot be reached for 1 min averaged data. To make a meaningful comparison, a criterion of $\pm 2\sigma$ ppb of the final value was chosen. In this case, the ICOS, DFG and QC-TILDAS instruments rapidly reach the final values (under 3 min), but the FTIR and CRDS instruments require much more time to achieve stabilization (more than 10 min). As a consequence, instrument owners should be mindful of the time required to reach stabilization to keep only the relevant data.

3.7 Temperature dependence

All tests and measurements described previously were performed in a laboratory with temperature variations of less than ± 1 °C. However, the working conditions at stations where the analyzers will be installed might not always be as stable. Temperature-dependence tests were conducted to characterize the sensitivity of the instruments to room temperature variations. While continuously measuring a target tank, the temperature of the laboratory was changed. From the laboratory working conditions (22 ± 1 °C), the temperature was varied between a low temperature (15 to 20 °C) and a high temperature (28 to 35 °C) before returning to the normal working temperature. The low and high temperatures were maintained for several hours to allow for stabilization. Depending on the season or time period when the instrument was tested, the span of the variation differs between 10 to 17 °C. Due to the high gas consumption of the FTIR, the target tank measurements for this instrument were analyzed not continuously but rather every 6 h at different temperatures for 3 days, and the last 7 min of each measurement were kept for this test.

In Fig. 3, a two-panel plot for each instrument is presented to describe the N₂O response to the room temperature changes. Table 7 summarizes these results with the room temperature change applied to the instrument, the type of temperature dependence and its slope when a linear dependence was found.

Most of the instruments show a significant sensitivity to room temperature variations. Only the QC-TILDAS instrument and the ICOS-EP38 do not show significant temperature dependence for N₂O, with variation below 0.1 ppb for five degree variations. It should be noted that for the QC-TILDAS test, the high-frequency variations of N₂O at the beginning and near the end are due to pressure variations inside the cell. The FTIR and CRDS instruments show a linear dependence to the temperature of -0.04 and 0.05 ppb per °C, respectively. The CRDS instrument tested was a prototype, and thus no correction for temperature was applied at this stage. Such correction is now built in the commer-

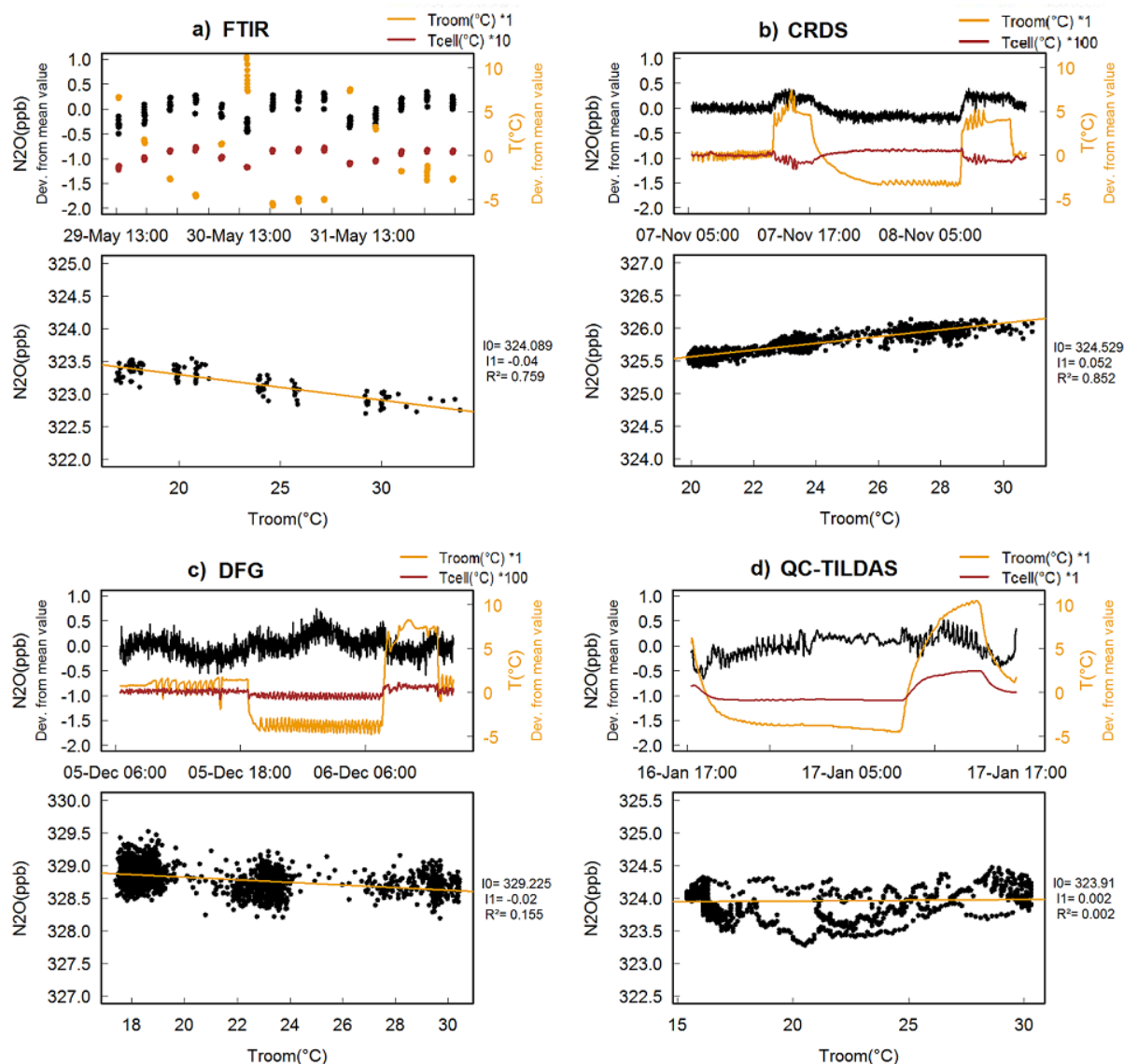


Figure 3.

cialized version, and in May 2014 we had the opportunity to test a newly purchased CRDS analyzer with temperature correction in the MLab. It shows an improved behavior to room temperature changes, with a sensitivity to temperature of less than 0.02 ppb of N₂O per °C. The DFG instrument presents a dependence that is not significant compared with the relatively large noise. A larger temperature sensitivity was found for the ICOS-SD with approximately 2 ppb N₂O changes (peak to peak), but the nonlinear relationship makes it impossible to apply a correction. The ICOS-EP model does improve the temperature control compared with the standard model, but it is important to highlight the difference between the instruments: although instrument ICOS-EP38 presents no significant temperature influence, instrument ICOS-EP40 shows a temperature dependence of 0.07 ppb N₂O per °C. To

reach the best attainable performance, most instruments need a temperature-controlled environment, especially the FTIR and ICOS-SD. If an instrument presents a linear dependence, it is also possible for the user to add an instrumental specific correction that could be applied to the final data. In this case, the room temperature needs to be monitored precisely, and the temperature dependence needs to be determined accurately by repeating the temperature test two to three times.

3.8 Water vapor correction

Water vapor in the atmosphere can vary from a few ppm to several percent of volume. Usually, the N₂O measurements are presented as a dry mole fraction, and a drying system is needed for ambient air measurement. Several of the instru-

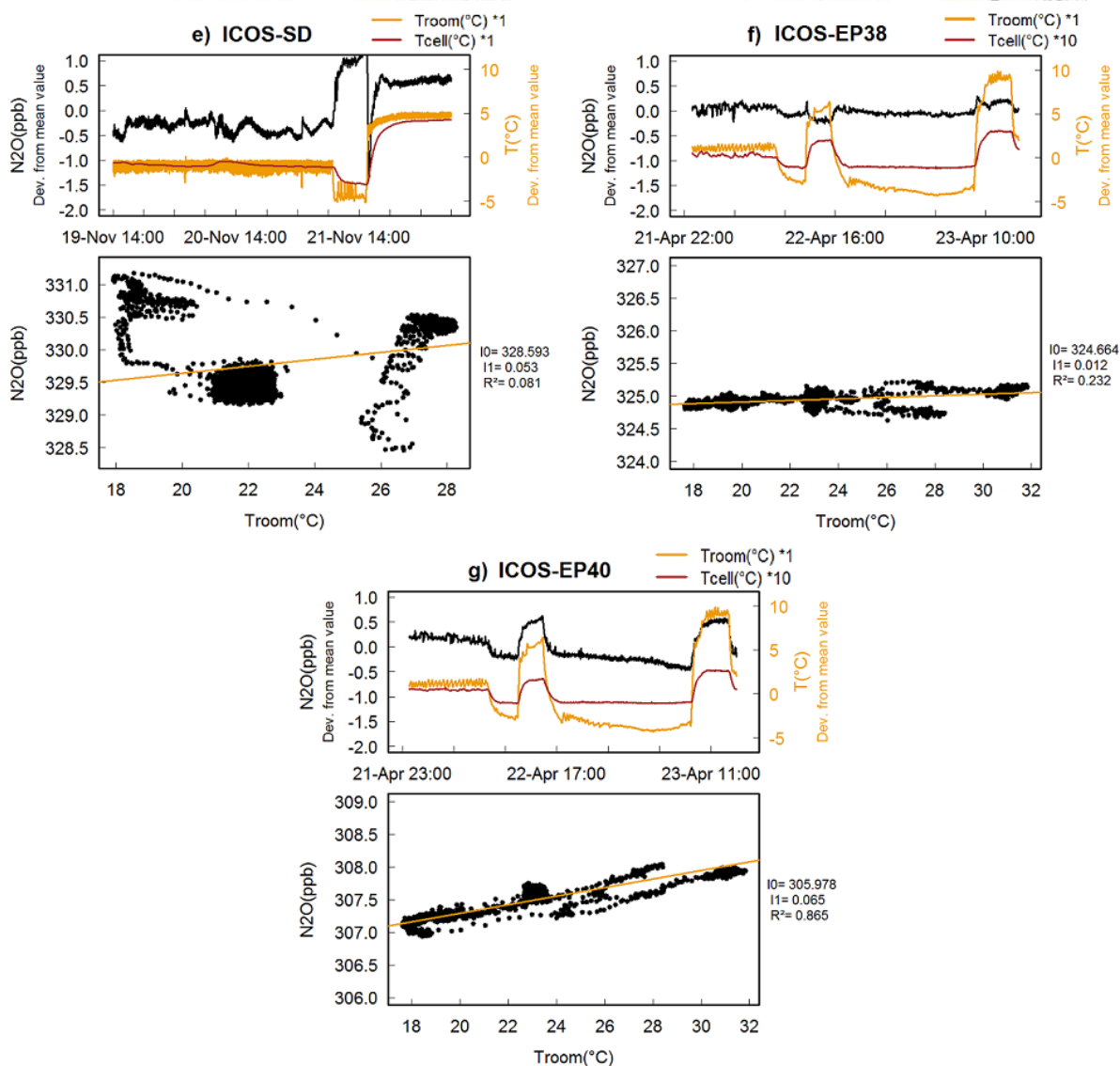


Figure 3. The results of the temperature-dependence test for each instrument tested. The top panel presents the time series of concentration (black), the room temperature in the laboratory (orange) and the temperature in the cell (red). For some instruments, the temperature in the cell was multiplied by either 10 or 100 to make the variations visible on the same scale as the room temperature (right axis). The concentration of N_2O is plotted against the room temperature in the lower panel. On the right of the lower panel, I_1 is the slope, I_0 is the intercept and R^2 is the coefficient of determination of the linear regression.

ments tested provide water vapor measurements and a correction function to transfer wet ambient air measurements to the dry mole fraction. This correction accounts for dilution and spectroscopic effects such as pressure broadening (Chen et al., 2013). In this study, we test the water vapor correction applied by the manufacturer of the different instruments. This test was not performed for the FTIR and GC because the FTIR has its own built-in drying system, which removes the water vapor to 2–4 ppm, and because the GC is required to measure dry air only.

This test consists of measuring a high-pressure tank filled with dry natural air and then injecting a droplet of Milli-Q water (0.2 mL) on a hygroscopic filter (M&C LB1SS) to humidify the stream. This water droplet humidifies the gas at approximately 3 % vol of water depending of the room temperature and sample pressure. After this, the dry natural air from the high pressure tank dries slowly the filter (droplet evaporation). With this method, the tanks of dry ambient air were humidified at varying levels, up to 2–3 % vol of water vapor. However, this method, although easy to implement, does not offer a steady drying rate over all the H_2O range, re-

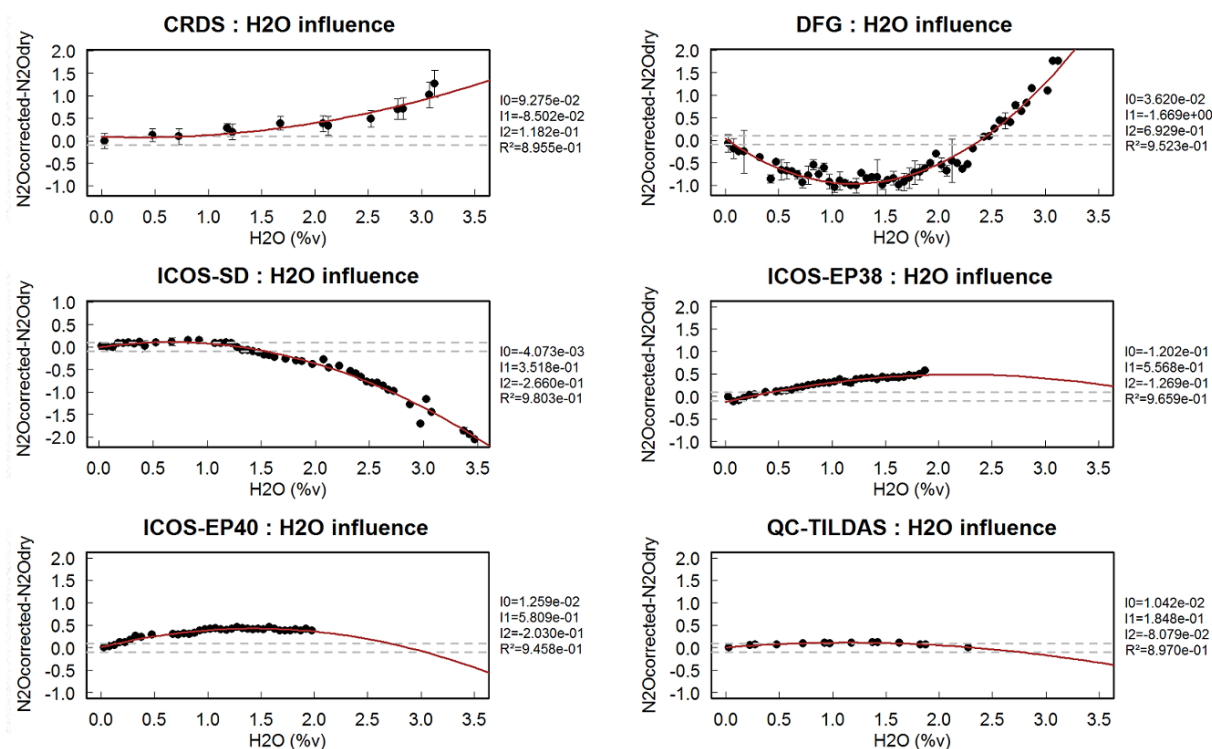


Figure 4. Water vapor correction for all instruments except the FTIR. All the data were averaged over 30 s and separated into bins of 0.05 % of H_2O . The dashed lines represent ± 0.1 ppb of the dry value. On the right-hand side of the panels, I_0 , I_1 and I_2 are the coefficients, and R^2 is the coefficient of determination of the polynomial regression.

Table 7. Influence of room temperature on N_2O .

Instrument	Temperature dependence	Temperature range ($^{\circ}C$)	Temperature dependence ($ppb\ ^{\circ}C^{-1}$)	Peak to peak (ppb)
FTIR	Linear	17 to 34	-0.04	0.84
CRDS	Linear	20 to 31	+0.05	0.73
DFG	Linear	17 to 30	-0.02	1.33
ICOS-SD	No linear dependence	18 to 28	NA*	2.70
ICOS-EP38	No significant dependence	17.5 to 32	NA*	0.60
ICOS-EP40	Linear	17.5 to 32	+0.07	1.11
QC-TILDAS	No significant dependence	15 to 30	NA*	1.19

* Denotes cases where it was not possible to give a value because either there was no dependence or it was not linear.

sulting in few measurement data over part of the H_2O range. In order to get a better statistical weight on these H_2O range parts, the method is repeated at least three times for all of the instruments. The assessment of the water vapor correction is made by comparing the values of the wet target found by the instrument to its dry value. When the QC-TILDAS and the commercialized model of the CRDS were tested, a new method to characterize the water vapor correction had been implemented by the MLab. A humidifying bench is composed of one thermal mass flow controller (F-201CV, Bronkhorst), to regulate the flow of a tank filled with dry

natural air, one liquid mass flow controller (Mini Cori-Flow M12, Bronkhorst), to regulate the quantity of Milli-Q water injected in the sample line, and one controlled evaporator mixer (Bronkhorst) to humidify the target gas by evaporating the water at $40\ ^{\circ}C$ while mixing it with the gas. This setup enables a precise control of the water vapor percentage in the sample analyzed. The target gas can now be humidified at different H_2O levels (up to 5 % vol of water vapor) with a suitable stability (H_2O standard deviation of 100 ppm) as long as required, allowing long data set averaging and thus

improving the representativeness of the results, especially for noisy analyzers.

The manufacturers Picarro, Los Gatos, Thermo Fisher and Aerodyne provided a water vapor correction for their instruments. The correction was not yet implemented in the CRDS prototype tested; therefore, we did not include the results for this instrument. Figure 4 shows the difference between water vapor corrected and the dry N₂O mole fraction against the concentration of H₂O for each instrument. All data were averaged in 30 s intervals.

This test demonstrates the difficulty of most analyzers to provide a correct water vapor correction when measuring wet air. Of all of the instruments, only the QC-TILDAS supplies an accurate water vapor correction: its corrected wet measurements of N₂O did not exceed 0.1 ppb compared with the dry mole fraction. The ICOS-SD supplies a correction that results in a N₂O difference to the dry value below 0.2 ppb for H₂O not exceeding 1–1.5 % vol. For higher H₂O values, the correction shows larger differences of up to 2 ppb. The two ICOS-EP corrections are not sufficient, with a N₂O difference to the dry value of up to 0.5 ppb for high water vapor concentrations. The DFG instrument correction is clearly not suitable, with a difference in the N₂O's dry/wet values between –1.0 and +2.0 ppb. Finally, the commercialized version of the CRDS supplies a correction that results, similar to the ICOS-SD, in a N₂O difference to the dry value below 0.2 ppb for H₂O not exceeding 1 % vol. However, for higher values of water vapor, the N₂O difference increases to 1.5 ppb. As a result, to achieve the best performances for high-precision atmospheric N₂O measurements, most instruments will need a drying system prior to the inlet or a careful evaluation of the water vapor dependence, with the exception of the FTIR, which has a built-in drying system. While the QC-TILDAS tested here showed a good water correction, users of this instrument should still test the water correction.

Here, we can only recommend using a drying system for high-precision N₂O measurements with all of the instruments tested. However, if some stations or laboratories are sufficiently equipped to make their own instrument-specific water vapor dependency test on a regular basis, wet air measurements could then be performed.

3.9 Ambient air measurement comparisons

All of the instruments that were tested measured at least 100 h of ambient air during the testing period. The measurements were made at the MLab, as described in Sect. 3.1. Pumps were used to reduce the residence time in the air line to avoid time differences between the measurements of the different instruments. For all instruments, the measurements were hourly averaged to allow for meaningful comparisons and to reduce the influence of short time variations. For the three test periods, the GC and the FTIR were the only instruments that were always present. Figure 5 presents the comparison between these instruments over the three peri-

ods. It can be observed that although the N₂O mole fraction ranged from 325 to 338 ppb, most of the peaks were less than 2 to 3 ppb in height. Although the mean difference between the instruments is different in each period (–0.21 ppb for the first, 0.01 ppb for the second and 0.14 ppb for the third), it was constant during each period, with a standard deviation between 0.26 and 0.37 ppb. Because the FTIR showed a smaller standard deviation than the GC during these periods, it was chosen as the reference instrument for the comparison with all of the other instruments.

During the first test period (CRDS, ICOS-SD and DFG), a water trap was used to dry the air (see Sect. 3.1.), and the dry air measurements were then compared. During the second period (ICOS-EP38 and ICOS-EP40), there was not enough common dry air data for the ICOS-Eps and the FTIR to conduct the comparison. Therefore, we were only able to compare the wet air measurements, which were corrected for the water vapor by the correction algorithms provided by the manufacturers (between 0.7 and 1.6 % of water vapor during the period). For the third period (QC-TILDAS), the instrument only measured wet air, so the comparison was conducted on the values of the QC-TILDAS with the manufacturer's water vapor corrections applied (1 % of water vapor or less during the period). For all comparisons, the 100 h periods were chosen among the most stable consecutive data available (see Fig. 5 for the period chosen for each instrument). For all instruments measuring wet air, we attempted to apply the corrections obtained from the water vapor test to the dry air values (Sect. 3.8.); however, it either had no effect (QC-TILDAS) or did not improve the comparison (ICOS-EP). Thus, for all of these instruments, the air comparison was performed with the dry values given by the instrument. The data were calibrated by doing an interpolation between the calibration before and after the comparison period.

Figure 6 presents the relative difference histograms for each instrument compared with the FTIR. Of the six instruments that were compared with the FTIR, the ICOS-SD, the ICOS-EP40 and the QC-TILDAS show an offset of the mean difference with the FTIR of more than 0.10 ppb, whereas the other three instruments show an offset smaller than 0.05 ppb. However, as observed previously, there is an offset between the FTIR and GC for the first and third periods (0.21 and 0.14 ppb). When conducting the comparison with the GC, the offset with the QC-TILDAS improved to 0.12 ppb, but compared with the ICOS-SD, CRDS and DFG, the offset increased to 0.25 to 0.38 ppb. As discussed in Sect. 3.5, increasing the frequency of the calibrations should decrease the offset for the DFG and the ICOS-EP38. For the QC-TILDAS, the calibration frequency was once every month, which should be increased to once every week or 2 weeks for the QC-TILDAS, as indicated by the small drift time (see Sect. 3.5).

As observed with the different standard deviations in Fig. 6, the CRDS and the two ICOS-EPs are the instruments that show the best correlation with the FTIR. For the

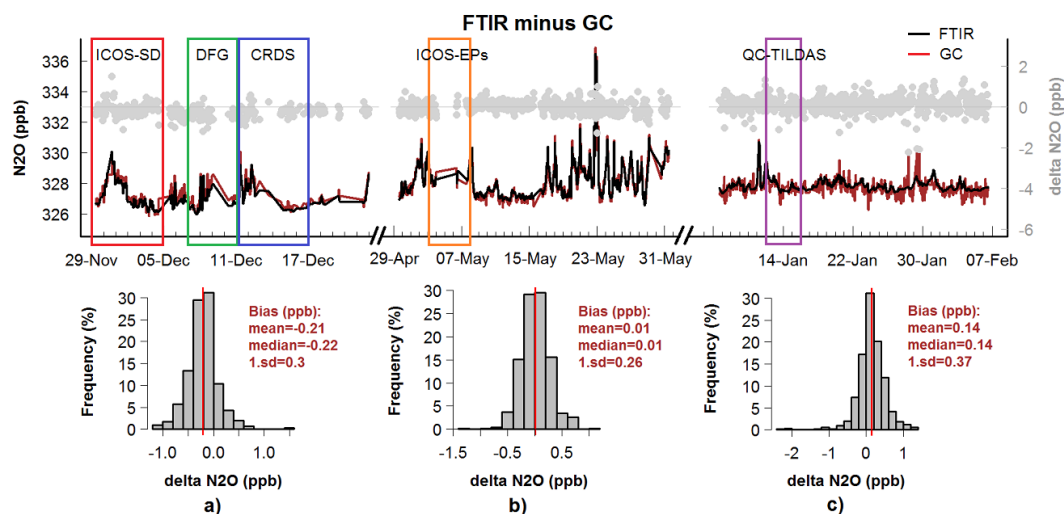


Figure 5. Air comparison between the FTIR and the GC (1 h averaged data) during the time when the air comparison tests were performed with the other instruments. The top panel presents the time series of the GC (red) and the FTIR (black) for the three periods (December 2012, May 2013 and January 2014). In grey is the difference between the instruments. The colored frames show the time periods chosen to conduct the air comparison between the FTIR and the other instruments (see Fig. 6). In the lower panel, three histograms give the difference for the two instruments for the (a) first test period, (b) second test period and (c) third test period.

comparison with the QC-TILDAS, the standard deviation of 0.16 ppb cannot be explained by the drift (only 0.05 ppb for 100 h). The lack of good pressure control is probably what caused this value. Finally, for the DFG and the ICOS-SD, the standard deviations are the highest of all instruments. This is easily explained by the high variability these instruments have shown, and a calibration every 8–9 days is clearly not sufficient. Once again, we see the importance of choosing a calibration frequency adapted to each instrument and its absolute necessity when trying to compare air measurements from different instruments or, on a larger scale, networks.

4 Summary

Here, we briefly summarize the most important findings of the different tests performed to specify the performance of N₂O analyzers for atmospheric measurements.

4.1 Continuous measurement repeatability

The raw data measurement interval varies between 1 s for the QC-TILDAS and 1 min for the FTIR. For atmospheric measurements at a tower, a typical averaging time between 1 to 10 min is used. The CRDS shows the best CMR for a 10 min average with a 1σ standard deviation of 0.026 ppb. The CMR for the ICOS-EP and QC-TILDAS is approximately 0.07 ppb (10 min average), whereas that of the FTIR is 0.055 ppb. DFG and ICOS-SD are less appropriate for tower measurements, as the 10 min averages have a CMR greater than 0.1 ppb. For 1 min or less averaged data, the ICOS-EP and QC-TILDAS show the best CMR (0.1 ppb).

4.2 Stabilization/flushing time

Due to different cell/cavity volumes, geometry and flow rates, the flushing and stabilization time after a sample change (with contrasted level of N₂O) is different for all analyzers. In our tests, we used the same inlet system for all analyzers and the flow rate recommended by the manufacturer for each instrument. These tests need to be performed at the field station prior to routine measurements because the flushing time also depends on the inlet system and the related dead volumes and flow rate used. To reach a stable N₂O value, which corresponds to $\pm 2\sigma$ ppb of the final values, the CRDS and FTIR analyzers have a relatively long flushing time of more than 10 min. The ICOS and DFG analyzers varied from 2 to 3 min, whereas the QC-TILDAS, which is widely used for eddy covariance measurements, needs the shortest flushing time with less than 1 min after the change of a sample.

4.3 Temperature dependency

Temperature dependency of the instrument response is a major issue for stations and laboratories without air conditioning or with poor air conditioning. Daily room temperature changes can easily be 5 °C or more if the measurements are performed in a container. Most of the tested instruments show temperature-dependent drifts. For most instruments, the dependency is linear, ranging from less than 0.02 ppb °C⁻¹, for the QC-TILDAS and ICOS-EP38, to 0.07 ppb °C⁻¹, for the ICOS-EP40, and could be corrected by the user. Only the ICOS-SD presents an important nonlinear temperature dependency and should be used in environments with fine control of the temperature.

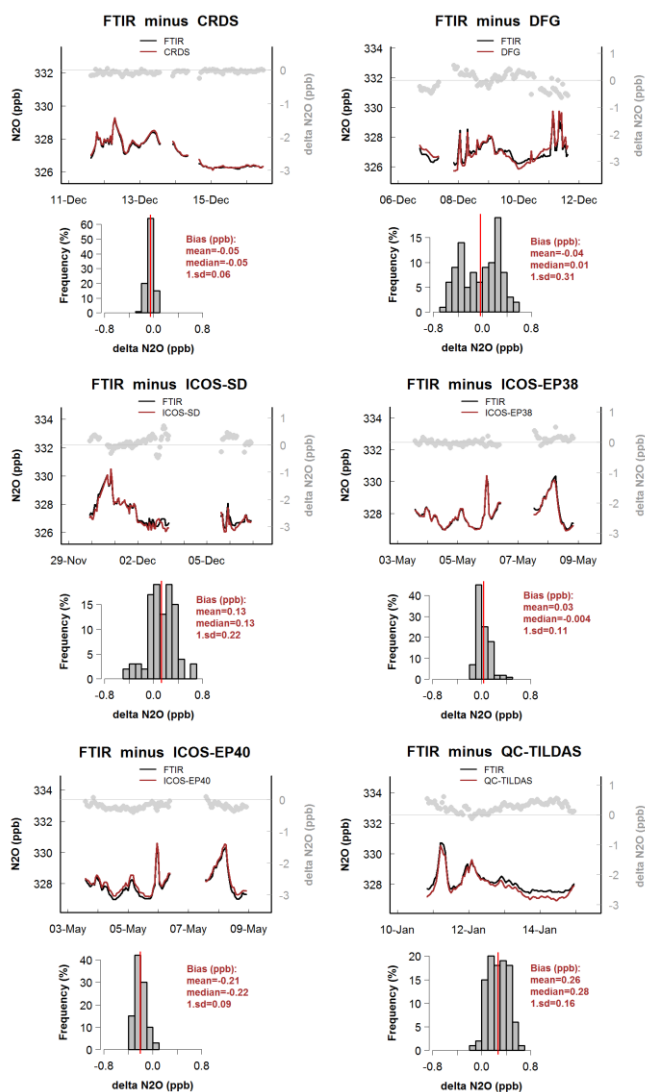


Figure 6. Comparison between the FTIR and the other instruments: CRDS, DFG, ICOS-SD, ICOS-EP38, ICOS-EP40 and QC-TILDAS (1 h averaged data). The top panels present the times series of each instrument (red) and the FTIR (black). In grey is the difference between the instruments compared. In the lower panels, histograms give the difference for each comparison. All comparisons were conducted using 100 continuous hour-averaged air measurements. All data have been automatically corrected for water vapor using the manufacturer correction.

4.4 Linearity and calibration strategy

All of the instruments showed response curves that can be fitted with linear curves. Using four calibration cylinders, the residuals differ between 0.06 and 0.10 ppb N₂O for the different instruments. The calibration strategy chosen for the test with a 14-day frequency is only acceptable for the CRDS, FTIR and QC-TILDAS. For the other instruments, a more frequent calibration strategy needs to be developed. The results showed that for an ICOS-EP, a calibration frequency of

twice a day is necessary to reduce the LTR below the WMO recommendations.

4.5 Water vapor

Wet ambient air measurements are influenced by dilution and interferences with atmospheric water vapor. The FTIR has an inbuilt drying system, whereas other manufacturers provide a H₂O correction algorithm with H₂O measurements. In this study, we tested the correction algorithms built in by the manufacturers for water vapor concentrations ranging from 0 to 3%. Nearly all of the correction algorithms showed large deviations of 0.5–1 ppb from the dry air value and are not suitable for our application. Only the QC-TILDAS instrument had a sufficient correction algorithm and showed differences smaller than 0.1 ppb.

5 Conclusions

A new standardized protocol to evaluate the performances of trace gases analyzers was implemented at the ICOS/ATC metrological laboratory in Gif-sur-Yvette. Yver Kwok et al. (2015) described the different tests performed for each instrument and showed examples for 47 CO₂ analyzers. Because our study, which was dedicated to the evaluation of N₂O analyzers for high-precision atmospheric measurement, was conducted between October 2012 and December 2014, the experimental protocols were not fully finalized and have since been continuously improved due to gains in experience. Though not all of the analyzers were tested in the exact same way, the tests performed do not differ sufficiently to make meaningful conclusions impossible.

Most of the analyzers showed a clear dependency to the room temperature. This needs further investigation and technical improvements by the manufacturers. As long as the room temperature is still an issue, the N₂O analyzers should be used in an air-conditioned environment, and the room temperature should be monitored to assess its evolution and the validity of the measurements. All of the tests demonstrated that the water vapor correction functions provided by the manufacturer are not sufficient to analyze wet ambient air. Therefore, we recommend that for high-precision atmospheric measurements, ambient air should be dried prior to the analysis.

During our initial tests, the calibration strategy was driven too much by our experiences from CO₂ and CH₄ analyzers and the wish to have a similar performance for N₂O. With a calibration performed only every 14–21 days (Yver Kwok et al., 2015), some of the tested N₂O analyzers show a significant drift, which cannot be corrected. In the case of the ICOS-EP40, we tested for possible improvement when adding a fifth reference cylinder, which is used to correct for short-term drift. In our case, an injection frequency of 11 h for a reference gas led to an improvement of the short-term

repeatability of the target gas from 0.85 to 0.07 ppb. Thus, prior to the use of an analyzer, the calibration strategy should be studied and optimized for the instrument and station conditions.

This study of seven analyzers shows that new optical techniques have the potential to replace the gas chromatographic techniques, which were widely used over the past 20 years for atmospheric measurements of N₂O. These new techniques require much less maintenance at the stations and have lower operational costs because they do not need consumables, such as carrier gas. It should be noted that, while we studied only whole N₂O without consideration of possible variations in isotopic composition, all these optical techniques are sensitive to some degree to isotopic composition and this dependence has not been assessed. Independent analyses of individual isotopologues are also not assessed here. Users should be mindful of possible isotopic dependences until further studies have been made. Achieving the WMO recommendation for N₂O network compatibility of 0.1 ppb is still challenging but is absolutely needed to characterize the small variability at continental or coastal stations. This can only be reached at the moment if the above described recommendations are followed.

Acknowledgements. This work has been funded by the InGOS EU project (284274). We acknowledge the financial support given by CEA, CNRS and UVSQ for ICOS France. Special thanks to David Griffith for his help during the installation of the FTIR (2011–2012) and for the help during later updates. We would like to thank Picarro Inc, especially Eric Crosson and Chris Rella, for providing us the prototype of the N₂O G5101-i analyzer. We also want to thank Hans-Juerg Jost and Thermo Fisher Scientific for providing us with their N₂O IRIS 4600 analyzer. We are grateful to Marcel van der Schoot and three anonymous referees for their detailed and constructive reviews.

Edited by: D. Griffith

References

- Bergamaschi, P., Corazza, M., Karstens, U., Athanassiadou, M., Thompson, R. L., Pison, I., Manning, A. J., Bousquet, P., Segers, A., Vermeulen, A. T., Janssens-Maenhout, G., Schmidt, M., Ramonet, M., Meinhardt, F., Aalto, T., Haszpra, L., Moncrieff, J., Popa, M. E., Lowry, D., Steinbacher, M., Jordan, A., O'Doherty, S., Piacentino, S., and Dlugokencky, E.: Top-down estimates of European CH₄ and N₂O emissions based on four different inverse models, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 715–736, doi:10.5194/acp-15-715-2015, 2015.
- Chen, H., Karion, A., Rella, C. W., Winderlich, J., Gerbig, C., Filges, A., Newberger, T., Sweeney, C., and Tans, P. P.: Accurate measurements of carbon monoxide in humid air using the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique, *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 1031–1040, doi:10.5194/amt-6-1031-2013, 2013.
- Crosson, E. R.: A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor, *Appl. Phys. B-Lasers O.*, 92, 403–408, 2008.
- Griffith, D. W. T., Deutscher, N. M., Caldow, C., Kettlewell, G., Riggenbach, M., and Hammer, S.: A Fourier transform infrared trace gas and isotope analyser for atmospheric applications, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 2481–2498, doi:10.5194/amt-5-2481-2012, 2012.
- Hall, B. D., Dutton, G. S., and Elkins, J. W.: The NOAA nitrous oxide standard scale for atmospheric observations, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 112, D09305, doi:10.1029/2006JD007954, 2007.
- Hammer, S., Griffith, D. W. T., Konrad, G., Vardag, S., Caldow, C., and Levin, I.: Assessment of a multi-species in situ FTIR for precise atmospheric greenhouse gas observations, *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 1153–1170, doi:10.5194/amt-6-1153-2013, 2013.
- Lopez, M., Schmidt, M., Yver, C., Messenger, C., Worthy, D., Kazan, V., Ramonet, M., Bousquet, P., and Ciais, P.: Seasonal variation of N₂O emissions in France inferred from atmospheric N₂O and Rn-222 measurements, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 117, D14103, doi:10.1029/2012JD017703, 2012.
- Nevison, C. D., Mahowald, N. M., Weiss, R. F., and Prinn, R. G.: Interannual and seasonal variability in atmospheric N₂O, *Global Biogeochem. Cy.*, 21, GB3017, doi:10.1029/2006GB002755, 2007.
- Nevison, C. D., Dlugokencky, E., Dutton, G., Elkins, J. W., Fraser, P., Hall, B., Krummel, P. B., Langenfelds, R. L., O'Doherty, S., Prinn, R. G., Steele, L. P., and Weiss, R. F.: Exploring causes of interannual variability in the seasonal cycles of tropospheric nitrous oxide, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3713–3730, doi:10.5194/acp-11-3713-2011, 2011.
- Popa, M. E., Gloor, M., Manning, A. C., Jordan, A., Schultz, U., Haensel, F., Seifert, T., and Heimann, M.: Measurements of greenhouse gases and related tracers at Białystok tall tower station in Poland, *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 407–427, doi:10.5194/amt-3-407-2010, 2010.
- Prather, M. J., Holmes, C. D., and Hsu, J.: Reactive greenhouse gas scenarios: Systematic exploration of uncertainties and the role of atmospheric chemistry, *Geophys. Res. Lett.*, 39, L09803, doi:10.1029/2012GL051440, 2012.
- Ravishankara, A. R., Daniel, J. S., and Portmann, R. W.: Nitrous Oxide (N₂O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century, *Science*, 326, 123–125, 2009.
- Scherer, J. J., Paul, J. B., Jost, H. J., and Fischer, M. L.: Mid-IR difference frequency laser-based sensors for ambient CH₄, CO, and N₂O monitoring, *Appl. Phys. B-Lasers O.*, 110, 271–277, 2013.
- Schmidt, M., Glatzel-Mattheier, H., Sartorius, H., Worthy, D. E., and Levin, I.: Western European N₂O emissions: A top-down approach based on atmospheric observations, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 106, 5507–5516, 2001.
- Schmidt, M., Lopez, M., Yver Kwok, C., Messenger, C., Ramonet, M., Wastine, B., Vuillemin, C., Truong, F., Gal, B., Parmentier, E., Cloué, O., and Ciais, P.: High-precision quasi-continuous atmospheric greenhouse gas measurements at Trainou tower (Orléans forest, France), *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 2283–2296, doi:10.5194/amt-7-2283-2014, 2014.
- Thompson, R. L., Dlugokencky, E., Chevallier, F., Ciais, P., Dutton, G., Elkins, J. W., Langenfelds, R. L., Prinn, R. G., Weiss, R. F., Tohjima, Y., O'Doherty, S., Krummel, P. B., Fraser, P., and

- Steele, L. P.: Interannual variability in tropospheric nitrous oxide, *Geophys. Res. Lett.*, 40, 4426–4431, 2013.
- Wuebbles, D. J.: Atmosphere, Nitrous oxide: no laughing matter, *Science*, 326, 56–57, 2009.
- Yver Kwok, C., Laurent, O., Guemri, A., Philippon, C., Wastine, B., Rella, C. W., Vuillemin, C., Truong, F., Delmotte, M., Kazan, V., Darding, M., Lebegue, B., Kaiser, C., Xueref-Rémy, I., and Ramonet, M.: Comprehensive laboratory and field testing of cavity ring-down spectroscopy analyzers measuring H_2O , CO_2 , CH_4 and CO, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 3867–3892, doi:10.5194/amt-8-3867-2015, 2015.

2.3. Métrologie de l'oxysulfure de carbone atmosphérique.

La métrologie du COS atmosphérique au LSCE a beaucoup évolué au cours des trente dernières années. C'est au sein d'une équipe de recherche du Centre des Faibles Radioactivités de Gif-sur-Yvette, dirigée à l'époque par B. C. Nguyen, que cette métrologie a été mise en œuvre pour la première fois dans le but d'étudier les sources et puits de ce composé soufré. Les apports volcanique et océanique d'oxysulfure de carbone à l'atmosphère, ceux liés à la combustion de la biomasse et à la chimie des eaux de pluie, ainsi que les pertes par absorption (végétation et sols) ont été étudiés conjointement par N. Mihalopoulos et S. Belviso (Belviso et al., 1986; Belviso et al., 1987; Mihalopoulos et al., 1989; Mihalopoulos et al., 1992; Mihalopoulos et al., 1991). L'instrument de mesure utilisé à l'époque était un chromatographe en phase gazeuse (Varian 3400) équipé d'un détecteur à photométrie de flamme (FPD) fonctionnant en mode « soufre ». Le COS étant présent en infimes quantités dans l'air (350 à 600 pptv) et dans l'eau (quelques dizaines de ng/l), une étape de pré-concentration était nécessaire. Celle-ci consistait en une succession de piégeages cryogéniques afin de générer de l'air sec puis de piéger le contenu de COS de l'air sec dans un tube rempli d'un polymère poreux (Tenax GC, 60-80 mesh) maintenu à froid. La dernière étape consistait à transférer rapidement à chaud le contenu du piège dans la colonne chromatographique. Ces étapes de pré-concentration étaient alors manuelles. Depuis 2008, les mesures atmosphériques de COS au LSCE sont réalisées à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (Varian 3800) équipé soit d'un détecteur de masse (MS Varian-Saturn 2200) soit d'un détecteur à photométrie de flamme pulsée (PFPD) auquel un pré-concentrateur cryogénique (ENTECH P7100) a été adjoint. Ce dernier permet d'automatiser tout le processus de pré-concentration cryogénique de l'échantillon d'air. Les mesures sont semi-continues puisque le système est capable d'analyser au maximum deux échantillons d'air par heure (Belviso et al., 2013; Yi et al., 2007). Ailleurs, les mesures sont réalisées par chromatographie en phase gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse. Le premier réseau de suivi du COS atmosphérique, sous la responsabilité de la NOAA, comprend 14 stations réparties à travers le monde (Montzka et al., 2007). Les échantillons d'air y sont prélevés en flacons à raison d'un à deux prélèvements par mois. La série temporelle ayant débuté en 2000, la NOAA dispose donc déjà d'environ 15 années de mesures (Montzka et al., 2007). Les données sont libres d'accès et téléchargeables à l'adresse <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/dv/data/>. Les données de certaines stations NOAA seront présentées par la suite (cf. section 4.2). Le second réseau d'observation du COS atmosphérique (11 stations, opérationnelles pour certaines depuis les années 2000, analyses in situ sur une base horaire à l'aide de l'instrument MEDUSA) est géré dans le cadre du programme international AGAGE mais les données ne sont pas libres d'accès et n'ont jamais été publiées. Notre station de Gif-sur-Yvette

partage donc plus de points communs sur le plan technologique avec celles du réseau AGAGE qu'avec celles du réseau de la NOAA.

Le GC-PFPD utilisé à Gif-sur-Yvette fournit donc des mesures atmosphériques à 7 m au-dessus du sol, sur une base horaire, et ceci depuis août 2014. La maintenance de l'instrument est relativement lourde puisqu'il faut renouveler trois fois par semaine le contenu des réservoirs cryogéniques qui alimentent le pré-concentrateur cryogénique. La consommation hebdomadaire est de l'ordre de 300 litres d'azote liquide. Même si notre instrument a démontré sa capacité à documenter ponctuellement la distribution du COS dans la couche limite atmosphérique (Belviso et al., en préparation), il n'est pas envisageable de le déployer aux pieds des hautes tours de prélèvement du réseau ICOS, consommation excessive d'azote liquide oblige. Le service d'observation SNO-ICOS s'est d'ailleurs séparé récemment de la quasi-totalité de ses chromatographes en phase gazeuse dont la maintenance était trop lourde. Afin d'étudier les gradients verticaux de ce composé en différents sites, nous avons donc opté pour une nouvelle génération d'instruments de mesure du COS atmosphérique disponibles sur le marché, remplissant différents critères : une justesse de mesure au moins aussi bonne que celle du GC, une fréquence de mesure inférieure à une minute et nécessitant un minimum de maintenance, l'instrument devant être capable de fonctionner sans intervention extérieure au cours de longues périodes (plusieurs semaines). Nous nous sommes donc intéressés à deux instruments supposés remplir ces conditions, l'un commercialisé par la société Los Gatos Research et l'autre par Aerodyne Research. Suite à deux campagnes d'intercomparaison conduites durant les mois de novembre 2012 et juin 2013 (j'ai participé personnellement à celle de novembre 2012), j'ai pu comparer les performances de notre GC à celles du spectromètre laser COS/CO₂/CO/H₂O modèle « Enhanced Performance » de Los Gatos Research. Cet instrument a été acquis courant 2012 par une équipe du CEA Cadarache, Direction des Sciences de la Vie, dirigée par B. Genty. Le déploiement s'est fait à l'Observatoire du Chêne Blanc à l'Observatoire de Haute Provence (O3HP, 43,93° N, 5,71° E). Ce site se situe à 60 km au nord de Marseille, à une altitude de 680 m au-dessus du niveau de la mer. Il est situé dans une forêt de chêne blanc non exploitée depuis 1945 (Santonja et al., 2015). Les résultats de cette comparaison d'instruments seront présentés plus loin (cf. section 2.3.2).

S'est ensuite posée la question du choix du spectromètre laser dont le LSCE comptait s'équiper. J'ai donc passé en revue les performances des instruments Aerodyne Research et Los Gatos Research décrites dans plusieurs articles. Celles du premier des instruments étaient décrites dans trois publications (Asaf et al., 2013; Billesbach et al., 2014; Maseyk et al., 2014), tandis qu'une seule publication documentait les performances du modèle standard de l'analyseur Los Gatos Research (Berkelhammer et al., 2014). Malheureusement ces publications ne fournissent que des informations basiques en matière de performances des instruments. Souvent seule la justesse de mesure était présentée (± 5 ppt pour des mesures acquises à la fréquence de 1 Hz pour les deux instruments). La sensibilité de la mesure à des changements de température n'était décrite que dans

la publication de Berkelhammer et al. (2014). La mesure du COS de l'instrument Los Gatos s'est avérée beaucoup moins sensible aux fluctuations de température que celle du CO₂. Les informations en matière de sensibilité des mesures à la vapeur d'eau ou en matière de stabilité à long terme, étaient inexistantes. En revanche, je disposais des résultats de la campagne d'inter-comparaison des instruments N₂O (cf. section 2.2). Les technologies des instruments N₂O et COS étant relativement proches, on pouvait donc espérer que les performances en matière de sensibilité aux fluctuations de température ou de vapeur d'eau soient également relativement proches. Au terme de ce travail, décision fut prise, en septembre 2014, de faire l'acquisition d'un instrument QCL Mini-Monitor COS/CO₂/H₂O de la société Aerodyne Research.

L'originalité de mon travail réside donc dans la possibilité qui m'a été donnée de comparer au laboratoire ou sur le terrain les performances des spectromètres laser Los Gatos et Aerodyne à celle d'une technique indépendante de mesure du COS atmosphérique, la chromatographie en phase gazeuse couplée à la préconcentration cryogénique automatique en l'occurrence.

Par la suite, je débute donc par une présentation détaillée du préconcentrateur cryogénique couplé à la GC-PFPD ainsi que du protocole d'analyse du COS atmosphérique. Je présente ensuite brièvement l'instrument Los Gatos Research Enhanced Performance utilisé lors de la campagne à l'O3HP, dont je compare ensuite les performances à celles du GC-PFPD. Enfin, je présente l'instrument QCL Mini-Monitor, suivi par la caractérisation de ses performances pour COS et CO₂ suivant les protocoles standards mis au point par l'équipe ICOS-ATC. Certains résultats seront comparés à ceux présentés dans la récente publication en discussion dans le journal AMT de Kooijmans et al. (2016). Cette publication présente les performances d'un instrument identique au nôtre et plusieurs des tests réalisés par ces auteurs ressemblent à ceux que nous avons pratiqués.

2.3.1. Quantification du COS atmosphérique par préconcentration cryogénique et chromatographie en phase gazeuse.

Depuis 2008, le laboratoire est équipé pour la mesure du COS atmosphérique d'un chromatographe en phase gazeuse (Varian 3800, détection MS ou PFPD) couplé avec un préconcentrateur cryogénique (ENTECH P7100). La technologie GC-PFPD qui peut être considérée comme « méthode de référence » est bien maîtrisée au laboratoire puisqu'elle a été utilisée à l'origine pendant plus de 15 ans pour la quantification du sulfure de diméthyle (CH₃SCH₃) marin. L'ajout d'un préconcentrateur cryogénique automatique a permis de réduire considérablement la charge de travail de l'opérateur, ce dernier devant cependant encore s'acquitter de l'approvisionnement en azote liquide et de l'étalonnage manuel de l'instrument, à la seringue à gaz en l'occurrence. Les échantillons d'air, prélevés depuis l'été 2014 sur le toit du laboratoire à environ 7 m au-dessus du sol, consistent en un prélèvement de 500 ml (à 0°C et 1 atm) à un débit de 100 mL.min⁻¹, soit pendant une durée de 5 minutes. Les échantillons passent directement dans une succession de deux pièges. Le premier piège, dont les parois sont tapissées de Silonite (un

traitement de surface adapté aux composés soufrés), condense à -25°C la vapeur d'eau présente dans l'échantillon. Le second, rempli avec un polymère poreux HayeSep-D, piège le COS à -40°C . Ce dernier piège est ensuite chauffé à 180°C , ce qui va permettre de transférer à l'aide d'hélium de très haute pureté (qualité N60) le COS dans un troisième piège cryogénique, dit « cryofocuser », maintenu à -165°C . Deux réservoirs d'azote liquide de 60 litres montés en parallèle assurent une autonomie de deux à trois jours. Les composés ainsi piégés vont ensuite être thermiquement désorbés dans une colonne capillaire PLOT (Porabound-Q, 25 m de longueur, 250 mm \varnothing , Varian/Chrompack), elle-même maintenue à 70°C . Les molécules de COS qui éluent de la colonne, sont dissociées en atomes de soufre dans la flamme du détecteur PFPD. Ceux-ci se recombinent aussitôt en molécules de soufre diatomique (S_2) excitées, le retour à l'état fondamental se traduisant par l'émission d'un photon que le photomultiplicateur du PFPD convertit en tension. Ce détecteur présente une réponse quadratique puisque le signal enregistré est issu de la conversion de deux atomes de soufre en une molécule de S_2 . La fréquence horaire d'échantillonnage qui a été adoptée permet de documenter les variations diurnes du COS atmosphérique (24 échantillons/jour) tout en limitant la consommation quotidienne d'azote liquide.

Le GC est étalonné deux fois par mois à l'aide d'un étalon primaire contenant environ 1,0 ppmv de COS dans une matrice d'hélium (Air Products, $\pm 5\%$, Tableau 2.11). Je montrerai plus loin que la précision est bien meilleure que 5%. Le gaz étalon est prélevé sous pression à l'aide d'une seringue à gaz puis équilibré à pression et température ambiante. Le contenu de la seringue (50, 100, 200, 300 ou 400 μl) est injecté à travers un septum positionné en amont du préconcentrateur où circule un flux d'hélium de très haute pureté (\gg qualité N60) à un débit de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le détecteur PFPD étant quadratique, la droite d'étalonnage est obtenue en portant \ln pico-litres de COS en fonction du \ln de la surface du pic de COS (Figure 2.13). Le rapport de mélange du COS est ensuite obtenu en normalisant \ln pL par le volume d'air échantillonné à T et P ambiantes. Entre chaque étalonnage, la dérive de l'instrument est évaluée à l'aide d'un standard d'air atmosphérique comprimé certifié par la NOAA ($448,6 \pm 0,2$ ppt, échelle de calibration NOAA-2004). Cette évaluation est réalisée périodiquement mais avec parcimonie puisque l'approvisionnement en air atmosphérique certifié est très coûteux et long à obtenir. Si la mesure de ce standard s'écarte de plus de 2% de la valeur du certificat, on procède à un nouvel étalonnage à l'aide du standard primaire. Un exemple de dérive de ce standard au cours du temps est fourni plus loin (Figure 2.14).

Tableau 2.11 : Étalons utilisés pour quantifier le COS atmosphérique. L'étalon primaire préparé en usine par AIR PRODUCTS a été ré-étalonné deux fois afin de détecter une éventuelle dérive de l'étalon COS au cours du temps:

	Analyse initiale en usine	1 ^{er} re-étalonnage*	2 ^{ème} re-étalonnage**
AIR PRODUCTS	19 août. 2011 Expiration de la certification : 12 août 2014	14 & 20 nov. 2012	26 nov. 2015
Valeur certifiée	1,013 ± 0,025 ppm	1,014 ± 0,011 ppm N=6	0,985 ± 0,011 ppm N=3

*étalonné avec un standard AIR LIQUIDE, valeur certifiée = 0,517 ppm, date d'analyse : 3 oct. 11, date d'expiration du standard: 2 avr. 12. **étalonné avec un standard AIR PRODUCTS, valeur certifiée = 1,015 ppm, date d'analyse : 28 oct. 15, date d'expiration du standard: 19 oct. 18.

La précision de l'étalon primaire de COS (AIR PRODUCTS, préparé en usine le 19 août 2011 et utilisé jusqu'en novembre 2015) a été évalué une première fois les 14 et 20 novembre 2012 à l'aide d'un second standard primaire (AIR LIQUIDE, préparé en usine le 3 octobre 2011). L'accord entre les deux standards s'est avéré meilleur qu'au centième de ppm donc bien meilleur que la tolérance indiquée par le fournisseur AIR PRODUCTS ($\pm 5\%$). Cette opération n'a pu être renouvelée qu'en novembre 2015, soit environ un an après l'expiration du certificat d'analyse du premier standard primaire. Nous avons fait l'acquisition pour cela d'un nouveau standard primaire AIR PRODUCTS de COS préparé le 28 octobre 2015. Le premier standard primaire a manifestement perdu environ 2,7% de son contenu en COS entre le 20 novembre 2012 et le 26 novembre 2015, mais il est impossible de déterminer si cette perte a été brutale ou si elle est survenue progressivement au cours des trois années d'utilisation. L'historique des mesures du standard NOAA (Figure 2.14) ne met pas en évidence la moindre tendance à la hausse ou à la baisse de son contenu en COS dans la limite de 2 à 3 %. En conséquence, nous n'avons pas jugé nécessaire de corriger les concentrations atmosphériques du COS de la série temporelle de Gif-sur-Yvette débutée en août 2014. Depuis fin novembre 2015, le COS atmosphérique est étalonné avec un nouvel étalon primaire dont le certificat d'analyse est valide jusqu'en octobre 2018.

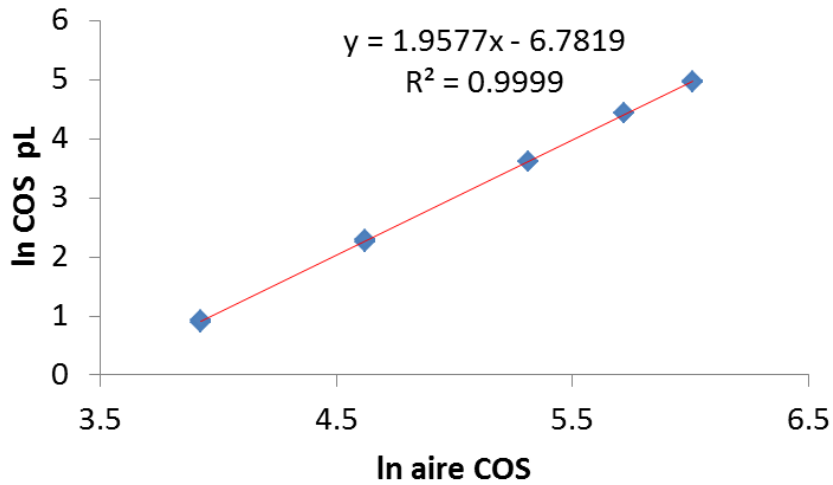


Figure 2.13 : Exemple de droite d'étalonnage obtenue le 26 novembre 2015. In COS (en pico-litres) vs In Aire du pic de COS (en unité arbitraire).

Le 31 mars 2015, un test de répétabilité a été réalisé à partir de 38 analyses consécutives d'un même gaz cible (air comprimé). La valeur obtenue est égale à $573,1 \pm 5,74$ ppt (N = 38), l'instrument présente donc une justesse des mesures d'environ 1 %. De plus, afin d'estimer la stabilité de l'instrument sur le long terme, un cylindre rempli et certifié par la NOAA (448,6 ppt de COS) a été analysé régulièrement (Figure 2.14). Ce gaz cible a permis de vérifier l'absence de dérive notable sur le long terme. L'accord entre la moyenne des analyses et la valeur certifiée est particulièrement bon puisqu'il y a moins de 4 ppt de différence, cependant l'amplitude maximale de la variabilité sur le long terme atteint 35 ppt soit moins de 10% de la concentration certifiée. Le fournisseur NOAA recommande de procéder à une nouvelle certification quand la pression dans la bouteille atteint un seuil minimum ce qui est quasiment le cas. Nous n'avons pas encore procédé à ce type de contrôle.

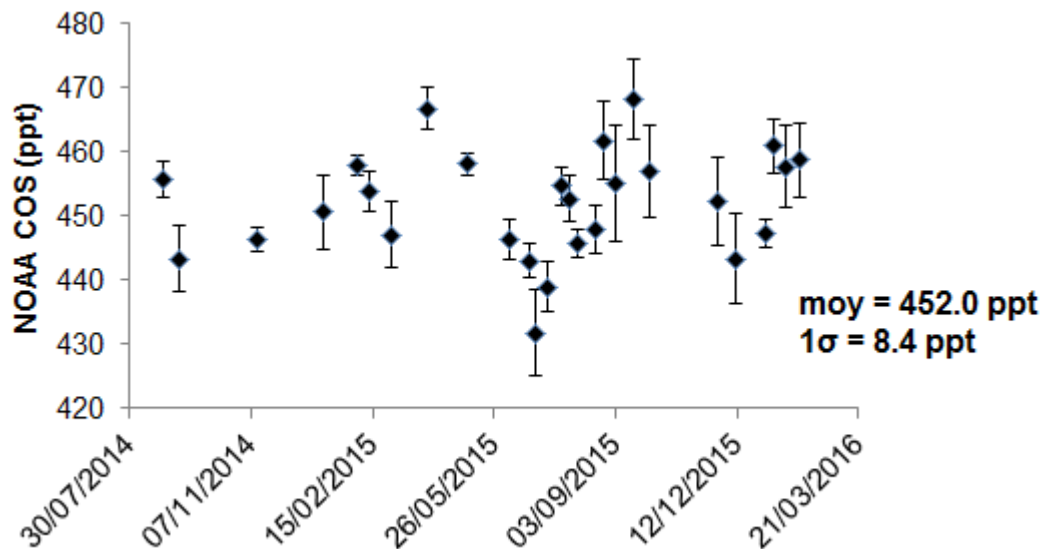


Figure 2.14 : Historique des analyses du cylindre rempli et certifié par la NOAA, depuis l'installation du GC à GIF jusqu'à janvier 2016. Chaque valeur correspond à la moyenne de 4 à 38 analyses réalisées consécutivement. Concentration certifiée par la NOAA : 448,6 ppt.

2.3.2. Première comparaison in situ d'analyseurs de COS (LGR vs. GC)

Lors des campagnes d'inter-comparaison de novembre 2012 et juin 2013 à l'O3HP, le GC et l'analyseur COS/CO₂/CO/H₂O modèle « Enhanced Performance » de Los Gatos Research (LGR-EP) utilisant la technologie Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy Quantum Cascade Laser (OA-ICOS-QCL) ont analysé les mêmes échantillons d'air. Cette technologie utilise un laser ajustable et une cellule optique. Le trajet optique dépend de la qualité des miroirs et peut atteindre plusieurs km. Les mesures des fractions molaires sont obtenues en réglant la longueur d'onde du laser sur la région spectrale correspondant à la bande d'absorption des gaz ciblés et en reliant l'absorption du signal du laser avec la concentration de l'espèce à analyser. Cet instrument tout juste acquis par l'équipe de B. Genty et jamais testé auparavant en laboratoire a été déployé sur le terrain en présence du GC du LSCE. L'instrument LGR-EP n'a pu être étalonné in situ faute d'échelle de calibration. Les données présentées sont donc des données brutes. La Figure 2.15 présente la configuration des instruments lors de l'exercice de juin 2013.

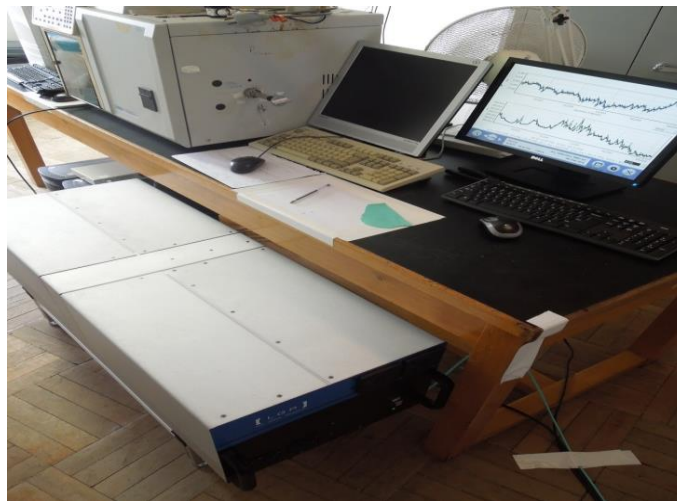


Figure 2.15 : Inter-comparaison d'analyseurs de COS. En bas au centre l'instrument LGR-EP, en haut à gauche le système GC-PFPD. Les mesures GC ont été étalonnées à l'aide de l'étalon primaire AIR PRODUCTS alors que celles du LGR-EP sont brutes.

Cette comparaison s'est déroulée sur une période d'environ 10 jours au cours de laquelle nous avons eu la chance de bénéficier de conditions atmosphériques inédites puisque l'amplitude des variations diurnes mesurée par le GC a atteint quasiment 300 ppt (Figure 2.16). Les conditions étaient donc idéales pour étudier la corrélation entre les signaux des deux instruments. Pour mener à bien cet exercice, le signal du spectromètre laser a été moyenné pendant la durée de la phase de pré-concentration cryogénique soit environ 5 minutes. Le biais systématique d'environ 70 ppt résulte principalement du fait que les données de l'instrument LGR-EP ne sont pas étalonnées. La pente de la régression linéaire entre les deux jeux de données est égale à 1,14 et le coefficient de détermination de celle-ci est égal à 0,95. Il n'existe aucune étude équivalente dans la littérature

récente puisque rares sont les laboratoires disposant d'un accès à deux méthodes indépendantes de quantification du COS atmosphérique.

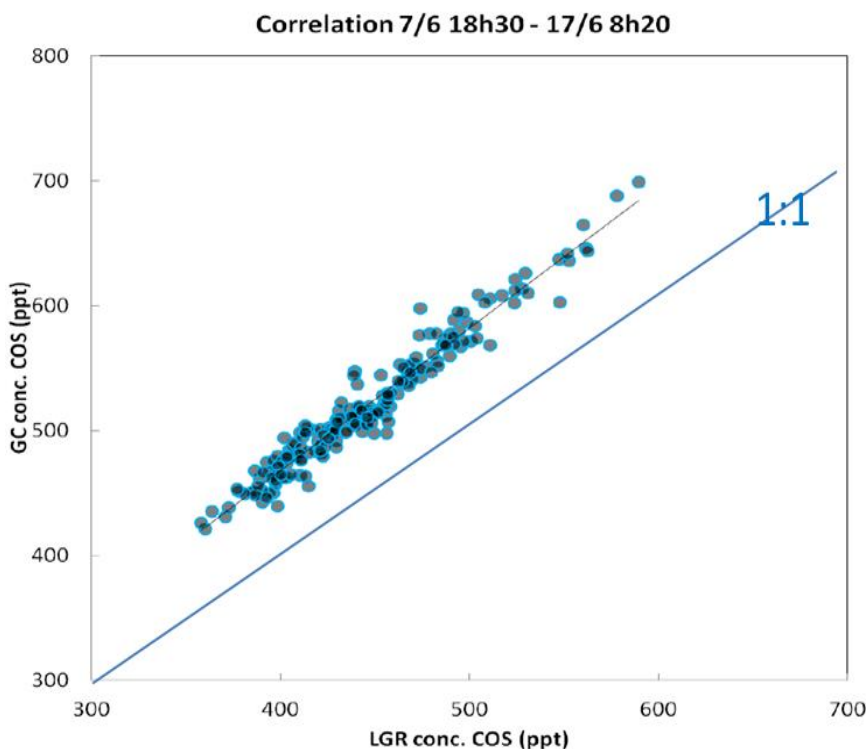


Figure 2.16 : Concentrations de COS ambiant mesurées par le GC contre les mesures obtenues avec l'instrument LGR pendant la période allant du 7 juin au 17 juin 2013. Seules les données LGR correspondant aux 5 minutes de prélèvement d'air du GC ont été conservées. Ces dernières ont ensuite été moyennées en données horaires. $GC = 1,14 LGR + 12,3$, $R^2 = 0,95$, $n = 195$.

Un exemple de variations diurnes observées en juin 2013 est fourni Figure 2.17 où celles-ci sont présentées sous la forme d'anomalies qui permettent de s'affranchir du biais systématique décrit plus haut. Une fois ce biais soustrait en normalisant les rapports de mélange à la moyenne de chacune des séries temporelles, les variations journalières mises en évidence par les deux instruments sont en phase et présentent quasiment la même amplitude même si, de par sa plus fine résolution temporelle, le spectromètre laser est capable de mieux caractériser les événements rapides tels la brusque décroissance du COS au lever du jour (absorption du COS par la végétation liée à la reprise de l'activité photosynthétique quand les conditions atmosphériques sont encore stables) et la brusque remontée qui résulte de la reprise de la turbulence (mélange vertical). Le maximum de COS est atteint en tout début d'après-midi quand le mélange vertical entraîne vers le sol de l'air manifestement pollué par des apports certainement industriels (oxydation des émanations de disulfure de carbone (CS_2) situées le long de la vallée du Rhône (Belviso et al., en préparation)). Le cycle diurne du 14 juin illustre l'intérêt de la mesure haute fréquence du COS puisque l'amplitude maximale observée par l'instrument LGR-EP est proche de 250 ppt alors que celle mesurée par le GC n'est que d'environ 160 ppt. Ce type d'exercice a été répété lorsque nous avons pu faire l'acquisition nous-mêmes d'un analyseur continu $COS/CO_2/H_2O$ de marque Aerodyne Research.

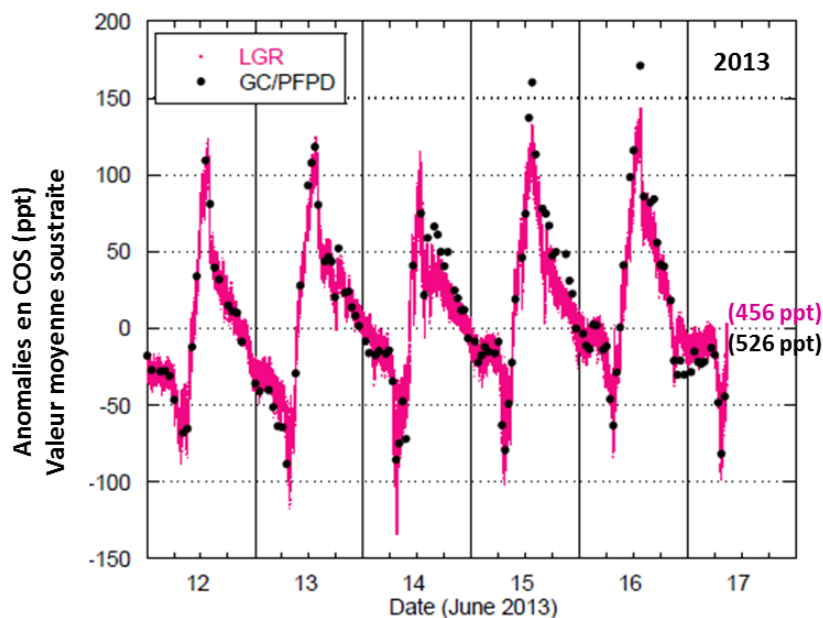


Figure 2.17 : Variations temporelles du COS à l'Observatoire de Haute Provence (2 m au-dessus du sol) vues par l'instrument LGR-EP (en rose) et le GC (en noir) pendant la période allant du 12 au 17 juin 2013. Les variations de COS sont présentées sous forme d'anomalies afin de s'affranchir du biais systématique mis en évidence entre les deux instruments. La moyenne de chacune des séries temporelles figurant au centre à l'extrême droite de la figure a donc été soustraite pour générer les anomalies.

2.3.3. Caractérisation d'un analyseur COS QCL Mini-Monitor Aerodyne Research et comparaison in-situ avec un GC

Suite à la décision prise en septembre 2014 d'acquérir un analyseur COS/CO₂/H₂O QCL Mini-Monitor, il a fallu attendre début mars 2015 pour le réceptionner. Je présente tout d'abord la technologie de l'analyseur Aerodyne installé pendant environ 9 mois à Gif-sur-Yvette aux côtés du GC (Figure 2.18) avant son déploiement en novembre 2015 aux pieds de la haute tour de prélèvement du site ICOS de Saclay.



Figure 2.18 : Analyseur COS/CO₂/H₂O de marque Aerodyne Research installé pendant 9 mois dans nos locaux de Gif-sur-Yvette.

2.3.3.1. Principe de la mesure

De même que pour le FTIR ou le LGR, l'analyseur Aerodyne fonctionne sur le principe de l'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule suivant la loi de Beer-Lambert. Les espèces analysées absorbant à des longueurs d'onde caractéristiques des liaisons qui composent la molécule, cette méthode permet, en détectant et en quantifiant ces pics d'absorption, de déterminer la concentration des espèces recherchées.

Cet instrument utilise la technologie des lasers à cascade quantique à onde entretenue (CW-QCL pour Continuous Wave Quantum Cascade Laser) pouvant émettre de l'infra-rouge moyen à l'infra-rouge lointain. La particularité d'un analyseur Aerodyne Mini-Monitor est l'utilisation d'une cellule d'absorption astigmatique à passages multiples (McManus et al., 2011; McManus et al., 2010). Ce type de cellule a été développé par Aerodyne Research et propose des trajets optiques allant de 18 à 210 m. La technologie « High Resolution Tunable Infrared Laser Differential Absorption Spectroscopy (TILDAS) » utilisée par l'instrument permet théoriquement à l'instrument de fournir des concentrations absolues sans recourir à des échelles de calibration ainsi que de s'affranchir des interférences d'autres gaz et notamment de la vapeur d'eau. Nous verrons lors de la caractérisation de l'instrument que cette technologie n'est pas à ce point parfaite. Le laser est réglé pour fonctionner aux alentours de 2050 cm^{-1} pour une fenêtre d'exploitation comprise entre $2050,3$ et $2050,8 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 2.19). L'analyseur fournit des mesures à une fréquence de 1 Hz dans notre configuration ce qui est amplement suffisant puisque nous travaillons sur des données moyennées sur 1 minute à 1 heure. L'instrument offre cependant la possibilité de fournir des mesures à une fréquence de 10 Hz en installant une pompe plus puissante, mesures permettant l'étude des échanges avec les écosystèmes par la méthode des flux turbulents. Dans ce cas, l'instrument serait couplé à un anémomètre sonique qui mesure la vitesse du vent dans les trois directions (X, Y et Z).

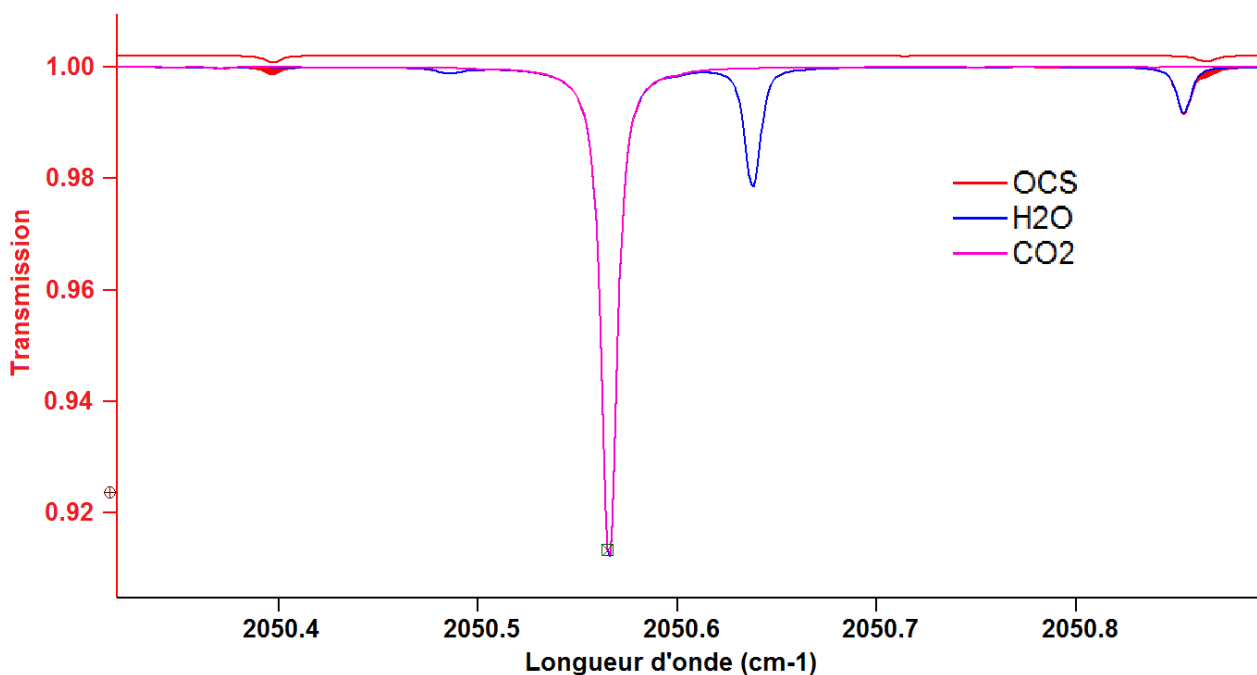


Figure 2.19 : Spectre de transmission de l'analyseur COS/CO₂/H₂O Aerodyne.

2.3.3.2. Description de l'instrument

Tout le système optique ainsi que l'électronique est installé dans un caisson de dimension 0,27 m x 0,61 m x 61 m et pesant 25 kg. Le laser est refroidi thermo-électriquement, tandis que la température du caisson interne, contenant la cellule et le système optique, est régulée à l'aide d'un système de refroidissement THERMOCUBE utilisant un fluide caloporteur composé d'un mélange éthanol/eau dans les proportions 20/80. L'instrument utilise une cellule multi-passage proposant un trajet optique de 76 m, pour un volume de 0,5 litres avec une pression comprise de 30 à 60 Torr (Figure 2.20). Une pompe à vide Agilent modèle IDP3 de 60 litres par minute est installée en sortie de l'analyseur. Un régulateur de pression est monté en entrée de l'analyseur tandis qu'une vanne pointeau manuelle en sortie de l'instrument permet de contrôler le débit. La température et la pression dans la cellule sont suivies grâce à deux capteurs. Le système de distribution des gaz en entrée est composé de deux électrovannes installées en série qui permettent de basculer automatiquement entre trois types de gaz : généralement un gaz exempt de COS/CO₂/H₂O (mesure du bruit de fond de l'instrument), un gaz cible et de l'air ambiant.

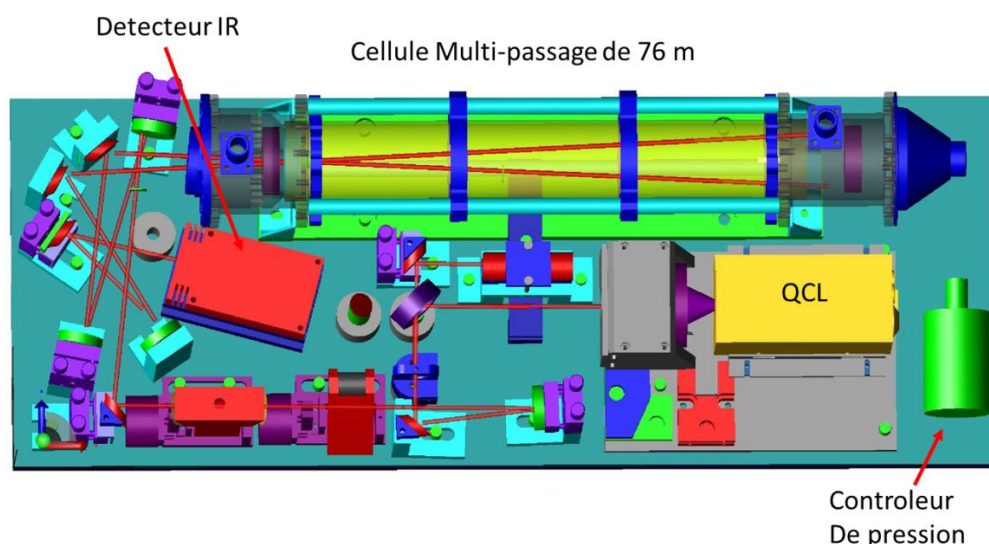


Figure 2.20 : Schéma de l'analyseur COS/CO₂/H₂O Aerodyne.

2.3.3.3. Méthode de traitement du signal

L'instrument est piloté à l'aide du logiciel TDLWINTTEL. Ce dernier récupère les spectres, les analyse et regroupe les résultats des analyses dans deux fichiers. Le premier fichier en extension .SPC regroupe les paramètres physiques, tandis que le second (.STR) regroupe les fractions molaires des molécules étudiées. Le logiciel propose de nombreuses options afin de modifier le traitement des spectres, cependant seule une personne maîtrisant particulièrement bien le logiciel et le fonctionnement de l'appareil (en mode expert) peut se permettre de modifier des paramètres sans risquer de dérégler l'instrument. Le logiciel commande également les cycles de mesures, et il est possible de créer n'importe quel type de séquence de mesure mais uniquement par tranche de 24h (répétable à l'infini). Il faut noter que certains paramètres physiques de l'instrument pouvant varier

avec le temps (température du laser), il est parfois nécessaire d'ajuster la correspondance entre le polynôme de calcul et les bandes d'absorption en utilisant un étalon incorporé à l'instrument dans une cellule qui peut basculer le long du trajet optique.

Les données obtenues avec l'analyseur sont ensuite traitées à l'aide de codes écrits en langage R (logiciel libre d'analyse de données). De nombreux codes ont été développés durant ma thèse afin d'exploiter les données et de caractériser les performances de l'analyseur mais aussi de pouvoir comparer les données avec celles obtenues avec le GC-PFPD.

2.3.3.4. Conditions générale d'utilisation

Nous analysons deux types d'échantillons, l'air ambiant et des gaz cibles à une fréquence de 1 Hz dans les deux cas. L'air ambiant est échantillonné en continu à partir d'une ligne de prélèvement dont l'entrée se situe sur le toit du laboratoire à environ 7 m de hauteur. Les lignes de prélèvement utilisent du tube Synflex (anciennement appelé Dekabon) d'un demi-pouce de diamètre intérieur dont le contenu est purgé en permanence à l'aide d'une pompe KNF situé en aval de l'installation. Les gaz cibles sont des bouteilles haute pression remplies sur place au laboratoire avec de l'air ambiant et étalonnées avec le chromatographe en phase gazeuse décrit dans la section 2.3.1. Toutes les lignes secondaires sont faites en Synflex 1/4". Un filtre à particules de 0,5 µm de porosité préserve la cellule et ses miroirs d'une contamination par des particules.

Comme indiqué précédemment, la température à l'intérieur du caisson est régulée à l'aide du THERMOCUBE ($22,0^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$). Le laboratoire est également régulé en température mais des fluctuations de l'ordre de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ sont communes. La pression à l'intérieur de la cellule est régulée à $40,0 \pm 0,1$ Torr. La vanne pointeau a été ajustée manuellement afin d'obtenir un débit approximatif de $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. La mesure n'est pas sensible au débit dont le choix résulte d'un compromis entre temps de réponse et consommation de gaz en bouteille. Le constructeur préconise de procéder fréquemment à une mesure du bruit de fond (ou zéro de l'instrument). La fréquence d'utilisation est d'un passage de gaz de fond (N_2 purifié par un piège contenant de l'ascarite) toutes les 20 minutes. Cette mesure du bruit de fond est non seulement nécessaire pour le calcul des fractions molaires, mais elle est également sensée corriger les fluctuations de tout type dont celles d'intensité du laser.

2.3.3.5. Caractérisation des performances de l'instrument

Je présente ici les tests réalisés ayant permis de caractériser les performances de l'analyseur Aerodyne en ciblant préférentiellement le COS et, dans une moindre mesure, le CO_2 . Je me suis basé sur les protocoles de tests standards mis au point par l'équipe ICOS-ATC. Cette batterie de test est appliquée à tous les instruments testés par cette équipe qui a à charge de caractériser tous les instruments du réseau européen ICOS. Cette batterie de test comprend l'évaluation de la répétabilité des mesures continues, de la répétabilité sur le court et long terme, de la linéarité ainsi que de la dérive de l'instrument. L'influence des variations de température du local ainsi que la validité de la

correction de vapeur d'eau appliquée par le constructeur ont été étudiées. La pression dans la cellule de l'analyseur Aerodyne étant particulièrement bien contrôlée, le test concernant l'effet de la pression atmosphérique n'avait dans ce cas pas raison d'être. Enfin, une comparaison entre cet instrument et l'instrument de référence, le GC en l'occurrence, du type de celle réalisée à l'OHP a également été menée. Je tiens à signaler ici que les tests mis au point par l'équipe ICOS-ATC dans le but de caractériser les performances des instruments de mesure des GES CO₂, CO, CH₄ et N₂O, ont dû être quelque peu modifiés pour tenir compte des faibles concentrations du COS qui est un million de fois moins concentré que le CO₂ dans l'atmosphère.

i. Répétabilité des mesures continues (RMC) et stabilité à court terme.

Ici je définis la répétabilité des mesures continues (RMC) au sens de « continuous measurement repeatability » en anglais (cf. section 2.1.2.1 et l'article section 2.2). La RMC, souvent nommée « Precision » dans les documents techniques, correspond à la justesse des mesures obtenues avec l'instrument et permet d'estimer les performances brutes de l'instrument.

Afin de caractériser la stabilité à court terme de l'analyseur, un gaz cible, constitué d'air ambiant, est analysé selon le protocole ICOS-ATC soit en continu pendant 19 heures (Figure 2.21) sans que l'échantillon puisse être perturbé par quoi que ce soit, ce qui exclut les mesures de bruit de fond durant le test. A partir de cette série de données, j'ai calculé l'écart-type d'Allan pour le CO₂ et le COS. Ce dernier est une grandeur permettant d'estimer la stabilité dans le temps d'un oscillateur et doit être accompagnée d'un pas d'échantillonnage. Cette valeur est calculée à partir de la formule (7) rappelée ici :

$$\sigma_y(\tau) = \sqrt{\frac{1}{2} \langle (y_{n+1} - y_n)^2 \rangle} \quad (7)$$

où les y_n sont les mesures successives pour un pas d'échantillonnage τ . Cette valeur permet notamment de déterminer un pas d'échantillonnage optimal pour lequel l'instrument sera le plus stable. Nous pouvons voir sur la Figure 2.21 que le pas d'échantillonnage optimal pour le CO₂ comme pour le COS est inférieur à une minute (0,025 ppm et 3 ppt pour un pas d'échantillonnage optimal). Si l'instrument n'avait présenté qu'une erreur aléatoire, la courbe de l'écart-type d'Allan aurait dû continuer à diminuer pour des pas d'échantillonnage plus importants, or ce n'est pas le cas. Cela indique que l'instrument devient de plus en plus instable plus le pas d'échantillonnage augmente.

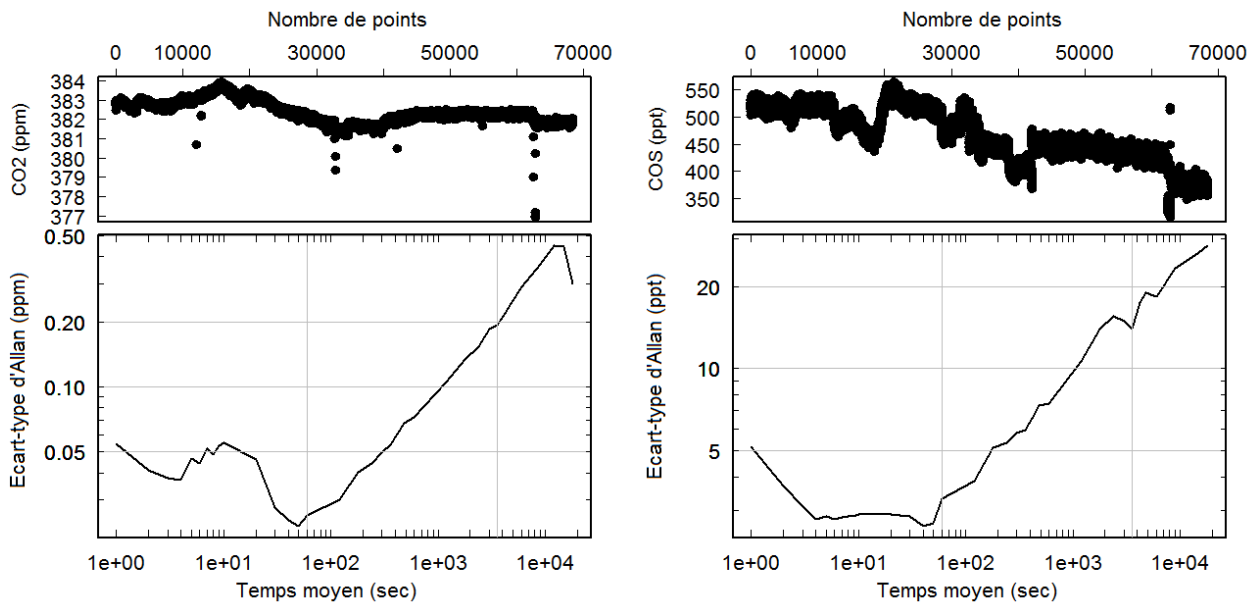


Figure 2.21 : Ecart-type d'Allan pour un test de stabilité de 19h réalisé le 18 mars 2015 sans aucune mesure du bruit de fond (CO₂, figures de droite ; COS, figures de gauche). Les figures supérieures présentent la série temporelle de 19h. Les figures inférieures représentent les écart-types d'Allan pour divers temps moyen, les échelles étant logarithmiques. Les deux barres grises verticales correspondent à un temps moyen de 1 minute et 1 heure.

Nous avons pu bien mettre en évidence que sans correction régulière du bruit de fond, la stabilité se dégrade plus le pas d'échantillonnage augmente. C'est pourquoi, suivant les recommandations du constructeur, j'ai décidé de refaire ce test en mesurant le bruit de fond toutes les 20 minutes. Ainsi un gaz cible est mesuré pendant 23 heures en intercalant durant la série temporelle une mesure de bruit de fond de une minute toutes les 20 minutes (Figure 2.22). Dans le cas du CO₂, les quatre premières minutes après chaque passage du gaz de fond ne sont pas prises en compte, en raison du temps nécessaire pour que la concentration de ce composé se stabilise (cf. section ii). On peut constater que le pas d'échantillonnage optimal n'a pas changé, mais également que l'analyseur est un peu plus stable puisque l'écart-type d'Allan est descendu en dessous de 0,02 ppm pour CO₂ et de 2 ppt pour COS. Une mesure régulière du bruit de fond a des conséquences notables sur les deux composés. En effet pour CO₂, pour un pas d'échantillonnage de 1 heure, l'écart-type d'Allan est passé de 0,2 ppm à moins de 0,1 ppm. Dans le cas du COS, le test précédent avait montré que l'écart-type d'Allan excédait 5 ppt pour un pas d'échantillonnage supérieur à 3 minutes. En alternant les mesures d'air avec celles du bruit de fond, l'écart-type d'Allan n'excède jamais 5 ppt. On peut d'ailleurs remarquer que le pas d'échantillonnage de 20 minutes (1200 secondes), correspondant à la fréquence de la mesure du bruit de fond, correspond au moment où l'écart-type d'Allan recommence à diminuer.

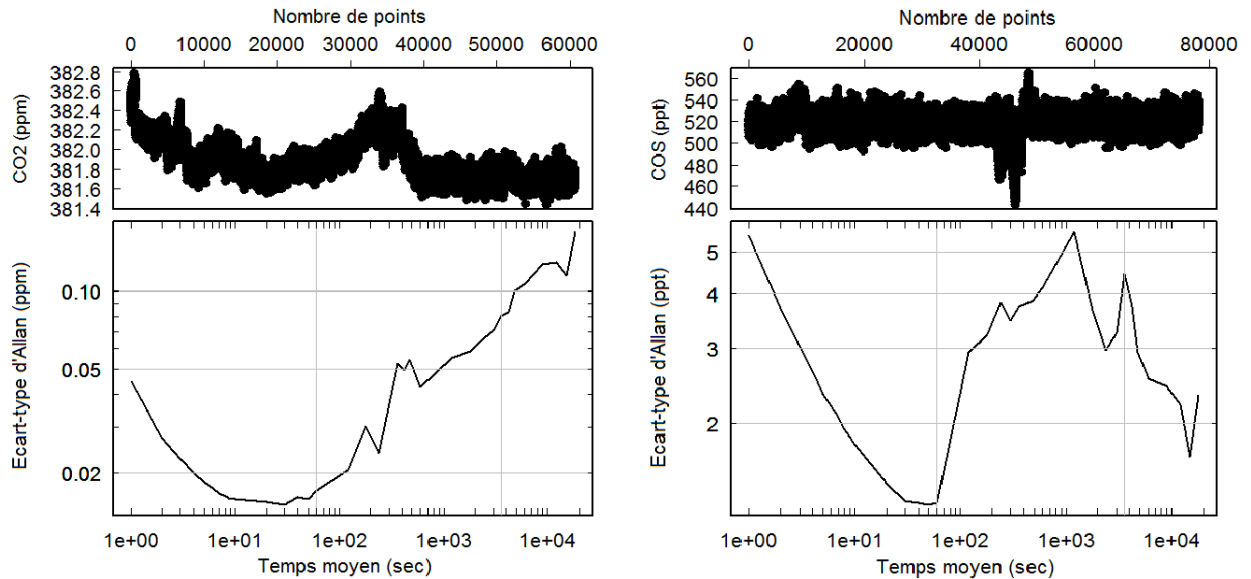


Figure 2.22 : Ecart-type d'Allan pour un test de stabilité de 23h réalisé le 31 mars 2015, avec une mesure du bruit de fond toutes les 20 minutes (CO₂, figures de droite ; COS, figures de gauche). Les figures supérieures présentent la série temporelle de 23h. Les figures inférieures représentent les écart-types d'Allan pour divers temps moyen, les échelles de temps étant logarithmiques. Les deux barres grises verticales correspondent à un temps moyen de 1 minute et 1 heure.

Ce test permet également de déterminer la répétabilité des mesures continues (RMC). Cette valeur correspond à l'écart-type de la série temporelle complète. L'écart-type d'Allan étudie la différence entre mesures successives, tandis que l'écart-type classique étudie la différence entre chaque mesure et la moyenne sur toute la durée de la série temporelle. Le Tableau 2.12 résume les écart-types obtenus à partir des deux tests réalisés pour CO₂ et COS en ne prenant en compte (1) que les données brutes, (2) que des données moyennées sur 10 minutes et (3) que des données moyennées sur 1 heure. La dérive de l'instrument a également été déterminée d'après la pente de la régression linéaire calculée sur l'ensemble de la durée des séries temporelles.

Tableau 2.12 : Répétabilité des mesures continues sur 19h dans le cas où une correction du zéro de l'instrument n'est pas appliquée, et sur 23h dans le cas où cette correction est appliquée toutes les 20 minutes. La dérive correspond à la pente de la régression linéaire appliquée à toute la durée des séries temporelles.

	CO ₂ (ppm)		COS (ppt)	
	Sans correction de zéro	Avec correction de zéro	Sans correction de zéro	Avec correction de zéro
1 σ (données brutes)	0,57	0,20	48,1	9,2
1 σ (10 min)	0,56	0,19	47,9	6,2
1 σ (1h)	0,55	0,18	49,7	4,5
Dérive	-1,54 ppm/jour	-0,38 ppm/jour	-179,3 ppt/jour	-0,8 ppt/jour

Nous avons pu clairement mettre en évidence l'impact sur la RMC de la prise en compte du bruit de fond. La dérive est divisée par 5 dans le cas du CO₂ et passe de -180 ppt par jour à une dérive pratiquement nulle dans le cas du COS. Dans le cas où aucune correction de zéro n'est appliquée, la RMC ne change quasiment pas quel que soit le pas de temps retenu pour moyenniser les

données. Ce constat indique que les variations de l'instrument occultent complètement l'erreur aléatoire de ce dernier. La prise en compte du bruit de fond prouve son efficacité dans le cas du COS puisque l'écart-type est inférieur à 5 ppt quand les données sont moyennées par heure. Pour le CO₂, en revanche, malgré l'amélioration constatée sur la RMC qui est divisée par un facteur 2,5, l'amélioration n'est pas suffisante pour faire passer sa RMC sous la barre des 0,1 ppm qui correspond à la recommandation de la WMO (section 2.1, Tableau 2.2). Enfin, cet analyseur est tellement instable pour des pas de temps supérieurs à 10 à 20 minutes, qu'il est plus intéressant d'étudier l'écart-type d'Allan que la RMC, cette dernière étant trop influencée par l'instabilité de l'instrument. Ainsi, pour un utilisateur voulant estimer les performances brutes de son instrument, l'étude de l'écart-type d'Allan sur une analyse de 20 minutes d'un gaz cible suffira amplement. C'est d'ailleurs ce qui est mis en avant quasiment systématiquement dans les articles décrivant les performances de l'analyseur Aerodyne. Nous préconisons donc d'alterner mesures d'air ambiant et de gaz de fond comme le constructeur le recommandait avant la publication dans ACPD de l'article de Kooijmans et al. (2016). Dans cet article, les auteurs, dont deux représentants d'Aerodyne Research, préconisent de laisser l'instrument dériver à sa guise et de ne procéder à une correction de bruit de fond que toutes les 6 heures. Ils préconisent également de corriger cette dérive toutes les 30 minutes à l'aide d'un gaz cible. Faute de temps, nous n'avons pas pu tester cette méthode alternative.

ii. Temps de stabilisation

Quand on réalise une mesure du bruit de fond avec de l'air exempt de CO₂ et COS, ou que l'on alterne les échantillons (lors de mesures à différentes altitudes par exemple), certains instruments de mesure peuvent mettre plusieurs minutes à atteindre une valeur stable. Ce temps de stabilisation est fonction de certains paramètres physiques ou du rapport taille de cellule / débit de gaz. Afin d'étudier le temps de stabilisation de l'instrument, j'ai sélectionné 25 injections consécutives d'un gaz cible au cours du test de RMC de 23h où la mesure du bruit de fond décrite dans la partie précédente était réalisée toutes les 20 minutes. Chaque injection est donc précédée d'une mesure de bruit de fond d'une durée de 1 minute, puis le gaz cible est analysé pendant 19 minutes. La Figure 2.23 permet d'estimer le temps de stabilisation pour les deux espèces étudiées. Cette figure présente l'injection moyenne du gaz cible, cette dernière étant obtenue en moyennant les 25 injections du gaz cible minute par minute. Chacune des valeurs moyennes est soustraite de la valeur finale obtenue en moyennant les cinq dernières minutes de l'injection moyenne.

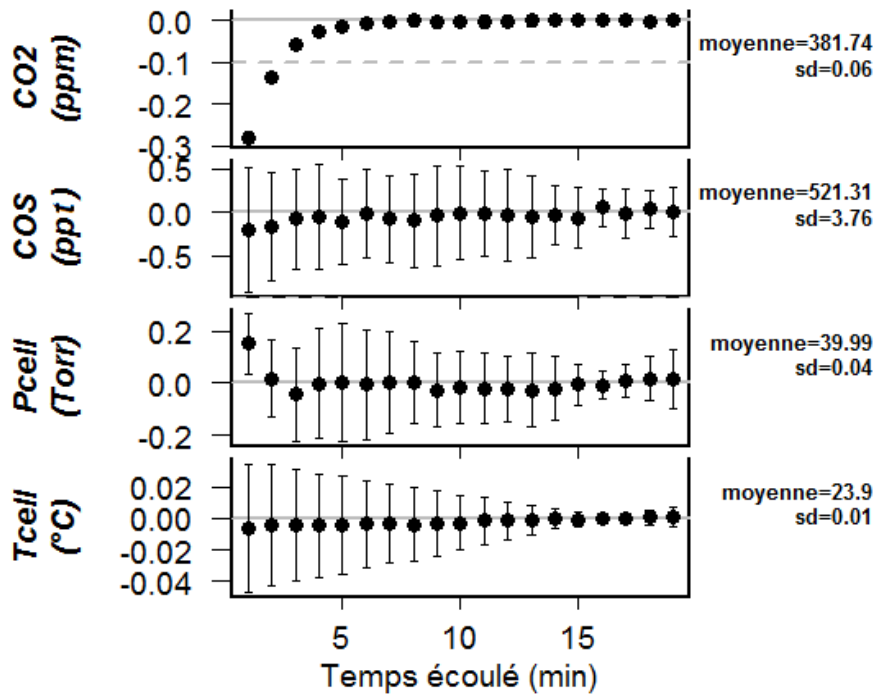


Figure 2.23 : Temps de stabilisation des concentrations des espèces CO₂ et COS, et de deux paramètres de fonctionnement du spectromètre (pression et température du gaz dans la cellule). Cette figure présente la moyenne minute par minute des 25 injections d'un gaz cible. Les valeurs sont présentées sous la forme de la différence au temps t à la valeur finale calculée à l'aide des cinq dernières minutes de l'injection. Pour chaque paramètre, la valeur finale est indiquée sur la droite de la figure. Les pointillés gris sur la figure du CO₂ correspondent à la recommandation de la WMO. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type des 25 injections réalisées lors de ce test.

On constate ainsi que les deux espèces ont des comportements différents, le COS atteignant la valeur finale dès la seconde minute de l'injection tandis que le CO₂ met 3 à 4 minutes à l'atteindre. Il faut noter que lors de ce test, l'écart entre les deux gaz est particulièrement important puisque l'on alterne un gaz cible avec un gaz totalement exempt des deux composés. Je recommande donc de ne pas prendre en compte les données acquises pendant les quatre premières minutes d'analyse. Cependant c'est à l'utilisateur de décider *in fine* des mesures qu'il souhaite conserver. Si l'instrument ne cible que le COS et si l'utilisateur souhaite réaliser fréquemment des mesures de bruit de fond pour corriger la dérive, toutes les 10 minutes ou plus fréquemment encore comme à l'occasion d'études précédemment publiées, il est inutile de perdre de l'information en ne conservant que les dernières minutes de l'injection. En revanche, je recommande d'éliminer systématiquement les données acquises au moins pendant la première minute car les conditions de stabilité en température et en pression à l'intérieur de la cellule ne sont pas optimales.

iii. Répétabilité à court terme

La répétabilité à court terme (RCT) évalue la capacité d'un instrument à atteindre une valeur stable lorsque l'on alterne les passages de deux gaz cibles. Pour ce test, un gaz cible a été analysé 19 fois pendant 19 minutes en alternance avec un gaz exempt de COS et de CO₂ injecté pendant une durée de 1 minute. Lors de ce test, j'ai moyenné les quinze dernières minutes afin de calculer la

valeur finale de chaque injection. La RCT peut ensuite être obtenue en calculant l'écart-type des 19 injections (Tableau 2.13).

Tableau 2.13 : Répétabilité à court terme. Le paramètre 1σ correspond à l'écart-type des 19 injections. La valeur pic à pic correspond à la différence entre l'injection la plus haute et la plus basse.

Espèce	1σ	Pic à pic
CO ₂	0,08 ppm	0,3 ppm
COS	3,65 ppt	13,59 ppt

La RCT s'avère correcte pour les deux espèces, celle du CO₂ répondant aux critères de la WMO tandis que celle du COS est inférieure à 5 ppt. En revanche, la différence pic à pic pour le CO₂ est égale à trois fois le critère de la WMO.

iv. Linéarité et étalonnage du COS

J'étudie ici la linéarité de l'instrument et sa méthode d'étalonnage uniquement pour COS parce que nous avons fait le choix dans un premier temps d'utiliser les données CO₂ d'autres analyseurs de ce gaz bénéficiant d'un protocole d'étalonnage bien éprouvé. Il existe une échelle de calibration du COS qui a été développée par la NOAA mais l'acquisition de bouteilles de gaz dans une gamme représentative des niveaux atmosphériques ambiants n'est pas aisée et particulièrement coûteuse. Nous avons donc décidé d'étalonner notre spectromètre à l'aide de bouteilles d'air ambiant comprimé produites par nos soins dont le contenu a été mesuré au laboratoire par chromatographie en phase gazeuse. Nous avons été confrontés en premier lieu à la difficulté d'obtenir des cylindres d'air ambiant non contaminé par les émanations du compresseur. Pour cela, j'ai dû étudier le contenu de 7 cylindres d'air comprimé pour n'en conserver au terme de cette étude que deux. Le premier cylindre certifié par nos soins par GC-PFPD contenait $526,7 \pm 2,2$ ppt de COS, le second contenant $729,6 \pm 11,3$ ppt. Le troisième cylindre utilisé pour tester la linéarité est celui acquis auprès de la NOAA et certifié par les soins de cet organisme ($448,6 \pm 0,2$ ppt) dont l'analyse au GC-PFPD a fourni la valeur suivante : $452,3 \pm 7,0$ ppt. L'amplitude de notre échelle d'étalonnage est donc de l'ordre de 280 ppt, bien supérieure à celle des échelles dont d'autres laboratoires européens disposent (40 ppt, Kooijmans et al., 2016). Malheureusement, nous n'avons pas eu l'occasion de faire analyser leur contenu en CO₂ avant le déploiement de l'analyseur aux pieds de la tour ICOS du plateau de Saclay. Comme indiqué précédemment, le CO₂ est déjà analysé sur place à l'aide d'instruments Picarro CO₂/CO/CH₄/H₂O qui présentent des performances pour l'analyse du CO₂ supérieures à celles de notre analyseur CO₂/COS/H₂O.

La linéarité du spectromètre COS a donc été évaluée à l'aide de trois cylindres de référence. L'instrument est linéaire dans la gamme 0-730 ppt (Figure 2.24) puisque l'ordonnée à l'origine n'est pas significativement différente de zéro, en revanche la pente est différente de 1 (0,95 en l'occurrence).

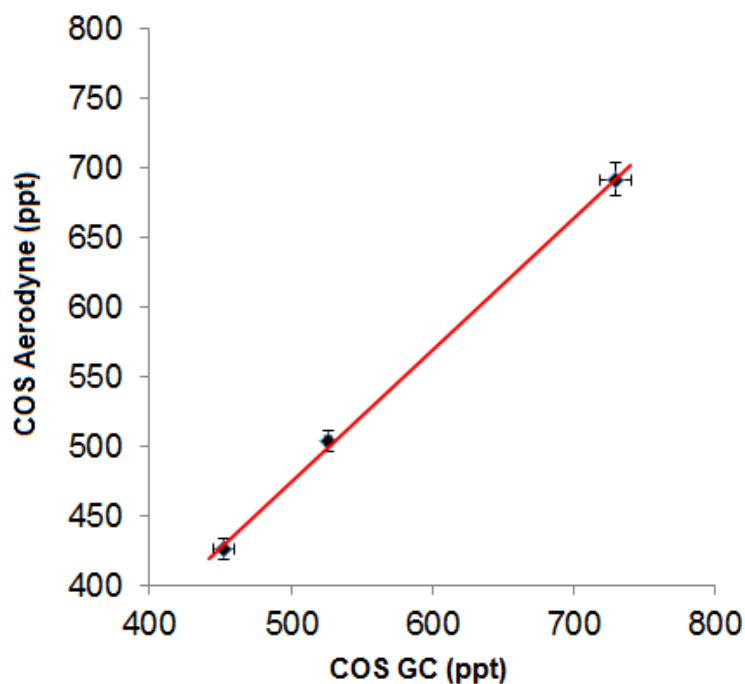


Figure 2.24 : Détermination de la linéarité de l'analyseur Aerodyne contrôlée en novembre 2015 à partir de trois cylindres de référence: un cylindre rempli par la NOAA (452,3 ppt) et deux cylindres remplis par nos soins (526,7 et 729,6 ppt). La pente de la régression linéaire est égale à 0,95 et l'ordonnée à l'origine (-1,0 ppt) n'est pas significativement différente de zéro au seuil de 5% ($R^2 = 0,9994$).

J'ai aussi souhaité vérifier la linéarité de l'instrument Aerodyne à partir d'échantillons d'air ambiant mesurés simultanément à l'aide des deux analyseurs lorsque ceux-ci étaient côte à côte. J'ai donc sélectionné une période de 2 semaines au cours de laquelle l'instrument ne s'était pas déstabilisé et au cours de laquelle l'amplitude des mesures horaires d'air était supérieure à 150 ppt comme en juin 2013 à l'OHP (Figure 2.25). Ces mesures confirment que la réponse de l'instrument est stable puisque dans ce cas aussi la pente de la régression linéaire est égale à 0,92 et que l'ordonnée à l'origine n'est pas significativement différente de zéro.

S'est ensuite posée la question de l'étalonnage de l'instrument Aerodyne une fois ce dernier déployé sur le terrain. Comme montré plus haut, la mesure du bruit de fond réalisée toutes les 20 minutes permet de corriger en grande partie la dérive de l'instrument, cependant les valeurs mesurées n'en sont pas pour autant des valeurs absolues. La comparaison des mesures simultanées d'air comprimé ou ambiant par GC et par spectrométrie réalisée au laboratoire (Figure 2.24 et Figure 2.25) montre l'existence d'un biais entre les deux instruments de l'ordre de 30 à 40 ppt. Le GC étant étalonné et un gaz cible étant analysé plusieurs fois par mois afin de contrôler la justesse des mesures, le biais ne provient donc pas du GC. Le spectromètre sous-estime donc la valeur réelle de l'ordre de 30 à 40 ppt. L'étalonnage du spectromètre servirait donc à corriger la différence.

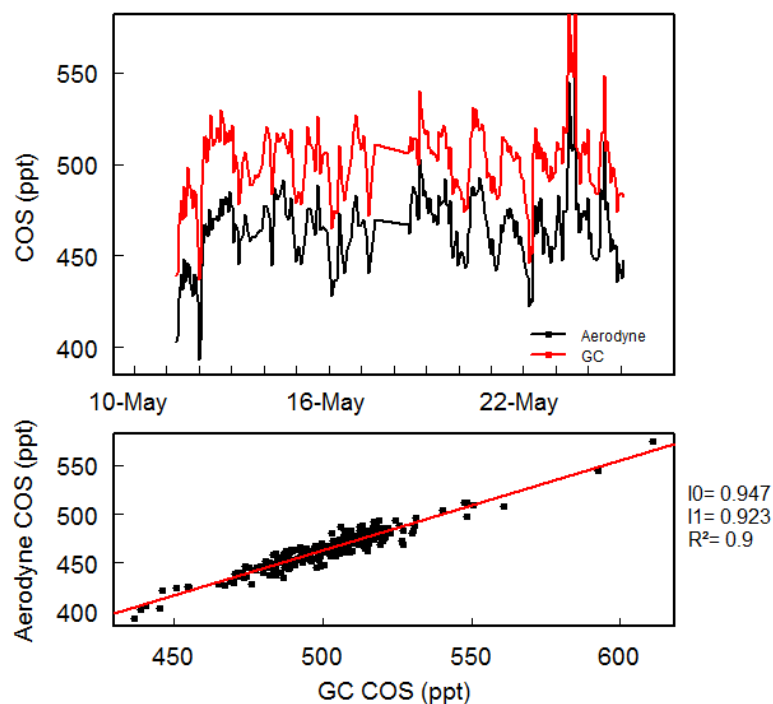


Figure 2.25 : Variations temporelles du COS ambiant mesurées par le GC (en rouge) et par l'Aerodyne (en noir) (panneau supérieur) du 11 au 25 mai 2015. Le panneau inférieur présente la régression linéaire entre les deux jeux de données. Les données de l'Aerodyne ont été moyennées pendant une période de 5 minutes correspondant à l'étape de pré-concentration cryogénique nécessaire à la quantification du COS par GC/PFPD. Les données de l'instrument Aerodyne sont exprimées en air sec après avoir appliqué la correction d'eau établie au laboratoire. Elles ne sont bien sûr pas étalonnées. On obtient ainsi une pente égale à 0,92 entre l'Aerodyne et le GC avec une ordonnée à l'origine pratiquement nulle ($R^2 = 0,9$).

Deux solutions s'offraient à nous pour étalonner l'instrument Aerodyne. Disposant de deux gaz cibles certifiés par le GC, nous pourrions donc procéder à un étalonnage à deux points. L'autre solution serait d'utiliser le test de linéarité et de considérer que la pente obtenue est constante au cours du temps, ce qui semble être le cas puisque le test réalisé avec trois gaz cibles en novembre 2015 (Figure 2.24) et le test réalisé sur des mesures d'air ambiant en mai 2015 (Figure 2.25) ont mis en évidence une certaine stabilité de la pente et l'absence de biais systématique. Ainsi la deuxième méthode d'étalonnage consisterait à utiliser une relation de type $Y_{\text{Aerodyne}} = 0,95 * X_{\text{GC}}$ à laquelle on ajouterait une correction du biais calculée à partir d'un des gaz cible (le biais correspondant à la différence entre la mesure effective du gaz cible à l'instant t et sa valeur certifiée).

Les deux approches ont fait l'objet d'une comparaison dont les résultats sont présentés dans la Figure 2.26. Ces deux approches ont été appliquées à la série temporelle de décembre 2015 acquise à la station ICOS du plateau de Saclay. Malheureusement, l'une des deux méthodes utilisant les deux étalons dont je dispose, il n'est plus possible d'utiliser un des deux étalons comme gaz cible.

Les deux méthodes d'étalonnage ont donc été appliquées de la manière suivante :

- Etalonnage avec deux étalons : l'un des deux étalons est analysé toutes les 10 heures tandis que le second est analysé une fois par jour. Je calcule la valeur moyenne des deux ou trois étalons journaliers puis je procède au calcul de la droite d'étalonnage $Y = aX + b$ qui passe par les deux

points, et ceci sur une base journalière. Les mesures d'air ambiant sont alors étalonnées en interpolant les droites d'étalonnage journalières.

- Etalonnage avec un seul étalon : l'étalon analysé toutes les 10 heures est utilisé ici pour calculer le biais systématique entre la valeur vraie et la mesure de l'instrument. On obtient ainsi l'équation suivante : Valeur vraie = 1,0547 * valeur mesurée + biais étalon. La pente de l'équation est celle déterminée au laboratoire (Figure 2.24) qui est calculée en forçant la droite à passer par zéro puisque l'ordonnée à l'origine n'est pas significativement différente de zéro. Le biais de l'étalon correspond à la différence entre la valeur certifiée et la valeur mesurée par l'instrument après avoir multiplié cette dernière par 1,0547 (correction de la linéarité). Les mesures d'air ambiant sont alors étalonnées en interpolant les droites d'étalonnage obtenues toutes les dix heures. Le second étalon peut donc être utilisé comme gaz cible pour évaluer la dérive de l'instrument.

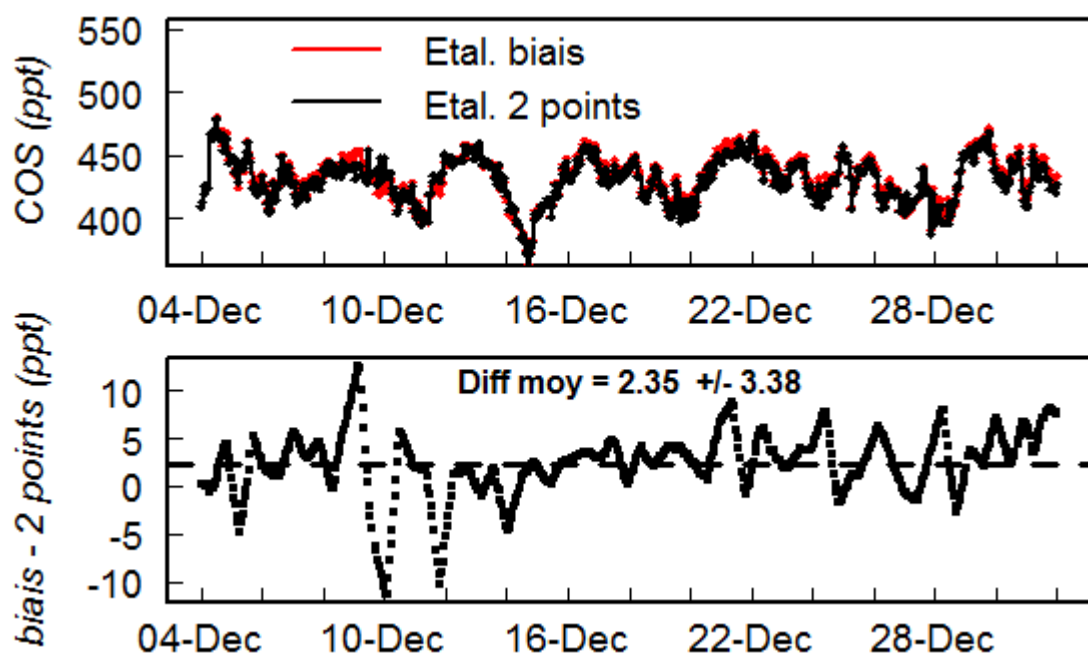


Figure 2.26 : Comparaison des deux méthodes d'étalonnage. La figure supérieure présente les variations temporelles des mesures de COS étalonnées par la méthode à deux étalons (en noir) et par la méthode à un étalon (en rouge) du 4 au 31 décembre 2015. Les mesures ont été moyennées sur une heure.

On peut tirer deux informations de la comparaison des deux méthodes d'étalonnage. Tout d'abord, la différence entre les deux méthodes est en moyenne égale à $2,45 \pm 3,76$ ppt, ce qui démontre que les deux méthodes sont équivalentes. De plus, la figure inférieure, qui représente les variations temporelles de la différence entre méthodes, présente des oscillations journalières qui résultent essentiellement de l'utilisation d'une seule gamme d'étalonnage journalière quand celle-ci est établie à partir des deux étalons (dont l'un est mesuré une fois par jour). Il est probable qu'en analysant les deux étalons toutes les 10 heures, ces oscillations disparaîtraient ce qui améliorerait l'écart-type des différences.

Les deux méthodes d'étalonnage fournissent donc des valeurs de concentration quasiment identiques, cependant l'étalonnage à un étalon présente trois avantages :

- L'inconvénient d'un étalonnage utilisant deux étalons est le risque que la mesure erronée d'un étalon modifie complètement la courbe d'étalonnage ce qui ne risque pas d'arriver avec la méthode à un étalon puisque la pente est conservée constante ($Y = 1,0547 * X$),
- La méthode à un étalon permet actuellement d'étalonner l'instrument toutes les 10 heures alors que la méthode à deux étalons fournit un étalonnage toutes les 24 heures.
- A mon sens, l'avantage majeur de la méthode à un étalon est que nous disposons alors d'un gaz cible pouvant servir à contrôler le comportement de l'instrument sur le long terme et valider les mesures. Avec la méthode à deux étalons, comme nous ne disposons d'aucun gaz de référence, il devient impossible de savoir dans ce cas si l'analyseur fonctionne correctement.

Je recommande donc la méthode à un étalon pour étalonner les mesures de l'analyseur. Cette recommandation est partagée par mes collègues d'ICOS hollande (Kooijmans et al., 2016). Evidemment, la méthode d'étalonnage peut être amenée à changer dans le futur en fonction de la disponibilité en gaz étalon.

v. Répétabilité sur le long terme

La répétabilité sur le long terme (RLT) évalue la stabilité de l'instrument sur le long terme (plusieurs semaines). La RLT peut être évaluée pour n'importe quelle période d'utilisation de l'instrument dès lors qu'un gaz cible est analysé régulièrement. Toutes les mesures sont étalonnées suivant la méthode utilisant un seul étalon afin de s'affranchir de l'éventuelle dérive de l'instrument. La RLT est également un bon moyen pour évaluer la qualité de l'étalonnage. La RLT ne pouvant s'appliquer qu'à des données étalonnées, je n'étudie ici que le cas du COS. La Figure 2.27 présente les résultats de cette étude réalisée au cours du mois de décembre 2015. La RLT correspond à l'écart type des injections d'un gaz cible analysé toutes les 24 heures. Le gaz cible est analysé pendant 19 minutes, les dix dernières minutes de chaque analyse étant moyennées afin d'obtenir la valeur de l'injection.

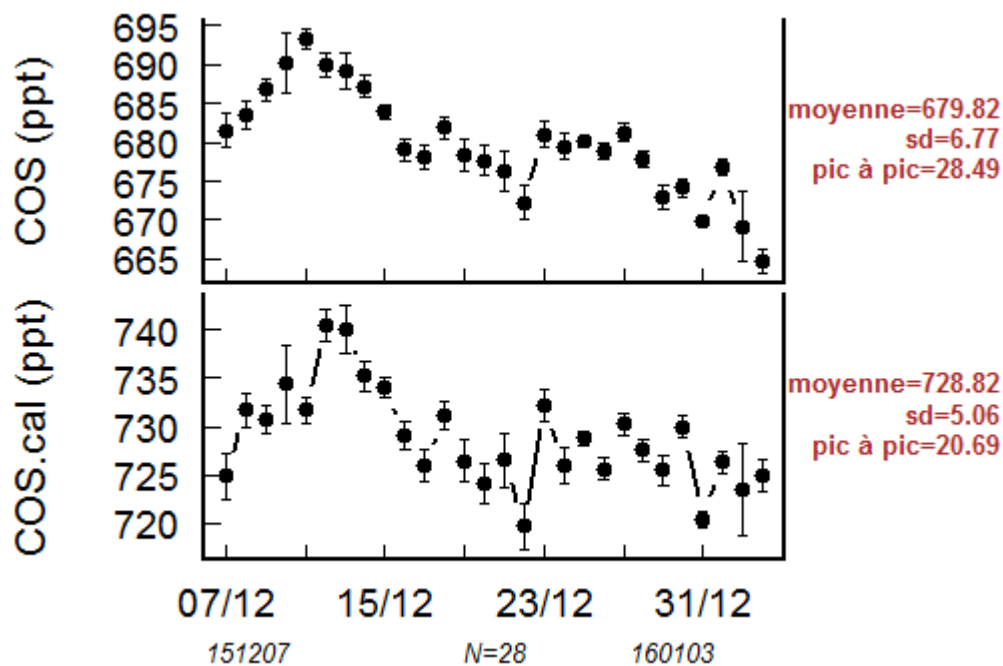


Figure 2.27 : Le gaz cible certifié ($729,60 \pm 11,3$ ppt par les mesures GC) a été analysé pendant 19 minutes tous les jours du 7 décembre 2015 au 03 janvier 2016. Les dernières 10 minutes de chaque analyse sont moyennées afin d’obtenir la valeur de l’injection. Le panneau supérieur représente les données COS non étalonnées (données brutes), tandis que le panneau inférieur représente les données COS étalonnées avec la méthode utilisant un seul étalon.

On observe ainsi un écart-type de 5 ppt au cours du mois de décembre 2015, l’Aerodyne présentant donc à première vue une meilleure RLT que le GC (RLT = 8,4 ppt, Figure 2.14 mesure de la NOAA) mais il faudra vérifier ce qu’il en est sur le plus long terme puisque la RLT obtenue avec le GC concerne une vingtaine de mois alors que la RLT obtenue avec l’Aerodyne ne correspond qu’à un mois. Ce test permet également de vérifier l’efficacité de l’étalonnage, car avec une valeur étalonnée moyenne de 728,8 ppt comparée à la valeur certifiée de 729,6 ppt, l’accord est pratiquement parfait ce qui valide notre méthode d’étalonnage.

vi. Influence de la température

L’influence de la température sur les mesures d’un analyseur est l’un des paramètres les plus difficiles à caractériser et à corriger car elle peut être très importante. Il est donc nécessaire d’étudier ce paramètre. Le test est réalisé sur un peu moins de 24 heures. La température du laboratoire est modifiée par palier : tout d’abord un palier correspondant à la température habituelle du laboratoire, puis un palier inférieur avant de finir par un palier supérieur. Pendant toute la durée du test, un gaz cible est analysé avec une mesure du bruit de fond toutes les 20 minutes pendant une minute. Les données sont moyennées par minute et les 4 premières minutes qui suivent la mesure du bruit de fond sont écartées. La Figure 2.28 présente les résultats du test réalisé du 16 au 17 avril 2015. La valeur Tref correspond à la température du caisson externe de l’Aerodyne et correspond à la température du laboratoire, tandis que Tcell correspond à la température dans le caisson interne thermo régulé contenant le système optique et la cellule. Une simple régression contre la

température du caisson interne suffit alors à évaluer la sensibilité de l'instrument aux fluctuations de température. Il est à noter que ce test n'a pu être réalisé qu'une seule fois, la durée de ce test combinée à la difficulté que nous avons eu à trouver des gaz cibles présentant des valeurs de COS typiques du contenu atmosphérique, ne nous a pas permis de renouveler ce test plusieurs fois.

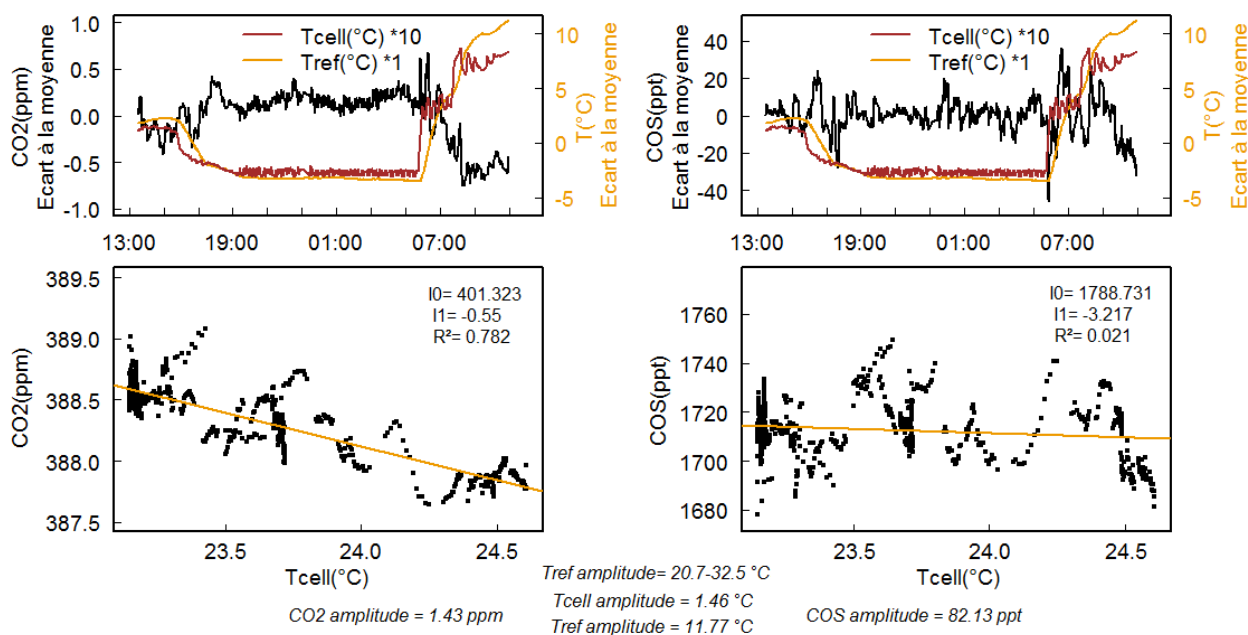


Figure 2.28 : Influence de la température sur les mesures de CO₂ (figures de gauche) et de COS (figures de droite). La série temporelle est représentée dans les panneaux supérieurs. La courbe jaune correspond à l'écart à la moyenne de la température de l'instrument au cours de la durée de l'expérience (pratiquement équivalente à la température de la pièce). La courbe rouge représente l'écart à la moyenne de la température de la cellule qu'il a fallu multiplier par 10 pour rendre ses variations visibles puisque cette partie de l'instrument est thermostatée. Les données sont moyennées sur une minute. Les relations concentration vs. température sont présentées dans les panneaux inférieurs.

On remarque tout d'abord que la régulation du caisson interne n'est pas parfaite. Ainsi pour une amplitude de température de 12°C mesurée dans la partie non thermostatée de l'instrument, le caisson interne thermostaté présente lui-même des variations de température dont l'amplitude est de l'ordre de 1,5°C. De plus, on observe des comportements différents pour le CO₂ et le COS. Si le COS ne présente aucune sensibilité aux variations de température dans la cellule, le CO₂ présente une sensibilité significative (-0,55 ppm par °C dans la cellule). Cette sensibilité étant linéaire, il est cependant aisé de la corriger.

vii. Influence de la vapeur d'eau

L'eau est également un paramètre susceptible de perturber les mesures, notamment parce que la concentration d'eau qui se mesure en pourcentage vient diluer le contenu en gaz traces, les concentrations mesurées correspondant au rapport du nombre de moles de l'espèce analysée et du nombre de moles d'air au total. Une augmentation de la quantité d'eau peut rapidement avoir un impact significatif sur ce rapport molaire. De plus, le pic d'absorption dans l'infra-rouge de l'eau se superpose en partie avec celui de CO₂ et peut très légèrement déborder sur le pic d'absorption du

COS. Le pic d'absorption du COS étant incomparablement plus faible que celui des autres composés, la moindre absorption de l'eau à la longueur d'onde du COS peut perturber sa mesure. Ici nous avons évalué l'efficacité de la correction de la vapeur d'eau appliquée automatiquement par l'instrument aux mesures brutes de COS.

Afin de réaliser ce test, un gaz cible est humidifié grâce au banc de test de la vapeur d'eau spécialement mis au point par l'équipe ICOS-ATC. Le protocole de test est le suivant : tout d'abord le gaz cible (sec) est analysé pendant 40 minutes, puis le gaz cible est graduellement humidifié par palier de 20 minutes jusqu'à atteindre 2,5 % de vapeur d'eau (0,25/0,5/0,75/1/1,25/1,5/1,75/2/2,5 % de vapeur d'eau). Cette procédure est ensuite répétée deux fois. Les trois expériences sont ensuite regroupées en un seul jeu de données présenté ci-après (Figure 2.29 et Figure 2.30).

La Figure 2.29 présente les variations des rapports de mélange du CO₂ et du COS en air humide normalisés à ceux déterminés en air sec, le tout exprimé en fonction du pourcentage d'eau dans le mélange humidifié. Cette figure permet principalement d'apprécier la qualité de la correction de la dilution par l'eau du mélange mesuré par l'instrument. La droite de dilution théorique figure en trait plein de couleur noire et représenterait le cas où la correction de vapeur d'eau du constructeur serait totalement déficiente. Ainsi, la dilution du CO₂ par l'eau est particulièrement bien corrigée puisque les valeurs de la courbe rouge sont nettement supérieures à celles correspondant à la ligne noire. Tandis que ligne horizontale en pointillés gris représente la droite correspondant à une correction de la vapeur d'eau parfaite. Une très légère dégradation est observée au-delà de 1,5% d'eau dans le mélange. Par contre, dans le cas du COS, il est plus difficile de se prononcer, puisque dans le cas où le mélange contient moins d'1% d'eau, un excès de COS est détecté. Cet excès pourrait correspondre à l'absorption de l'eau à la longueur d'onde d'absorption du COS. En revanche, quand le mélange contient plus 1% d'eau la correction d'eau du constructeur semble être très largement déficiente. Dans tous les cas, la correction de la vapeur d'eau que le constructeur applique aux données brutes de COS n'est manifestement pas adaptée.

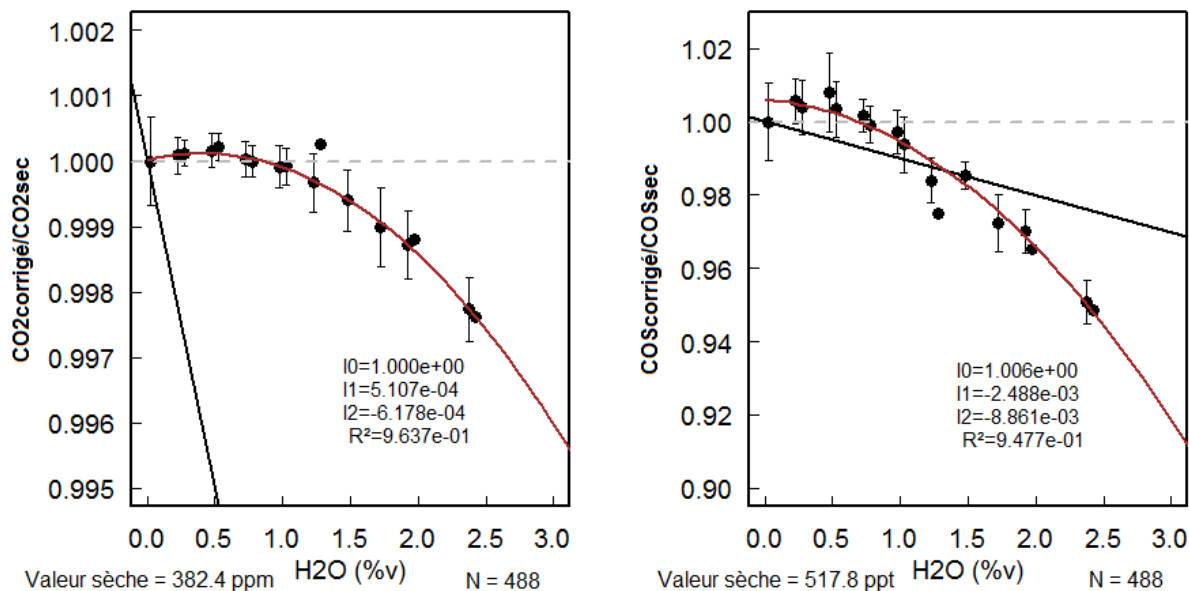


Figure 2.29 : Variations du rapport air humide (après application de la correction du constructeur) sur air sec en fonction du taux de vapeur d'eau. Toutes les données ont été moyennées sur une minute (CO_2 , panneau de gauche ; COS, panneau de droite). Les trois expériences consécutives sont ensuite moyennées afin d'obtenir la valeur moyenne et l'écart-type correspondant. La courbe rouge correspond à la régression du second degré calculée entre le rapport air humide / air sec et le pourcentage de vapeur d'eau. Le trait noir correspond à la droite de dilution théorique représentant ce que l'on aurait attendu si la correction appliquée par le constructeur n'avait pas été appliquée.

La Figure 2.30 permet surtout de visualiser plus facilement les écarts auxquels on peut s'attendre entre les valeurs en air sec et en air humide corrigées par le logiciel du constructeur en fonction du pourcentage de vapeur d'eau. Pour des taux en eau inférieurs à 1%, les différences entre la valeur sèche et les valeurs humides sont acceptables ($< 0,1$ ppm pour CO_2 et < 5 ppt pour COS). En revanche pour des taux en eau supérieurs à 1%, la correction du constructeur n'est plus adaptée.

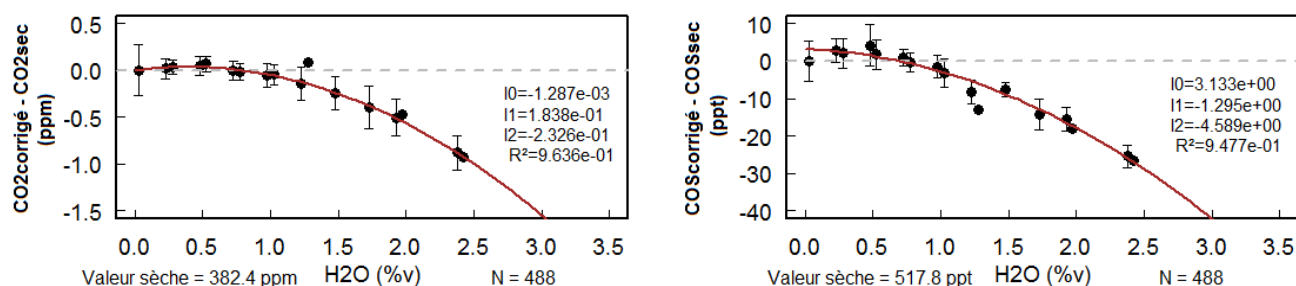


Figure 2.30 : Variations de la différence entre échantillons en air humide et en air sec en fonction du pourcentage de vapeur d'eau. Toutes les mesures ont été moyennées sur une minute. Les trois expériences consécutives sont ensuite moyennées afin d'obtenir la valeur moyenne et l'écart-type correspondant. La courbe rouge correspond à la régression du second degré entre la différence air humide / air sec et le pourcentage de vapeur d'eau.

La correction de la vapeur d'eau du constructeur étant déficiente, j'applique à toutes les mesures en air humide la correction du second degré déterminée par mes soins (Figure 2.30).

viii. Déstabilisation de spectromètre laser

J'ai démontré précédemment (Section iv) à quel point les deux instruments en ma possession étaient capables d'observer les mêmes variations diurnes du rapport de mélange du COS dans l'atmosphère quand ces instruments étaient positionnés côte à côte. Le biais systématique peut être facilement corrigé en procédant à un étalonnage du spectromètre laser à l'aide de notre méthode d'étalonnage. En revanche, quand l'instrument Aerodyne se déstabilise, déstabilisation qui résulte d'un dysfonctionnement de la source laser IR, il est impossible de corriger les effets de cette déstabilisation. A titre d'exemple, je présente la série temporelle du mois de juin mais ce type de dysfonctionnement s'est répété fréquemment tout au long de l'été 2015 nous contraignant à reporter à novembre le déploiement de l'instrument sur site (station ICOS de Saclay). Ces dysfonctionnements répétitifs signalés au constructeur nous ont aussi contraints à envisager le remplacement de la source laser IR. Ils sont ensuite disparus aussi vite qu'ils étaient apparus sans que l'on puisse déterminer l'origine de ce retour à la normale. Depuis novembre 2015 l'instrument peut être qualifié d'opérationnel.

La Figure 2.31 présente donc les données du mois de juin 2015. Le biais moyen qui était de l'ordre de -40 ppt en mai ainsi qu'en novembre 2015 est devenu largement positif au début du mois de juin et beaucoup plus variable. A la mi-juin, le biais s'est mis à varier de manière erratique entre -300 et +400 ppt.

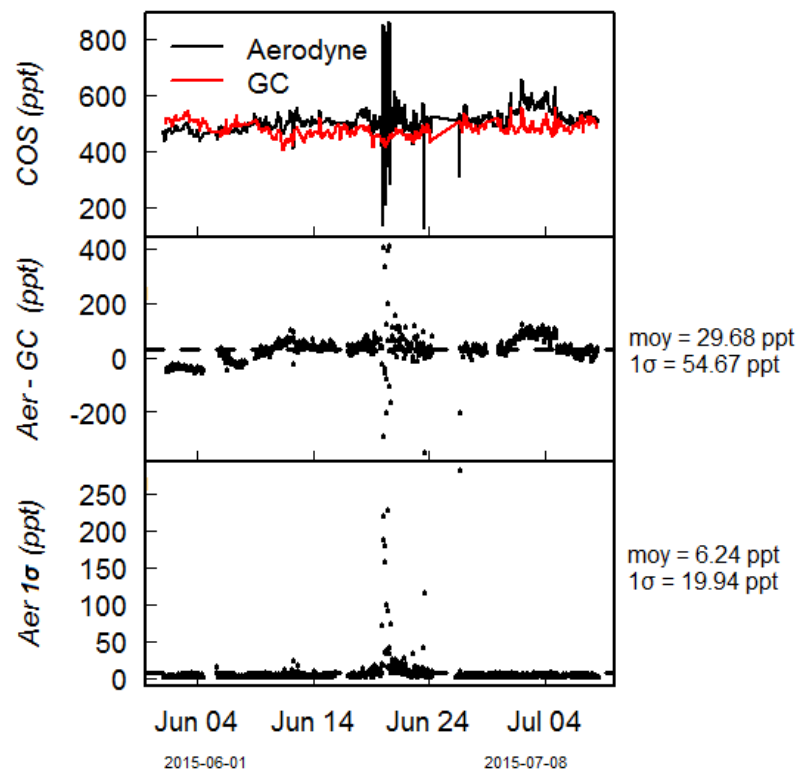


Figure 2.31 : Comparaison de mesures d'air ambiant réalisées simultanément par le GC et l'instrument Aerodyne à GIF pendant le mois de juin 2015 (les données laser sont moyennées par tranches de 5 minutes en accord avec le mode de fonctionnement du pré-concentrateur cryogénique). Le panneau supérieur présente les variations temporelles de COS par l'Aerodyne (en noir) et le GC (en rouge). Le panneau central représente la différence entre les deux instruments en

ne sélectionnant que les données communes. L'écart-type des injections de 5 minutes est représenté dans le panneau inférieur.

Le seul paramètre permettant d'estimer la stabilité de l'instrument est l'écart-type des moyennes minutes. La Figure 2.32 présente l'évolution de ce paramètre durant le mois de juin 2015. Nous pouvons donc voir qu'en période de fonctionnement normal de l'instrument l'écart-type est inférieur à 10 ppt. Grâce à ce paramètre, on remarque tout de suite que l'analyseur était instable du 17 au 24 juin, l'écart-type des moyennes minutes étant supérieur à 10 ppt et pouvant atteindre plusieurs centaines de ppt. L'écart-type offre donc un moyen particulièrement efficace pour supprimer automatiquement des données instables et permet dans tous les cas à un utilisateur de repérer rapidement les périodes d'instabilité.

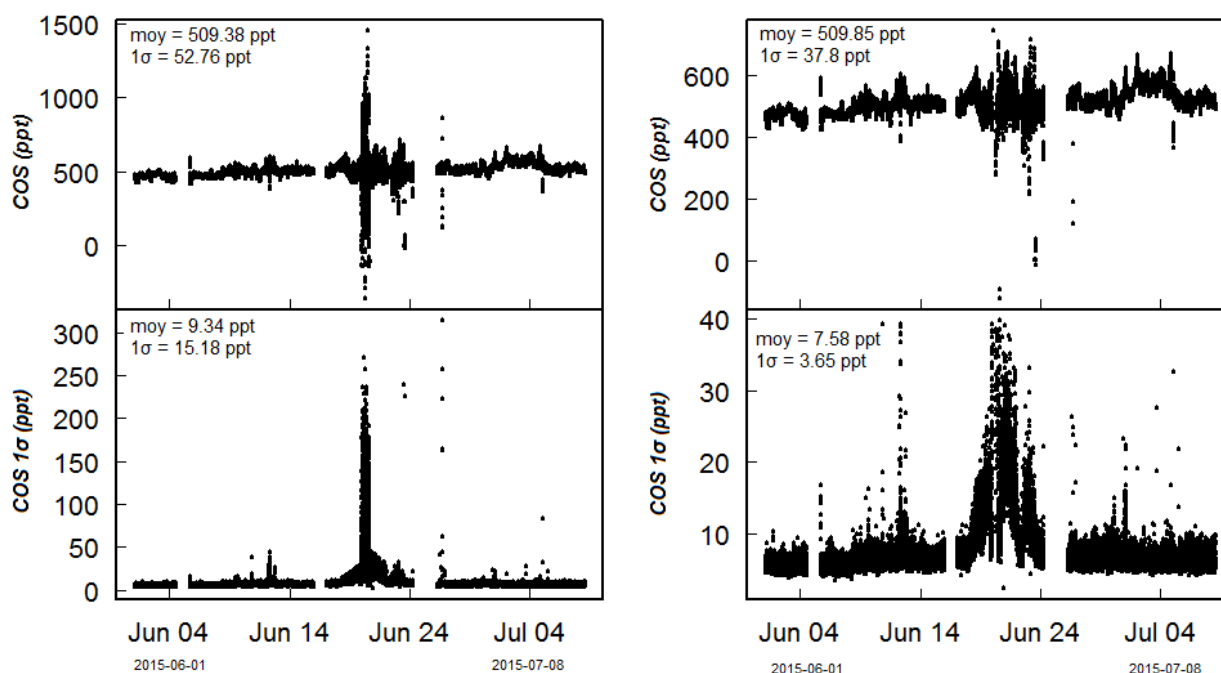


Figure 2.32 : Etude de la variabilité de la précision de l'instrument Aerodyne durant le mois de juin 2015. Les mesures sont moyennées par minute. Les figures de gauche correspondent au jeu complet de données, et les figures de droite correspondent aux données dont l'écart-type est inférieur à 40 ppt. Les panneaux supérieurs représentent la série temporelle de COS (moyennes minutes), les panneaux inférieurs représentent les écarts-types associés aux données minutes.

2.3.3.6. Résumé du protocole expérimental et traitement des données

L'instrument Aerodyne est destiné à documenter le gradient vertical du COS au niveau d'une tour de prélèvement ICOS. Le choix s'est porté dans un premier temps sur celle de Saclay en attendant de pouvoir installer l'instrument dans un site plus représentatif d'un écosystème naturel, en forêt d'Orléans en l'occurrence où l'on dispose d'une tour de 180 m d'altitude (site ICOS du Trainou). L'objectif est de documenter le gradient vertical de COS sur une base horaire. C'est la raison pour laquelle les mesures à Saclay sont réalisées à chaque niveau (10, 60 et 100 m) pendant 19 minutes en alternant avec une mesure du bruit de fond de 1 minute. Le gaz étalon servant à étalonner les mesures est analysé toutes les 10 heures pendant 19 minutes et un gaz cible est

analysé toutes les 24 heures pendant 19 minutes afin d'évaluer la qualité des mesures et de juger notamment de la dérive. Les données brutes sont ensuite récupérées puis traitées avec le logiciel d'exploitation R. J'applique ensuite la correction de vapeur d'eau, déterminée par mes soins à partir du test de vapeur d'eau, aux mesures atmosphériques :

$[\text{COS}]_{\text{corrigé(air sec)}} = [\text{COS}]_{\text{humide}} - (1 - 2,7*[\text{H}_2\text{O}] - 4,1*[\text{H}_2\text{O}]^2)$, les unités utilisées étant le ppt et le %v respectivement pour COS et H₂O.

Les mesures d'air ambiant sont finalement étalonnées en interpolant les courbes d'étalonnage précédemment calculées (une toutes les 10 heures), les 4 premières minutes de chaque injection sont écartées pour tenir compte du temps de stabilisation, et je procède finalement au calcul de la moyenne et de l'écart-type de chaque injection dont la durée est donc de 15 minutes.

2.3.3.7. Comparaison des protocoles de mesure

Tout récemment (février 2016), un article publié en discussion dans le journal Atmospheric Measurement Techniques par L. Kooijmans (Kooijmans et al., 2016) décrit le protocole de mesure mis au point par une équipe hollandaise s'étant équipé du même instrument que le nôtre environ une année avant nous. Leur analyseur est quasiment identique au nôtre à une exception près, la bande spectrale a été étendue pour prendre en compte une bande d'absorption du CO (2050,854 cm⁻¹). Ces auteurs ont jugé indispensable de renforcer l'isolation thermique de l'instrument en l'encastant dans un nouveau caisson isolant et en régulant avec soin la température de l'air servant à ventiler le compartiment électronique. Au vu des tests de stabilité réalisés, une meilleure régulation thermique de l'instrument ne semble pas avoir amélioré la précision des mesures. Notre instrument dont l'isolation thermique est plus rudimentaire ne semble pas sensible aux variations de température. En revanche, ils ont constaté comme nous que la mesure du bruit de fond à l'aide d'azote de haute pureté génère parfois des sauts de concentration pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de ppt. Pour s'en affranchir, ils ont réduit la fréquence de ces mesures à une toutes les 6 heures. Afin de corriger la dérive de l'instrument entre deux mesures de bruit de fond, ils ont augmenté la fréquence de passage d'un gaz cible à raison d'un passage toutes les 30 minutes. Cette approche est efficace mais elle présente l'inconvénient d'accroître considérablement la consommation de gaz cible. Cet accroissement de consommation est compensé en partie par l'utilisation d'un débit d'air trois fois inférieur au nôtre. Le choix d'un tel débit est surprenant puisque les deux instruments sont équipés du même modèle de cellule et celui-ci peut donc avoir un impact sur le temps de stabilisation de l'instrument. Le choix de la méthode d'étalonnage s'est traduit également par l'adoption de la méthode à un étalon permettant de déterminer le biais à appliquer aux mesures brutes. Dans ce cas, les auteurs ont adopté une droite d'étalonnage d'équation $Y = aX - b$ avec $a=1$ et b correspondant à la correction du biais. Cette méthode d'étalonnage leur permet d'obtenir une RLT comprise entre 4,9 et 6,6 ppt sur un mois, soit du même ordre de grandeur que la nôtre (5,1 ppt). Pour finir, ils se sont intéressés tout particulièrement

à la correction de la vapeur d'eau. Dans leur cas aussi, la correction de la vapeur d'eau du constructeur s'est avérée inadaptée pour COS. Ils ont donc décidé de désactiver la correction automatique de vapeur d'eau et d'évaluer deux nouvelles méthodes de correction des effets de la vapeur d'eau. La première, d'une grande efficacité, exige cependant de modifier la chaîne de traitement des spectres et donc de modifier le logiciel TDLWINTEL. Cette modification n'a été rendue possible que grâce à l'intervention du constructeur. Malgré cela, les auteurs ont finalement opté pour une seconde méthode consistant à déterminer des corrections de vapeur d'eau « maison ». Force est de constater qu'un même modèle d'instrument ne présente pas forcément la même sensibilité à la vapeur d'eau puisque Kooijmans et al. ont documenté une sensibilité linéaire positive (avec la correction automatique) tandis que la nôtre est du second degré et négative.

Chapitre 3. Etude des échanges biosphère-atmosphère de N₂O.

La phase de caractérisation des performances de l'instrument FTIR m'a permis de proposer un certain nombre de modifications et de recommandations pour un fonctionnement optimal au sein d'un réseau de surveillance des gaz à effet de serre tel le réseau européen de recherche ICOS. La finalité de ce travail consiste à définir la valeur ajoutée scientifique d'un tel appareil pour mieux comprendre les cycles biogéochimiques du CO₂ et N₂O. L'intérêt majeur du FTIR est sa capacité à mesurer simultanément plusieurs espèces chimiques: CO₂, CO, CH₄, N₂O et les isotopes 12 et 13 de CO₂. Il est même possible avec l'aide du constructeur de définir de nouvelles fenêtres d'exploitation, pour la mesure d'autres composés, tant que celles-ci sont comprises dans la plage de longueur d'onde 1800 – 5000 cm⁻¹. Ainsi, Vardag et al., ont démontré la possibilité de mesurer également l'isotope 18 de CO₂ (Vardag et al., 2015). Bien que les performances obtenues n'atteignent pas les recommandations de la WMO, les variations journalières de ¹⁸CO₂ ont pu être observées. De plus, comme pour l'isotope 13 de CO₂, la résolution temporelle et la portabilité de l'instrument par rapport à un spectromètre de masse traditionnellement utilisé pour les mesures isotopiques est un avantage majeur. M'intéressant à la mesure du COS, j'ai discuté avec David Griffith, le chercheur australien à l'origine du FTIR dont il a adapté la technologie à la mesure à haute précision des gaz à effet de serre, de la possibilité d'envisager de mesurer le COS avec notre instrument. David Griffith a non seulement développé notre instrument en partenariat, mais est également venu en visite plusieurs fois au LSCE afin d'aider à son installation et y apporter de nouvelles améliorations. Malheureusement les concentrations atmosphériques du COS (généralement comprises entre 350 et 700 ppt) sont trop faibles, et l'instrument n'est pas capable de détecter le pic d'absorption de ce composé.

La capacité du FTIR à mesurer plusieurs espèces à la fois et sa portabilité ouvrent les portes à nombreuses applications au sein d'un réseau de mesure. La plus évidente est de simplement utiliser cet instrument pour la mesure des concentrations atmosphérique de GES. Au vu du parc d'instruments actuellement disponibles de technologie différente de celle du FTIR, deux à trois analyseurs différents seraient nécessaires pour mesurer les espèces que le FTIR est capable de mesurer (CO₂ et l'isotope 12 et 13 du CO₂, CO, CH₄, et N₂O). Ces analyseurs acquièrent des données à plus haute fréquence de mesure que le FTIR (sa fréquence ne peut être inférieure à une par minute), mais ce critère n'est pas critique pour une utilisation dans le cadre d'un réseau de surveillance de l'air. Pour les programmes de suivi atmosphérique c'est la précision des mesures qui compte avant tout, et j'ai pu montrer dans la section précédente que le FTIR était compétitif dans ce domaine par rapport aux autres analyseurs. Une autre application possible serait d'utiliser un FTIR

comme instrument de contrôle (Hammer et al., 2013b; Vardag et al., 2014), puisque le FTIR mesure à lui seul tous les gaz à effet de serre ciblés par le réseau ICOS et présente une excellente stabilité sur le long terme. De plus, mes résultats montrent qu'il n'est pas nécessaire de multiplier les étalonnages, un étalonnage toutes les deux à quatre semaines pouvant suffire. Enfin, on peut également imaginer que le FTIR pourrait servir d'instrument de référence pour des campagnes intensives de mesure sur le terrain. Il faut cependant noter que l'instrument est volumineux (0,6 m³), pèse plus de 100 kg et nécessite l'utilisation de 5 à 7 bouteilles de gaz (une bouteille d'azote, un cylindre de référence et trois à cinq cylindres pour l'étalonnage) et impose donc une contrainte au niveau de l'espace disponible pour l'accueillir bien qu'il puisse être monté sur roues et placé à même le sol. Il faudrait dans ce cas que l'instrument soit installé à poste dans une camionnette par exemple.

Ainsi, dans le cadre de ma thèse, j'ai participé à une campagne de caractérisation des émissions de CH₄ en provenance d'une station de traitement des eaux usées. La campagne intensive s'est tenue du 17 au 21 septembre 2012 à la station d'épuration de la ville de Valence, en France. Lors de cette campagne trois instruments ont été utilisés afin d'étudier les émissions de la station : un analyseur CRDS C₂H₂/CH₄/H₂O Picarro a été installé dans un véhicule et a mené des mesures autour de la station en utilisant l'acétylène comme traceur de la provenance des masses d'air analysées. Un analyseur FTIR couplé avec une chambre flottante a permis d'étudier les émissions de CH₄ à la surface des différents bassins de la station (décanteurs et clarificateurs). Enfin, mon instrument avait pour rôle de mesurer les variations temporelles des rapports de mélange du CH₄ au-dessus de la station. Nous avons ainsi mis en évidence avec le FTIR des variations de la concentration de CH₄ au-dessus de la station comprises entre 1900 et 3000 ppb (Figure 3.1) (Kwok et al., 2015a). Le site étant équipé d'une station météo, nous avons pu mettre en évidence une augmentation des niveaux de CH₄ de près de 1000 ppb lors de la présence de masses d'air stagnantes au-dessus de la station mettant ainsi en lumière les émissions de la station. Grâce à cette campagne de mesure nous avons pu documenter la capacité des différentes techniques d'évaluation des émissions de CH₄ et avons prouvé leur complémentarité. Les émissions de méthane de la station déterminées lors de cette campagne (83 g/an/habitant) sont en accord avec les estimations des émissions moyennes des stations d'épuration réalisées par le CITEPA (74 g/an/habitant). L'article Kwok et al. (2015a) publié dans le journal *Atmospheric Measurement Techniques* est présent en Annexe 3.

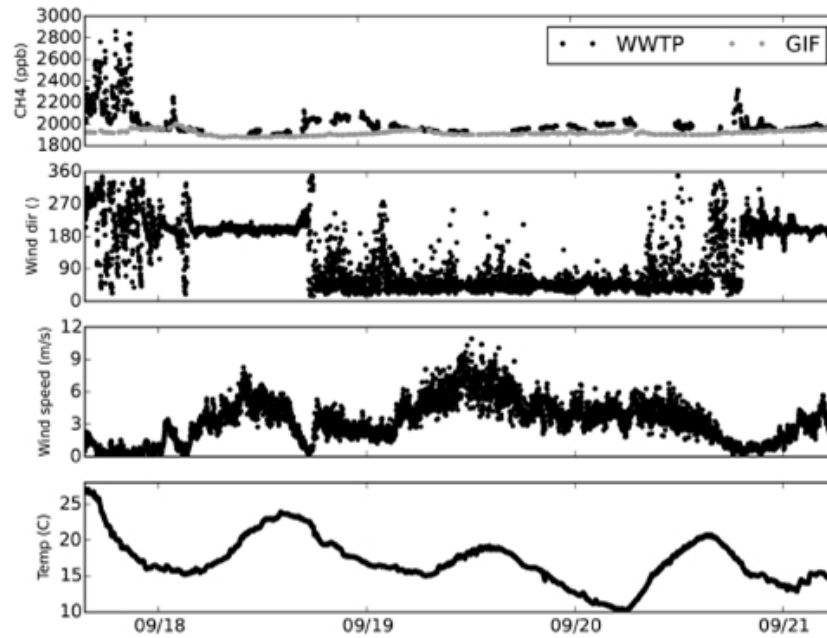


Figure 3.1 : Le panneau supérieur présente les variations de CH₄ du 17 au 21 septembre 2012 obtenues avec le FTIR à Valence et à titre de comparaison celles obtenues à Gif-sur-Yvette avec un GC. Les panneaux inférieurs présentent les variations de la direction du vent, de la vitesse du vent et de la température. Source: Kwok et al. (2015a).

Je présente par la suite deux autres applications des mesures FTIR, (1) : à l'étude des flux de N₂O à Gif-sur-Yvette calculés par la méthode Radon et (2) à l'étude des gradients verticaux de N₂O à la station de Trainou.

3.1. Etude des flux de N₂O à Gif-sur-Yvette

3.1.1. Présentation de la méthode Radon

La méthode Radon a été utilisée dans le cadre de plusieurs études afin d'estimer les émissions régionales de gaz traces tels que CH₄ et N₂O (Lopez et al., 2012; Schmidt et al., 2001; van der Laan et al., 2009), ainsi que le dihydrogène (H₂) (Yver et al., 2011; Yver et al., 2009) et le COS (Belviso et al., 2013). L'isotope 222 du Radon est un gaz radioactif (avec un temps de demi-vie de 3,8 jours) émis naturellement par les sols de façon relativement homogène et constante. Il est un produit de la décomposition de l'isotope 238 de l'Uranium. Son temps de demi-vie court ainsi que ses propriétés physico-chimiques en font un bon traceur de la dynamique de la couche limite, ses variations dans l'atmosphère étant essentiellement fonction du transport horizontal et vertical. On peut ainsi en absence de transport horizontal calculer la variation de sa concentration en fonction du temps en connaissant la valeur du flux et la hauteur de la couche limite :

$$\frac{\Delta C_{Rn}}{\Delta t} = \frac{J_{Rn}}{H} - \lambda_{Rn} \cdot C_{Rn} \quad (8)$$

Où J_{Rn} est le flux moyen de ²²²Rn (en Bq.m⁻².h⁻¹), H est la hauteur de la couche limite (en m) et le terme $\lambda_{Rn} \cdot C_{Rn}$ corrige la désintégration radioactive de ce gaz pendant la durée Δt .

Or on peut écrire la même relation pour n'importe quel composé trace tant que son temps de vie dans l'atmosphère est suffisamment long :

$$\frac{\Delta C_X}{\Delta t} = \frac{J_X}{H}$$

En combinant les deux relations, nous obtenons l'équation suivante :

$$J_X = J_{Rn} \frac{\Delta C_X / \Delta t}{\Delta C_{Rn} / \Delta t} \left(1 + \frac{\lambda_{Rn} C_{Rn}}{\frac{\Delta C_{Rn}}{\Delta t}} \right)^{-1}$$

et en faisant une approximation au premier ordre ($\lambda_{Rn} C_{Rn} \ll \Delta C_{Rn} / \Delta t$) (Schmidt et al., 2001), on obtient la relation (9) suivante :

$$J_X = J_{Rn} \frac{\Delta C_X}{\Delta C_{Rn}} \left(1 - \frac{\lambda_{Rn} C_{Rn}}{\frac{\Delta C_{Rn}}{\Delta t}} \right) \quad (9)$$

$\frac{\Delta C_X}{\Delta C_{Rn}}$ étant la pente de la régression linéaire entre les mesures du composé X et celle de ^{222}Rn , $\left(1 - \frac{\lambda_{Rn} C_{Rn}}{\frac{\Delta C_{Rn}}{\Delta t}} \right)$ étant la correction de la désintégration radioactive du Radon. Schmidt et al. (2001) ont montré que pour un événement d'inversion typique durant entre 8 et 12 heures selon la saison, le terme entre parenthèse est égal à $0,96 \pm 0,05$ (la variation de la concentration en ^{222}Rn due à la décroissance radioactive n'est que de 3 à 4%). Même si l'hétérogénéité des émissions de Radon est moins forte que celle des gaz traces étudiés (CO_2 , CH_4 , N_2O , H_2 , COS), il n'en reste pas moins que le flux de ^{222}Rn dépend de la nature des sols. Yver et al. (2009) ont compilé plusieurs études regroupant des mesures de ce flux autour de Paris et ont estimé que ce flux dans le secteur de Gif-sur-Yvette serait égal à $52 \pm 13 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. De plus, ce flux serait 25% plus important en été et 25% moins important en hiver à cause des conditions climatiques : quand le sol est trempé ou gelé, le flux de radon vers l'atmosphère est moins important que lorsque le sol est sec. Pour les calculs des émissions de GES j'ai donc ajusté la valeur du flux de radon en fonction de la saison.

L'activité atmosphérique de ^{222}Rn est mesurée à partir de la méthode de déposition sur surface active basée sur l'étude des radionucléides fils de ^{222}Rn : ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi . Ces derniers sont formés lors de la désintégration du radon dans l'atmosphère et vont se fixer aux aérosols. Ainsi afin de mesurer l'activité de ce gaz, l'air ambiant est aspiré pendant deux heures à travers un filtre en cellulose, accumulant les aérosols sur ce dernier. Puis ce filtre est placé sous un spectromètre alpha pendant une heure afin de mesurer la désintégration radioactive des fils du ^{222}Rn permettant ainsi de remonter à l'activité de ce gaz dans l'atmosphère. Dans cette méthode, l'équilibre radioactif entre ^{222}Rn et ses descendants n'est atteint que pour des conditions atmosphériques stables. Yver et al. (2009) ont estimé un facteur de déséquilibre égal à 1,8 avec des variations

saisonniers de + 15% en été et – 15% en hiver. Ce facteur est appliqué aux données ^{222}Rn afin de corriger ce déséquilibre radioactif.

Pendant ma thèse, j'ai étudié les flux de trois composés : N_2O , COS et H_2 . Je présente ici la méthode de calcul commune aux trois composés et je reviendrai sur certains points lorsque je présenterai les flux de chaque espèce. Les flux sont calculés à partir d'un code que j'ai développé en R et adapté aux différentes espèces.

La première étape consiste à convertir les concentrations de N_2O , H_2 ou COS de ppb ou ppt en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ en utilisant la valeur du volume molaire des gaz parfaits ($V_m = 0,022414 \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$). Puis je sélectionne les données mesurées durant la nuit uniquement de 17h à 06h TU en automne et en hiver, de 18h à 06h TU au printemps et de 19h à 05h TU en été. Les variations des concentrations des composés atmosphériques sont représentatives de processus d'émission, de destruction et de transport dans l'atmosphère qui se produisent à différentes échelles de temps et d'espace. L'empreinte au sol des mesures de concentration va varier en fonction des conditions météorologiques. L'empreinte au sol est généralement plus large de jour que de nuit puisque l'atmosphère est généralement plus stable de nuit que de jour. La hauteur de la couche limite atmosphérique (CLA) a donc tendance à croître le jour et à se réduire la nuit (Gerbig et al., 2006; Pal et al., 2015). La méthode Radon, utilisant la capacité de la CLA à accumuler du radon, n'est donc essentiellement utilisable qu'en période nocturne. La régression linéaire X vs. ^{222}Rn est donc calculée pour chaque nuit et la qualité de la régression est évaluée par la mesure de son coefficient de détermination R^2 . Une fonctionnalité trace automatiquement la droite de régression afin d'en permettre le contrôle visuel. La pente de la régression linéaire est ensuite utilisée dans l'équation (8) pour en déduire un flux. Seule l'erreur sur le calcul de la pente est utilisée pour évaluer l'incertitude du flux. Le code de calcul prend en compte une série de critères avant de procéder aux calculs de flux :

Le premier critère concerne l'amplitude de l'accumulation du radon durant l'épisode nocturne. Celle-ci doit être positive (accumulation du radon) et doit être supérieure à $0,75 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ pour être prise en compte. Le deuxième critère concerne le coefficient de détermination (R^2) de la régression linéaire. Ce dernier doit être supérieur à 0,6. Le code R simplifié de cette méthode, appliquée au N_2O , peut être trouvé en Annexe 4.

3.1.2. Variabilité des flux de N_2O à Gif-sur-Yvette.

Le site de Gif-sur-Yvette est un site périurbain situé à 20 km au sud-ouest de Paris ($48^\circ42'\text{N}$, $02^\circ09'\text{E}$, 160 m au-dessus du niveau de la mer, Figure 3.2). Le site est entouré de terres agricoles au nord, d'une forêt au sud et d'habitations et de bureaux à l'est et à l'Ouest. Les deux villes les plus proches sont Saint Aubin à 500 m au nord-ouest et Gif-sur-Yvette 1 km au sud (698 habitants en 2013 et 20346 habitants en 2012 respectivement).

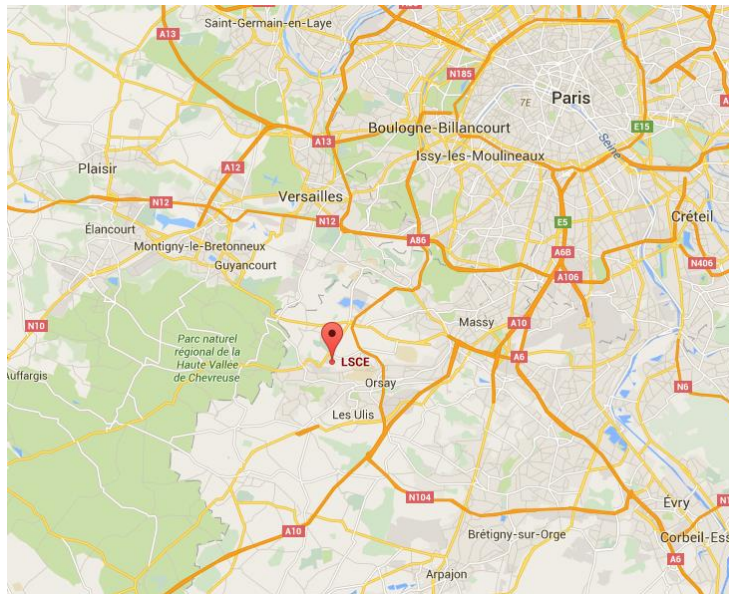


Figure 3.2 : Localisation du site de Gif-sur-Yvette

La station de suivi des concentrations atmosphériques en GES fait partie du réseau RAMCES/ICOS, service national d'observation labellisé par l'INSU. Depuis 2001, la station dispose d'un chromatographe en phase gazeuse analysant CO_2 , CH_4 , N_2O et SF_6 , et depuis 2006 celui-ci est couplé avec un second GC permettant de mesurer en plus CO et H_2 (Lopez et al., 2012; Yver et al., 2009). Cet équipement est utilisé alternativement pour l'analyse d'échantillons d'air par flacons en provenance de toutes les stations du réseau RAMCES/ICOS, pour l'étalonnage de cylindres de référence qui sont expédiés vers toutes les stations de mesure, et pour un suivi semi-continu des concentrations de GES à Gif-sur-Yvette. Le système de mesure du radon-222 décrit précédemment a été installé en 2001. Toutes les prises d'air se situent sur le toit du laboratoire à 7 m au-dessus du sol sauf dans le cas de l'analyseur radon qui quant à lui effectue ses prélèvements à 3,5 m d'altitude.

Le FTIR est demeuré à poste à Gif-sur-Yvette depuis son acquisition fin 2011 jusqu'en mars 2014. L'instrument a été décrit dans le chapitre consacré à l'évaluation de ses performances (section 2.1). Les tests que j'ai réalisés sur le FTIR montrent que la dérive de la mesure du N_2O est de l'ordre de 0,02 ppb/jour donc moins de 0,01 ppb durant les 8 à 12 heures utiles pour le calcul des flux par la méthode radon.

Les flux de N_2O ont été calculés par la méthode radon à partir des mesures FTIR et GC. Le but dans ce dernier cas était d'assurer la continuité entre mes nouvelles évaluations et celles de Lopez et al. (2012), et de démontrer la plus-value que représente l'utilisation de l'instrument FTIR. Un critère spécifique à l'évaluation des flux de N_2O est appliqué. L'amplitude des variations nocturnes de N_2O doit être supérieure ou égale à 3 fois la justesse de mesure des instruments. Ainsi pour le FTIR, on ne sélectionne que les événements présentant une amplitude supérieure à 0,15 ppb (trois fois la Répétabilité à Court Terme), tandis que pour le GC l'amplitude doit être supérieure à 0,6 ppb (trois fois la justesse de mesure égale à 0,2 ppb). Grâce à cette amélioration de la justesse

de mesure du FTIR par rapport à celle du GC, je m'attends à détecter plus d'évènements avec le FTIR (Figure 3.3).

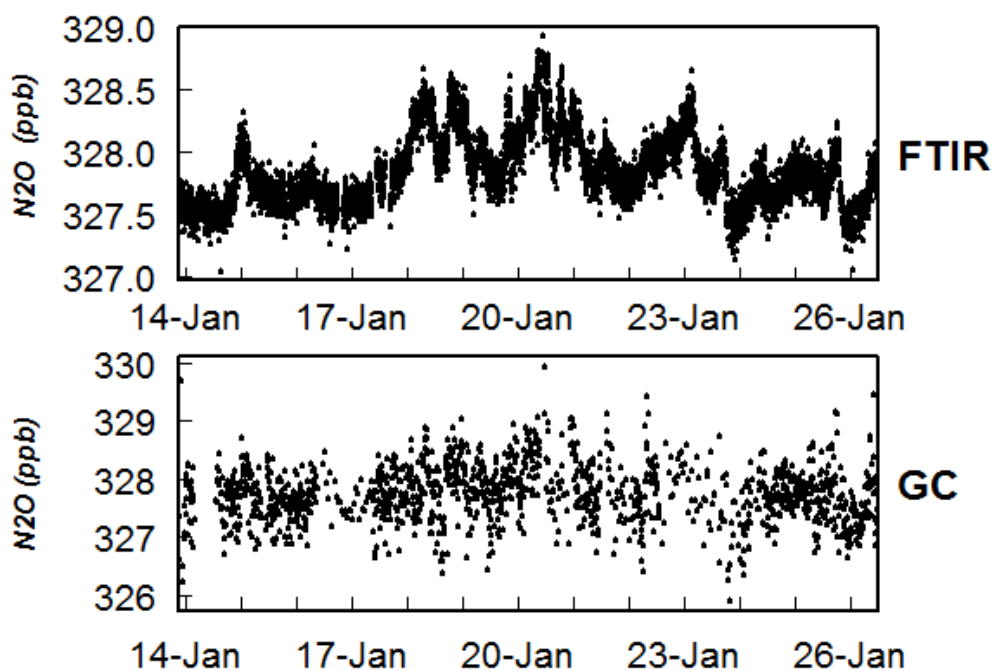


Figure 3.3 : Comparaison des mesures de N₂O obtenues avec le FTIR (panneau supérieur) et avec le GC (panneau inférieur) du 14 au 26 janvier 2014 à Gif-sur-Yvette.

La Figure 3.4 présente les flux calculés par la méthode Radon à partir des données FTIR et GC. Sur la période juin 2012 à mars 2014 et après application des critères décrits précédemment, 141 épisodes issus de l'utilisation du FTIR ont été sélectionnés contre seulement 106 dans l'autre cas. Les différences entre les deux instruments peuvent être dues soit à des périodes pendant lesquelles l'un des deux est en maintenance, soit au meilleur rapport signal/bruit du FTIR qui permet d'identifier plus d'épisodes significatifs. Durant le mois de septembre 2012, le FTIR a été déplacé à Valence pour la campagne de mesure sur une station d'épuration, puis le laser du FTIR est tombé en panne entre février et mars 2013. En septembre 2013, le FTIR était en phase d'évaluation du mode dit « static ». Le GC n'a quant à lui pas fourni de données durant la première quinzaine de juillet 2012. Ainsi en ne prenant en compte uniquement les périodes pendant lesquelles les deux instruments étaient en fonctionnement, l'inventaire recense 136 épisodes (FTIR) et 93 épisodes (GC) soit une augmentation de 46 % qui résulte en grande partie de la capacité du FTIR à pouvoir détecter de faibles accumulations de N₂O.

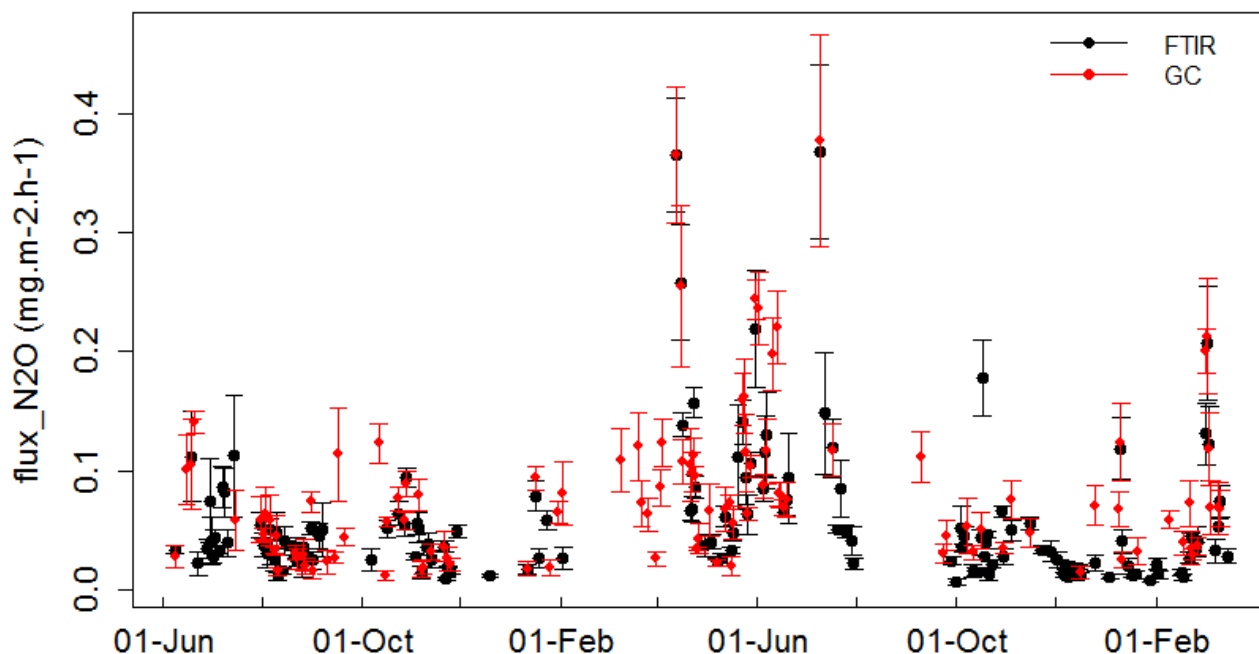


Figure 3.4 : Flux de N₂O calculés par la méthode Radon avec les données du FTIR (en noir) et du GC (en rouge) entre Juin 2012 et Mars 2014. Chaque point correspond à un événement nocturne ayant remplis les critères de sélection. 141 événements ont été obtenus avec le FTIR contre 106 avec le GC.

J'ai ensuite procédé au calcul des flux mensuels moyens de N₂O pour chaque instrument en ne ciblant que les périodes de mesures communes aux deux instruments (Figure 3.5). On observe ainsi l'existence d'un cycle saisonnier dont l'amplitude est de l'ordre de 0,13 g.m⁻².mois⁻¹ (source FTIR) et de 0,12 g.m⁻².mois⁻¹ (source GC). Le minimum correspond à l'hiver, et les flux de N₂O augmentent rapidement à partir de mars, ce qui correspond au début de la période d'épandage d'engrais azotés sur les champs agricoles qui atteint un maximum au milieu du printemps. On remarque qu'il est encore difficile d'analyser les flux hivernaux à cause des faibles variations en N₂O durant la nuit, bien que l'on note que le FTIR détecte légèrement plus d'évènement que le GC : 28 évènements contre 16 soit une augmentation de 75% durant les mois de décembre, janvier et février. Ainsi la meilleure justesse de mesure de la nouvelle génération d'analyseurs N₂O va permettre d'affiner les flux tout particulièrement en hiver. J'obtiens donc des flux mensuels compris entre 0,01 et 0,15 g.m⁻².mois⁻¹ (source FTIR) et entre 0,02 et 0,14 g.m⁻².mois⁻¹ (source GC). En termes de flux annuel moyen, j'ai obtenu 0,45 g(N₂O).m⁻².a⁻¹ (source FTIR) et 0,61 g(N₂O).m⁻².a⁻¹ (source GC), mais l'absence de mesures en mars 2003 qui correspond à une période d'épandage fait que le flux annuel est vraisemblablement légèrement sous-estimé. Ainsi, au final, la détection de flux plus faibles par le FTIR à réduit de près de 35 % le flux annuel d'émission de N₂O calculé par rapport au flux annuel obtenu avec le GC.

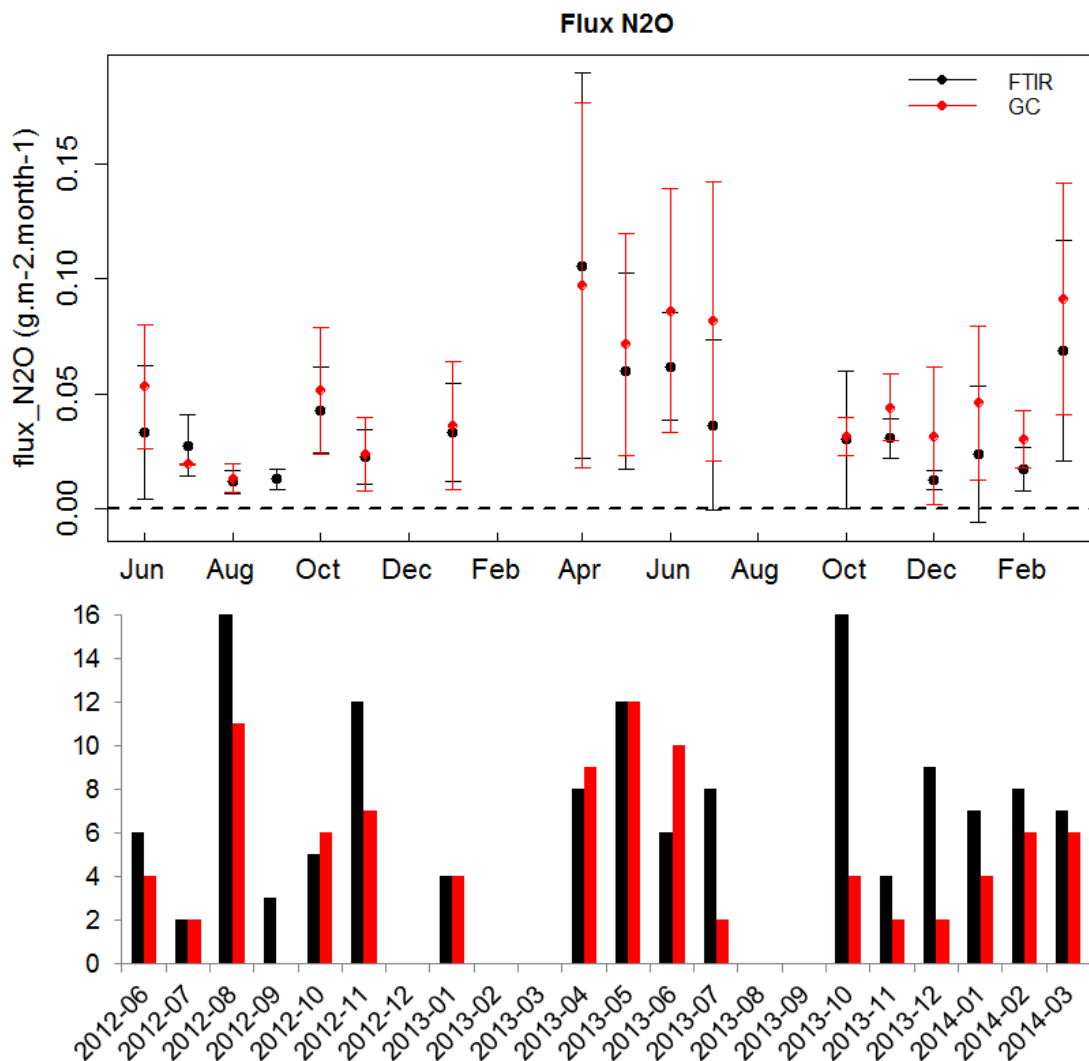


Figure 3.5 : Flux mensuels de N₂O calculés à partir des flux de N₂O obtenus par la méthode Radon avec le FTIR (en noir) et le GC (en rouge) entre Juin 2012 et Mars 2014 (panneau supérieur). Le panneau inférieur représente le nombre d'évènements nocturnes ayant été détecté par mois pour le FTIR (en noir) et pour le GC (en rouge), seule les périodes durant lesquelles les deux instruments fonctionnaient ont été prises en compte.

Pour la période 2002 – 2011, des flux mensuels compris entre 0,01 et 0,12 g.m⁻².mois⁻¹ avaient été estimés par Lopez et al. (2012) à Gif-sur-Yvette, le flux annuel moyen s'établissant dans leur étude entre 0,34 et 0,51 g(N₂O).m⁻².a⁻¹, soit des flux du même ordre que mes estimations. Dans l'étude conduite par Schmidt et al. (2001), à Heidelberg et à la station de Schauinsland (Allemagne), les flux de N₂O en Europe de l'Ouest avaient été estimés à 0,59 g(N₂O).m⁻².a⁻¹. Dans l'étude de van der Laan et al. (2009) basée quant à elle sur l'utilisation de données acquises à Ludjewad (Pays-Bas), les flux de N₂O avaient été estimés à 0,90 g(N₂O).m⁻².a⁻¹. Ainsi, bien que mon calcul des flux à partir des données GC soit légèrement supérieur aux flux estimés à Gif-sur-Yvette par Lopez et al. (2012), mes estimations sont du même ordre que celles disponibles dans la littérature en Europe. Je me suis bien sûr assuré que mon code de calcul n'est pas à l'origine des différences constatées à Gif.

La plus-value de l'instrument FTIR pour le calcul des flux de N₂O est donc démontrée. Cet instrument détecte un plus grand nombre d'évènements significatifs que le GC (+46 %), particulièrement en hiver (+ 75 %). L'instrument FTIR permet donc d'affiner le cycle saisonnier

des émissions de N₂O et par conséquent le calcul des flux annuels. Une évolution similaire au niveau de la mesure du radon permettrait d'affiner encore plus le calcul des flux de N₂O.

3.2. Mesure du N₂O en forêt d'Orléans

La station de Trainou (47°58'N, 02°06'E, 131 m d'altitude) est située à environ 100 km au sud de Paris et 15 km au nord-est de la ville d'Orléans (118 000 habitants, source INSEE). Elle est située aux pieds d'une tour de radio-télévision de 200 m de hauteur gérée par TéléDiffusion de France. Cinq villages entourent la station (moins de 4000 habitants par village, source INSEE), le reste de la superficie locale se partageant entre terres agricoles et zones forestières. Des lignes de prélèvement d'air ont été installées sur la tour en 2007 à 50, 100 et 180 m au-dessus du sol. Une quatrième ligne de prélèvement a été installée en 2010 sur le toit du laboratoire dans lequel sont installés les instruments de mesure (5 m au-dessus du niveau du sol). Depuis la mise en place de la station jusqu'à aujourd'hui, différents analyseurs ont été installés sur des durées variables, fournissant des jeux de données pour les espèces CO₂, CO, CH₄, N₂O, SF₆, ²²²Rn et H₂ (Schmidt et al., 2014). Des prélèvements d'air par flacons (à 180 m d'altitude) sont également réalisés une fois par semaine afin d'être ensuite rapatriés au laboratoire et analysés par un GC et un spectromètre de masse.

Depuis 2014, seuls CO₂, CO, CH₄ et ²²²Rn sont analysés en continu (analyseur CRDS, Picarro CO₂/CO/CH₄/H₂O et analyseur Radon). Un chromatographe en phase gazeuse mesurant H₂ a été réinstallé à l'été 2015 en prévision de l'installation de l'analyseur CO₂/COS/H₂O décrit section 2.3.3. La station de Trainou a été choisie pour installer le FTIR en raison de la possibilité de réaliser des mesures de profils verticaux dans la basse troposphère dans un environnement rural où les échanges biosphère-atmosphère sont supposés être prédominants. Sa proximité du LSCE (la durée du trajet Gif-Trainou est d'1h20 environ) a également constitué un critère de choix, afin de me permettre d'en assurer la maintenance sur une base mensuelle et de remédier rapidement aux éventuelles pannes de l'instrument.

L'installation s'est faite en mars 2014, avec difficulté puisque le shelter a des dimensions réduites (17 m²) (Figure 3.6). Il a donc fallu optimiser l'espace disponible, ainsi que la disponibilité des prises d'air permettant d'accéder à l'air ambiant prélevé aux différents niveaux de la tour. Au départ seule une ligne de prélèvement d'air à 5 m au-dessus du sol était disponible pour le FTIR. En raison du débit que l'analyseur FTIR utilise, qui est plus important que ceux des analyseurs CRDS et GC déjà en place, nous ne pouvions donc pas nous permettre d'utiliser les lignes utilisées par les autres instruments et risquer de fausser leurs analyses.



Figure 3.6 : Photos de l'installation FTIR à Trainou. A gauche le FTIR correspond au caisson noir posé sur la table au centre de la salle. A droite, on peut voir les bouteilles (N₂, gaz cible et gaz étalons) alignées à l'arrière du FTIR (ce dernier étant sur la droite de la photo).

L'instrument FTIR n'a pas fourni de mesures d'octobre 2014 à mars 2015 en raison d'une mise à jour que j'ai dû réaliser. L'ordinateur ainsi que le logiciel d'exploitation ont été modifiés et un contrôleur de débit massique a été installé afin de mieux contrôler le débit dans le système. J'ai été confronté à d'autres difficultés sur lesquelles je ne m'étendrai pas. Depuis juin 2015, suite à un réagencement des lignes d'arrivées d'air dans le local, nous avons pu libérer une ligne de prélèvement d'air à 180 m et la connecter au FTIR. Les deux lignes de prélèvement à 5 m et 180 m sont identiques et consistent en un tube Synflex (anciennement appelé Dekabon) d'1/2" de diamètre intérieur dont le contenu est purgé en permanence à l'aide d'une pompe KNF et filtré à l'aide d'un filtre à particule 15 µm. La séquence d'échantillonnage est la suivante : l'analyseur prélève en alternance de l'air aux deux niveaux pendant environ 40 minutes (qui se décomposent en : 3 à 5 minutes de changement d'échantillon et 35 minutes d'analyse dont les 15 premières minutes sont écartées) et analyse un gaz cible toutes les 25h30 environ. Ce gaz cible constitué d'air ambiant dont le contenu en GES est certifié au LSCE par un analyseur CRDS/Picarro (G2401) étalonné à l'aide de plusieurs échelles de calibration (CO₂ WMOX 2007, CH₄ NOAA-2004 et CO WMO CO X 2004). Environ une fois par mois, la bouteille de N₂ de très haute pureté est remplacée et une mesure du bruit de fond doit être réalisée suite à cette maintenance. Cette mesure de bruit de fond est systématiquement suivie d'une séquence d'étalonnage.

Les mesures FTIR à Trainou ont été exploitées dans le cadre de deux applications : l'utilisation du FTIR comme instrument de contrôle qualité des mesures ICOS obtenues à Trainou (sujet développé en Annexe 5), et la documentation du gradient vertical des différentes espèces analysées. Je m'intéresse par la suite uniquement aux gradients verticaux de N₂O. Cette étude a cependant été étendue en Annexe 6 à d'autres gaz que le N₂O.

3.2.1. Mesure des gradients verticaux à Trainou.

J'étudie ici la possibilité d'utiliser le FTIR pour étudier les gradients verticaux de différents GES. Les gradients verticaux des espèces CO₂, CO et CH₄ aux stations du réseau ICOS sont systématiquement évalués. En revanche les gradients verticaux du N₂O (et de l'isotope ¹³CO₂) sont encore très mal connus. Sans FTIR, au moins trois analyseurs en continu seraient nécessaires pour étudier les gradients de tous ces composés et, comme je l'ai montré dans le chapitre instrumental, équiper toutes les stations du réseau ICOS d'un tel nombre d'analyseurs représenterait un investissement particulièrement lourd. Le cahier des charges des stations du réseau ICOS n'inclut pas encore la mesure de ces nouveaux composés. Avec l'apparition de nouveaux instruments remplissant les exigences pour la mesure de ce gaz (Lebegue et al., 2016), il est probable que d'ici quelques années, la mesure du N₂O devienne obligatoire.

J'ai donc examiné les variations journalières moyennes de N₂O mesurées par le FTIR au mois d'août 2015 et janvier 2016, soit au cours de deux saisons contrastées. Ces cycles sont obtenus en moyennant les données sur une base horaire à chaque niveau avant de soustraire à ces valeurs la moyenne journalière des deux niveaux combinés. Puis je moyenne heure par heure les mesures pour les mois d'hiver et d'été étudiés (Figure 3.7).

On observe rapidement un gradient durant l'été plus important que pendant l'hiver. La station étant en partie entourée de zones agricoles, les émissions de N₂O sont plus importantes en été qu'en hiver. Lopez et al. (2012) ont également présenté une série temporelle de N₂O obtenue sur la tour de Trainou de 2009 à 2011. Les mesures de ²²²Rn et N₂O étaient alors réalisées à 180 m. L'amplitude journalière moyenne observée était de 0,32 ppb soit une valeur proche de celles observées avec le FTIR (~0,1 ppb en hiver et ~0,4 ppb en été à 180 m). Au vu de ces mesures il serait très intéressant de réaliser également des mesures de radon au niveau 5 m afin de calculer les flux à partir de ce niveau de prélèvement, et ainsi avoir une estimation des flux à une échelle plus locale.

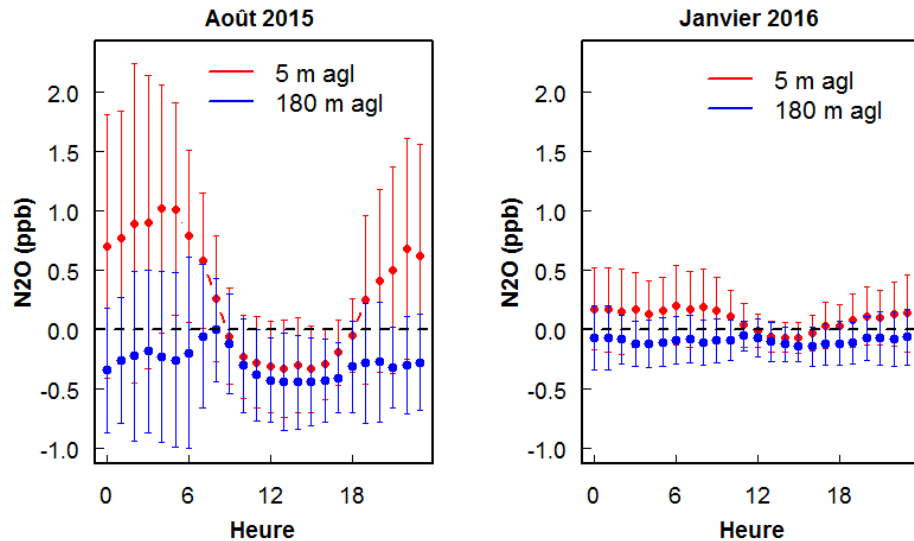


Figure 3.7 : Cycles diurnes moyens reconstitués à partir des mesures de N_2O à deux niveaux au-dessus du sol (tour ICOS de Trainou; 5 et 180 m) pour le mois d'août 2015 et le mois de janvier 2016. Les valeurs correspondent aux moyennes mensuelles des anomalies horaires par rapport à la moyenne journalière des deux niveaux combinés. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type de la moyenne des anomalies horaires.

La justesse des mesures du FTIR permet donc de caractériser le gradient vertical du N_2O . Ici le FTIR analysait pendant 30 minutes chaque niveau en alternance. Je déconseille cependant de descendre à des durées inférieures à 30 minutes, l'analyseur n'ayant plus le temps de se stabiliser à la valeur réelle. Bien entendu, l'analyseur est capable de mesurer autant de niveaux que désiré, mais le cycle total dépasserait l'heure rendant moins pertinente l'étude de la variabilité journalière du gradient. L'utilisation de volumes tampon sur les lignes de prélèvement d'air pourrait être cependant envisagée afin d'étudier le gradient vertical des GES sur plus de deux hauteurs de prélèvement correspondant à des prélèvements horaires identiques. Le principe des volumes tampons est proche du principe du prélèvement en flacons où un nombre X de flacons en verre sont remplis au même instant avec l'air de X niveaux de la tour de mesure, puis analysés les uns après les autres. Lorsque tous les volumes tampons ont été analysés, ils sont vidés puis remplis de nouveau et le cycle recommence (Winderlich et al., 2010). Bien sûr cela ne changerait pas la durée nécessaire à l'analyse, mais permettrait en revanche de réaliser des mesures simultanées.

Je viens donc de présenter deux exemples d'applications possibles du FTIR dans le cadre du réseau de stations ICOS. En présence d'un analyseur radon, le FTIR est capable de documenter par la méthode radon les flux de N_2O de façon plus exhaustive qu'avec la technique traditionnelle basée sur des mesures GC (+ 45% d'épisodes nocturnes exploités) affinant ainsi les estimations. Et avec l'installation de l'analyseur à la station de Trainou, j'ai démontré la capacité du FTIR à documenter les variations journalières du gradient vertical de N_2O (et des autres composés analysés, Annexe 6).

Chapitre 4. Etude des échanges biosphère-atmosphère de COS.

Une fois les performances des deux analyseurs de COS atmosphérique du parc instrumental de l'équipe ICOS-RAMCES évaluées en laboratoire, j'ai mis en œuvre deux approches expérimentales indépendantes afin d'étudier les échanges biosphère-atmosphère de COS. J'ai utilisé pour cela une méthode quantitative, la méthode radon en l'occurrence, et une méthode qualitative permettant de mettre en évidence le sens des échanges en se basant sur le profil vertical de ce gaz dans la basse troposphère. La première méthode requiert un suivi en temps réel des variations diurnes du rapport de mélange du COS et de l'activité du radon-222 en un même lieu, la seconde méthode requérant quant à elle un suivi en temps réel des variations diurnes du rapport de mélange du COS à plusieurs niveaux au-dessus du sol. J'ai donc participé ponctuellement (en juillet 2015, en l'absence de S. Belviso) à l'acquisition de la série temporelle de Gif-sur-Yvette à l'aide de l'instrument GC-PFPD. J'ai ensuite automatisé le calcul des flux de COS à l'aide de la méthode radon. Enfin, j'ai procédé en novembre 2015 à l'installation de l'instrument Aerodyne aux pieds de la tour ICOS de Saclay, assuré sa maintenance au cours de l'hiver 2015-2016 et traité l'ensemble des données.

4.1. Représentativité du site de Gif-sur-Yvette.

Quand on dispose d'observations en un site ponctuel, on peut s'interroger sur la représentativité spatiale de ce jeu de données. Disposant de deux analyseurs installés à environ 2 km de distance l'un de l'autre (Gif-sur-Yvette vs. site ICOS de Saclay), j'ai donc pu utiliser la série temporelle de décembre 2015-janvier 2016 afin de répondre à cette interrogation.

Je rappelle ici que les données GC-PFPD sont acquises sur une base horaire et que l'air est prélevé à 7 m au-dessus du sol. L'analyseur Aerodyne fournit quant à lui des données à 10, 60 et 100 m au-dessus du sol. Chaque niveau est suivi pendant 19 minutes suivant le protocole décrit section 2.3.3.6, mais seules les dix dernières minutes sont utilisées pour établir le rapport de mélange moyen du COS à l'instant t . Puisque je me suis intéressé tout d'abord à la question de l'hétérogénéité spatiale des mesures, j'ai donc comparé les variations temporelles du COS à 7 m d'altitude à Gif à celles à 10 m d'altitude à Saclay (Figure 4.1). Les données de l'Aerodyne ont été moyennées sur une base horaire alors que celles du GC-PFPD correspondent toujours à une même tranche horaire de 5 minutes. L'absence de données GC en fin d'année 2015 est liée à la fermeture du centre de recherche pendant la période des vacances de Noël. Mi-janvier 2016, de nouvelles instabilités du laser sont survenues nous contraignant à rejeter les données Aerodyne. Les mesures

de ^{222}Rn à Gif-sur-Yvette permettent d'identifier les périodes de plus grande stabilité atmosphérique, souvent nocturnes.

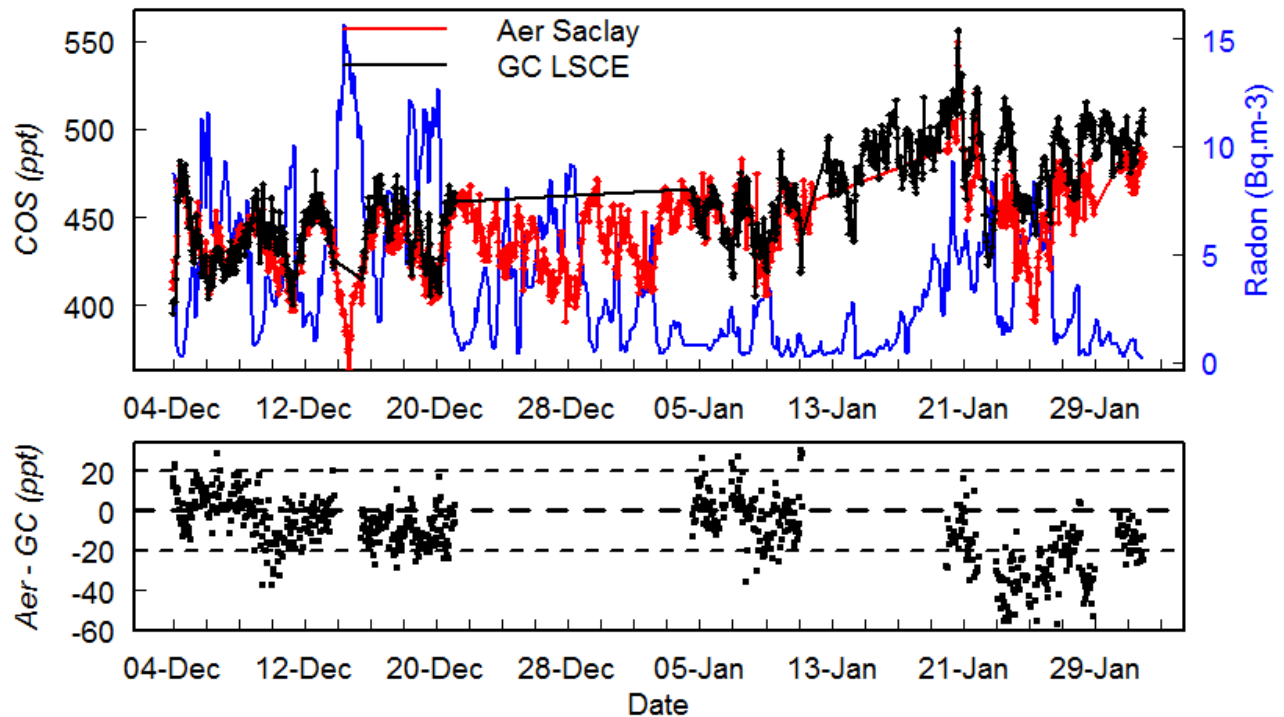


Figure 4.1 : Variabilité spatio-temporelle du rapport de mélange du COS et de l'activité du ^{222}Rn au-dessus du plateau de Saclay au cours des mois de décembre 2015 et janvier 2016 (panneau supérieur). Les deux sites (tour ICOS de Saclay (en rouge, mesures laser étalonnées, 10 m d'altitude) et station de l'Orme des Merisiers (en noir, mesures GC étalonnées, 7 m d'altitude)) sont distants d'environ 2 km. Le ^{222}Rn (en bleu) est mesuré à l'Orme. La différence entre les deux sites (Saclay – l'Orme, en ppt) est représentée dans le panneau inférieur.

De début décembre 2015 à mi-janvier 2016, les variations temporelles enregistrées sur les deux sites sont en phase et sont très clairement contrôlées par la dynamique de la couche limite atmosphérique. En période de plus grande stabilité atmosphérique (pics de ^{222}Rn) l'air s'appauvrit en COS mettant en évidence l'existence d'un puits de ce gaz à proximité du sol sur lequel je reviendrai plus en détail plus loin. Il y a généralement moins de 20 ppt de différence entre les concentrations mesurées. L'homogénéité des deux sites est remarquable à cette période de l'année. Au cours de la seconde quinzaine de janvier, les variations temporelles sont demeurées en phase mais les concentrations de COS au-dessus du plateau de Saclay ne sont plus aussi homogènes que précédemment. La différence est à présent bien supérieure à 20 ppt ce qui dénote un appauvrissement relatif de l'air au niveau du site de Saclay. Au vu du contrôle qualité des mesures réalisés à l'aide du second gaz cible (Figure 4.2), il n'y a manifestement pas lieu de mettre en cause les mesures du laser. Il en va de même avec les mesures du GC qui ont été contrôlées également à l'aide du gaz cible de la NOAA. Le biais de plusieurs dizaines de ppt qui a perduré pendant environ une semaine au cours de la seconde quinzaine de janvier 2016 n'est donc pas d'origine instrumentale.

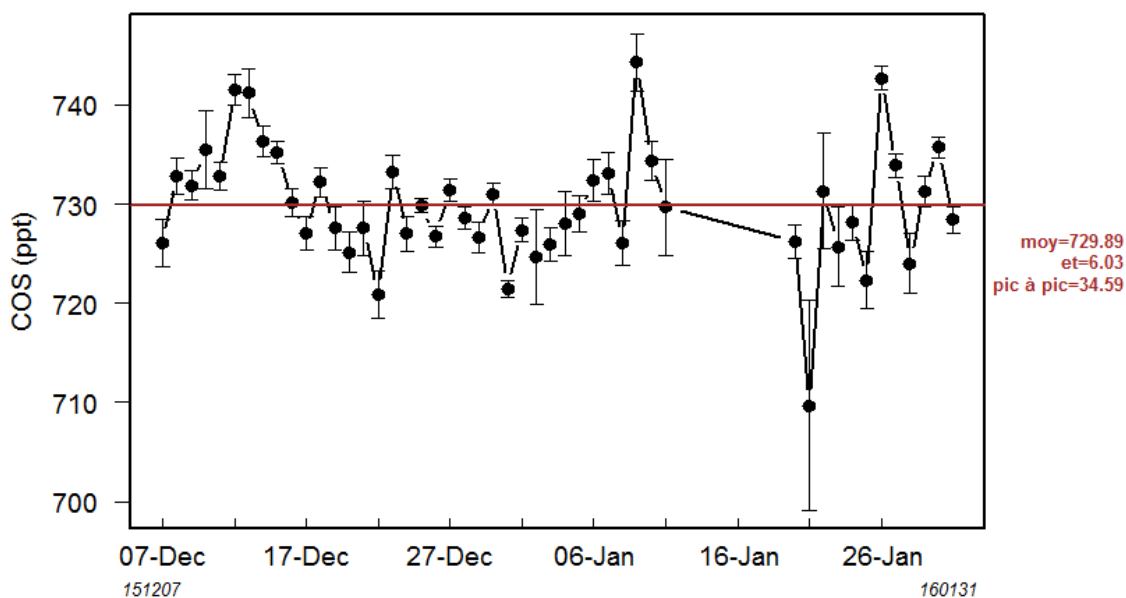


Figure 4.2 : Contrôlé qualité des mesures de l'instrument Aerodyne pendant les deux premiers mois de son déploiement sur site. Le gaz cible utilisé, certifié en novembre 2015, contenait $729,6 \pm 11,3$ ppt. Les données COS ont été étalonnées avec la méthode utilisant un seul étalon.

Cette première tentative d'étude de la représentativité des mesures du site de Gif a donc fourni des résultats contrastés. Cette approche devra être poursuivie encore pendant quelques mois pour juger réellement de l'hétérogénéité spatiale des mesures et des processus à l'œuvre. En période hivernale, il est peu probable que la différence entre les deux sites soit liée à la végétation puisque que celle-ci est quasiment inactive à cette période de l'année. Si l'hétérogénéité spatiale du COS est liée au transport horizontal des masses d'air à l'échelle de quelques kilomètres, je ne dispose d'aucun outil pour en juger. En revanche, je pense que la dynamique de la couche limite atmosphérique n'est pas très différente entre les deux sites puisque les variations temporelles enregistrées à Gif et à Saclay demeurent en phase même quand les concentrations absolues de COS sont notablement différentes. C'est cette dynamique de la couche limite atmosphérique qui sera exploitée par la suite pour quantifier les échanges biosphère-atmosphère de COS en utilisant le radon comme traceur de cette dynamique. Même si dans l'avenir il est démontré que la région du plateau de Saclay n'est pas à ce point homogène du point de vue de la teneur atmosphérique de COS, je ne pense pas que cette hétérogénéité spatiale soit de nature à modifier les conclusions de l'étude des variations saisonnières du rapport de mélange du COS à Gif-sur-Yvette présentée par la suite, puisque les moyennes mensuelles sont établies à partir de centaines de mesures diurnes intégrant toutes sortes de situations météorologiques.

4.2. Variations saisonnières du COS à Gif-sur-Yvette

Je présente ici les variations saisonnières du COS à Gif-sur-Yvette ainsi que celles du CO_2 pour juger des points communs et des différences entre les sources et les puits respectifs de ces composés. Elles sont comparées aux mesures de ces gaz à Mace Head qui est une station de mesure

localisée sur la côte ouest de l'Irlande (53°20'N, 9°54'W). Cette station est particulièrement intéressante parce qu'elle est beaucoup moins exposée directement à la pollution atmosphérique que les stations situées en milieu continental à la même latitude. Les mesures de Mace Head sont donc utilisées ici afin d'évaluer la concentration de fond de CO₂ et COS dans la basse troposphère. Le CO₂ à Mace Head est mesuré à l'aide d'un analyseur Picarro CO₂/CH₄ et les données utilisées sont celles associées à des masses d'air en provenance du secteur mer. Les données de COS sont celles que la NOAA met librement à disposition des chercheurs depuis une quinzaine d'années. Les échantillons d'air sont prélevés à l'aide de flacons pas plus de quelques fois par mois quand le vent provient du secteur mer. Ces flacons sont analysés par chromatographie en phase gazeuse une fois rapatriés aux Etats-Unis. Une climatologie mensuelle du COS a été construite par mes soins à partir des 15 années de prélèvement mensuel à Mace Head. Cette climatologie mensuelle que j'ai répétée d'une année sur l'autre est confrontée aux mesures singulières réalisées à Gif depuis août 2014 utilisant la chromatographie en phase gazeuse comme dans le cas du CO₂ (Figure 4.3).

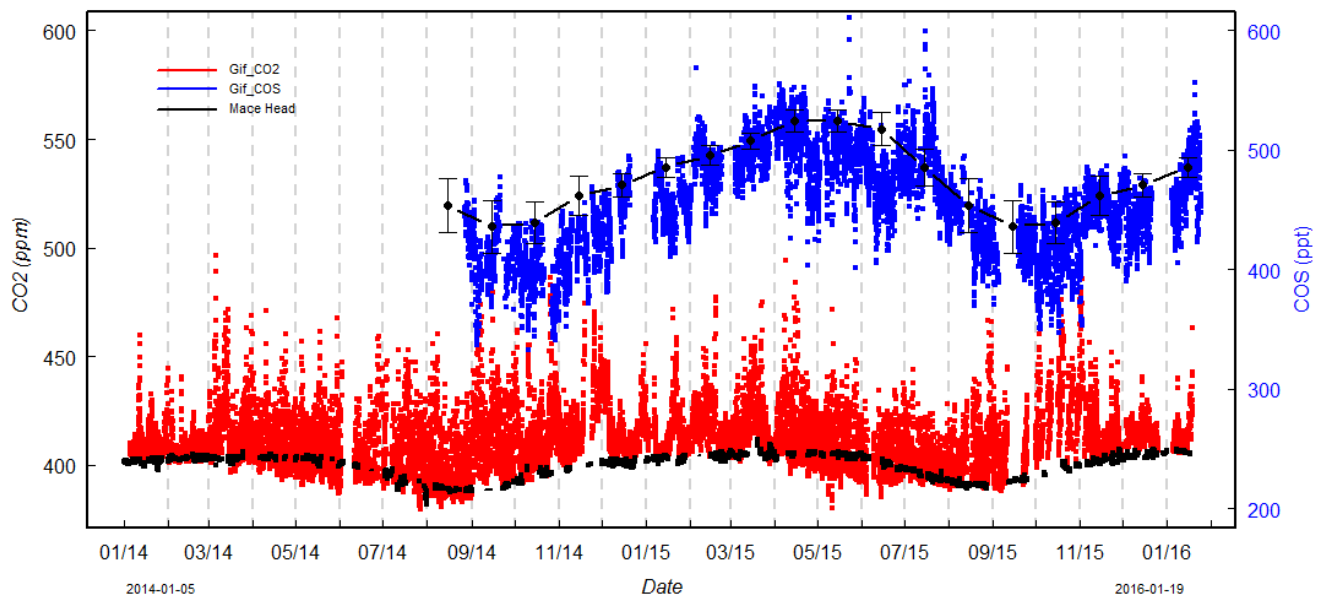


Figure 4.3 : Variations temporelles entre 2014 et 2016 des rapports de mélange du COS et du CO₂ mesurés par chromatographie en phase gazeuse à la station de Gif-sur-Yvette (respectivement en bleu et en rouge) mises en perspective avec celles de la station de Mace Head (MHD, Irlande, orientation secteur mer). La courbe supérieure noire représente le cycle saisonnier climatologique à MHD reconstitué à partir de 15 années de mesures mensuelles à raison d'une à deux mesures par mois (données NOAA/ESRL téléchargées depuis <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/dv/data/>).

Les teneurs en CO₂ dans l'air de Gif sont généralement largement supérieures à celles mesurées à Mace Head sauf pendant une période allant environ d'avril à septembre qui correspond à la période végétative où les plantes consomment activement le CO₂ atmosphérique lors de la photosynthèse, entraînant une diminution de sa concentration par rapport à celles obtenues à Mace Head. Aux autres époques de l'année, ainsi que de nuit, ce sont les émissions anthropiques de CO₂ et la respiration des écosystèmes qui dominent. Pendant la période végétative, les concentrations de COS dans l'atmosphère de Gif sont généralement inférieures d'environ 40 à 50 ppt à celles

mesurées en moyenne à Mace Head. La période végétative s'accompagne donc d'une diminution notable à la fois du contenu en CO₂ et en COS de la basse troposphère. Force est de constater que le déficit en COS en milieu continental où se situe la station de mesure de Gif perdure tout au long de l'année. Les périodes pendant lesquelles le déficit est compensé par des émissions de COS sont plutôt rares. Les événements de ce type les plus importants se situent en juillet 2015 et, dans une moindre mesure, en mars 2015 et janvier 2016.

La station de Gif-sur-Yvette est située en milieu continental semi-urbain puisque le plateau de Saclay, qui culmine à 170 m d'altitude, est une zone agricole et, dans une moindre mesure, forestière, dont l'urbanisation va croissante. L'amplitude du cycle saisonnier du COS et du CO₂ comparée à celle en d'autres sites à travers l'hémisphère nord fournit un moyen de juger de l'importance relative des sources et puits qui contrôlent le budget de ces gaz à l'échelle régionale (Figure 4.4). Mace Head (MHD) constitue une référence océanique pour l'Europe de l'Ouest. La station Niwot Ridge (NWR : USA, 40,05°N, 105,59°W, 3523 m d'altitude) est située en région montagneuse caractérisée par un climat alpin et une végétation étagée qui se raréfie avec l'altitude. La station Point Barrow (BRW : USA, 71,32°N, 156,61°W) se situe tout au nord de l'Alaska au bord de l'océan arctique et présente une végétation typique de la toundra arctique. La station Park Falls (LEF : USA, 45,95°N, 90,27°W) se situe à une altitude de 472 m dans le Wisconsin au milieu d'une forêt. Enfin, la station Mauna Loa (MLO : USA, 19,54°N, 155,58°W) se situe à une altitude de 3397 m au milieu de l'océan Pacifique et constitue le site de référence pour l'hémisphère nord. Je présente également, mais seulement dans le cas du COS, le cycle saisonnier moyen dans la troposphère (0,06 – 10 km) au-dessus de la ville de Paris, pour la période 2009-2013. Ces données m'ont été gracieusement communiquées par Yao TE du laboratoire d'Etudes du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique et Atmosphères (LERMA) à l'Université Pierre et Marie CURIE (Paris) qui dispose sur le site de Jussieu d'un instrument FTIR qui suit la course du soleil (Krysztofiak et al., 2015). Tous les résultats présentés dans ces figures ont été obtenus en journée quand le mélange vertical est généralement plus intense et l'épaisseur de la couche limite atmosphérique plus importante.

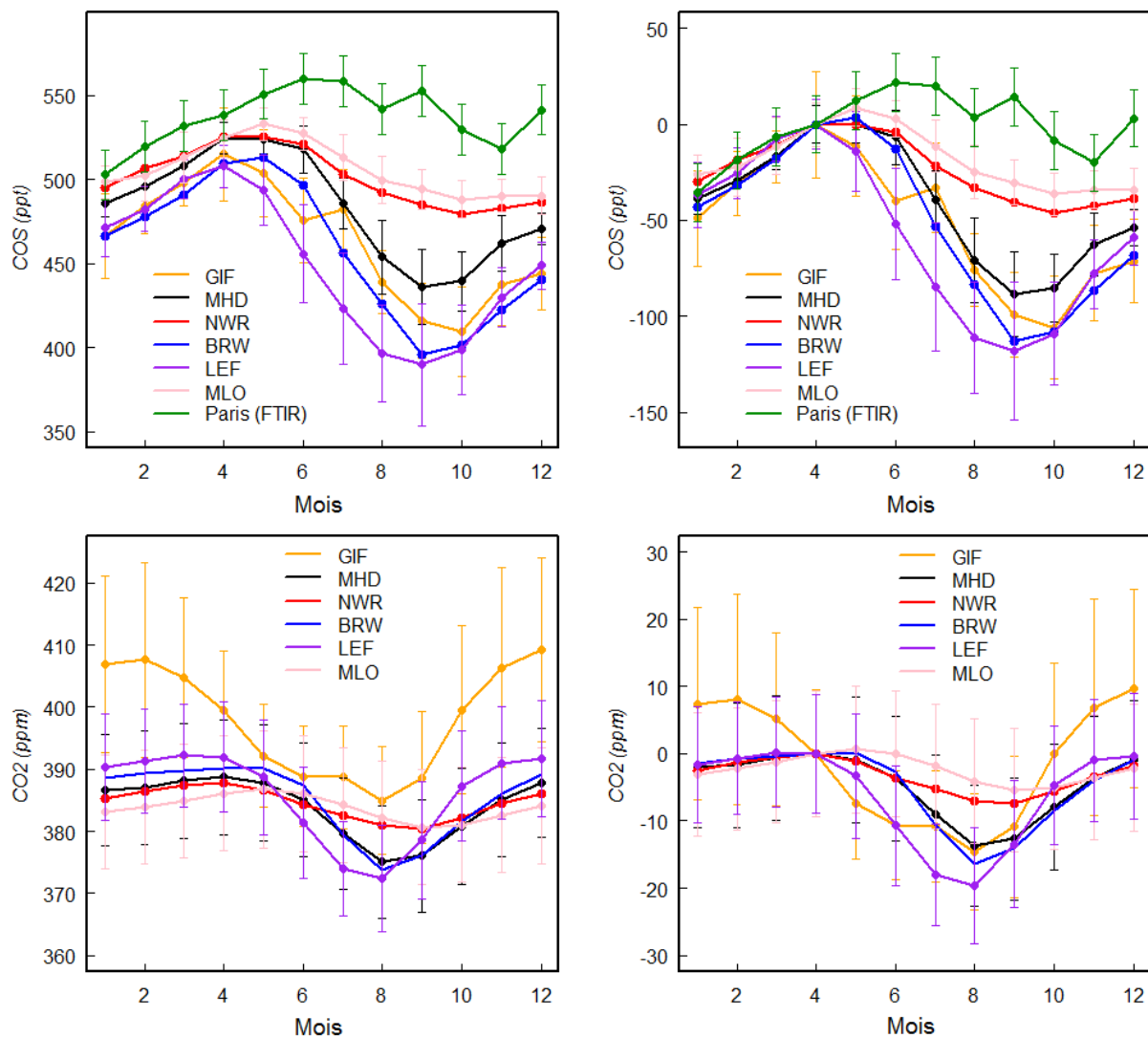


Figure 4.4 : Cycle saisonnier des rapports de mélange du COS (haut) et du CO₂ (bas) en plusieurs sites de l'hémisphère nord (Gif-sur-Yvette (GIF), Mace Head (MHD), Niwot Ridge (NWR), Barrow (BRW), Park Falls (LEF), Mauna Loa (MLO)). Dans la colonne de gauche figurent les valeurs absolues des rapports de mélange et, dans celle de droite, les valeurs normalisées en ayant choisi le mois d'avril comme référence. Toutes les courbes sauf celles de Gif et de Paris représentent les cycles saisonniers climatologiques reconstitués à partir de 15 années de mesures mensuelles à raison d'une à deux mesures par mois (données NOAA/ESRL téléchargées depuis <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/dv/data/>). Celle de Gif a été reconstituée à partir de la série temporelle présentée précédemment (Figure 4.3). Celle de Paris, obtenue par l'instrument FTIR de Jussieu (0-10 km d'altitude, Yao Té communication personnelle) a été reconstituée à partir des données FTIR des années 2009 à 2013.

Les trois sites présentant les concentrations en COS les plus élevées et les plus faibles amplitudes du cycle saisonnier sont les deux sites situés en altitude (MLO et NWR) et le site qui mesure le contenu intégré de la colonne d'air troposphérique au-dessus de Paris (Figure 4.4). Après normalisation, en choisissant dans ce cas comme référence la concentration moyenne du mois d'avril, c'est le site de Paris qui enregistre les plus forts niveaux moyens de COS en été et en automne. Ceci est logique puisque les mesures FTIR évaluent le contenu en COS de masses d'air qui sont moins directement en contact avec les sources et puits de ce gaz au niveau du sol. Cependant, la moyenne et haute troposphère sont des zones où les transports horizontaux de

polluants résultant par exemple de la combustion de la biomasse (feux de forêt en régions équatoriales et arctiques qui constituent une source de COS) peuvent être particulièrement intenses et rapides. Pour pouvoir juger de l'importance de ces transports de COS à longue distance, il faudrait disposer de traceurs spécifiques de la combustion de la biomasse tels que les particules fines ou le monoxyde de carbone (CO). L'amplitude maximale du cycle saisonnier du COS à GIF (100 ppt) est plus proche de celle mesurée en milieu forestier (LEF, 110-120 ppt) qu'en milieu marin (MHD, 70-80 ppt) ou plus en altitude (MLO et NWR, 40-50 ppt). Le cycle saisonnier à GIF est également plus en phase avec celui du site LEF qu'avec ceux mesurés ailleurs, sauf en juillet, mais nous verrons plus loin que le site de Gif a été exposé en juillet 2015 à des émissions locales de COS. Les points communs entre les sites GIF et LEF en matière d'amplitude et de phase du cycle saisonnier du CO₂ sont plus ténus. Le site de GIF est beaucoup plus impacté qu'ailleurs par les émissions anthropiques tout au long de l'année en général, mais plus en automne-hiver qu'en printemps-été. Les données normalisées montrent néanmoins des similitudes entre GIF et LEF en matière d'amplitude et de phase du cycle saisonnier pendant la période végétative. Enfin, on constate un déphasage à Gif comme ailleurs entre le minimum de CO₂ et le minimum de COS, le premier survenant en fin d'été et le second en milieu d'automne. Ces résultats montrent donc que le site de GIF, bien que largement impacté par les émissions anthropiques de CO₂, présente en matière de COS les caractéristiques d'un site forestier. Les émissions anthropiques de COS en région parisienne ne sont donc pas directement proportionnelles à celles de CO₂. L'influence du puits biosphérique de COS est également plus importante à Gif qu'à Mace Head. Force est également de constater que la production marine du COS, qui à ces latitudes est plus importante en été qu'en hiver (Launois et al., 2015a), ne parvient pas à contrecarrer les effets atmosphériques du puits biosphérique de COS.

4.3. Caractérisation des sources et puits de COS dans la région du plateau de Saclay.

Plusieurs processus contribuent au puits biosphérique du COS. Une part supposée dominante est liée à l'absorption de ce gaz par la végétation en période lumineuse. Une autre part certainement moins importante est liée à l'absorption de ce gaz par les plantes dont les stomates ne sont pas totalement fermés pendant la nuit. Enfin, les sols oxiques sont généralement consommateurs de COS, cette consommation variant en fonction de la température, du contenu en eau et de l'activité microbienne des sols. Qu'en est-il de la part des processus sur le plateau de Saclay ? Celle-ci n'a pu être quantifiée puisque le site de Gif n'est pas doté d'un instrument dédié à la mesure directe des échanges de COS et notamment à l'absorption diurne de COS par les plantes. Nous ne disposons que de la méthode radon de quantification des flux qui n'est applicable qu'en

période nocturne quand le refroidissement nocturne est favorable à la formation d'inversions thermiques qui bloquent les échanges verticaux et favorise donc l'accumulation du radon.

J'ai donc choisi d'étudier en premier lieu une période d'une semaine en avril 2015 (9 au 16 avril) au cours de laquelle les mesures simultanées de COS et de ^{222}Rn ont permis de mettre en évidence une absorption nocturne de COS et de quantifier les échanges air-sol de COS par la méthode radon. L'approche en question a ensuite été appliquée à l'ensemble de la série temporelle, soit d'août 2014 à janvier 2016. Les variations diurnes des deux traceurs présentés Figure 4.5 sont clairement en opposition de phase, l'accumulation nocturne de radon s'accompagnant d'une perte de COS liée à l'absorption par les sols et/ou aux plantes dont les stomates ne sont pas totalement fermés. Quelques critères d'utilisation de la méthode Radon ont été modifiés pour le calcul des flux air-sol de COS. Pour s'assurer que les variations de COS sont significatives, l'amplitude des variations de COS doit être égale à environ 3 fois la justesse de mesure du GC (soit 15 ppt). De plus, pour ne pas trop restreindre le nombre d'évènements significatifs, j'ai décidé d'abaisser le critère mesurant la qualité de la régression linéaire COS vs. ^{222}Rn , le coefficient de détermination en l'occurrence, de 0,6 à 0,4. Enfin, le code de calcul du flux permet de visualiser la régression linéaire de chaque évènement nocturne afin de s'assurer du signe de la pente COS vs. ^{222}Rn (négatif en cas d'absorption et positif en cas de production nocturne de COS) et de s'assurer de l'existence d'un évènement exploitable. Ainsi, au cours de la semaine d'avril deux évènements nocturnes ont été pris en compte: ceux survenus les nuits du 11 au 12 et du 14 au 15 avril. Les flux d'absorption respectifs sont égaux à de 51 ± 8 et $17 \pm 3 \text{ nmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. L'erreur est celle qui résulte uniquement du calcul de la pente de la régression linéaire COS vs ^{222}Rn . A partir de cette mesure de flux, il est possible d'estimer la vitesse de dépôt du COS durant la nuit en divisant le flux obtenu par la concentration en COS au début de l'inversion nocturne. Ainsi, les vitesses de dépôt du COS pour ces mêmes nuits sont respectivement égales à $0,62 \pm 0,10$ et $0,20 \pm 0,04 \text{ mm.s}^{-1}$.

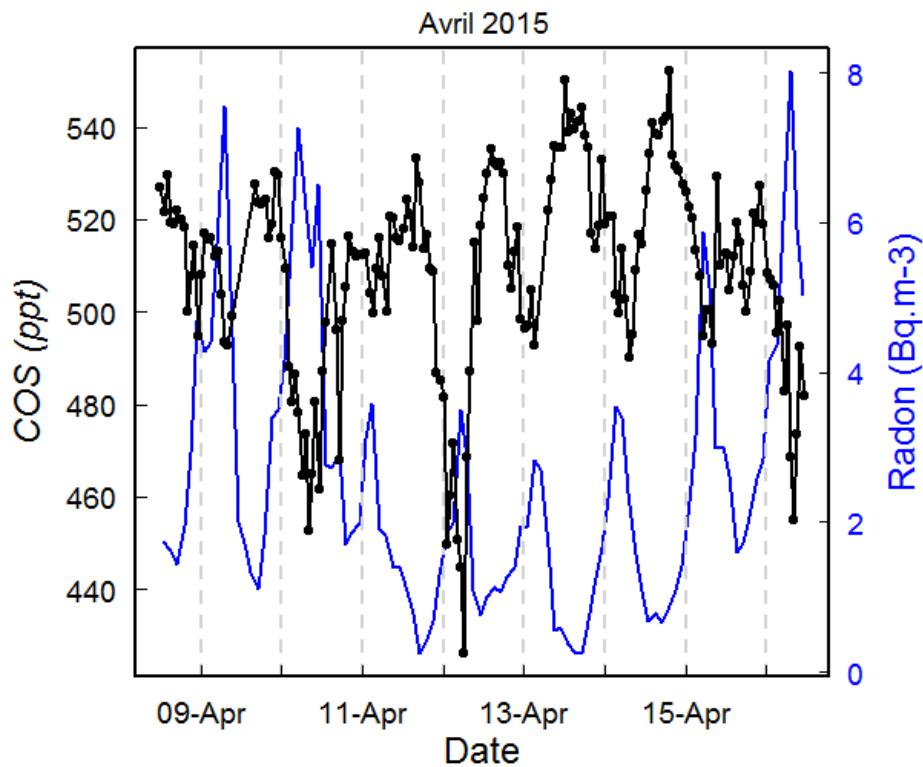


Figure 4.5 : Variations diurnes du rapport de mélange du COS et de l'activité du ^{222}Rn au-dessus du plateau de Saclay au cours du mois d'avril 2015 (site Gif, 9 au 16 avril 2015).

J'ai ensuite appliqué la méthode Radon à toutes les données recueillies de septembre 2014 à janvier 2016 afin de documenter les variations saisonnières des flux nocturnes de COS. La Figure 4.6 présente les flux de COS ainsi calculés. Les flux sont exprimés positivement quand il s'agit d'une émission et négativement quand il s'agit d'une absorption. Dans la très grande majorité des cas, les flux nocturnes sont négatifs ce qui démontre que la zone du plateau de Saclay est essentiellement un puits de COS tout au long de l'année. Les quelques rares événements d'émission surviennent pour la plupart durant l'été. On observe généralement des flux d'absorption plus faibles en hiver et en automne (sauf en janvier 2016) qu'au printemps et en été. Comme il m'est impossible de juger de l'état de fermeture nocturne des stomates des plantes au printemps et en été, ces absorptions pourraient résulter à cette période de l'année à la fois des échanges air-sol et de l'absorption par les plantes. En revanche, les stomates étant ouverts de jour, il n'y a pas de doute sur la capacité des plantes à accroître cette absorption dans des proportions que nous ne sommes pas encore capables d'évaluer puisque l'absorption diurne survient au moment où le mélange vertical est maximum (les pertes sont compensées par les apports liés au mélange vertical). En automne et en hiver, il est plus probable que seuls les sols soient à l'œuvre mais là encore je suis dans l'incapacité d'en apporter la preuve. Enfin, comme la méthode radon a quelque peu tendance à négliger les faibles événements d'absorption ou de production, il est fort probable que les flux saisonniers soient surestimés.

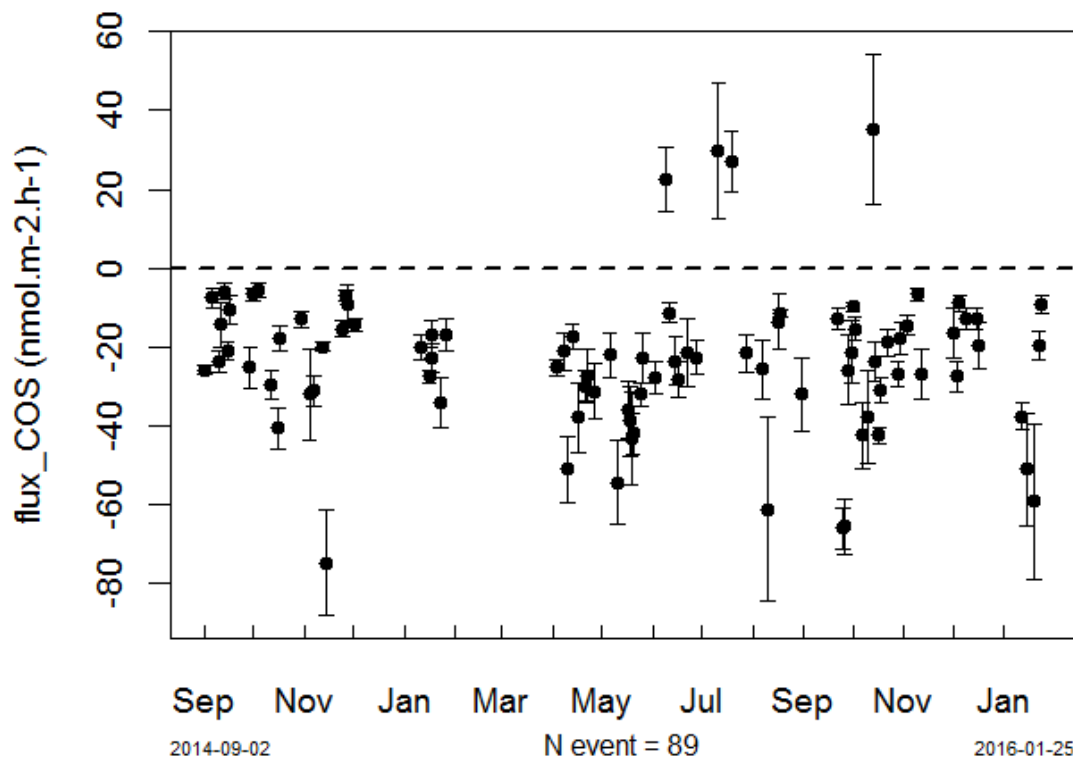


Figure 4.6 : Variations temporelles des flux de COS à Gif-sur-Yvette calculées par la méthode Radon sur la période septembre 2014 – janvier 2016. Flux positifs = émissions de COS. Flux négatifs = absorption de COS.

En termes de vitesses de dépôt du COS, celles-ci sont comprises entre $0,09$ et $1,06 \text{ mm.s}^{-1}$, soit des valeurs globalement plus importantes que celles estimées par Belviso et al. (2013) sur la base d'un beaucoup plus petit nombre d'évènements. Ces dernières étaient comprises entre $0,07$ et $0,39 \text{ mm.s}^{-1}$ et les auteurs avaient jugés à l'époque qu'elles étaient certainement sous-évaluées puisque les vitesses de dépôt publiées par Van Diest and Kesselmeier (2008) pour des sols boréaux conservés en laboratoire en conditions optimales de température et d'humidité sont comprises entre $0,84 - 1,54 \text{ mm.s}^{-1}$.

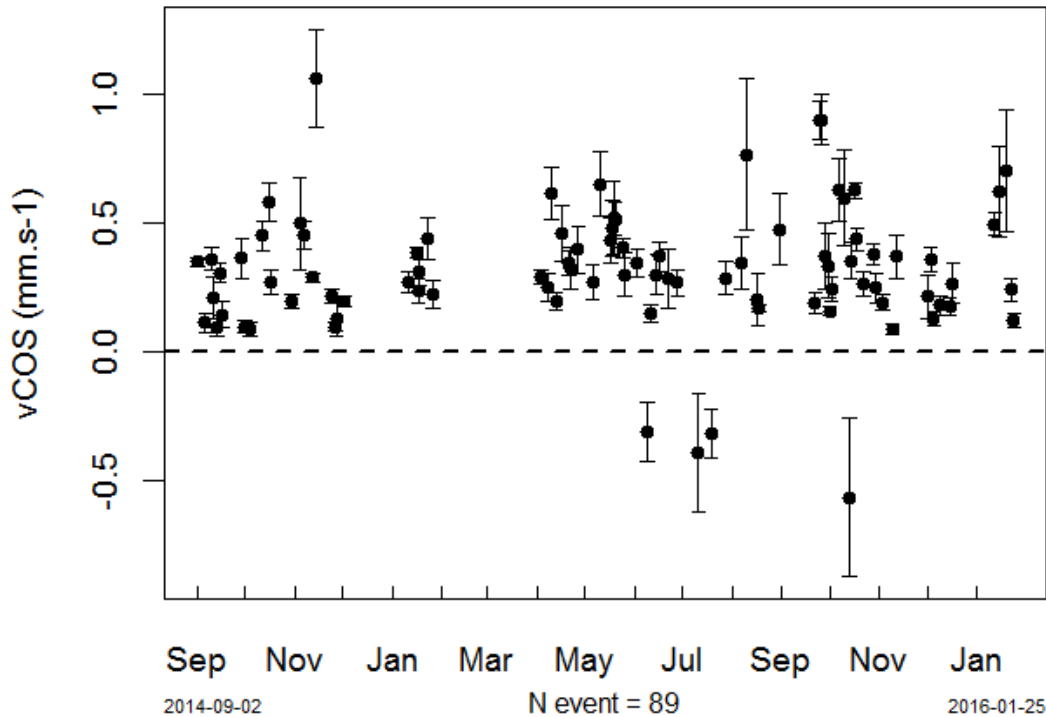


Figure 4.7 : Variations temporelles des vitesses de dépôt et de production du COS à Gif-sur-Yvette calculées par la méthode Radon sur la période septembre 2014 - janvier 2016.

Ces mêmes auteurs avaient suggéré que des similitudes existeraient entre les échanges air-sol de COS et ceux du dihydrogène (H_2) puisque le principal puits troposphérique de ce gaz résulte de l'absorption par les sols (Belviso et al., 2013 et références incluses dans cet article ; Launois et al., 2015b). Même s'il est probable que le dihydrogène diffuse plus facilement dans les sols du fait de son très faible poids moléculaire et que les microbes consommant H_2 et COS ne sont pas les mêmes, il n'en demeure pas moins qu'il s'agit de processus physiques et biologiques qui sont contrôlés par les mêmes facteurs environnementaux (température et humidité des sols). Comme les concentrations d' H_2 sont mesurées systématiquement à Gif par chromatographie en phase gazeuse (Yver et al., 2011; Yver et al., 2009) et que la méthode Radon peut être aussi appliquée au cas de ce gaz, j'ai donc calculé les flux et les vitesses de dépôt d' H_2 pour la période septembre 2014 – janvier 2016, et saisi donc l'opportunité de revisiter la relation entre les vitesses de dépôt des deux gaz en multipliant par 6 le nombre d'évènements pris en compte (Figure 4.8).

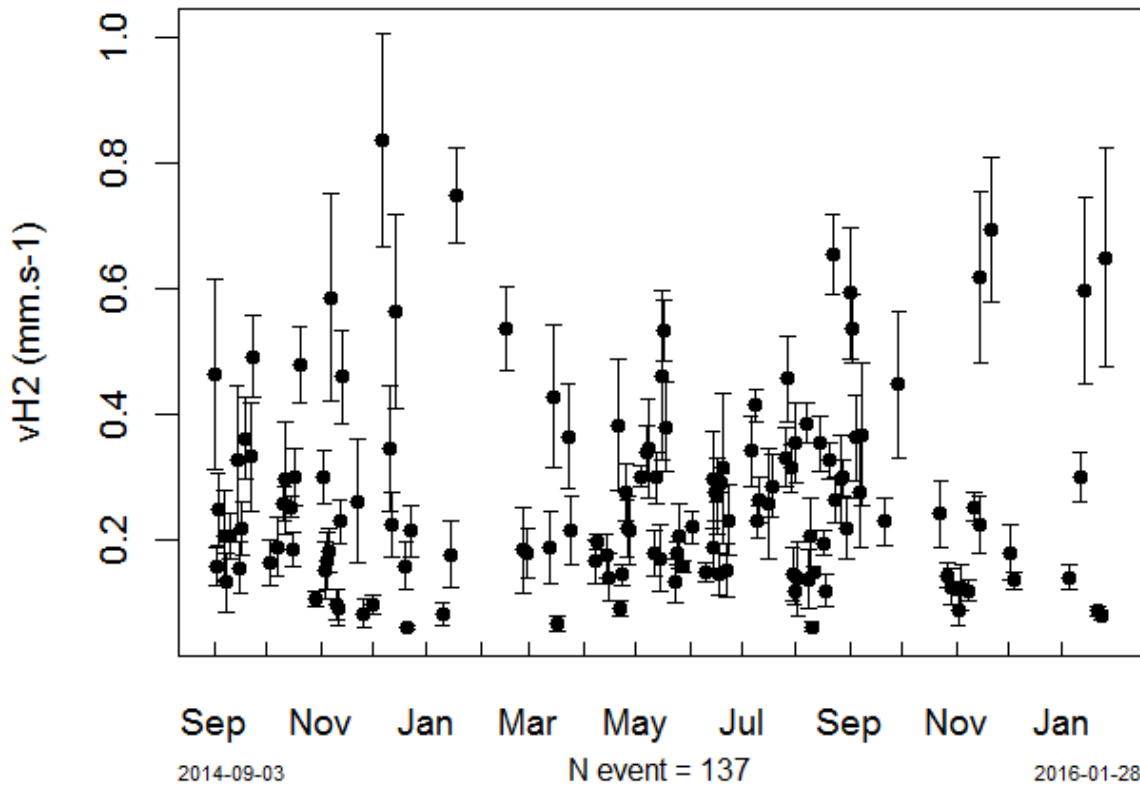


Figure 4.8 : Variations temporelles de la vitesse de dépôt d'H₂ à Gif-sur-Yvette calculée par la méthode Radon sur la période de septembre 2014 à janvier 2016.

Au cours de cette période, les vitesses de dépôt d'H₂ à Gif ont varié entre 0,06 et 0,84 mm.s⁻¹ et étaient en moyenne égales à $0,27 \pm 0,15$ mm.s⁻¹ soit du même ordre de grandeur que celles publiées par Yver et al. (2009), $0,24 \pm 0,13$ mm.s⁻¹ au cours de la période 2006 – 2009. Ainsi sur les 89 vitesses de dépôt calculées pour COS et sur les 137 calculées pour H₂, 45 évènements étaient communs aux deux traceurs (Figure 4.9). Les 7 évènements présentés dans l'article Belviso et al. (2013) ont été inclus mais seulement à titre de comparaison.

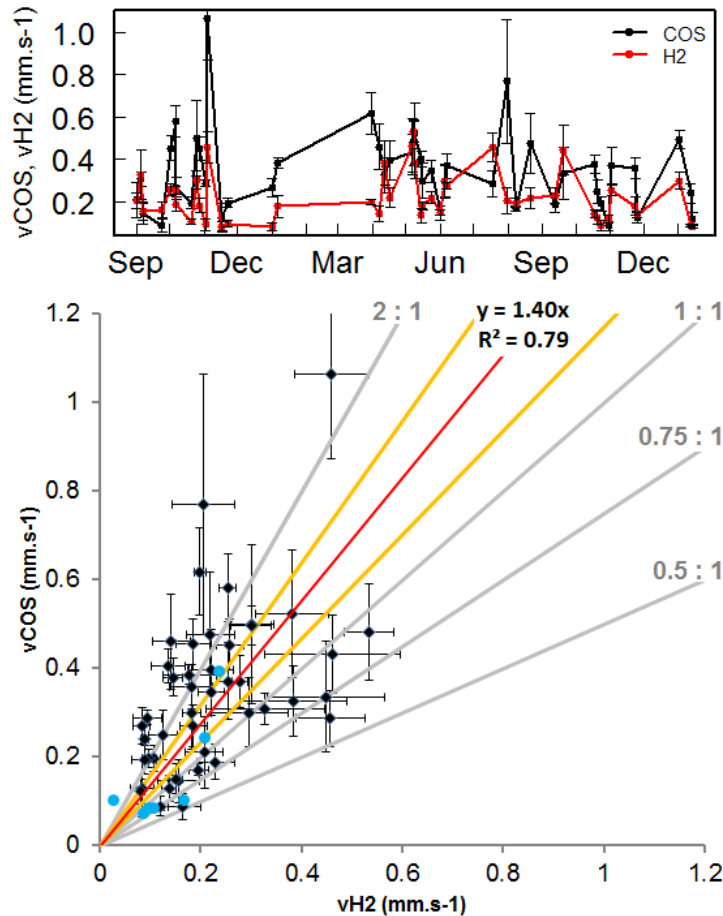


Figure 4.9 : Variations temporelles des vitesses de dépôt communes au COS et à l'H₂ (haut) et étude de la relation vCOS vs. vH₂ (bas). La droite rouge correspond à la régression linéaire entre les deux variables, les droites oranges à l'intervalle de confiance à 95% et les droites grises correspondent aux rapports vCOS/vH₂ = 2:1, = 1:1, = 0,75:1 et = 0,5:1. Les mesures couplées réalisées les années antérieures (Belviso et al., 2013) figurent sous forme de points bleus.

Les nouvelles données confirment l'existence d'une corrélation entre les vitesses de dépôt des deux composés, mais les points sont distribués autour de la droite 1,4:1 plutôt qu'autour de la droite 1:1 comme suggéré dans l'article Belviso et al. (2013). Même si une corrélation significative entre deux variables ne signifie pas qu'une relation de cause à effet existe entre ces deux variables, je pense néanmoins qu'une telle corrélation suggère que l'implication de la végétation dans le dépôt nocturne du COS dans la région du plateau de Saclay est moins probable que celle des sols. Disposant d'un jeu de données bien supérieur à l'antérieur, j'ai trié les vitesses de dépôt en fonction de la saison (Figure 4.10). La pente de la relation linéaire vCOS vs. vH₂ et le coefficient de détermination de celle-ci sont plus élevés en hiver qu'en été tandis qu'au printemps et en automne ces paramètres sont compris entre ces deux extrêmes. On remarque cependant que la plus grande partie des mesures automnales est alignée autour de la droite 2:1. En conséquence, le COS se déposerait préférentiellement par rapport à l'H₂ pendant les saisons où les sols sont plus frais et plus humides donc dans des conditions plus proches des conditions optimales d'absorption par les sols du COS (Van Diest and Kesselmeier, 2008). Le fait que la pente de la relation COS/H₂ en été soit plus faible qu'aux autres saisons pourrait constituer une nouvelle indication de la faible implication de la végétation dans les échanges nocturnes de COS puisque les surfaces foliaires sont maximales

en été. Il serait utile de documenter les relation COS/H₂ ailleurs en France et en Europe mais malheureusement les sites instrumentés sont rares. Le prochain site qui sera instrumenté pour la mesure simultanée des échanges air-sol de COS et d'H₂ sera le site de Trainou en forêt d'Orléans.

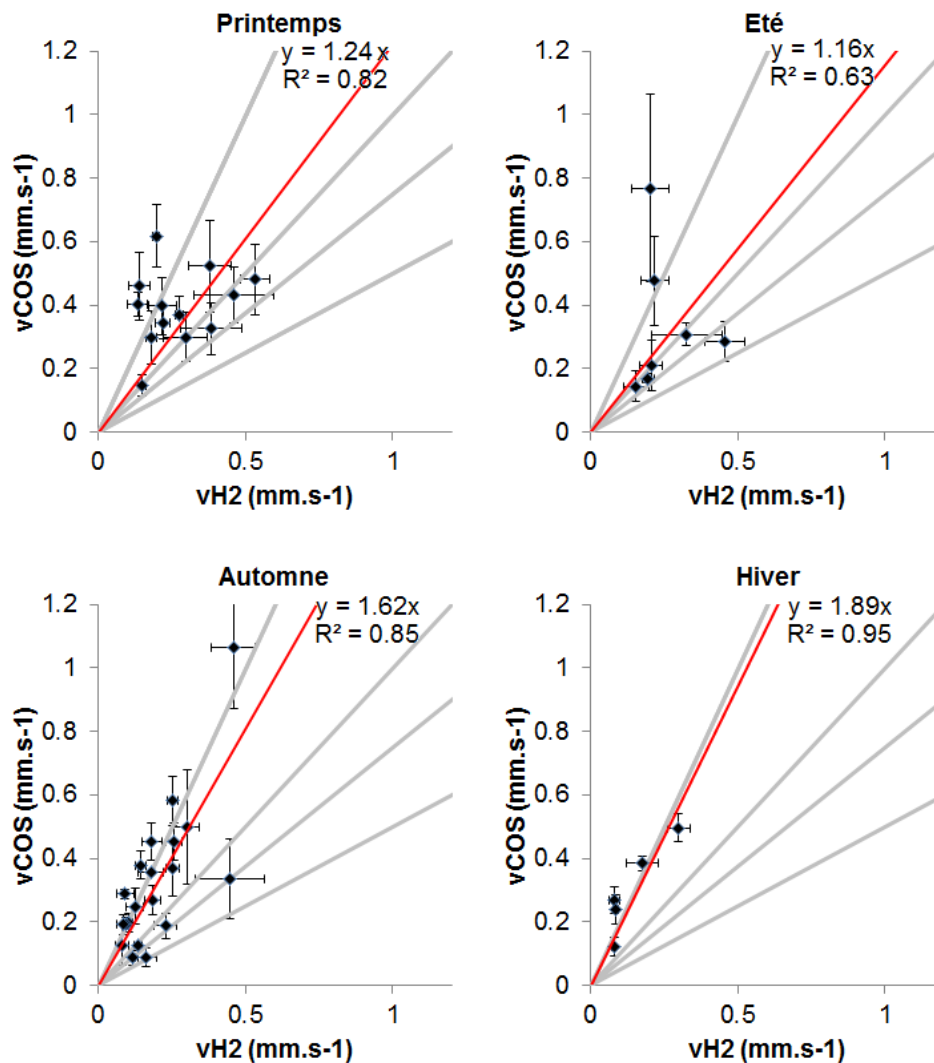


Figure 4.10 : Relations vCOS vs. vH₂ triées par saison. La droite rouge correspond à la régression linéaire entre les deux variables et les droites grises correspondent aux rapports vCOS/vH₂ = 2:1, =1:1, = 0,75:1 et = 0,5:1.

L'utilisation de la méthode Radon appliquée au cas des échanges air-sol de COS et d'H₂ a donc permis de mettre en évidence que les sols du plateau de Saclay constituent à de rares exceptions près un puits permanent de COS et que la contribution de la végétation au dépôt du COS pendant la nuit est probablement négligeable même en été. Je montrerai plus loin que les gradients verticaux à Saclay confirmeront que le sens des échanges atmosphère-biosphère en hiver va bien de l'air vers le sol.

4.4. Caractérisation du sens des échanges biosphère-atmosphère de COS en période hivernale

L'analyseur Aerodyne CO₂/COS/H₂O installé aux pieds de la tour ICOS de Saclay a documenté le sens des échanges biosphère-atmosphère de COS en décembre 2015 et janvier 2016 quand l'activité photosynthétique de la végétation était donc au plus bas. L'objectif final étant de vérifier si pendant la période végétative les échanges nocturnes demeurent généralement orientés de l'atmosphère vers les sols et si les échanges perdurent dans ce sens et s'amplifient de jour quand l'activité photosynthétique bat son plein. Malheureusement, je ne dispose pas encore d'un jeu de données pendant la période végétative et espère que les données que je continue à acquérir montreront que tel est bien le cas. La tour ICOS de Saclay disposant déjà d'un profileur de CO₂, j'ai utilisé les données de cet instrument plutôt que les mesures de CO₂ non étalonnées de mon instrument. Les performances de l'instrument Picarro sont incomparablement meilleures que celles de mon instrument en matière de justesse des mesures puisque la CMR des instruments Picarro est meilleure que 0,03 ppm (Yver Kwok et al., 2015) alors que celle de l'instrument Aerodyne est égale à 0,2 ppm. Ainsi je présente Figure 4.11 pour CO₂ et COS, le cycle journalier moyen aux trois niveaux de la tour correspondant aux mois de décembre 2015 et janvier 2016. Pour cela j'ai moyenné tout d'abord les données de chacun des trois niveaux sur une base horaire. Puis, afin de s'affranchir des variations de la ligne de base au cours des deux mois d'étude, j'ai soustrait quotidiennement la moyenne journalière des trois niveaux combinés afin de générer des anomalies horaires à chaque niveau. Enfin, afin d'obtenir un profil vertical moyen sur les deux mois de données, j'ai calculé la moyenne heure par heure et niveau par niveau de mes anomalies.

Dans le cas du CO₂, le sens des échanges est orienté du sol vers l'atmosphère pendant une bonne partie de la journée (émissions de CO₂) puisque qu'avant 10h TU et après 14h TU les concentrations de CO₂ à 10 m sont supérieures à celles mesurées à 60 m, ces dernières étant elles-mêmes supérieures à celles mesurées à 100 m d'altitude. Il en va tout autrement dans le cas du COS, puisque le sens est inversé (absorption de COS au niveau du sol puisque les concentrations à 10 m d'altitude sont systématiquement plus faibles que plus haut). L'écart est plus important le matin que plus tard dans la journée. Certes, il n'y a généralement pas plus de quelques ppt de différence mais la différence est visible tout au long de la journée. L'amplitude du cycle journalier du CO₂ à 10 m est d'environ 8 ppm, tandis que celle du COS est pic à pic de 10 ppt environ.

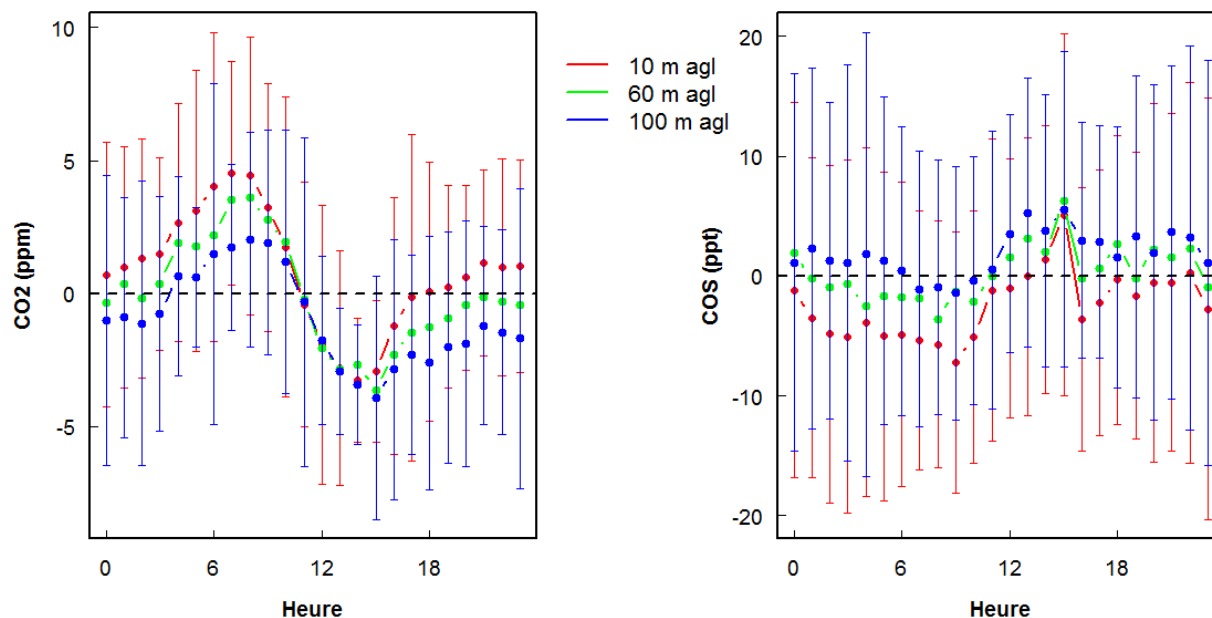


Figure 4.11 : Cycles diurnes moyens reconstitués à partir des mesures de COS (analyseur Aerodyne, panneau de droite) et de CO₂ (analyseur Picarro, panneau de gauche) à trois niveaux au-dessus du sol (tour ICOS de Saclay ; 10, 60 et 100m) pendant la période décembre 2015 – janvier 2016. Les valeurs sont exprimées en anomalies par rapport à la moyenne journalière combinée des niveaux. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type de la moyenne des valeurs horaires.

Comme indiqué précédemment, les cas où les flux sont dirigés vers l'atmosphère sont particulièrement rares. Un évènement de ce type est survenu pendant l'été 2015, en juillet plus précisément. J'ai extrait de ma base de données les données de la période allant du 30 juin au 7 juillet 2015. Durant cette semaine, la région parisienne était en alerte à la pollution à l'ozone (source AIR PARIF). J'espérai donc pouvoir mettre en évidence les effets du smog parisien sur le contenu en COS de l'atmosphère. La Figure 4.12 présente les variations diurnes du COS et de l'ozone mesurées à Gif où l'équipe CEA du LSCE dispose d'un analyseur d'ozone qui fait partie du réseau d'instruments de surveillance atmosphérique du laboratoire Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique (SIRTA). Les variations diurnes des deux composés sont clairement en opposition de phase. L'accumulation diurne d'ozone (smog photochimique) ne se traduit pas par une accumulation de COS. L'accumulation de COS survient de nuit au moment où l'ozone se dépose soit physiquement sur les surfaces soit chimiquement en présence d'oxydes d'azote. Ces données montrent certes que le smog photochimique n'est pas une source anthropique de COS mais surtout que le puits nocturne de COS est largement compensé par des émissions de ce gaz en provenance certainement des sols agricoles du plateau de Saclay quand ceux-ci sont exposés aux fortes températures estivales. Ce basculement de puits vers source est vraisemblable puisqu'un tel phénomène a été clairement observé dans les grandes plaines agricoles du centre des Etats-Unis (Maseyk et al., 2014).

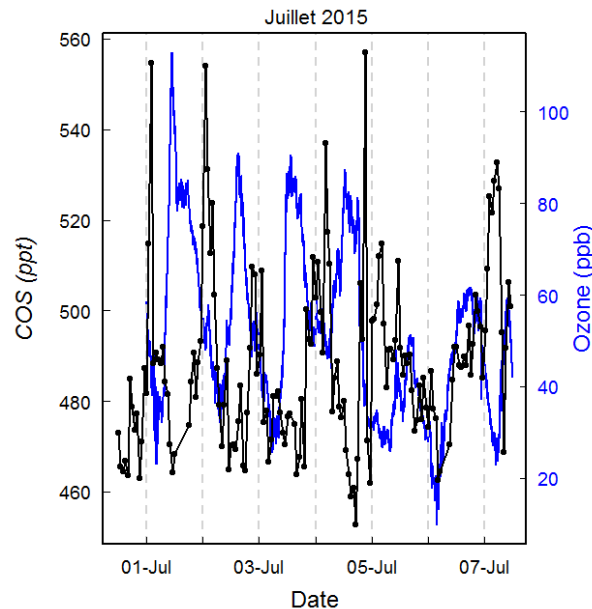


Figure 4.12 : Variabilité temporelle du rapport de mélange du COS et de l'ozone (source SIRTA) au-dessus du plateau de Saclay au cours du mois de juillet 2015 (du 1 au 7) lors d'un épisode ayant donné lieu à une alerte à la pollution à l'ozone (source AIR PARIF).

Au terme de cette étude des échanges biosphère-atmosphère de COS dans la région du plateau de Saclay, je dispose d'un faisceau d'éléments démontrant qu'un puits de COS est à l'œuvre dans cette région. Les flux de COS calculés par la méthode radon sont orientés quasiment systématiquement de l'atmosphère vers le sol même en hiver, une tendance à l'absorption du COS que les premiers profils verticaux de ce gaz mesurés indépendamment à l'aide de l'instrument Aerodyne viennent confirmer. Le cycle saisonnier du COS dans cette région partage plusieurs points communs avec celui du site forestier LEF en particulier en termes d'amplitude et de phase. Enfin, l'influence de la biosphère continentale est également bien visible quand on compare le site de GIF à celui de Mace Head puisqu'en période végétative, les moyennes mensuelles des concentrations à Mace Head sont systématiquement plus élevées sauf en juillet 2015 où les sols ont basculé de puits à source. Enfin, la relation linéaire et positive mise en évidence entre les vitesses de dépôt de COS et d'H₂ en période nocturne témoigneraient du peu d'implication de la végétation dans les échanges biosphère-atmosphère nocturnes.

4.5. Les sources anthropiques de COS en région Ile de France

J'ai montré précédemment que le smog photochimique de la ville de Paris n'était pas une source atmosphérique de COS. Dans le volet de l'article Belviso et al. (2013) consacré aux apports anthropiques de COS, les auteurs avaient fourni des preuves expérimentales du peu d'impact de la circulation automobile en région parisienne sur les émissions anthropiques de COS. Ici je fournis deux exemples des effets du transport longue distance de polluants en provenance de l'Est de la France et d'Europe de l'Est.

Au cours du mois de mars 2015 la région parisienne a été mise deux fois en alerte à la pollution aux particules fines par le réseau de surveillance de la qualité de l'air AIR PARIF (17 et 20 mars 2015) et le seuil d'information a aussi été dépassé plusieurs fois. La Figure 4.13, panneau de gauche, présente nos données COS ainsi que les concentrations de particules fines de diamètre inférieur à 2,5 microns fournies par le SIRTA. Les concentrations en particules fines sont mesurées à l'aide d'un analyseur de poussières en temps réel TEOM de la société Thermo Scientific (http://www.ecomesure.com/sites/default/files/document/fiche_produit_teom_longue.pdf). La Figure 4.13 panneau de droite présente les rétro-trajectoires des masses d'air ayant survolé le site de Gif-sur-Yvette du 17 au 22 mars. Les rétro-trajectoires ont été calculées par le modèle de trajectoires HYSPLIT, ce dernier étant en libre-service sur le site de la NOAA (<http://ready.arl.noaa.gov>). Ici le calcul des rétro-trajectoires est réalisé sur 72 h avec un pas de temps de 12 h, et permet de suivre la trace au sol de la masse d'air ainsi que son altitude jusqu'à 72 h avant son passage au-dessus de GIF (à 300 m d'altitude).

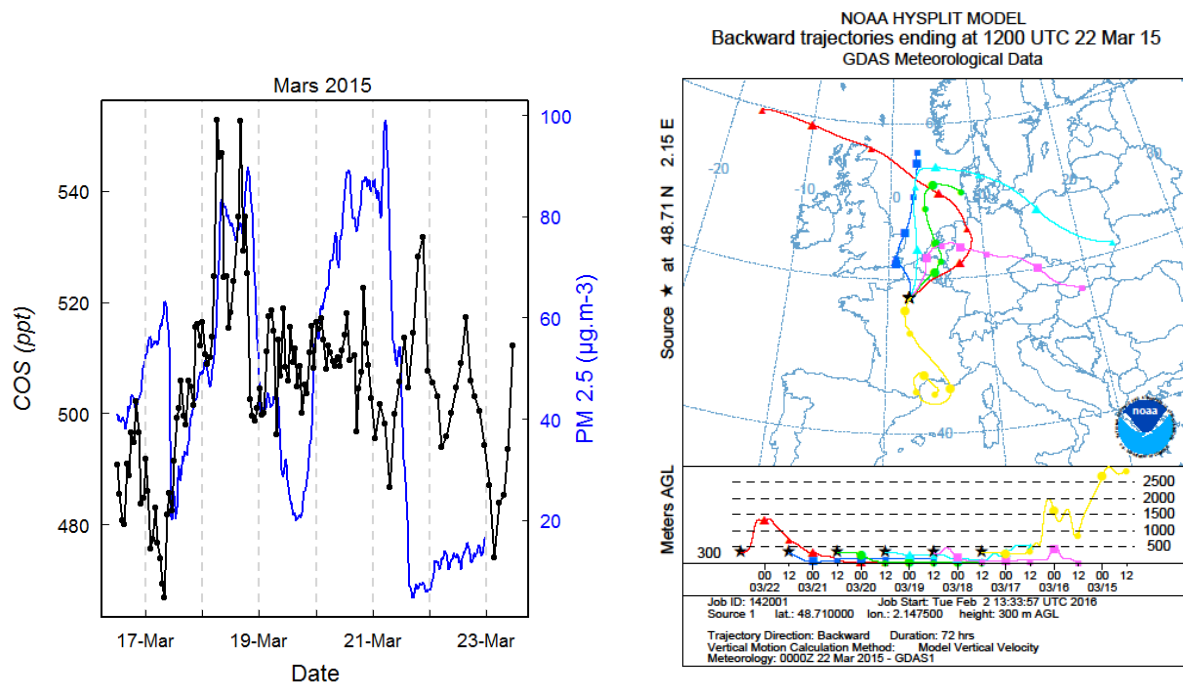


Figure 4.13 : Variabilité temporelle du rapport de mélange du COS et de la concentration des particules de taille inférieure à 2,5 μm (source SIRTA, figure de gauche) au-dessus du plateau de Saclay au cours du mois de mars 2015 (du 17 au 23) lors d'un épisode ayant donné lieu à une alerte à la pollution aux particules (source AIR PARIF). La figure de droite représente les rétro-trajectoires des masses d'air ayant survolé à 12:00 TU le site de Gif-sur-Yvette (source NOAA). La partie supérieure de la figure présente la trace au sol du parcours de la masse d'air, la partie inférieure représentant l'altitude de la masse d'air au cours du transport. La position et l'altitude de la masse d'air sont calculées toutes les 12h rétroactivement.

On observe ainsi que le pic de pollution aux particules du 18 mars est corrélé avec une augmentation en COS au-dessus de GIF, en revanche lors du second pic de pollution le COS ne s'est pas accumulé. Les rétro-trajectoires des masses d'air indiquent que la masse d'air qui a survolé le sud de la région parisienne le 18 mars avait survolé à basse altitude le nord de la France,

le Benelux et l'Europe de l'Est. Lorsque la masse d'air était en provenance du sud de la France (17 mars) ou de l'Atlantique Est (22 mars) sa charge en COS était moindre (environ -80 et -40 ppt, respectivement).

Le second épisode de pollution aux particules fines est survenu au cours du mois de janvier 2016 (20 au 27) où l'alerte a cette fois-ci été déclenchée par le réseau de surveillance OCAPI, AIR PARIF n'ayant procédé qu'à l'émission d'un bulletin d'information pour la journée du 20 janvier (Figure 4.14). Là encore, on a constaté une accumulation de COS associée aux pics de particules fines des 20 et 21 janvier en provenance d'Allemagne et de l'Est de la France. Par rapport au contenu en COS de l'air marin pauvre en particules (23 janvier), l'accumulation de COS au moment du pic de particules fines du 20 janvier est de l'ordre de 40 ppt. Dans le cas où la référence atmosphérique correspond à de l'air continental également peu riche en particules fines (donc peu pollué mais quand même plus riche en particules que l'air marin, cf. 22 janvier), l'accumulation de COS au moment du pic de particules fines du 20 janvier est de l'ordre de 120 ppt.

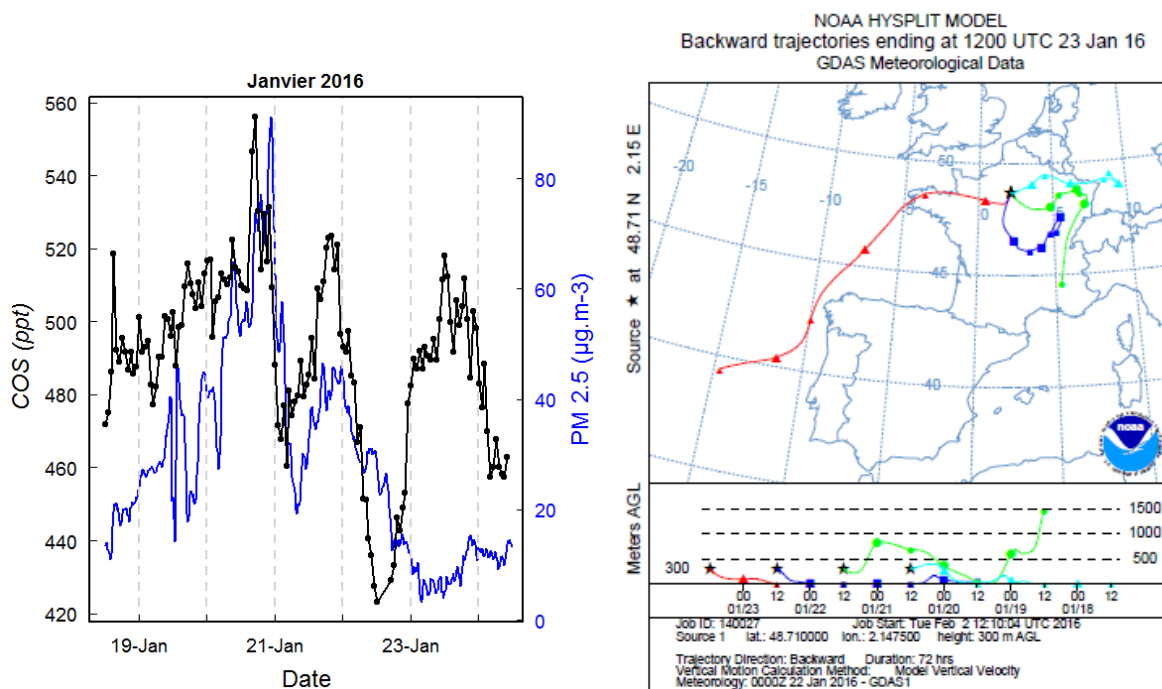


Figure 4.14 : Variabilité temporelle du rapport de mélange du COS et de la concentration des particules de taille inférieure à 2,5 µm (source SIRTA, figure de gauche) au-dessus du plateau de Saclay au cours du mois de janvier 2016 (du 21 au 27) lors d'un épisode ayant donné lieu à une alerte à la pollution aux particules (source AIR PARIF). La figure de droite représente les rétro-trajectoires des masses d'air ayant survolé à 12:00 TU le site de Gif-sur-Yvette (source NOAA). La partie supérieure de la figure présente la trace au sol du parcours de la masse d'air, la partie inférieure représentant l'altitude de la masse d'air au cours du transport. La position et l'altitude de la masse d'air sont calculées toutes les 12h rétroactivement.

Les deux épisodes de pollution aux particules fines survenus en 2015 et début 2016 sont donc systématiquement associés à des accumulations de COS. La circulation atmosphérique s'étant effectuée dans les deux cas à faible altitude en provenance de l'Est de la France et de l'Europe de l'Est comme les rétro-trajectoires le montrent, il est fort probable que l'on ait détecté une pollution au COS d'origine anthropique. Celle-ci est certainement attribuable à l'industrie du charbon plutôt

qu'à la combustion de la biomasse puisque l'hiver et le printemps ne sont pas des périodes propices aux feux de forêt. L'utilisation du charbon en Europe de l'Est pour produire de l'électricité est largement répandue et Campbell et al. (2015) ont montré que la combustion du charbon était l'une des trois principales sources anthropogéniques de COS. Les apports anthropiques de COS dans la région du plateau de Saclay semblent donc plus résulter d'un transport à longue distance que de la pollution locale (trafic automobile et chauffage urbain).

Chapitre 5. Conclusion générale

L'observation des concentrations atmosphériques des gaz à effet de serre est à la base de nos connaissances sur leurs cycles biogéochimiques et de leurs perturbations actuelles par les activités humaines. L'adéquation entre les objectifs scientifiques et les performances des instruments doit être analysée de très près, car une méconnaissance des limites instrumentales peut conduire à des interprétations erronées. En ce qui concerne les mesures de GES, une réunion est organisée régulièrement par la WMO, depuis 1975, pour faire le point sur les avancées technologiques et établir les recommandations en termes de métrologie. C'est ainsi qu'en 1985, au vu des signaux atmosphériques à grande échelle (WMO/GAW, 1985), est proposé de fixer la recommandation, toujours en vigueur, sur les mesures de CO₂ à $\pm 0,1$ ppm. La première recommandation sur les mesures N₂O n'apparaîtra formellement qu'en 2003 ($\pm 0,2$ ppb), avant d'être revue à $\pm 0,1$ ppb en 2005. Ces recommandations sont reconnues comme difficilement atteignables, et doivent servir de moteur aux développements en instrumentation. Mais les développements instrumentaux récents peuvent apporter d'autres atouts que l'amélioration de l'exactitude des mesures: mesures intégrées sur une colonne d'air plutôt qu'en un point, facilité de déploiement sur le terrain, micro-capteurs à bas prix permettant des réseaux régionaux très denses, etc... Ces atouts peuvent avoir des débouchés scientifiques pour des applications à des échelles spatio-temporelles différentes des signaux de fond abordés par les recommandations de la WMO. Ma thèse s'inscrit dans cette analyse des performances instrumentales des nouveaux capteurs, dans le but d'évaluer leur plus-value pour la recherche sur les GES. Ma thèse avait pour objectifs principaux:

(1) d'évaluer et de comparer les performances d'une panoplie d'instruments de mesure du N₂O, ¹³CO₂ et du COS utilisant de nouvelles technologies,

(2) de juger de leurs apports potentiels à une meilleure caractérisation des échanges de CO₂ et N₂O entre la biosphère et l'atmosphère,

(3) de quantifier les flux de N₂O et de COS à l'échelle locale (plateau de Saclay) à partir de la méthode utilisant le Radon 222 comme traceur atmosphérique.

Caractérisation et comparaison des performances des analyseurs.

J'ai mis en place une batterie de test en laboratoire afin de caractériser les performances d'un analyseur de GES du type FTIR puis de les comparer à celles d'autres analyseurs en ciblant préférentiellement la mesure du N₂O. Les tests de répétabilité (RMC, RCT et RLT) ont démontré que l'analyseur FTIR répond aux exigences de justesse définies par la WMO pour le CO₂, le CH₄, le CO et le N₂O. En revanche pour la mesure du rapport isotopique $\delta^{13}\text{CO}_2$, la justesse du FTIR est encore insuffisante pour atteindre la recommandation de 0,01‰. Seule la RMC pour des mesures moyennées sur une base horaire s'approche de cette recommandation (0,013‰). J'ai également mis en lumière la stabilité particulièrement importante de l'analyseur pour lequel un étalonnage toutes

les deux à quatre semaines est amplement suffisant. Par contre, l'instrument nécessite au moins 15 minutes pour se stabiliser ce qui restreint son utilisation à des applications qui ne reposent pas sur des mesures à haute fréquence. Cet instrument n'est ainsi pas adapté aux mesures de flux par la méthode des corrélations turbulentes. J'ai pu déterminer (1) le degré de sensibilité de l'instrument aux variations de température, de pression, de débit ainsi qu'à la présence de résidus d'eau, et aux effets du pic d'absorption du CO₂ sur ceux des autres composés, et (2) les corrections à appliquer pour corriger ces sensibilités. J'ai ensuite comparé les performances du FTIR à celles d'autres instruments (GC et analyseur Picarro). Dans le cas du CO et du CH₄, l'accord est meilleur que 0,5 ppb, alors qu'il existe un désaccord légèrement supérieur à la recommandation de la WMO en matière de CO₂.

Dans le cas du N₂O, j'ai réalisé une comparaison approfondie des performances de quasiment tous les analyseurs disponibles sur le marché. Les résultats de cette étude ont fait l'objet d'une publication dans le journal *Atmospheric Measurement Techniques* (Lebeque et al., 2016). J'y préconise des recommandations en matière de fréquence à laquelle les instruments doivent être étalonnés, et alerte les utilisateurs sur les risques qu'ils prennent à utiliser les instruments dans des locaux non climatisés, et sur les facteurs correctifs de la vapeur d'eau que les constructeurs appliquent aux données pour exprimer les rapports de mélange en air sec. J'y identifie aussi les instruments dont les performances sont plus adaptées à une utilisation dans le cadre d'un réseau d'observation soit des flux, soit de l'évolution sur le long terme des rapports de mélanges dans l'atmosphère. Cette étude a montré que seuls deux analyseurs (CRDS et FTIR) répondent aux exigences du réseau européen ICOS.

J'ai également évalué les performances d'un spectromètre laser Aerodyne Mini QCL ciblant COS, CO₂ et H₂O. Si celui-ci présente une justesse de mesure du COS semblable à celle obtenue par chromatographie en phase gazeuse (environ 5 ppt), la possibilité que l'instrument Aerodyne offre de mesurer en continu le rapport de mélange du COS ouvre de nouvelles opportunités d'étude dont celle de pouvoir documenter à plus haute fréquence les gradients verticaux de COS. Quant à l'étalonnage des mesures de COS, je recommande dans un premier temps l'utilisation d'un seul standard certifié de COS et d'un gaz cible permettant de suivre l'exactitude de mesure sur le long terme de l'instrument. Cette dernière a été observée à $0,8 \pm 5,1$ ppt à l'échelle du mois. Le spectromètre COS est beaucoup plus sensible aux variations du contenu en eau de l'air qu'à la température d'utilisation de l'instrument. Les corrections de vapeur d'eau préconisées par le constructeur s'étant avérées inadéquates, il a fallu en déterminer de nouvelles. De fortes instabilités aléatoires du laser qui se sont traduites par une augmentation de l'écart-type des mesures haute fréquence ont malheureusement été mises en évidence ne me laissant d'autre choix que de rejeter systématiquement les données lors de ces périodes (pouvant durer jusqu'à une semaine).

Evaluation des échanges de N₂O et de COS

J'ai installé l'instrument FTIR sur le site de Trainou (tour de 200 m de hauteur) en mars 2014, et les niveaux 5 et 180 m ont été échantillonnés en parallèle pendant plus de six mois. J'ai ainsi pu documenter les variations journalières à saisonnières du gradient vertical de tous les composés mesurés par cet analyseur. Des concentrations nocturnes en N₂O plus élevées au niveau du sol qu'à 180 m ont été mises en évidence, révélant l'existence de sources régionales concernant ce gaz.

Suivant la même approche, les échanges atmosphère-biosphère de COS ont été documentés en période hivernale dans la région du plateau de Saclay. L'analyseur Aerodyne a mesuré sur une base horaire le profil vertical du COS entre 10 et 100 m d'altitude et mis en évidence un gradient de faible intensité (environ 5 ppt) orienté de l'atmosphère vers le sol qui est indicateur de l'existence d'un puits de COS probablement lié à son absorption par les sols puisque la végétation est très peu active à cette époque de l'année. Le gradient de CO₂ mesuré à l'aide d'un autre analyseur, a mis en évidence quant à lui une source de CO₂ certainement plus d'origine anthropique (circulation automobile et chauffage urbain) que biosphérique mais la part entre les deux processus n'a pu être déterminée.

Evaluation des flux biosphère-atmosphère de N₂O et de COS.

Le sens des échanges biosphère-atmosphère de N₂O et de COS établi précédemment à partir de profils verticaux est un indicateur des processus à l'œuvre (source de N₂O, puits de COS) mais l'approche n'est pas quantitative. J'ai donc utilisé la méthode Radon pour quantifier les échanges biosphère-atmosphère de ces gaz dans la région du plateau de Saclay. J'ai démontré que grâce à une meilleure précision de mesure, l'instrument FTIR est capable de détecter un plus grand nombre d'évènements d'émission de N₂O que le chromatographe en phase gazeuse (+ 46%). Cette meilleure aptitude se fait surtout au profit de la détection des flux de faible intensité et ceci notamment en hiver (+ 75%). Le flux annuel de N₂O dans la région du plateau de Saclay est donc estimé dans un cas à 0,45 g(N₂O).m⁻².a⁻¹ (source FTIR) et dans l'autre cas à 0,61 g(N₂O).m⁻².a⁻¹ (source GC), soit une surestimation de l'ordre de 35% par le GC.

La méthode Radon appliquée au COS a permis de mettre en évidence l'existence d'un puits nocturne de COS dans la région du plateau de Saclay qui demeure actif quasiment tout au long de l'année. Afin de juger des processus à l'œuvre (absorption par les sols et/ou par les plantes dont les stomates demeurent ouverts pendant la nuit), j'ai fait appel à un traceur spécifique des échanges air-sols, l'hydrogène (H₂). Le nouveau jeu de données que j'ai utilisé a permis, par rapport aux études antérieures (Belviso et al., 2013), de multiplier par 6 le nombre d'évènements pris en compte pour évaluer le lien entre les vitesses de dépôt du COS et de l'H₂. Il se confirme que celles-ci sont corrélées linéairement ($R^2 = 0,794$, $n = 45$) mais que le rapport $v_{\text{COS}}/v_{\text{H}_2}$ est plus faible en été qu'aux autres saisons (1:1 contre 2:1). L'existence d'une telle corrélation indiquerait que les sols

sont pour l'essentiel à l'origine du puits nocturne de COS. De plus, les variations saisonnières du rapport $v\text{COS}/v\text{H}_2$ ne sont pas compatibles avec l'hypothèse selon laquelle les plantes dont les stomates demeurent ouverts la nuit sont à l'origine de l'absorption nocturne du COS puisque les surfaces foliaires sont plus importantes en été qu'aux autres saisons.

Perspectives

Mon travail de caractérisation et de comparaison des performances d'une nouvelle génération d'instruments qui s'avère adaptée au suivi sur le long terme des rapports de mélange et des échanges biosphère-atmosphère d'une panoplie de composés présents dans l'atmosphère, ouvre la voie à de nouvelles applications dont celle de la mesure des flux par la méthode du gradient aérodynamique. Cette méthode qui a notamment fait ses preuves pour l'étude des flux de dépôt de l'ozone troposphérique (Bocquet et al., 2011; Loubet et al., 2013) mais aussi de ceux de COS (Commane et al., 2015), repose sur l'utilisation d'analyseurs de gaz du type de ceux que j'ai évalué mais nécessite de nouveaux investissements dans des capteurs météo (température, humidité, vitesses du vent) à étalonner avec grand soin, puisqu'il est nécessaire de calculer les flux d'énergie sensible et latente, et à disposer plus à proximité des sources ou des puits que le long des tours de prélèvement des réseaux d'observation. Cette nouvelle approche permettrait d'évaluer de manière indépendante les flux de N_2O et de COS issus de l'utilisation de la méthode Radon. D'ici là, les instruments de mesure du type FTIR et Aerodyne Mini-QCL continueront à documenter les échanges biosphère-atmosphère (dans le cas du COS autant de jour que de nuit afin de mesurer l'absorption de ce gaz par la végétation) dans des sites moins hétérogènes et moins impactés par les émissions anthropiques que le site actuel de Saclay. Les moyens analytiques disponibles devraient donc se concentrer à court-terme sur le « super-site » ICOS de Trainou en forêt d'Orléans. Les mesures du gradient vertical de la tour de 200 m de haut, seront alors complétées par des profils verticaux aéroportés au-dessus de la tour. Je recommande ensuite que les analyseurs FTIR et Aerodyne visitent les autres tours instrumentées de l'OPE/ANDRA et de l'OHP. Comme je l'ai démontré dans ma thèse au-delà de l'apport scientifique sur les flux biosphériques apporté par les mesures de COS, N_2O , et isotopes du CO_2 , l'analyseur FTIR peut servir à contrôler les performances des analyseurs de CO_2 , CH_4 , CO déjà déployés à ces stations dans le cadre du réseau ICOS-France. Je n'ai pas pu développer complètement dans le cadre de ma thèse l'apport des mesures du carbone 13 par le FTIR, avec une moins bonne précision qu'un spectromètre de masse mais la possibilité de réaliser des mesures en continu sur les sites ICOS. Il est à noter que ce point précis fait l'objet d'une tâche dédiée du projet INFRADEV/RINGO déposé en mars 2016 à la commission européenne. Le sujet des mesures isotopiques en continu sera donc sur l'agenda des scientifiques du réseau ICOS lors des prochaines années.

Références bibliographiques

- Asaf, D., Rotenberg, E., Tatarinov, F., Dicken, U., Montzka, S. A., and Yakir, D.: Ecosystem photosynthesis inferred from measurements of carbonyl sulphide flux, *Nat Geosci*, 6, 186-190, 2013.
- Ayres, M. P. and Scriber, J. M.: Local Adaptation to Regional Climates in *Papilio-Canadensis* (Lepidoptera, Papilionidae), *Ecol Monogr*, 64, 465-482, 1994.
- Bakwin, P. S., Tans, P. P., White, J. W. C., and Andres, R. J.: Determination of the isotopic (C-13/C-12) discrimination by terrestrial biology from a global network of observations, *Global Biogeochem Cy*, 12, 555-562, 1998.
- Barthlott, S., Schneider, M., Hase, F., Wiegele, A., Christner, E., González, Y., Blumenstock, T., Dohe, S., García, O. E., Sepúlveda, E., Strong, K., Mendonca, J., Weaver, D., Palm, M., Deutscher, N. M., Warneke, T., Notholt, J., Lejeune, B., Mahieu, E., Jones, N., Griffith, D. W. T., Velasco, V. A., Smale, D., Robinson, J., Kivi, R., Heikkinen, P., and Raffalski, U.: Using XCO₂ retrievals for assessing the long-term consistency of NDACC/FTIR data sets, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 1555-1573, 2015.
- Belviso, S., Ba, C. N., and Allard, P.: Estimate of Carbonyl Sulfide (Ocs) Volcanic Source Strength Deduced from Ocs/CO₂ Ratios in Volcanic Gases, *Geophys Res Lett*, 13, 133-136, 1986.
- Belviso, S., Mihalopoulos, N., and Nguyen, B. C.: The Supersaturation of Carbonyl Sulfide (Ocs) in Rain Waters, *Atmos Environ*, 21, 1363-1367, 1987.
- Belviso, S., Schmidt, M., Yver, C., Ramonet, M., Gros, V., and Launois, T.: Strong similarities between night-time deposition velocities of carbonyl sulphide and molecular hydrogen inferred from semi-continuous atmospheric observations in Gif-sur-Yvette, Paris region, *Tellus B*, 65, 2013.
- Bereiter, B., Eggleston, S., Schmitt, J., Nehrbass-Ahles, C., Stocker, T. F., Fischer, H., Kipfstuhl, S., and Chappellaz, J.: Revision of the EPICA Dome C CO₂ record from 800 to 600kyr before present, *Geophys Res Lett*, 42, 542-549, 2015.
- Bergamaschi, P., Corazza, M., Karstens, U., Athanassiadou, M., Thompson, R. L., Pison, I., Manning, A. J., Bousquet, P., Segers, A., Vermeulen, A. T., Janssens-Maenhout, G., Schmidt, M., Ramonet, M., Meinhardt, F., Aalto, T., Haszpra, L., Moncrieff, J., Popa, M. E., Lowry, D., Steinbacher, M., Jordan, A., O'Doherty, S., Piacentino, S., and Dlugokencky, E.: Top-down estimates of European CH₄ and N₂O emissions based on four different inverse models, *Atmos Chem Phys*, 15, 715-736, 2015.
- Berkelhammer, M., Asaf, D., Still, C., Montzka, S., Noone, D., Gupta, M., Provencal, R., Chen, H., and Yakir, D.: Constraining surface carbon fluxes using in situ measurements of carbonyl sulfide and carbon dioxide, *Global Biogeochem Cy*, 28, 161-179, 2014.
- Berresheim, H. and Vulcan, V. D.: Vertical Distributions of CO, CS₂, DMS and Other Sulfur-Compounds in a Loblolly-Pine Forest, *Atmos Environ a-Gen*, 26, 2031-2036, 1992.
- Billesbach, D. P., Berry, J. A., Seibt, U., Maseyk, K., Torn, M. S., Fischer, M. L., Abu-Naser, M., and Campbell, J. E.: Growing season eddy covariance measurements of carbonyl sulfide and CO₂ fluxes: CO_S and CO₂ relationships in Southern Great Plains winter wheat, *Agr Forest Meteorol*, 184, 48-55, 2014.
- Bocquet, F., Helmig, D., Van Dam, B. A., and Fairall, C. W.: Evaluation of the flux gradient technique for measurement of ozone surface fluxes over snowpack at Summit, Greenland, *Atmos Meas Tech*, 4, 2305-2321, 2011.
- Bruhl, C., Lelieveld, J., Crutzen, P. J., and Tost, H.: The role of carbonyl sulphide as a source of stratospheric sulphate aerosol and its impact on climate, *Atmos Chem Phys*, 12, 1239-1253, 2012.

- Buchwitz, M., Bovensmann, H., Burrows, J. P., Schneising, O., and Reuter, M.: Global mapping of methane and carbon dioxide: from SCIAMACHY to CarbonSat, *Proceedings of Earth Observation for Land-Atmosphere Interaction Science*, 2011. 7 pp.-7 pp., 2011.
- Campbell, J. E., Carmichael, G. R., Chai, T., Mena-Carrasco, M., Tang, Y., Blake, D. R., Blake, N. J., Vay, S. A., Collatz, G. J., Baker, I., Berry, J. A., Montzka, S. A., Sweeney, C., Schnoor, J. L., and Stanier, C. O.: Photosynthetic Control of Atmospheric Carbonyl Sulfide During the Growing Season, *Science*, 322, 1085-1088, 2008.
- Campbell, J. E., Whelan, M. E., Seibt, U., Smith, S. J., Berry, J. A., and Hilton, T. W.: Atmospheric carbonyl sulfide sources from anthropogenic activity: Implications for carbon cycle constraints, *Geophys Res Lett*, 42, 3004-3010, 2015.
- Chin, M. and Davis, D. D.: Global Sources and Sinks of Ocs and Cs2 and Their Distributions, *Global Biogeochem Cy*, 7, 321-337, 1993.
- Commane, R., Meredith, L. K., Baker, I. T., Berry, J. A., Munger, J. W., Montzka, S. A., Templer, P. H., Juice, S. M., Zahniser, M. S., and Wofsy, S. C.: Seasonal fluxes of carbonyl sulfide in a midlatitude forest, *P Natl Acad Sci USA*, 112, 14162-14167, 2015.
- Dlugokencky, E., Myers, R., Lang, P., Masarie, K., Crotwell, A., Thoning, K., Hall, B., Elkins, J., and Steele, L.: Conversion of NOAA atmospheric dry air CH₄ mole fractions to a gravimetrically prepared standard scale, *J Geophys Res-Atmos*, 110, 2005.
- Elkins, J. W. and Dutton, G. S.: Nitrous oxide and sulfur hexafluoride, *B Am Meteorol Soc*, 92, 2, 2011.
- Esler, M. B., Griffith, D. W. T., Wilson, S. R., and Steele, L. P.: Precision trace gas analysis by FT-IR spectroscopy. 1. Simultaneous analysis of CO₂, CH₄, N₂O, and CO in air, *Anal Chem*, 72, 206-215, 2000a.
- Esler, M. B., Griffith, D. W. T., Wilson, S. R., and Steele, L. P.: Precision trace gas analysis by FT-IR spectroscopy. 2. The C-13/C-12 isotope ratio of CO₂, *Anal Chem*, 72, 216-221, 2000b.
- Etheridge, D., Steele, L., Francey, R., and Langenfelds, R.: Atmospheric methane between 1000 AD and present: Evidence of anthropogenic emissions and climatic variability, *J Geophys Res-Atmos*, 1998. 15979-15993, 1998.
- Etheridge, D. M., Steele, L. P., Langenfelds, R. L., Francey, R. J., Barnola, J. M., and Morgan, V. I.: Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO₂ over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn, *J Geophys Res-Atmos*, 1996. 4115-4128, 1996.
- Gerbig, C., Lin, J. C., Munger, J. W., and Wofsy, S. C.: What can tracer observations in the continental boundary layer tell us about surface-atmosphere fluxes?, *Atmos Chem Phys*, 6, 539-554, 2006.
- Gloor, M., Sarmiento, J. L., and Gruber, N.: What can be learned about carbon cycle climate feedbacks from the CO₂ airborne fraction?, *Atmos Chem Phys*, 10, 7739-7751, 2010.
- Griffith, D. W. T.: Synthetic calibration and quantitative analysis of gas phase infrared spectra, *Appl. Spectrosc.*, 50, 59-70, 1996.
- Griffith, D. W. T., Deutscher, N. M., Caldw, C., Kettlewell, G., Rigggenbach, M., and Hammer, S.: A Fourier transform infrared trace gas and isotope analyser for atmospheric applications, *Atmos Meas Tech*, 5, 2481-2498, 2012.
- Griffith, D. W. T., Jones, N. B., McNamara, B., Paton-Walsh, C., Bell, W., and Bernardo, C.: Intercomparison of NDSC ground-based solar FTIR measurements of atmospheric gases at Lauder, New Zealand, *J Atmos Ocean Tech*, 20, 1138-1153, 2003.
- Griffith, D. W. T. D., N. M.; Krummel, P.; Fraser, P.; van der Schoot, M.; and Allison, C.: The UOW FTIR trace gas analyser: comparison with loflo, agage and tank measurements at Cape Grim and gaslab, Australia, 2010.

- Guimbaud, C., Catoire, V., Gogo, S., Robert, C., Chartier, M., Laggoun-Defarge, F., Grossel, A., Alberic, P., Pomathiod, L., Nicoullaud, B., and Richard, G.: A portable infrared laser spectrometer for flux measurements of trace gases at the geosphere-atmosphere interface, *Meas Sci Technol*, 22, 2011.
- Hall, B. D., Dutton, G. S., and Elkins, J. W.: The NOAA nitrous oxide standard scale for atmospheric observations, *J Geophys Res-Atmos*, 112, 2007.
- Hammer, S., Griffith, D. W. T., Konrad, G., Vardagl, S., Caldow, C., and Levin, I.: Assessment of a multi-species in situ FTIR for precise atmospheric greenhouse gas observations, *Atmos Meas Tech*, 6, 1153-1170, 2013a.
- Hammer, S., Konrad, G., Vermeulen, A. T., Laurent, O., Delmotte, M., Jordan, A., Hazan, L., Conil, S., and Levin, I.: Feasibility study of using a "travelling" CO₂ and CH₄ instrument to validate continuous in situ measurement stations, *Atmos Meas Tech*, 6, 1201-1216, 2013b.
- Hazan, L., Tarniewicz, J., Ramonet, M., Laurent, O., and Abbaris, A.: Automatic processing of atmospheric CO₂ and CH₄ mole fractions at the ICOS Atmospheric Thematic Center, Submitted to *Atmos. Meas. Tech.*, 2016. 2016.
- Hollas, J. M.: *Modern Spectroscopy*, Wiley, 2004.
- IPCC: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.
- Joly, L., Decarpenterie, T., Dumelie, N., Thomas, X., Mapped-Fogaing, I., Mammez, D., Vallon, R., Durry, G., Parvitte, B., Carras, M., Marcadet, X., and Zeninari, V.: Development of a versatile atmospheric N₂O sensor based on quantum cascade laser technology at 4.5 μ m, *Appl Phys B-Lasers O*, 103, 717-723, 2011.
- Jordan, A. and Steinberg, B.: Calibration of atmospheric hydrogen measurements, *Atmos Meas Tech*, 4, 509-521, 2011.
- Keeling, C. D.: The Concentration and Isotopic Abundances of Carbon Dioxide in the Atmosphere, *Tellus*, 12, 200-203, 1960.
- Kooijmans, L. M. J., Uitslag, N. A. M., Zahniser, M. S., Nelson, D. D., Montzka, S. A., and Chen, H.: Continuous and high precision atmospheric concentration measurements of COS, CO, CO₂ and H₂O using a quantum cascade laser spectrometer (QCLS), *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, 2016, 1-36, 2016.
- Krysztofiak, G., Te, Y. V., Catoire, V., Berthet, G., Toon, G. C., Jegou, F., Jeseck, P., and Robert, C.: Carbonyl Sulphide (OCS) Variability with Latitude in the Atmosphere, *Atmos Ocean*, 53, 89-101, 2015.
- Kwok, C. E. Y., Muller, D., Caldow, C., Lebegue, B., Monster, J. G., Rella, C. W., Scheutz, C., Schmidt, M., Ramonet, M., Warneke, T., Broquet, G., and Ciais, P.: Methane emission estimates using chamber and tracer release experiments for a municipal waste water treatment plant, *Atmos Meas Tech*, 8, 2853-2867, 2015a.
- Kwok, C. Y., Laurent, O., Guemri, A., Philippon, C., Wastine, B., Rella, C. W., Vuillemin, C., Truong, F., Delmotte, M., Kazan, V., Darding, M., Lebegue, B., Kaiser, C., Xueref-Remy, I., and Ramonet, M.: Comprehensive laboratory and field testing of cavity ring-down spectroscopy analyzers measuring H₂O, CO₂, CH₄ and CO, *Atmos Meas Tech*, 8, 3867-3892, 2015b.
- Launois, T., Belviso, S., Bopp, L., Fichot, C. G., and Peylin, P.: A new model for the global biogeochemical cycle of carbonyl sulfide - Part 1: Assessment of direct marine emissions with an oceanic general circulation and biogeochemistry model, *Atmos Chem Phys*, 15, 2295-2312, 2015a.
- Launois, T., Peylin, P., Belviso, S., and Poulter, B.: A new model of the global biogeochemical cycle of carbonyl sulfide - Part 2: Use of carbonyl sulfide to constrain gross primary productivity in current vegetation models, *Atmos Chem Phys*, 15, 9285-9312, 2015b.

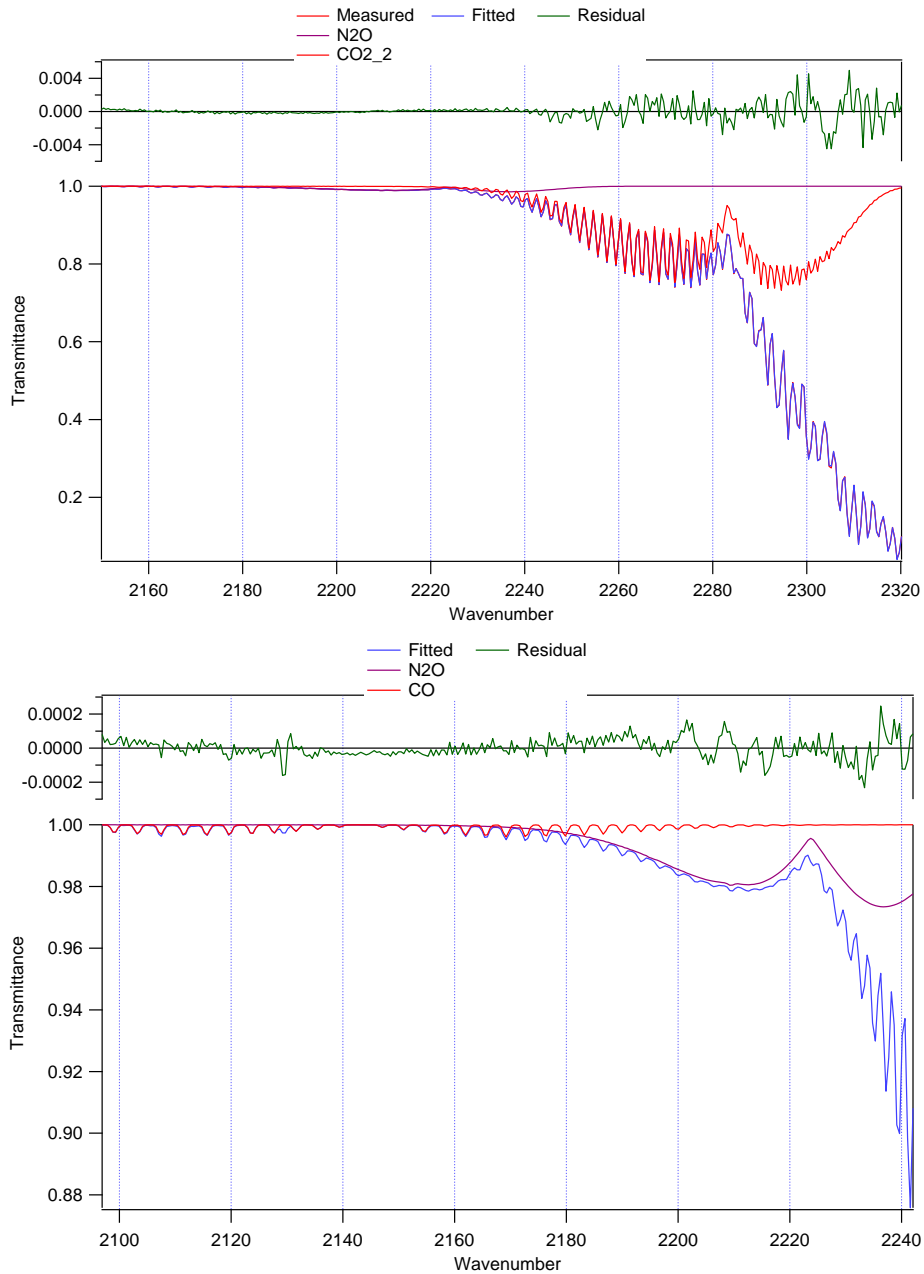
- Laurent, O., Guemri, A., Yver Kwok, C., Rivier, L., Philippon, C., and Ramonet, M.: ICOS ATC Metrology Lab: metrological performance assessment of GHG analyzers., La Jolla, California 2015.
- Le Quere, C., Moriarty, R., Andrew, R. M., Canadell, J. G., Sitch, S., Korsbakken, J. I., Friedlingstein, P., Peters, G. P., Andres, R. J., Boden, T. A., Houghton, R. A., House, J. I., Keeling, R. F., Tans, P., Arneeth, A., Bakker, D. C. E., Barbero, L., Bopp, L., Chang, J., Chevallier, F., Chini, L. P., Ciais, P., Fader, M., Feely, R. A., Gkritzalis, T., Harris, I., Hauck, J., Ilyina, T., Jain, A. K., Kato, E., Kitidis, V., Goldewijk, K. K., Koven, C., Landschutzer, P., Lauvset, S. K., Lefevre, N., Lenton, A., Lima, I. D., Metzl, N., Millero, F., Munro, D. R., Murata, A., Nabel, J. E. M. S., Nakaoka, S., Nojiri, Y., O'Brien, K., Olsen, A., Ono, T., Perez, F. F., Pfeil, B., Pierrot, D., Poulter, B., Rehder, G., Rodenbeck, C., Saito, S., Schuster, U., Schwinger, J., Seferian, R., Steinhoff, T., Stocker, B. D., Sutton, A. J., Takahashi, T., Tilbrook, B., van der Laan-Luijkx, I. T., van der Werf, G. R., van Heuven, S., Vandemark, D., Viovy, N., Wiltshire, A., Zaehle, S., and Zeng, N.: Global Carbon Budget 2015, *Earth Syst Sci Data*, 7, 349-396, 2015.
- Lebegue, B., Schmidt, M., Ramonet, M., Wastine, B., Yver Kwok, C., Laurent, O., Belviso, S., Guemri, A., Philippon, C., Smith, J., and Conil, S.: Comparison of nitrous oxide (N₂O) analyzers for high-precision measurements of atmospheric mole fractions, *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 1221-1238, 2016.
- Lin, X., Indira, N. K., Ramonet, M., Delmotte, M., Ciais, P., Bhatt, B. C., Reddy, M. V., Angchuk, D., Balakrishnan, S., Jorphail, S., Dorjai, T., Mahey, T. T., Patnaik, S., Begum, M., Brenninkmeijer, C., Durairaj, S., Kirubakaran, R., Schmidt, M., Swathi, P. S., Vinithkumar, N. V., Kwok, C. Y., and Gaur, V. K.: Long-lived atmospheric trace gases measurements in flask samples from three stations in India, *Atmos Chem Phys*, 15, 9819-9849, 2015.
- Lopez, M., Schmidt, M., Yver, C., Messenger, C., Worthy, D., Kazan, V., Ramonet, M., Bousquet, P., and Ciais, P.: Seasonal variation of N₂O emissions in France inferred from atmospheric N₂O and Rn-222 measurements, *J Geophys Res-Atmos*, 117, 2012.
- Loubet, B., Cellier, P., Flechard, C., Zurfluh, O., Irvine, M., Lamaud, E., Stella, P., Roche, R., Durand, B., Flura, D., Masson, S., Laville, P., Garrigou, D., Personne, E., Chelle, M., and Castell, J. F.: Investigating discrepancies in heat, CO₂ fluxes and O₃ deposition velocity over maize as measured by the eddy-covariance and the aerodynamic gradient methods, *Agr Forest Meteorol*, 169, 35-50, 2013.
- Maseyk, K., Berry, J. A., Billesbach, D., Campbell, J. E., Torn, M. S., Zahniser, M., and Seibt, U.: Sources and sinks of carbonyl sulfide in an agricultural field in the Southern Great Plains, *P Natl Acad Sci USA*, 111, 9064-9069, 2014.
- McManus, J. B., Zahniser, M. S., and Nelson, D. D.: Dual quantum cascade laser trace gas instrument with astigmatic Herriott cell at high pass number, *Appl Optics*, 50, A74-A85, 2011.
- McManus, J. B., Zahniser, M. S., Nelson, D. D., Shorter, J. H., Herndon, S., Wood, E., and Wehr, R.: Application of quantum cascade lasers to high-precision atmospheric trace gas measurements, *Opt Eng*, 49, 2010.
- Meure, C. M., Etheridge, D., Trudinger, C., Steele, P., Langenfelds, R., van Ommen, T., Smith, A., and Elkins, J.: Law Dome CO₂, CH₄ and N₂O ice core records extended to 2000 years BP, *Geophys Res Lett*, 33, 2006.
- Mihalopoulos, N., Bonsang, B., Nguyen, B. C., Kanakidou, M., and Belviso, S.: Field Observations of Carbonyl Sulfide Deficit near the Ground - Possible Implication of Vegetation, *Atmos Environ*, 23, 2159-2166, 1989.
- Mihalopoulos, N., Nguyen, B. C., Putaud, J. P., and Belviso, S.: The Oceanic Source of Carbonyl Sulfide (Cos), *Atmos Environ a-Gen*, 26, 1383-1394, 1992.
- Mihalopoulos, N., Putaud, J. P., Nguyen, B. C., and Belviso, S.: Annual Variation of Atmospheric Carbonyl Sulfide in the Marine Atmosphere in the Southern Indian-Ocean, *J Atmos Chem*, 13, 73-82, 1991.

- Montzka, S. A., Aydin, M., Battle, M., Butler, J. H., Saltzman, E. S., Hall, B. D., Clarke, A. D., Mondeel, D., and Elkins, J. W.: A 350-year atmospheric history for carbonyl sulfide inferred from Antarctic firn air and air trapped in ice, *J Geophys Res-Atmos*, 109, 2004.
- Montzka, S. A., Calvert, P., Hall, B. D., Elkins, J. W., Conway, T. J., Tans, P. P., and Sweeney, C.: On the global distribution, seasonality, and budget of atmospheric carbonyl sulfide (COS) and some similarities to CO₂, *J Geophys Res-Atmos*, 112, 2007.
- Nevison, C., Dlugokencky, E., Dutton, G., Elkins, J., Fraser, P., Hall, B., Krummel, P., Langenfelds, R., O'Doherty, S., Prinn, R., Steele, L., and Weiss, R.: Exploring causes of interannual variability in the seasonal cycles of tropospheric nitrous oxide, *Atmos Chem Phys*, 11, 3713-3730, 2011.
- Pal, S., Lopez, M., Schmidt, M., Ramonet, M., Gibert, F., Xueref-Remy, I., and Ciais, P.: Investigation of the atmospheric boundary layer depth variability and its impact on the Rn-222 concentration at a rural site in France, *J Geophys Res-Atmos*, 120, 623-643, 2015.
- Pang, J. P., Wen, X. F., and Sun, X. M.: Mixing ratio and carbon isotopic composition investigation of atmospheric CO₂ in Beijing, China, *Sci Total Environ*, 539, 322-330, 2016.
- Prather, M., Holmes, C., and Hsu, J.: Reactive greenhouse gas scenarios: Systematic exploration of uncertainties and the role of atmospheric chemistry, *Geophys Res Lett*, 39, 2012.
- Rothman, L. S., Gordon, I. E., Barbe, A., Benner, D. C., Bernath, P. E., Birk, M., Boudon, V., Brown, L. R., Campargue, A., Champion, J. P., Chance, K., Coudert, L. H., Dana, V., Devi, V. M., Fally, S., Flaud, J. M., Gamache, R. R., Goldman, A., Jacquemart, D., Kleiner, I., Lacome, N., Lafferty, W. J., Mandin, J. Y., Massie, S. T., Mikhailenko, S. N., Miller, C. E., Moazzen-Ahmadi, N., Naumenko, O. V., Nikitin, A. V., Orphal, J., Perevalov, V. I., Perrin, A., Predoi-Cross, A., Rinsland, C. P., Rotger, M., Simeckova, M., Smith, M. A. H., Sung, K., Tashkun, S. A., Tennyson, J., Toth, R. A., Vandaele, A. C., and Vander Auwera, J.: The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database, *J Quant Spectrosc Ra*, 110, 533-572, 2009.
- Rothman, L. S., Jacquemart, D., Barbe, A., Benner, D. C., Birk, M., Brown, L. R., Carleer, M. R., Chackerian, C., Chance, K., Coudert, L. H., Dana, V., Devi, V. M., Flaud, J. M., Gamache, R. R., Goldman, A., Hartmann, J. M., Jucks, K. W., Maki, A. G., Mandin, J. Y., Massie, S. T., Orphal, J., Perrin, A., Rinsland, C. P., Smith, M. A. H., Tennyson, J., Tolchenov, R. N., Toth, R. A., Vander Auwera, J., Varanasi, P., and Wagner, G.: The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database, *J Quant Spectrosc Ra*, 96, 139-204, 2005.
- Santonja, M., Baldy, V., Fernandez, C., Balesdent, J., and Gauquelin, T.: Potential Shift in Plant Communities with Climate Change: Outcome on Litter Decomposition and Nutrient Release in a Mediterranean Oak Forest, *Ecosystems*, 18, 1253-1268, 2015.
- Schmidt, M., Glatzel-Mattheier, H., Sartorius, H., Worthy, D. E., and Levin, I.: Western European N₂O emissions: A top-down approach based on atmospheric observations, *J Geophys Res-Atmos*, 106, 5507-5516, 2001.
- Schmidt, M., Lopez, M., Kwok, C. Y., Messenger, C., Ramonet, M., Wastine, B., Vuillemin, C., Truong, F., Gal, B., Parmentier, E., Cloue, O., and Ciais, P.: High-precision quasi-continuous atmospheric greenhouse gas measurements at Trainou tower (Orleans forest, France), *Atmos Meas Tech*, 7, 2283-2296, 2014.
- Schmidt, M., Ramonet, M., Wastine, B., Delmotte, M., Galdemard, P., Kazan, V., Messenger, C., Royer, A., Valant, C., Xueref, I., and Ciais, P.: RAMCES : The French Network of Atmospheric Greenhouse Gas Monitoring, in WMO/GAW report 168, 1359 pp., 2005.
- Spahni, R., Joos, F., Stocker, B. D., Steinacher, M., and Yu, Z. C.: Transient simulations of the carbon and nitrogen dynamics in northern peatlands: from the Last Glacial Maximum to the 21st century, *Clim Past*, 9, 1287-1308, 2013.
- Sturm, P., Tuzson, B., Henne, S., and Emmenegger, L.: Tracking isotopic signatures of CO₂ at the high altitude site Jungfraujoch with laser spectroscopy: analytical improvements and representative results, *Atmos Meas Tech*, 6, 1659-1671, 2013.

- van der Laan, S., Neubert, R. E. M., and Meijer, H. A. J.: A single gas chromatograph for accurate atmospheric mixing ratio measurements of CO₂, CH₄, N₂O, SF₆ and CO, *Atmos Meas Tech*, 2, 549-559, 2009.
- Van Diest, H. and Kesselmeier, J.: Soil atmosphere exchange of carbonyl sulfide (COS) regulated by diffusivity depending on water-filled pore space, *Biogeosciences*, 5, 475-483, 2008.
- Vardag, S. N., Hammer, S., O'Doherty, S., Spain, T. G., Wastine, B., Jordan, A., and Levin, I.: Comparisons of continuous atmospheric CH₄, CO₂ and N₂O measurements – results of InGOS travelling instrument campaign at Mace Head, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 14, 10429-10462, 2014.
- Vardag, S. N., Hammer, S., Sabasch, M., Griffith, D. W. T., and Levin, I.: First continuous measurements of delta O-18-CO₂ in air with a Fourier transform infrared spectrometer, *Atmos Meas Tech*, 8, 579-592, 2015.
- Wang, Z., Deutscher, N. M., Warneke, T., Notholt, J., Dils, B., Griffith, D. W. T., Schmidt, M., Ramonet, M., and Gerbig, C.: Retrieval of tropospheric column-averaged CH₄ mole fraction by solar absorption FTIR-spectrometry using N₂O as a proxy, *Atmos Meas Tech*, 7, 3295-3305, 2014.
- Watts, S. F.: The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide, *Atmos Environ*, 34, 761-779, 2000.
- Widory, D. and Javoy, M.: The carbon isotope composition of atmospheric CO₂ in Paris, *Earth Planet Sc Lett*, 215, 289-298, 2003.
- Winderlich, J., Chen, H., Gerbig, C., Seifert, T., Kolle, O., Lavric, J. V., Kaiser, C., Hofer, A., and Heimann, M.: Continuous low-maintenance CO₂/CH₄/H₂O measurements at the Zotino Tall Tower Observatory (ZOTTO) in Central Siberia, *Atmos Meas Tech*, 3, 1113-1128, 2010.
- Wunch, D., Wennberg, P. O., Messerschmidt, J., Parazoo, N. C., Toon, G. C., Deutscher, N. M., Keppel-Aleks, G., Roehl, C. M., Randerson, J. T., Warneke, T., and Notholt, J.: The covariation of Northern Hemisphere summertime CO₂ with surface temperature in boreal regions, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 9447-9459, 2013.
- Yi, Z. G., Wang, X. M., Sheng, G. Y., Zhang, D. Q., Zhou, G. Y., and Fu, J. M.: Soil uptake of carbonyl sulfide in subtropical forests with different successional stages in south China, *J Geophys Res-Atmos*, 112, 2007.
- Yver, C., Schmidt, M., Bousquet, P., and Ramonet, M.: Measurements of molecular hydrogen and carbon monoxide on the Trainou tall tower, *Tellus B*, 63, 52-63, 2011.
- Yver, C., Schmidt, M., Bousquet, P., Zahorowski, W., and Ramonet, M.: Estimation of the molecular hydrogen soil uptake and traffic emissions at a suburban site near Paris through hydrogen, carbon monoxide, and radon-222 semicontinuous measurements, *J Geophys Res-Atmos*, 114, 2009.
- Yver Kwok, C., Laurent, O., Guemri, E., Philippon, C., Wastine, B., Rella, C. W., Vuillemin, C., Truong, F., Delmotte, M., Kazan, V., Darding, M., Lebègue, B., Kaiser, C., and Ramonet, M.: Comprehensive laboratory and field testing of cavity ring-down spectroscopy analyzers measuring H₂O, CO₂, CH₄ and CO, *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, 8, 4219-4272, 2015.
- Zhao, C. L. and Tans, P. P.: Estimating uncertainty of the WMO mole fraction scale for carbon dioxide in air, *J Geophys Res-Atmos*, 111, 2006.

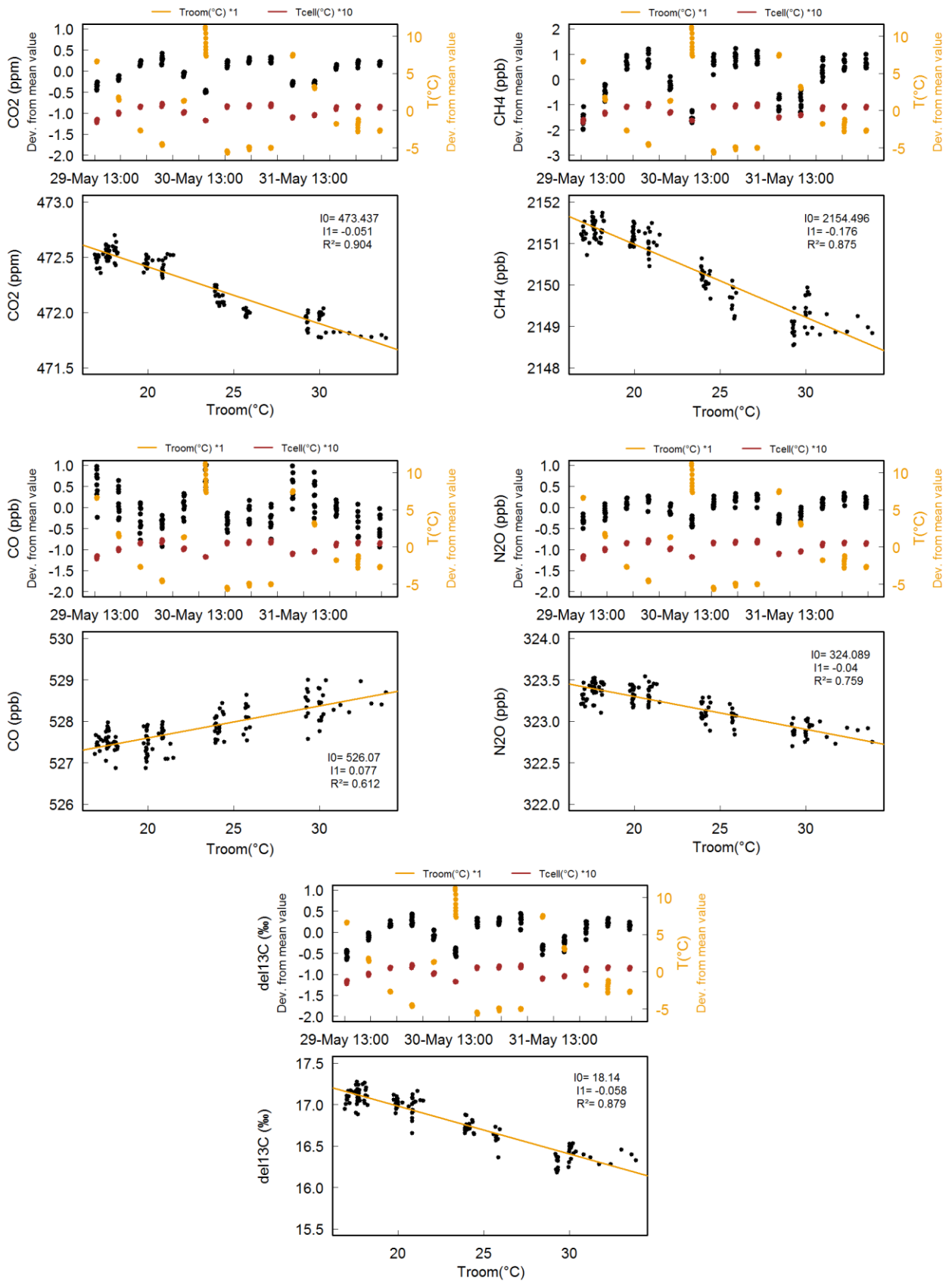
Annexes

Annexe 1 Quatrième fenêtre d'analyse du FTIR



Bandes spectrales utilisées pour la mesure de N₂O, CO et des isotopologues de CO₂. La figure supérieure représente la fenêtre originellement utilisée pour la mesure de CO et N₂O, la figure inférieure représente la fenêtre utilisée à partir de juin 2012 pour mesurer CO et N₂O en s'affranchissant des interférences du CO₂.

Annexe 2 Corrélation entre la température de la pièce et les mesures du FTIR.



Etude de l'influence de la température du local (de 16,9°C à 33,9°C) sur les mesures du FTIR réalisée en mai 2012. La série temporelle représentée dans les panneaux supérieurs correspond aux 10 dernières minutes d'analyse d'un gaz cible mesuré toutes les 5 heures. La courbe

jaune correspond à l'écart à la moyenne de la température du laboratoire au cours de la durée de l'expérience. La courbe rouge représente l'écart à la moyenne de la température de la cellule qu'il a fallu multiplier par 10 pour rendre ses variations visibles. Les relations concentration vs. température du local sont présentées dans les panneaux inférieurs.

Annexe 3 Article



Methane emission estimates using chamber and tracer release experiments for a municipal waste water treatment plant

C. E. Yver Kwok¹, D. Müller², C. Caldow³, B. Lebègue¹, J. G. Mønster⁴, C. W. Rella⁵, C. Scheutz⁴, M. Schmidt^{1,6}, M. Ramonet¹, T. Warneke², G. Broquet¹, and P. Ciais¹

¹Laboratoire des Sciences du Climat et l'Environnement (LSCE/IPSL), CNRS-CEA-UVSQ, Centre d'Etudes Orme des Merisiers, Gif sur Yvette, France

²Institute of Environmental Physics, University of Bremen, Otto-Hahn-Allee 1, 28359 Bremen, Germany

³Centre for Atmospheric Chemistry, University of Wollongong, Wollongong, NSW, 2522, Australia

⁴Department of Environmental Engineering, Technical University of Denmark, Bygningstorvet – Building 115, 2800 Lyngby, Denmark

⁵Picarro Inc., 3105 Patrick Henry Drive, Santa Clara, CA, USA

⁶Institut für Umweltphysik, University of Heidelberg, Heidelberg, Germany

Correspondence to: C. E. Yver Kwok (camille.yver@lsce.ipsl.fr)

Received: 9 December 2014 – Published in Atmos. Meas. Tech. Discuss.: 19 March 2015

Revised: 19 June 2015 – Accepted: 24 June 2015 – Published: 17 July 2015

Abstract. This study presents two methods for estimating methane emissions from a waste water treatment plant (WWTP) along with results from a measurement campaign at a WWTP in Valence, France. These methods, chamber measurements and tracer release, rely on Fourier transform infrared spectroscopy and cavity ring-down spectroscopy instruments. We show that the tracer release method is suitable for quantifying facility- and some process-scale emissions, while the chamber measurements provide insight into individual process emissions. Uncertainties for the two methods are described and discussed. Applying the methods to CH₄ emissions of the WWTP, we confirm that the open basins are not a major source of CH₄ on the WWTP (about 10 % of the total emissions), but that the pretreatment and sludge treatment are the main emitters. Overall, the waste water treatment plant is representative of an average French WWTP.

1 Introduction

Human activities cause greenhouse gas (GHG) emissions at a large scale, changing the atmospheric chemical composition by measurable and consequential amounts. Anthropogenic GHG emissions such as methane (CH₄) now represent a significant fraction of total greenhouse gas emissions

into the atmosphere. To better understand the anthropogenic sources of GHGs, with the goal of ultimately reducing these emissions, it is essential to accurately quantify the emissions at different spatial scales, from the country to the process scale, and to monitor the possible temporal variabilities. We can sort estimation methods into two groups depending on the type of measurement used: the top-down approach based on atmospheric measurements of GHGs at different scales (global, regional, local) and the bottom-up approach that uses activity data, emission factors and flux modeling to calculate emissions. Both approaches can be applied from the global to the process scale depending on the representativity of the measurements.

Methane is a potent anthropogenic greenhouse gas with a global warming potential 28 times as strong as that of CO₂ on a 100-year time horizon (Stocker et al., 2013). Primary sources of anthropogenic methane emissions are landfills, waste water treatment plants (WWTPs), rice paddies, ruminants and manure management, oil and gas production and transport activities. Combining the two approaches by using top-down measurements at all scales to validate or adjust benchmark bottom-up calculations and emission factors can help not only improve inventories by a more robust quantification but also provide valuable information for how to prioritize emission reduction activities.

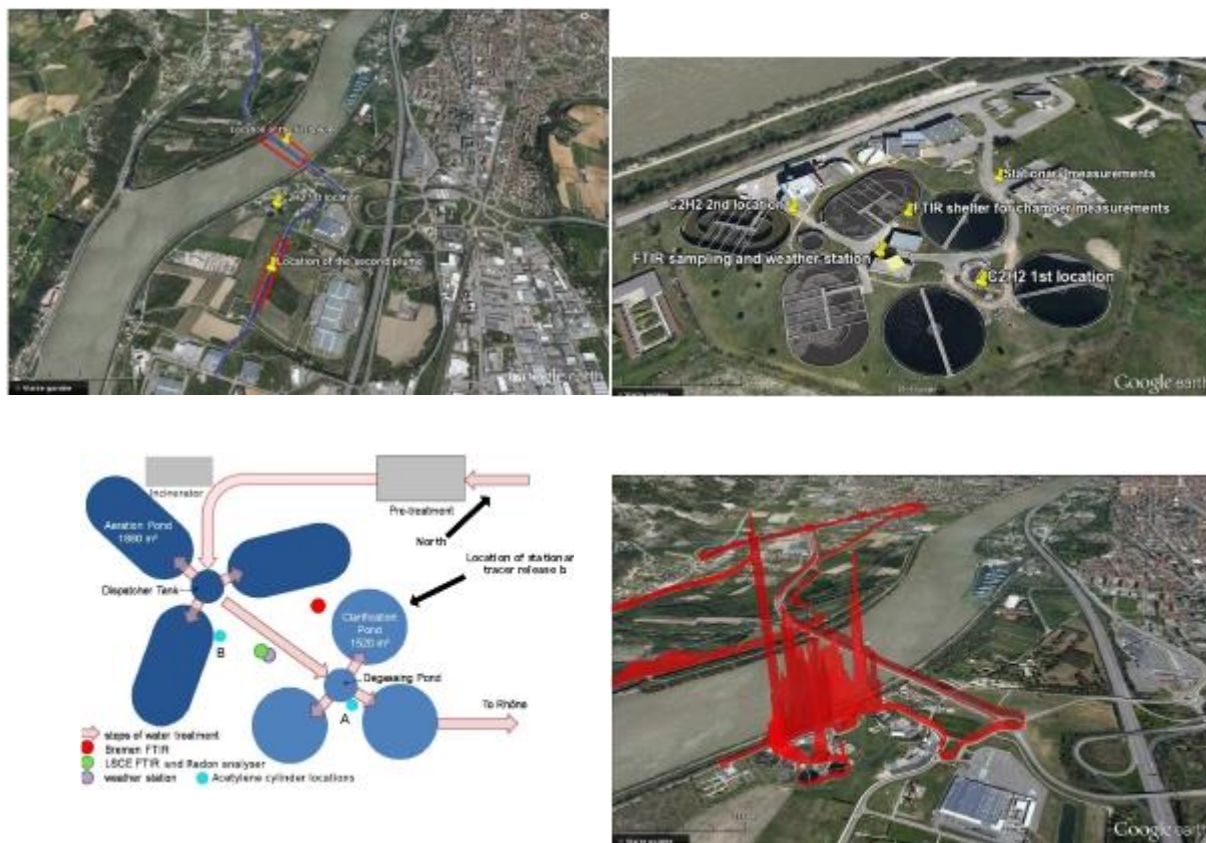


Figure 1. (a and b) Aerial view (Google Earth) of the WWTP. The blue lines show the driving paths during the tracer release experiment and the red rectangles show the location of the plumes. (c) Schematic view of the waste water treatment plant. (d) Aerial view of the WWTP with methane concentrations shown as red rectangles measured on 18 September with a northeast wind. The signals showed are above 1850 ppb. The highest signal near the incinerator is 10 ppm.

In France, methane emissions from waste management (waste water treatment and landfills) accounted for about 19 % of the total methane emissions in 2011 following the national inventory from CITEPA (CITEPA, 2013). Landfills are the largest emitter with 17 %, but waste water treatment plants still represent a non-negligible part (2 %). However, these values are estimated with 100 % uncertainty due to the difficulty in accurately estimating the biological demand of oxygen (BOD), quantity of CH₄ emitted by kg of BOD, fraction of treated incoming waste water and anoxic/oxic conditions, which are the parameters used by CITEPA to derive CH₄ emissions from WWTP (CITEPA, 2013). Several studies have been conducted in different countries to provide more accurate estimates of the emissions for WWTPs. Cakir and Stenstrom (2005) and El-Fadel and Massoud (2001) present estimations based on process modeling, but some studies such as Czepiel et al. (1993), Wang et al. (2011) and Daelman et al. (2012) calculate emissions using CH₄ measurements with mass budget. Finally, a recent study by Yoshida et al. (2014) used the tracer release method as described in this paper to estimate CH₄ and N₂O emissions

from a WWTP. In these papers, emissions vary from 0.011 to 1.3 kg yr⁻¹ per population equivalent depending on the WWTP design (e.g., depending on the use of aerobic or anaerobic processes, presence of a sludge digester) and the estimation method as the tracer release allows the capturing of leakage emissions that could be omitted by the other methods. For municipal WWTPs using activated sludge (aerobic) treatment, emissions still vary from 0.039 to 0.309 kg yr⁻¹ per population equivalent. This range of estimate shows that the WWTP CH₄ emissions depend on the design and the size of the WWTP. In France, according to the BDERU for 2008 (database for urban waste water, <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/306/1168/assainissement-traitement-collectif-eaux-usees.html>), there are about 18 600 WWTPs, half of which treat water for a fewer-than-500 population equivalent. However, the 6 % of WWTP with more than 10 000 population equivalent treat 80 % of the waste water. In this study, we focused on one of these medium-sized WWTPs that employs activated sludge treatment. We used two methods – chamber measurements and tracer release method with acetylene – that have been

rarely used on WWTPs to calculate GHG emissions at the process and the plant scale. We aimed not only to estimate the total emissions of the site but also to investigate individual processes and evaluate the missing elements between these two measurement scales. Another goal was to estimate the uncertainties for each method to provide a more robust emission estimation and be able to compare our results with other studies or inventories. An intensive measurement campaign was thus conducted at one of the WWTP of Valence, France, from 17 to 21 September 2012.

First, we present the details of the site under study, followed by the different emission estimation methods, measurement techniques and instruments employed during the experimental campaign. Finally, we present and discuss the results obtained for CH₄ from the process scale up to the site scale. All the emission estimates hereafter refer directly to CH₄, i.e., the notation kg of CH₄ day⁻¹ or kg of CH₄ yr⁻¹ per population equivalent is replaced by kg day⁻¹ or kg yr⁻¹ per population equivalent.

2 Description of the site

The WWTP is located in the southwest of the city of Valence, around 50 m east from the Rhône river, which flows in a north–south direction (see Fig. 1). Valence is located in the southeastern part of France, 500 km southeast of Paris, 100 km south of Lyon and 70 km southwest of Grenoble. The station is managed by Veolia France and treats the water for 150 000 inhabitant equivalents, which represents about 2800 m³ h⁻¹ with an exiting BOD of 35 kg m⁻³ (<http://www.valenceagflo.fr/stations-depuration>).

The water follows a several step treatment (see Fig. 1). After being filtered for solids, the water is filtered for sand particles (down to 200 microns in diameter) by sedimentation, and oil is removed by injection of air bubbles. The water is then distributed to three aeration basins (12 000 m³ each) via a dispatcher basin. In the aeration basins, air is periodically injected to help aerobic bacteria to digest the organic matter. The water and the sludge are sent to a degassing/dispatcher basin and then separated by sedimentation inside three clarification basins (6000 m³ each). The sludge from the different steps is collected and dried before being incinerated. The cleaned water from the overflow of the clarification basins is discharged into the Rhône river. During the campaign, one of the aeration basins was being cleaned, so only two were in use.

We anticipated the potential for methane release during all steps of the process. In the aeration basins, periods of aeration with aerobic reaction alternate with rests when anaerobic reactions can occur. Methane formed during these resting phases is then transported to the surface when aeration restarts and provokes a mixing of water. In the degassing basin, water is mixed and dissolved methane can be released. In the clarification basin, as there is a slow mixing, some de-

gassing could still be expected, with bacteria from the active sludge still producing methane. Finally, the sludge may still contain methane that could be emitted during centrifugation, storage and incineration. In addition, methane dissolved in the incoming water from the city will be released at the plant, starting from the first exposure to the atmosphere, and certainly during the aeration process. Figure 1d shows a qualitative image of the methane measured with the mobile instrument described in Sect. 4 around the site on 18 September with a southwest wind. We indeed see higher CH₄ concentrations on the site than outside with peaks for the degassing basin, the water pretreatment and the sludge incinerator.

3 Emission estimation methods

3.1 Chamber measurements on the basins

Depending on the basin areas under investigation, two different modes of chamber measurements were employed: (a) accumulation closed-chamber measurements (Frankignoulle, 1988) and (b) flow-through open-chamber measurements. The former mode was employed on the clarification basin (18 September) and on the aeration basin (19 September) outside of the aerated area of the basin, which had rather calm surfaces, and the latter on the aerated part of the aeration basin, where air is injected in the basin, resulting in a large air flux and turbulent surface (see Figs. 2 and 3).

Accumulation (closed-chamber) measurements

The chamber was closed against ambient air and the mass flux F is calculated from the linear increase of the measured gas mole fraction in the chamber with time (see Fig. 3a):

$$F = \frac{\Delta C}{\Delta t} \frac{pVM A_{\text{basin}}}{RTA}, \quad (1)$$

where $\frac{\Delta C}{\Delta t}$ is the fitted linear increase of the gas mole fraction in the chamber with time (mol mol⁻¹ s⁻¹), p is the pressure in the floating chamber (Pa), T the temperature (K), R the universal gas constant (8.314 m³ Pa K⁻¹ mol⁻¹), V represents the volume of the chamber (m³), A the water surface area enclosed by the chamber (m²), A_{basin} the area of the basin (m²) and M the molar mass of methane (g mol⁻¹). Fluxes were converted to the unit g day⁻¹. The chamber had a small vent hole (ca. 10 mm in diameter). When the chamber was first placed on the water, it was vented to the atmosphere to allow the chamber pressure equalize to atmospheric pressure. After about 20 s, the vent was closed. Ambient pressure was recorded at the weather station.

As for the errors, five main sources of uncertainty were considered. First, the error associated with the linear fit was taken into account and calculated as the coefficient of variation (CV). Secondly, the uncertainty associated with the volume of the chamber was considered. This uncertainty arises both from the initial measurement of the total volume of the

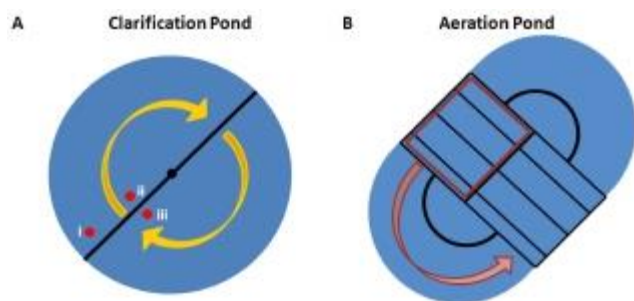


Figure 2. Schematic of the two basins that were measured with the floating chamber. **(a)** Clarification basin: the yellow arrow shows the direction in which the arm rotates. The red dots and symbols refer to the location of the chamber during runs 1, 2, 3 (symbol i), 4, 5, 7 (symbol ii) and 6, 8, 9 (symbol iii). **(b)** Aeration basin: the red rectangle denotes the aeration area, the arrow the water flow.

chamber and the uncertainty associated with the water level in the chamber. Because of the conic shape of the chamber, the uncertainty of the water level also affected the uncertainty of the water surface area enclosed by the chamber. Here it was assumed that the water level varied by 1 cm. The uncertainties associated with the pressure and temperature sensors were also considered in terms of the confidence interval provided by the manufacturer. The overall uncertainty was calculated for each run using propagation of uncertainties (Bevington and Robinson, 2003).

Flow-through (open-chamber) measurements

The chamber was modified for flow-through measurements with five small holes (ca. 10 mm in diameter) present in the top of the chamber to allow excess injected air to escape. During aeration times, the air in the chamber was replaced within a few minutes. Hence, the gas concentration in the chamber represented the concentration in the aeration air emitted from the basin once several mixing times in the chamber volume had occurred. Therefore, the mass flux of the emitted gas could be calculated by the amount of injected air, the gas concentration in the injected air and its integration over time (see Fig. 3b):

$$F = \sum_i (C_{\text{chamber}} - C_{\text{background}}) \frac{M}{V_m} \frac{dV_{\text{aeration}}}{dt} A_{\text{aeration}}, \quad (2)$$

where C_{chamber} is the gas mole fraction measured in the chamber (mol mol^{-1}), $C_{\text{background}}$ is the background gas mole fraction in the injected air, $\frac{dV_{\text{aeration}}}{dt}$ is the volume of air injected inside the basin per time ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$), M is the molar mass of CH₄ (g mol^{-1}), V_m is the molar volume of ideal gases ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$) and A_{aeration} is the surface area of the aeration area in the aeration basin. The volume of air injected in the aeration basins was monitored with an Endress + Hauser AT70 flowmeter. The uncertainty given by the manufacturers is 2 %. The air injected into the aeration basin was ambient

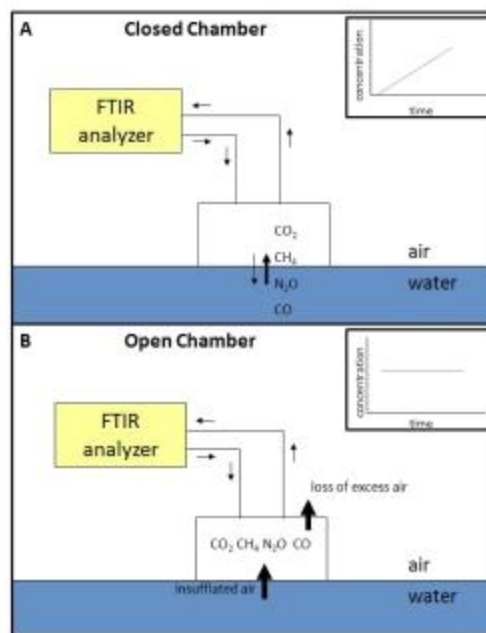


Figure 3. Schematic showing different modes of chamber deployment. **(a)** Conventional floating chamber used on a calm surface (accumulation closed-chamber measurements). The schematic concentration vs. time points out how the gas accumulates in the chamber over time (in case of a positive net flux from water to air). This increase is linearly approximated and from the slope, the flux is calculated. **(b)** Flow-through open chamber: the excess air escapes and the concentration measured in the chamber relates directly to the concentration in the emitted air. Thus, here we refer to the concentration reached in one time interval.

air. Note that multiplication with A_{aeration} contains the assumption that air is injected homogeneously in the basin. As the air is released from approximately evenly spaced diffusers at the bottom of the basin, we think that this assumption is warranted. The uncertainty was then calculated with error propagation, taking into account both the uncertainty of the injected air volume (2 %), the uncertainty of the background CH₄ concentration and the error of the CH₄ measurement.

3.2 Tracer release method

The tracer release method consists of releasing a tracer gas (here C₂H₂) at a known rate from a location which is collocated with the unknown emission of a trace gas to be determined, here CH₄. This method has often been used in previous studies to determine CH₄ from landfills and more recently WWTPs (Czepiel et al., 1996; Galle et al., 2001; Spokas et al., 2006; Fredenslund et al., 2010; Mønster et al., 2014b; Yoshida et al., 2014). Concentrations of the tracer as well as the gas of interest are measured using a mobile instrument downwind in the co-propagating plumes. The ratio of the area of the two plume signals is proportional to the emission rate. Thus, knowing the emission rate of the released gas

Table 1. Instruments used during the campaign and their specifications.

Instrument	Integration time used in the study	Species	Uncertainty for species of interest
FTIR LSCE	1 min/30 min	CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O, CO and	< 0.1 % (CH ₄)
FTIR Bremen	5 min	CO ₂ , ^{δ13C} CH ₄ , N ₂ O, CO and	< 0.1 % (CH ₄)
CRDS	1 s/1 min	^{δ13C} CH ₄ , CO ₂ , C ₂ H ₂ , H ₂ O	< 0.1 % (CH ₄), < 5 % (C ₂ H ₂)
Weather station	1 min	Wind speed, wind direction, temperature, relative humidity and atmospheric pressure	3 %, 3°, 0.3 °C, 3, 0.05 %

and the concentrations of both gases, we could calculate the emission rate of the gases of interest:

$$F_{\text{CH}_4} = F_{\text{C}_2\text{H}_2} \frac{A_{\text{CH}_4}}{A_{\text{C}_2\text{H}_2}} \frac{M_{\text{CH}_4}}{M_{\text{C}_2\text{H}_2}}, \quad (3)$$

where F_{CH_4} are the emissions of CH₄ (kg h⁻¹), $F_{\text{C}_2\text{H}_2}$ are the known emissions of C₂H₂ (kg h⁻¹). $\frac{A_{\text{CH}_4}}{A_{\text{C}_2\text{H}_2}}$ is the ratio of the areas under the signals of CH₄ and C₂H₂ once the background subtracted and $\frac{M_{\text{CH}_4}}{M_{\text{C}_2\text{H}_2}}$ is the ratio of the molar

masses of CH₄ and C₂H₂. For stationary experiments, Eq. (3) was modified such that the slope of the CH₄ vs. C₂H₂ linear regression was used to calculate the unknown flux instead of the area under the signals. Indeed, in this case, as there was no crossing of the plumes, there is no area under the signals to integrate but instead a mixed signal varying with the wind direction.

In this method, the uncertainties arise then from the concentration measurements, the tracer flux and the collocation of the plumes. CH₄ and C₂H₂ concentration errors are less than 0.1 and 5 %, respectively, for 1 s average. Once the gas cylinder is installed and regulated, the flow of the tracer gas is steady and well known, and this error depends on the precision, the reproducibility (given by the manufacturer) and the reading error. The precision is defined by the maximum value that the flowmeter can read and is here below 2 % on 1507 Lh⁻¹ (Mønster et al., 2014a). The reproducibility on the read flow is 0.5 % and the reading error is estimated as a quarter the size of the float, i.e., 1 mm. Thus the maximum total uncertainty on the C₂H₂ flow is 0.5 kg day⁻¹ with the precision being the major factor.

The main uncertainties come from the imperfect collocation of the plumes and from the analysis of the plumes, especially the background determination for CH₄ and the calculation of the areas, as the signal/noise ratio is not very high in this study. Indeed, even while driving several hundreds of meters out of the plumes, in the “WWTP-free” air, the background for CH₄ was still highly variable from one crossing to the other. To address this issue, the background for each CH₄ plume was calculated using a linear regression between

the first and last point of the peak instead of removing an average background value for the whole event. Once this background was subtracted, the ratio of the areas was calculated. C₂H₂ background values were almost 0, so no background was subtracted. We used 1 s averaged data. Indeed, the more data points are used, the better the resolution of the signal is, allowing for a finer area estimation, which is the observation we are looking to extract. The autocorrelation of the errors on the 1 s data is taken into account in the global error which is the aggregation of the different errors. To estimate the non-collocation error, we ran one experiment with the C₂H₂ cylinder at a different location; however, due to the small amplitudes of the signal as well as the CH₄ high noise, these data could not be used quantitatively. To reduce this error as much as possible, we drove far enough away as was convenient with the existing roads (500 m to 1 km away) to consider the two signals collocated. The goal is also to position the cylinder such as it is neither downwind nor upwind of the CH₄ source to minimize dispersion discrepancies. We also discuss this assumption qualitatively in Sect. 5.

4 Instruments and setup

During this 1-week campaign, two Fourier transform infrared (FTIR) analyzers measuring CO₂, CH₄, N₂O, CO and ^{δ13C} in CO₂ (Ecotech and University of Wollongong, Australia), one cavity ring-down spectroscopy (CRDS) instrument (custom prototype, Picarro Inc., Santa Clara) measuring CH₄, CO₂ and H₂O or C₂H₂, CH₄ and H₂O and a weather station were installed to measure GHG concentrations and/or estimate CH₄ emissions (see Fig. 1 and Table 1). Here, we focused only on CH₄ and C₂H₂ concentrations even though the instruments measured more species. One of the FTIR analyzers was used to measure samples from the basins with the chamber technique described above and the second mostly sampled air at the same location as the weather station but performed some measurements above the basins as well. These ambient air measurement gave a general picture of the conditions during the campaign and the concentration variability. The CRDS instrument, used for the tracer release

method, was installed in a car along with a real-time GPS device and was thus mobile except for a one-night-long comparison with the FTIR. The instrumental techniques and the setup of the instruments during the campaign are detailed hereafter.

4.1 FTIR analyzers

An FTIR analyzer records a spectrum over a broad IR range (1800–5000 cm⁻¹), thereby offering the possibility of measuring a large number of species simultaneously. Spectra are stored and can be analyzed at a later date with a different method to get data with a higher accuracy or study new species. In the FTIR, the infrared signal passes first through a Michelson interferometer, then this modulated beam traverses the sample cell. The resulting time-modulated signal is then converted into an infrared spectrum through Fourier transform. The FTIR analyzer operated by the LSCE is a commercially available Ecotech instrument. The instrument operated by the Bremen University was built at the University of Wollongong, Australia. Both instruments are functionally identical. A detailed description is found in Griffith et al. (2012) and Hammer et al. (2012). Briefly, each of the two instruments consists of a commercially available FTIR interferometer (IRcube, Bruker Optics, Germany) with a 1 cm⁻¹ resolution coupled with a 3.5 L multi-pass cell with a 24 m optical path length (PA-24, InfraredAnalysis, Anaheim, USA). The cell and the interferometer are put together on an optical bench inside a temperature-controlled chamber. An in situ PT100 platinum resistance thermometer and a pressure sensor (HPM-760s, Teledyne Hastings, USA) are installed on the multi-pass cell. Nitrogen (grade 4.5) is used to purge the interferometer housing as well as the transfer optics between the cell and the interferometer. A drying system composed of a 24 in counter-flow Nafion dryer (Permapure, Toms River, NJ, USA) followed by a chemical dryer (Mg(ClO₄)₂) was located upstream from the cell.

During the campaign, both instruments were installed in small shelters without air conditioning. The first one, operated by LSCE, was installed to sample ambient air above the whole station for the majority of the time. During the last day, air was sampled above different basins. For this instrument, the pressure of the cell is controlled using a mass flow sensor mounted at the outlet of the cell, and the flow is controlled by another mass flow controller installed upstream from the drying system. Four calibration gases and a control gas were used regularly during the 5 days of the campaign for calibration (once a day, 45 min for each calibration gas) and quality control (every 3–4 h). During these 5 days, the temperature inside the shelter sometimes exceeded 30 °C. In order to keep the performances unchanged, the FTIR and the cell were kept at 32 °C instead of the typical 30 °C. However, the temperature variations in the shelter were leading to cell temperature fluctuations, and therefore the reproducibility error was higher than in the laboratory (0.01 vs. 0.005 %, respectively).

The main sampling inlet was installed on top of a building located between the clarification and the aeration basins at about 7 m a.g.l. Ambient air measurements took place from 17 September 17:00 to 20 September 2012 14:00 and then from 20 September 18:30 to 21 September 2012 05:00. During the afternoon of 20 September, measurements above the clarification, the aeration and the degassing basins were taken with the LSCE FTIR analyzer sampling inlet 50 cm above the basins to compare with the ambient sampling.

The second FTIR was operated by the Bremen University and was used to analyze samples from a floating chamber operated on the clarification and the aeration basins. Due to the complexity of moving the shelter or deploying longer lines, no other places, such as the pretreatment area, could be measured with the chamber. The chamber consisted of a large upside-down flower pot surrounded by a tractor tire inner tube, which served as a floating device. The edge of the flower pot was filled with water, so that the chamber was sealed with respect to the water surface. The edge extended 3 cm into the water. A 12 V computer fan inside the chamber ensured mixing of the air in the chamber. The volume of the chamber was 0.10 m³, and the surface area of the water in the chamber was 0.28 m². The chamber was connected to the FTIR in situ analyzer using PFA sampling lines and air from the chamber was circulated in a closed loop through the analyzer with a flow rate of 0.06 m³ h⁻¹. The data were calibrated using a suite of secondary standards measured once during the campaign with methane concentrations ranging from 1.8 to 40 ppm.

On the clarification basin, chamber placements aimed to capture spatial flux variations and covered three approximate positions as indicated in Fig. 2a. The clarification basin possessed a rotating arm, or mixer, that was used to gently stir the basin and encourage the drainage of benthic sludge towards and out of a central hole at the bottom of the basin. Whilst the mixer was on, the floating chamber was tethered to the rotating arm and moved very slowly with the arm. Consequently, whilst sampling, the chambers moved about one-half to one full rotation around the basin. The movement-induced turbulence was assumed to have a negligible effect on the flux, as the arm rotated at a slow rate, covering one rotation of 360° in approximately 30 min. Fluxes were calculated from the accumulation of methane in the chamber over time (closed chamber), as described above. On the aeration basin, two floating chamber measurements were conducted outside the aeration area. Focus was laid on measurements in the area where the aeration took place. Due to the high air flux in the aeration area, closed-chamber measurements were not suitable. Instead, we modified the setup and operated the chamber as open chamber over night (19–20 September), as detailed previously.

4.2 CRDS analyzer

For the mobile tracer release measurement, we used an acetylene/methane/carbon dioxide/water vapor analyzer based on cavity ring-down spectroscopy, an optical technology in which direct measurement of infrared absorption loss in a sample cell is used to quantify the mole fraction of the gas. This instrument (S/N DFADS2006, Picarro, Inc., Santa Clara, CA) is a custom analyzer based upon a standard C₂H₂/CH₄/H₂O model (G2203, Picarro, Inc., Santa Clara, CA) to which a high precision CO₂ measurement was added (Crosson, 2008). The inherent stability of the CRDS instrument allows it, when properly calibrated to traceable reference standards, to deliver accurate measurements that need very infrequent calibration relative to other CO₂ and CH₄ instrumentation. The overall measurement interval is just below 1 s (i.e., one to two measurements registered during 1 s). There are two modes of operation for this analyzer: a C₂H₂/CH₄/H₂O mode and a CO₂/CH₄/H₂O mode. The spectroscopy of CO₂, CH₄ and H₂O is identical to the algorithms that are used in several standard models from the same manufacturer (e.g., models G1301, G2301, G2401); the performance of these instruments for atmospheric measurements of CO₂, CH₄ and H₂O has been described in detail elsewhere (Crosson, 2008; Chen et al., 2010; Winderlich et al., 2010; Rella et al., 2013; Fang et al., 2013). The basic performance reported in these papers should be highly representative of the performance of this analyzer. For the C₂H₂/CH₄ mode, the performances are described in details in Mønster et al. (2014b). A series of laboratory tests was performed in order to establish the basic performance of the analyzer, consisting of continuous measurements on prepared gas mixtures. The uncertainty calculated from these tests is summarized in Table 1. The CH₄ measurements were calibrated in the field using the same calibration gases as the LSCE FTIR. The C₂H₂ measurement was not calibrated directly with a standard gas but using another instrument. For our purpose, the instrument was installed in the back of a car and was powered by the car battery. It was connected to a GPS mounted on the car roof and to internet via a 3G router. This allowed us to visualize in real time the location and intensity of the concentrations we were measuring and to ensure we are totally crossing the emission plumes. The air inlet is fixed on the GPS and its length is about 1 m long.

The scope of this campaign was to test the tracer release method to estimate the whole site emissions using mobile measurements. Three releases were performed in that manner. However, when the wind conditions were favorable, one stationary experiment, focusing on a single element of the site, was also performed. The typical transects for the mobile measurements as well as the location of the stationary experiment are indicated on Fig. 1. Mobile measurements occurred on 17 and 18 September while fixed measurements with the inlet next to the LSCE FTIR inlet were performed during the night of 19–20 September. During the first three

releases, a 0.05 m³ cylinder of C₂H₂ was situated next to the degassing basin. The flow is controlled with a glass tube flowmeter (Sho-Rate from Brooks) with a precision better than 5 % and a reproducibility of 0.5 %. During the first release episode, the wind was coming from the south. Using the nearby bridge above the Rhône (about 500 m away), we transected the plumes about 10 times. The plumes were located on the bridge and we drove before and after for at least the same distance as the length of the bridge to ensure that we were back on background levels. The flow on the flowmeter was fixed at 40 mm which translates to 10.3 kg day⁻¹. Later that day, a stationary experiment was performed to measure the emissions from the degassing basin with the car parked about 65 m away from it and the flowmeter was adjusted to a flow of 10.6 kg day⁻¹. The C₂H₂ gas cylinder was situated on the eastern edge of the degassing basin, about 7 m east of the center of the 5 m radius basin. On 19 September, the wind was stronger and coming from the north. The instruments were driven along the roads south of the station about 400 m away to cross the plumes. As for the previous day, we ensured that the plumes were fully crossed. The flow on the flowmeter was adjusted to 105 mm to compensate for the stronger dispersion which translates to 27.8 kg day⁻¹. Finally, a last experiment with the C₂H₂ cylinder close to the clarification basin to the station was conducted.

4.3 Weather station

A weather station (WXT520, Vaisala) was installed next to the FTIR and radon analyzer inlets. Wind speed, wind direction, temperature, relative humidity and atmospheric pressure were measured every second and averaged every minute.

5 Results

In this section, we present first the weather conditions and the concentration measurements that allowed us to get a general picture of the site and to estimate our instruments comparability. Then, we show the results from the two methods to estimate CH₄ emissions.

5.1 Continuous ambient air measurements

The CH₄ concentrations from the LSCE FTIR analyzer, the wind speed, the wind direction and the temperature measured during the whole campaign (except the sampling above the basins) are shown in Fig. 4. Using the wind direction, we plotted the wind rose for the whole campaign. It can be seen from the wind rose and the time series that the wind varied between two major directions during the campaign: south-southwest (SSW) and northeast. During the first day, the wind was variable but came mainly from the SSW direction. On 17 September, the wind direction was the same and steadier. On 19 and 20 September, the wind direction was again more variable with northeast being the main direction.

Temperatures followed a typical daily pattern and varied between 10 and 24 °C.

CH₄ concentrations varied between 1900 and 3000 ppb. The gaps in the data correspond to calibration periods and sampling above the basins. The highest concentrations were observed on the first and last days matching stable air mass (almost no wind speed and quick changes in wind directions). We compared these data to a suburban site, Gif-sur-Yvette (about 50 km southwest of Paris), plotted in grey in the upper panel. We see that the concentrations measured there did not present peaks like measured at the WWTP. This supports the hypothesis of very local emissions from the plant elevating the measured concentrations up to 1000 ppb above what is observed in suburban area sites that are not located on a local source spot. On the concentration wind rose, we observed no preferential direction of higher concentrations. Note that for the direction with few data and low wind speed, we observed high concentrations that can be expected from a slower dispersion.

5.2 Instrument comparison

During the last night (20 to 21 September), the CRDS and the FTIR analyzers inlet lines were placed next to each other to sample the same air. The comparison of the two is shown in Fig. 5. Contrary to the FTIR analyzer, which was calibrated regularly during the entire campaign, the CRDS analyzer was calibrated only once before the in situ measurements. However, a good agreement was observed between the two instruments with a mean difference of 2.4 ± 3.9 ppb (SD). The WMO recommendation for laboratory intercomparison is < 2 ppb in background air (WMO, 2011). We can then reasonably expect that if we had calibrated the CRDS instrument more often, we would have reached the recommended goal even for polluted air masses. Indeed, more frequent calibrations would have helped to compensate the temperature and atmospheric pressure influences on the measurements. However, the best solution would be to have the instruments in insulated shelters. Moreover, in the case of the tracer release, no calibration is needed as the instrument is linear in the range of measured concentrations and we use differences to the background to infer the fluxes.

5.3 Process-scale measurements and fluxes

Clarification basin

During the floating chamber deployment (accumulation mode), the CH₄ concentration increased in the chamber over time. A total of eight chamber runs were made on the clarification basin. Where possible (see discussion below), the increase was approximated by linear least-square fitting and the fluxes were calculated. Only four out of eight floating chamber measurements on the clarification basin exhibited an approximately linear increase (chamber runs 2 (from minute

Table 2. Fluxes measured during chamber measurements on the clarification basin.

	Chamber run no.	Mixer	CH ₄ flux (mg min ⁻¹)
Diffusive emissions ^a	2	Off	2.2 ± 0.1
	3	Off	2.2 ± 0.1
	4	Off	3.1 ± 0.2
	7	On	7.6 ± 0.4
Erratic emissions ^b	1	Off	108.5 ± 6.4
	5	On	168.8 ± 9.9
	8	On	72.9 ± 4.3
	9	On	18.5 ± 1.1

^a The fluxes were calculated by a linear fit because diffusive flux could be assumed.

^b The observed concentration increase was not linear. The numbers are based on a linear fit of the steepest increase over a 10 min period. The fluxes calculated represent an upper limit.

7 on), 3, 4, 7; see Fig. 6b–d and f). The emissions calculated from these measurements averaged 3.8 mg min^{-1} (for the individual values see Table 2). The standard deviation, calculated to assess the spread of the individual measurements, was 2.6 mg min^{-1} . It is reasonable that upscaling to the whole basin introduced uncertainty when not all locations on the basin were covered by our measurements. The uncertainty in volume and area contributed to the squared total error by 52 and 48 %, respectively, for all four diffusive flux measurements. The uncertainties associated with CV, pressure and temperature were negligible. Based on our four measurements, we consider the obtained average of 3.8 mg min^{-1} or 5.4 g day^{-1} to give the order of magnitude of the diffusive exchange flux, which represents the lower limit of the total emissions from the clarification basin. For the other four measurements (see Fig. 6a, e, g and h), the increase cannot be linearly approximated. Due to the very sudden increase of the methane concentration in the chamber, we think that erratic methane emissions caused this nonlinearity, i.e., ebullition. Since such events might occur more frequently close to the rotating arm and the number of measurements is too small for estimating the frequency of such events, it is difficult to estimate the basin methane flux generated by erratic events. However, we can state that the highest average flux for these measurements over a 10 min period was 169 mg min^{-1} (chamber run 5, Fig. 6e).

Overall it can be stated that the fluxes of methane were higher when the mixer was on and the arm rotated. The rotating arm extended down through the water column and caused increased turbulence at the water–air interface, throughout the water column and within the methane-rich sediments. The increased turbulence combined with resultant release of methane from the sediments could very likely explain the elevated flux and the high variability of the fluxes whilst the mixer was on. Runs 1 and 5 both show a high CH₄ flux that differs remarkably from the other chamber runs. These runs

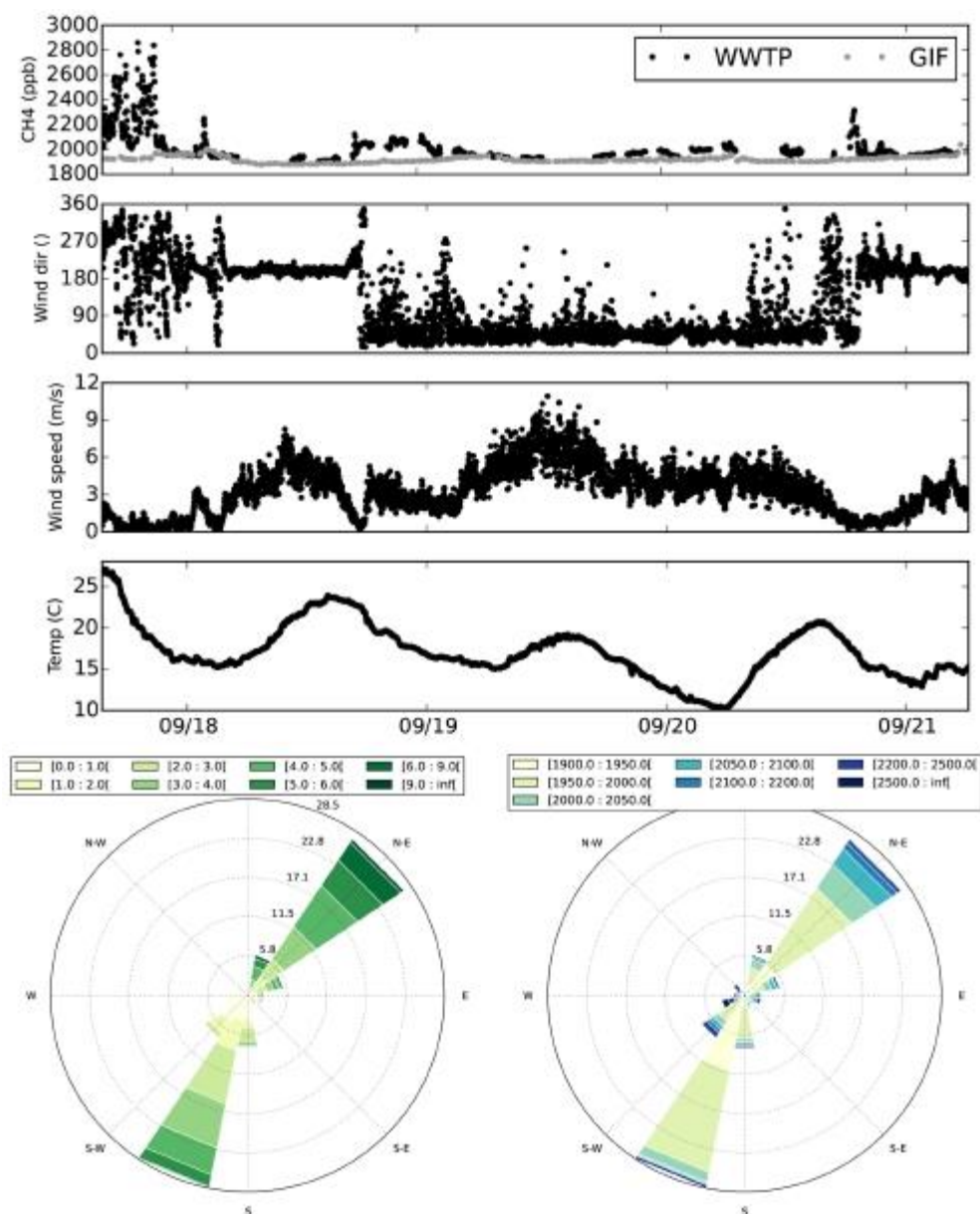


Figure 4. Upper panel: CH₄ concentrations from the LSCE FTIR analyzer at Valence and from the suburban station of Gif-sur-Yvette, wind speed, wind direction and temperature during the campaign. Lower panel: wind roses of the wind speed (m s⁻¹) and CH₄ concentration (ppb) during the campaign.

were the first measurements conducted after the mixer was turned off (run 1) and on (run 5). The switching of the mixer on and off may have momentarily increased ebullition, resulting in the nonlinear and rapid increase of the concentration in the chamber (see Fig. 6a and e). Repeated measurements at different locations in the basin and under different conditions (mixer on/off) could further reveal the actual pattern of the fluxes from the clarification basin.

Considering the lower limit (diffusive flux) of the observed fluxes, we can state that the emissions from the clarification basin due to diffusive emissions are about 5.4 ± 3.0 g day⁻¹.

In addition to the diffusive emissions, we observed erratic methane emissions, most likely due to bubbles, which would explain the very sudden increase to very high methane concentrations. Within the short time of measurements on the basin (1 day), it was not possible to do a systematic study of the methane emissions due to these erratic events. Therefore, here we can only provide an approximate estimate for erratic fluxes from the basin. We choose this approximate estimate in a way that it expresses the maximum erratic flux that we can consider possible according to our measurements. For this, we took the highest of the four erratic fluxes we mea-

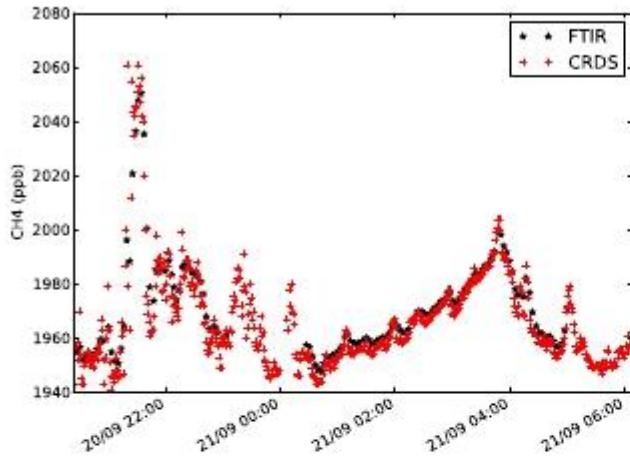


Figure 5. Comparison of CH₄ concentrations from the LSCE FTIR and CRDS analyzers during the night of 20 September.

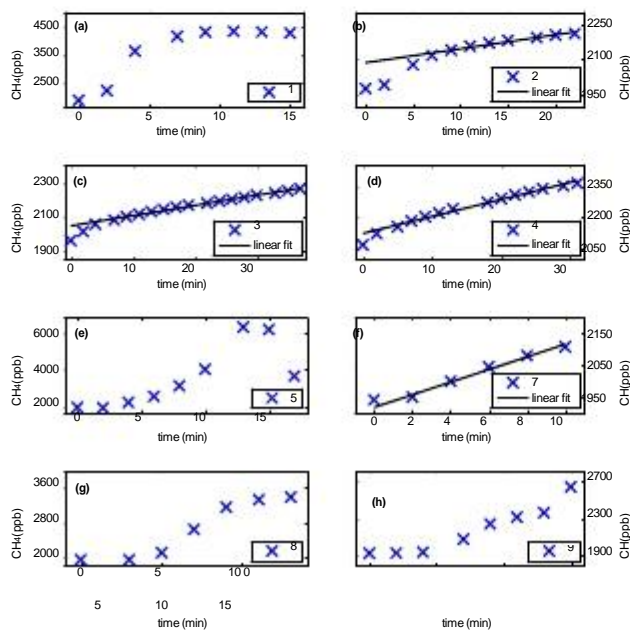


Figure 6. Floating chamber experiments conducted on the clarification basin when the mixer was off (a–d) and on (e–h), respectively.

sured and assumed that this flux, measured over 10 min, occurred for 24 h over the entire area of the basin. In that case, the emissions would sum up to 243 g day⁻¹.

Aeration basin

The fluxes from outside of the aeration area and their uncertainties were derived in the same way as for the diffusive emissions from the clarification basin. We calculated a mean flux of 36 ± 2 g day⁻¹ (38 ± 2 and 34 ± 2 g day⁻¹). This is more than 6 times higher than the diffusive flux measured on the clarification basin. We have no measurement for non-linear fluxes on the aeration basin, therefore, the value given here (36 g day⁻¹) is a conservative estimate including the dif-

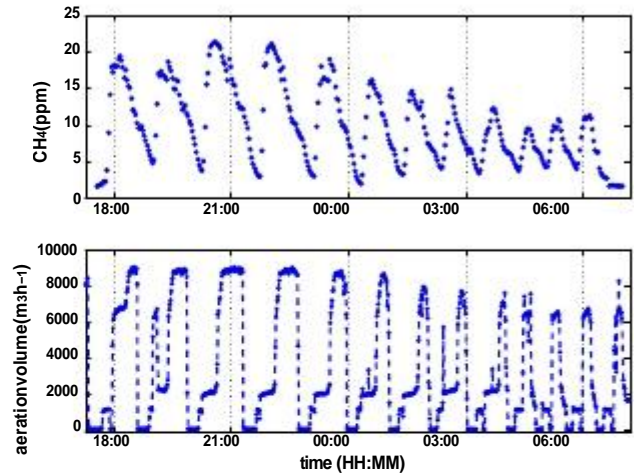


Figure 7. Measurements in the aeration area of the basin. Upper panel: methane concentration vs. time. Lower panel: respective volume of injected air during the same time period.

usive flux only and would represent the lower limit of the total flux (diffusive + erratic) from this area. The fluxes are very different where the aeration takes place. There, the floating chamber was operated in flow-through mode over night. Figure 7 shows the CH₄ mixing ratios in the chamber (upper panel) and the amount of injected air (lower panel). It can be seen that when the aeration starts, the methane concentration rises up to a maximum and already decreases before the aeration stops. We think that during the phases when no air and thus no oxygen is injected, there is a buildup of methane in the basin. Once the aeration starts, the methane is emitted from the basin with the aeration air.

The night measurements cover approximately 13 h and are therefore believed to offer a reasonably good temporal coverage for upscaling. We calculated the CH₄ emissions with Eq. (2), with a background concentration of 1973 ppb,

which is the average ambient CH₄ measured with the LSCE FTIR during the night from 19 to 20 September. Accordingly, 553 ± 17 g day⁻¹ was emitted from the aeration basin (with the uncertainty of the background CH₄ concentration, taken as the largest deviation from the mean, equal to 2.5 %).

It can further be seen from Fig. 7 that the methane concentration maxima are lower during the late night than in the evening. In fact, an overall decrease of the maxima can be observed, along with shorter periods of non-aeration. Figure 8 indicates a linear correlation between the length of the non-aeration period and the methane maximum that is observed during the subsequent chamber measurement (correlation coefficient $R = 0.86$). This supports our hypothesis that methane production occurs during non-aeration times, which is, in turn, responsible for the high methane emitted in the subsequent aeration phase.

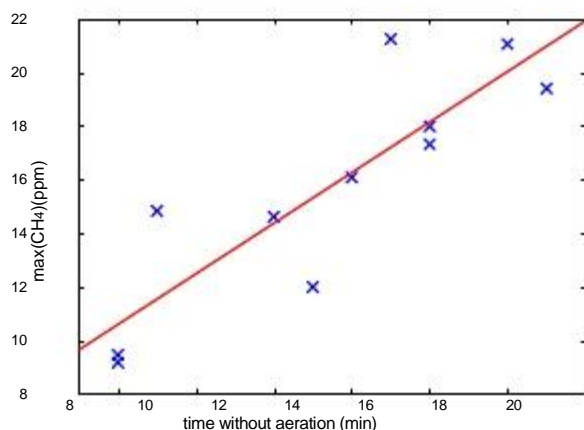


Figure 8. Methane maxima reached during the night chamber measurement vs. time without aeration. Blue are measurements; red is the linear fit.

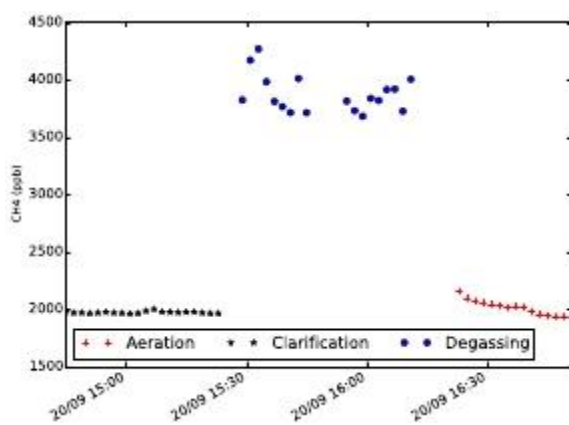


Figure 9. CH₄ concentrations measured by the LSCE FTIR analyzer over the different basins.

Degassing basin

It was not possible to measure the small degassing basin that feeds the clarification basins using the floating chamber method due to the obstructed access to this basin. However, measurements above the clarification, aeration and degassing basins were performed with the LSCE FTIR analyzer sampling inlet 50 cm above the basins (see Fig. 9). For the aeration and the clarification basins, the concentrations at the time of measurement were close to the concentrations measured for the whole station. For the degassing basin, elevated concentrations of CH₄ are measured up to 4300 ppb. The mobile CRDS CH₄/C₂H₂ instrument was also used to quantify the emissions from this source. On 18 September, with winds originating from the SSW, driving both immediately upwind and downwind of this basin (within 10 m) and the nearby clarification basin, a clear and distinct plume from this basin was identified. No significant emissions were observed from any of the clarification basins consistent with

the floating chamber measurements. The measurement vehicle was parked at a distance about 9 times greater than the separation of the C₂H₂ and CH₄ sources. We expect the plumes should be reasonably mixed at this distance, especially given the strong afternoon turbulent mixing of the atmosphere when these measurements were made (see Fig. 4). Under these well-mixed conditions, the static plume correlation method can be employed to estimate the emissions of CH₄. About half an hour of CH₄ and C₂H₂ measurements were made at this location, with the wind wafting the plumes back and forth across the measurement location. The winds came reliably from the SSW during this time, meaning that the measurements were not polluted by methane from the aeration basins or incineration building. The time series of C₂H₂ and CH₄ are shown in Fig. 10b. The signals are clearly correlated. We plotted methane as function of C₂H₂ and fitted the resulting distribution with a linear function. The fit has a slope of $0.244 \text{ ppb}_{\text{CH}_4} \text{ ppb}^{-1}_{\text{C}_2\text{H}_2}$, with an R^2 of 0.62.

Given the release rate of 10.6 kg day^{-1} for C₂H₂, we found that the methane emissions from the degassing basin were $1.13 \pm 0.5 \text{ kg day}^{-1}$. Given the wind direction, this emission number could include emissions from one or more of the clarification basins. However, whilst the floating chamber measurements showed that maximum emissions from the clarification basins were comparable (0.8 kg day^{-1}), on average they were about one-quarter of this amount. As this figure includes erratic fluxes, for which a conservative upper limit was given, the true fluxes are likely to be much lower. For example, if only diffusive emissions were included, then the flux would be smaller than 0.025 kg d^{-1} per basin. This compares to 1.135 kg d^{-1} from the degassing basin. Conclusively, the emissions from the clarification basin contribute only very little to the emissions from aquatic surfaces in the WWTP.

5.4 Plant scale

Figure 10a and c present measurements from CH₄ and C₂H₂ during the two successful tracer release episodes using dynamic measurements. We see that the acetylene baseline is very close to 0 and stable, while the CH₄ baseline varies between the releases and during them. The elevation of the signal above the background is on average 15–20 ppb for CH₄ and between 2 and 16 ppb for C₂H₂ which is 5 to 20 times lower than for the static measurements reflecting the distance to the sources compared to the static measurements. The ratio for each numbered peak was calculated and the results and their uncertainties are summed up in Table 3. We observe a large variability (approximately 35 %) between the plumes but with a consistent average between the two mobile release episodes. The average value over the 2 days is $34.2 \pm 11.6 \text{ kg day}^{-1}$ or $83 \pm 28 \text{ g yr}^{-1}$ per inhabitant. The errors here represent the SD of the measurements and therefore also include the emission variability.

Table 3. CH₄ emissions (kg day⁻¹) for the whole station using the tracer release method.

North wind		South wind	
Transect	CH ₄ emissions (kg day ⁻¹)	Transect	CH ₄ emissions
1	19.1 ± 0.5	1	28.7 ± 0.5
2	21.0 ± 0.5	2	49.6 ± 0.5
3	48.1 ± 0.5	3	30.0 ± 0.5
4	42.1 ± 0.5	4	25.0 ± 0.5
5	47.3 ± 0.5	5	18.6 ± 0.5
6	35.9 ± 0.5	6	47.0 ± 0.5
7	46.3 ± 0.5	7	31.2 ± 0.5
8	22.9 ± 0.5	8	
Average	35.3 ± 12.5	Average	32.9 ± 11.35

6 Discussion

6.1 Uncertainties

In this paper, we used two methods to estimate emissions with associated uncertainties. These uncertainties and the parameters they arise from are summarized in Table 4. Depending on the methods, the uncertainties range from 5 to 60%. However, in most cases there are several parameters that can be determined more accurately to reduce these uncertainties. In Table 4 the parameters in bold are the parameters with the higher uncertainty.

In the case of the closed chamber, the water area enclosed by the chamber and the air volume in the chamber are the parameters associated with the strongest uncertainties. They eventually depend on the uncertainty of the water level. Consequently, a more accurate measurement of the water level in the chamber and a minimization of its variation should be aimed at if lowering of the total uncertainty is desired. The error associated with the water surface area can be fully eliminated by choosing a box over a conic chamber. With a box, the variation of the water level would not affect the surface area across which the exchange takes place.

For the open-chamber measurements, the uncertainty comes mostly from the injected air flow measurement and is related to the WWTP equipment (in this case the measurement uncertainty is 2%).

For the tracer release method, the largest uncertainties come from the collocation assumption of the signals and the baseline estimates. These uncertainties can be reduced by lengthening the period of “clean” air measurement between each plume crossing and by ensuring that the signals are correlated. Moreover, controlled release exercises as done by Mønster et al. (2014b) can help quantify the non-collocation error. In our study, when the acetylene cylinder was located near the degassing basin, the two signals were slightly shifted in time (not shown) depending on the direction we were driving. This shows that this location was not optimal for sampling the methane emissions from the station when still close to it (about 500 m). Judging by the horizontal displacement

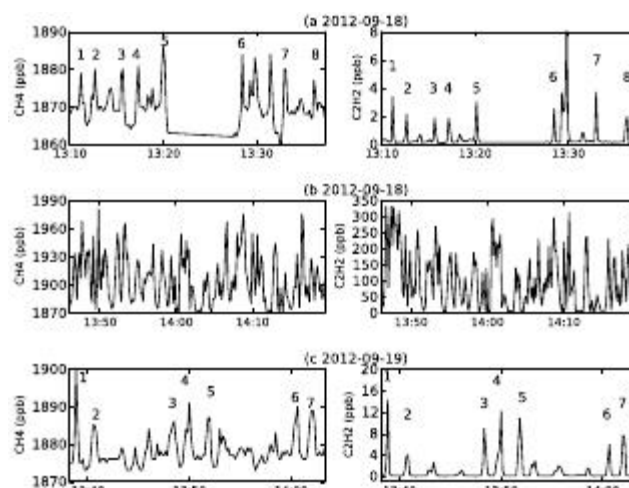


Figure 10. Concentrations of CH₄ and C₂H₂ during the three tracer release episodes. Episode (a): estimation of the whole plant emission on 18 September with a south wind; the C₂H₂ cylinder is located in A (see Fig. 1). Episode (b): estimation of the degassing basin emissions on 18 September with a south wind; the C₂H₂ cylinder is located in A. Episode (c): estimation of the whole plant emissions on 19 September with a north wind; the C₂H₂ cylinder is located in A. The numbers indicate the signals (peaks) that are used to calculate the CH₄ emissions.

of the plumes with respect to each other, and the direction of the wind, there was another methane source west of the degassing basin. When the cylinder was moved to the clarification basin, we observed an opposite horizontal displacement, which indicates that the cylinder was now located west to the axis of the methane plume propagating in the direction of the wind. It seems then that the optimal location would have been near the LSCE FTIR sampling lines. This means a displacement of about 50 m, which translates into an underestimation of 10–15% on the flux (Mønster et al., 2014b). This would translate into an average flux of about 38.9 kg day⁻¹, which lies within our uncertainty estimate (11.6 kg day⁻¹).

In summary, there is potential to reduce the uncertainty of each method, which should be considered when aiming for more robust WWTP emission estimates. Moreover, longer measurement campaigns over different times of the year would also allow us to catch the variability of the emissions of the site. Finally, if aiming for a general estimates, several WWTPs have to be investigated.

6.2 First insights into the Valence WWTP methane emissions

The results from the chamber and the tracer release measurements are summarized in Table 5. If we add the maximum contribution from the different basins, the emissions are approximately 3.1 kg day⁻¹, i.e., 8% of the total emissions observed from the facility using the tracer dilution method. We confirm then that the main source of emissions from the

Table 4. Summary of the uncertainties resulting from the different methods (in percent). The parameters with the higher uncertainty are in bold.

	Closed chamber	Open chamber	Tracer release
Uncertainties	6–60	3	15
Parameters	mixing ratio, chamber surface area and volume , pressure, temperature, linear fit	mixing ratio, air flow	mixing ratios, acetylene flux, correlation, baseline estimates

Table 5. Summary of the results from the process to the site scale. The given uncertainties were determined in different ways. Refer to the main text for details.

	Clarification basins (3)	Aeration basins (2) non-aeration area	Aeration basins (2) aeration area	Degassing basin (1)	WWTP
CH ₄ emissions (kg day ⁻¹)	0.02 ± 0.01	0.07 ± 0.01	1.11 ± 0.03	1.13 ± 0.24	34.2 ± 11.6
	+ emissions by erratic events (at most 0.77 ± 0.05)	+ emissions by erratic events (not determined)			

plant is not these basins but is located elsewhere, as shown in Fig. 1d.

In other studies presented in Daelman et al. (2012), the emissions from municipal waste water treatment plants using activated sludge treatment, such as the Valence plant, varied from 39 to 306 g yr⁻¹ per inhabitant. The higher limit was found for a plant using a sludge digester producing biogas. This unit was found to emit three-quarters of the total emissions of the plant, leaving approximately 77 g yr⁻¹ per inhabitant emitted by the other processes. The Valence plant estimate agrees with this last value (83 g yr⁻¹ per inhabitant).

We can also compare this estimate with inventories estimates. The European Database for Global Atmospheric Research (EDGAR, Olivier et al. (1996), which provides gridded maps, and the CITEPA, which is responsible for the French inventory, use the IPCC methodology to estimate CH₄ emission factors from WWTPs (see Eq. 4).

$$EF = \text{BOD} \times 365 \cdot B_0 \times \sum_x (WS_x \cdot \text{MCF}_x), \quad (4)$$

where B₀ is the maximum CH₄ production capacity, WS_x is the percentage of a certain process used in the WWTP and MCF_x is the conversion rate of this process. According to the hypothesis, the conversion rate for a WWTP like Valence (aerobic treatment) should be at the maximum 0.1 with a maximum of 0.4 if not well managed (IPCC chapter 6 table 6.3, http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/pdf/5_Volume5/V5_6_Ch6_Wastewater.pdf). The B₀ is usually estimated to be 0.6 kgCH₄ kg⁻¹BOD. CITEPA estimates for France an average emission factor of 74 g yr⁻¹ per inhabitant, which is very close to the Valence estimate. Using the data from the WWTP, we can calculate the conversion rate and compare it to the awaited value. Here, we find a conver-

sion rate of 0.07, which is in the expected range. From these first measurements, it seems then that the Valence WWTP is an average French WWTP in terms of CH₄ emissions.

7 Conclusions

We measured CH₄ at one of the waste water treatment plants in the city of Valence, France. Two instruments – FTIR and CRDS – combined with different methods – floating chamber and tracer release – were used. They allowed us to span several scales from the individual process to the site.

The duration of the campaign, 4 days only, was too short to accurately quantify the emissions and sample the site variability. However, we have shown that these methods are suitable to evaluate emissions at these different scales and that they complement each other. The estimated uncertainty for any of the methods is under 60 % and could in most cases be reduced by more experiments (e.g., controlled release for the tracer release method) or by a more precise measurement of the experiment apparatus (e.g., the area of the chamber in contact with the water). From a qualitative point of view, the emissions from the waste water plant are representative of an average French WWTP. The estimates on three structures from the plant, the aeration, clarification and degassing basins, show that even though these are the largest open structures on site, they are not the main emitters of methane on the plant. Concentration measurements seem to indicate that the incinerator building and the pretreatment could be the main sources. Finally, these estimates are in the same range of values as found in the literature.

This study demonstrates the use of new techniques, FTIR and CRDS analyzers, to estimate small-scale emissions and

help improve emission factors for bottom-up inventories. Longer periods of measurements are, however, necessary to be able to sample statistically significant numbers of events and get more accurate emission estimates.

Acknowledgements. We thank Veolia Eau and especially Julien Malandain, head of the waste water treatment network from Drôme-Ardèche, and all the staff including Sandy Chabanel, Cédric Comte, Yvan Blache and Nicolas Drut in the stations of Valence and Romans-sur-Isère for their technical help, great involvement and interest in the measurement campaign. We also thank the city of Valence for supporting this project. Thank you to Benoit Wastine and Cyrille Vuillemin from LSCE for their help in organizing the campaign. This campaign was funded through the BridGES project (supported by the Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines University, the French Alternative Energies and Atomic Energy Commission (CEA), the French National Center for Scientific Research (CNRS) and Thales Alenia Space and Veolia Water).

Edited by: D. Feist

References

- Bevington, P. R. and Robinson, D. K.: Data reduction and error analysis, McGraw-Hill, New York, USA, 2003.
- Cakir, F. and Stenstrom, M.: Greenhouse gas production: a comparison between aerobic and anaerobic wastewater treatment technology, *Water Res.*, 39, 4197–4203, doi:10.1016/j.watres.2005.07.042, 2005.
- Chen, H., Winderlich, J., Gerbig, C., Hofer, A., Rella, C. W., Crosson, E. R., Van Pelt, A. D., Steinbach, J., Kolle, O., Beck, V., Daube, B. C., Gottlieb, E. W., Chow, V. Y., Santoni, G. W., and Wofsy, S. C.: High-accuracy continuous airborne measurements of greenhouse gases (CO₂ and CH₄) using the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique, *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 375–386, doi:10.5194/amt-3-375-2010, 2010.
- CITEPA: Rapport national pour la France au titre de la convention cadre des Nations Unies sur le changement climatique et du protocole de Kyoto, Source CITEPA/ rapport CCNUCC édition de mars 2013, 66191 pp., available at: <http://www.citepa.org/fr/activites/inventaires-des-emissions/ccnucc> (last access: 14 March 2015), 2013.
- Crosson, E. R.: A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor, *Appl. Phys. B*, 92, 403–408, doi:10.1007/s00340-008-3135-y, 2008.
- Czepiel, P. M., Crill, P. M., and Harriss, R. C.: Methane emissions from municipal wastewater treatment processes, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2472–2477, doi:10.1021/es00048a025, 1993.
- Czepiel, P. M., Mosher, B., Harriss, R. C., Shorter, J. H., McManus, J. B., Kolb, C. E., Allwine, E., and Lamb, B. K.: Landfill methane emissions measured by enclosure and atmospheric tracer methods, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 101, 16711–16719, doi:10.1029/96JD00864, 1996.
- Daelman, M. R. J., van Voorthuizen, E. M., van Dongen, U. G. J. M., Volcke, E. I. P., and van Loosdrecht, M. C. M.: Methane emission during municipal wastewater treatment, *Water Res.*, 46, 3657–3670, doi:10.1016/j.watres.2012.04.024, 2012.
- El-Fadel, M. and Massoud, M.: Methane emissions from wastewater management, *Environ. Pollut.*, 114, 177–185, doi:10.1016/S0269-7491(00)00222-0, 2001.
- Fang, S.-X., Zhou, L.-X., Masarie, K. A., Xu, L., and Rella, C. W.: Study of atmospheric CH₄ mole fractions at three WMO/GAW stations in China, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 118, 4874–4886, doi:10.1002/jgrd.50284, 2013.
- Frankignoulle, M.: Field measurements of air-sea CO₂ exchange, *Limnol. Oceanogr.*, 33, 313–322, 1988.
- Fredenslund, A. M., Scheutz, C., and Kjeldsen, P.: Tracer method to measure landfill gas emissions from leachate collection systems, *Waste Manage.*, 30, 2146–2152, doi:10.1016/j.wasman.2010.03.013, 2010.
- Galle, B., Samuelsson, J., Svensson, B. H., and Börjesson, G.: Measurements of methane emissions from landfills using a time correlation tracer method based on FTIR absorption spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 21–25, doi:10.1021/es0011008, 2001.
- Griffith, D. W. T., Deutscher, N. M., Caldow, C., Kettlewell, G., Riggenbach, M., and Hammer, S.: A Fourier transform infrared trace gas and isotope analyser for atmospheric applications, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 2481–2498, doi:10.5194/amt-5-2481-2012, 2012.
- Hammer, S., Griffith, D. W. T., Konrad, G., Vardag, S., Caldow, C., and Levin, I.: Assessment of a multi-species in situ FTIR for precise atmospheric greenhouse gas observations, *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 1153–1170, doi:10.5194/amt-6-1153-2013, 2013.
- Mønster, J., Scheutz, C., and Kjeldsen, P.: Quantifying greenhouse gas emissions from waste treatment facilities, PhD thesis, DTU Environment, Kgs. Lyngby, 2014a.
- Mønster, J. G., Samuelsson, J., Kjeldsen, P., Rella, C. W., and Scheutz, C.: Quantifying methane emission from fugitive sources by combining tracer release and downwind measurements – a sensitivity analysis based on multiple field surveys, *Waste Manage.*, 34, 1416–1428, doi:10.1016/j.wasman.2014.03.025, 2014b.
- Olivier, J. G. J., Bouwman, A. F., van der Maas, C. W. M., Berdowski, J. J. M., Veldt, C., Bloos, J. P. J., Visschedijk, A. J. H., Zandveld, P. Y. J., and Haverlag, J. L.: Description of EDGAR Version 2.0: A set of global emission inventories of greenhouse gases and ozone-depleting substances for all anthropogenic and most natural sources on a per country basis and on 1° × 1° grid, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu RIVM, 1996.
- Rella, C. W., Chen, H., Andrews, A. E., Filges, A., Gerbig, C., Hatakka, J., Karion, A., Miles, N. L., Richardson, S. J., Steinbacher, M., Sweeney, C., Wastine, B., and Zellweger, C.: High accuracy measurements of dry mole fractions of carbon dioxide and methane in humid air, *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 837–860, doi:10.5194/amt-6-837-2013, 2013.
- Spokas, K., Bogner, J., Chanton, J., Morcet, M., Aran, C., Graff, C., Golvan, Y. M.-L., and Hebe, I.: Methane mass balance at three landfill sites: what is the efficiency of capture by gas collection systems?, *Waste Manage.*, 26, 516–525, doi:10.1016/j.wasman.2005.07.021, 2006.
- Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S. K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., and Midgley, P. M.: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*, Tech. rep., 1535 pp., 2013.

- Wang, J., Zhang, J., Xie, H., Qi, P., Ren, Y., and Hu, Z.: Methane emissions from a full-scale A/A/O wastewater treatment plant, *Bioresource Technol.*, 102, 5479–5485, doi:10.1016/j.biortech.2010.10.090, 2011.
- Winderlich, J., Chen, H., Gerbig, C., Seifert, T., Kollé, O., Lavric, J. V., Kaiser, C., Höfer, A., and Heimann, M.: Continuous low-maintenance CO₂/CH₄/H₂O measurements at the Zotino Tall Tower Observatory (ZOTTO) in Central Siberia, *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 1113–1128, doi:10.5194/amt-3-1113-2010, 2010.
- WMO: 16th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Measurement Techniques (GGMT-2011), available at: http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/documents/Final_GAW_206_web.pdf (last access: 1 March 2015), 2011.
- Yoshida, H., Mønster, J., and Scheutz, C.: Plant-integrated measurement of greenhouse gas emissions from a municipal wastewater treatment plant, *Water Res.*, 61, 108–118, doi:10.1016/j.watres.2014.05.014, 2014.

Annexe 4 Calcul des flux de N₂O par la méthode Radon : code R

```
Sys.setenv(TZ="GMT")
rm(list=ls(all=TRUE))
source("utilities.R")
source("CrossCorrect.R")
library(plyr)

#-- Your directories

sn1="GC"
dir1="F:/GC/" # directory of your GC folder
gc_n2o_file=paste(dir1,"GIF_N2O_flag.ppm",sep="") # GC file name

sn2="Radon"
dir2="F:/Aerodyne_COS/Radon/"

#-- Set variables
Flag1=Flag2=Flag3=Nflag1=Nflag2=Nflag3=""

#-----
#-- Read the GC N2O file and keep good flagging data in gc.n2o dataframe
gc.n2o=read.table(gc_n2o_file,header=T,comment.char="+",fill=T,
                 colClasses="character",strip.white=TRUE,sep="|")

gc.n2o=data.frame(date=strptime(gc.n2o[[3]],format="%Y-%m-%d %H:%M",tz="GMT"),
                 N2O=as.numeric(gc.n2o$Heighth),flag=gc.n2o[[7]])
ok=which(gc.n2o$flag=="..." | gc.n2o$flag=="..u")
gc.n2o=gc.n2o[ok,]
gc=gc.n2o

#-- You can redimension the data set if needed by selecting a time interval --
borne=as.POSIXct(c("2009-12-31 12:00","2012-01-01 12:00"),tz="GMT")
ok=which(gc$date >= borne[1] & gc$date < borne[2])
gc=gc[ok,]

#-- Read the Radon file and keep good flagging data in radon dataframe
rm(allset,data,file)

files2=list.files(path=dir2,pattern=".csv")
View(files2)

choix=c(1)
rm(allset,all)
for (f in choix)
{
  if (f>1) rm(data)
  file=files2[f]
  data=read.csv(paste(dir2,file,sep=""),header=T,sep=";")
  if (f==choix[1]) allset=data else allset=rbind(allset,data)
}

radon_temp=allset
date_radon=paste(radon_temp[[2]],"/",radon_temp[[3]],"/",radon_temp[[4]],",",radon_temp[[5]])
radon=data.frame(date=strptime(date_radon,format="%Y / %m / %d %H",tz="GMT"),
                 radon=as.numeric(radon_temp[[7]]))

radon=radon[which(radon$radon>0),]
#radon$radon=radon$radon*1000 #If radon data is in Bq.m-3
radon_unit="mBq.m-3"

#Depending on the file, it can be necessary to shift the time
#radon$date=as.POSIXlt(radon$date,"GMT")
#radon$date=radon$date - 2*3600 # -2 hours
#radon$date=as.POSIXlt(radon$date,"GMT")
```

```

#radon$date=as.POSIXct(strptime(as.character(radon$date),"%Y-%m-%d %H",tz="GMT"))

#-- You can redimension the data set to fit GC data set dates
ok=which(radon$date >= borne[1] & radon$date < borne[2])
radon=radon[ok,]

#-----
#Average the data:
avg.time="2 hour"

gc.hly=Average(gc,parameters="N2O",avg.time=avg.time,start.date="2009-12-01 00:00:00")
gc.hly=data.frame(gc.hly[1],as.matrix(gc.hly[-1]))
colnames(gc.hly)=sub(".mean","",colnames(gc.hly),fixed=T)
gc.hly=gc.hly[-c(3,4)]
gc.hly=gc.hly[which(gc.hly$N2O!="NaN"),]

radon.hly=Average(radon,parameters="radon",avg.time=avg.time,start.date="2009-12-01 00:00:00")
radon.hly=data.frame(radon.hly[1],as.matrix(radon.hly[-1]))
colnames(radon.hly)=sub(".mean","",colnames(radon.hly),fixed=T)
radon.hly=radon.hly[-c(3,4)]

com.gc=merge(gc.hly,radon.hly,by="date",all.x=F)
com.gc=com.gc[apply(com.gc, 1, function(x)!any(is.na(x))), , drop=F] #remove all NA

#add the season for all data
season_date=c("03-20","06-21","09-22","12-21")
season_date=as.POSIXlt(strptime(as.character(season_date),"%m-%d"))
com.gc$date=as.POSIXlt(com.gc$date,"GMT")

for (i in 1:length(com.gc$date))
{
if ((format(com.gc$date[i], "%m-%d") >= format(season_date[1], "%m-%d")) & (format(com.gc$date[i], "%m-%d") <
format(season_date[2], "%m-%d")))
com.gc$season[i]="spring"
if ((format(com.gc$date[i], "%m-%d") >= format(season_date[2], "%m-%d")) & (format(com.gc$date[i], "%m-%d") <
format(season_date[3], "%m-%d")))
com.gc$season[i]="summer"
if ((format(com.gc$date[i], "%m-%d") >= format(season_date[3], "%m-%d")) & (format(com.gc$date[i], "%m-%d") <
format(season_date[4], "%m-%d")))
com.gc$season[i]="autumn"
if ((format(com.gc$date[i], "%m-%d") >= format(season_date[4], "%m-%d")) | (format(com.gc$date[i], "%m-%d") <
format(season_date[1], "%m-%d")))
com.gc$season[i]="winter"
}

#Corrects for Radon-222 measurement disequilibrium depending on season
for (i in 1:length(com.gc$date))
{
if (com.gc$season[i]=="summer")
{com.gc$radon[i]=com.gc$radon[i]*1.8*1.15}
if (com.gc$season[i]=="winter")
{com.gc$radon[i]=com.gc$radon[i]*1.8*0.85}
if (com.gc$season[i]=="autumn")
{com.gc$radon[i]=com.gc$radon[i]*1.8}
if (com.gc$season[i]=="spring")
{com.gc$radon[i]=com.gc$radon[i]*1.8}
}

#Selects data corresponding to night hours (depending on season)
date.gc=com.gc$date
date.gc$select=0
for (i in 1:length(date.gc))
{
if (com.gc$season[i]=="spring" & (date.gc$hour[i] <6 | date.gc$hour[i] >=18))
date.gc$select=rbind(date.gc$select,i)
}

```

```

if (com.gc$season[i]=="summer" & (date.gc$hour[i] <5 | date.gc$hour[i] >=19))
date.gcselect=rbind(date.gcselect,i)
if (com.gc$season[i]=="autumn" & (date.gc$hour[i] <6 | date.gc$hour[i] >=17))
date.gcselect=rbind(date.gcselect,i)
if (com.gc$season[i]=="winter" & (date.gc$hour[i] <6 | date.gc$hour[i] >=17))
date.gcselect=rbind(date.gcselect,i)
}
com.gc=com.gc[date.gcselect,]

#Shift night data time by six hours -> it's easier to work with only one day number
#From now on, DD/MM (DAY/MONTH) means the night from DD/MM to DD+1/MM.
com.gc$date=com.gc$date -6*3600
com.gc=com.gc[apply(com.gc, 1, function(x)!any(is.na(x))), , drop=F] #remove all NA

#Create dataframe which will contain all the calculation results
year_month_day=unique(format(com.gc$date,"%Y-%m-%d"))
gc.radon=data.frame(date=year_month_day)
gc.radon$date=as.POSIXct(strptime(as.character(gc.radon$date),"%Y-%m-%d",tz="GMT"))

for (i in 1:length(gc.radon$date))
{
if ((format(gc.radon$date[i], "%m-%d") >= format(season_date[1], "%m-%d")) & (format(gc.radon$date[i], "%m-%d")
< format(season_date[2], "%m-%d")))
gc.radon$season[i]="spring"
if ((format(gc.radon$date[i], "%m-%d") >= format(season_date[2], "%m-%d")) & (format(gc.radon$date[i], "%m-%d")
< format(season_date[3], "%m-%d")))
gc.radon$season[i]="summer"
if ((format(gc.radon$date[i], "%m-%d") >= format(season_date[3], "%m-%d")) & (format(gc.radon$date[i], "%m-%d")
< format(season_date[4], "%m-%d")))
gc.radon$season[i]="autumn"
if ((format(gc.radon$date[i], "%m-%d") >= format(season_date[4], "%m-%d")) | (format(gc.radon$date[i], "%m-%d")
< format(season_date[1], "%m-%d")))
gc.radon$season[i]="winter"
}

#Add a new column with N2O in nmol.m-3 (using air's Molar Volume)
com.gc$N2O.2=com.gc$N2O/0.022414

#Regression for each night event for N2O and Radon
for (i in 1:length(year_month_day))
{
kept=which(format(com.gc$date, "%Y-%m-%d") == year_month_day[i])
y=com.gc$N2O[kept]
x=com.gc$radon[kept]
gc.radon$n_point_reg[i]=length(y)

reg=lm(x ~ com.gc$date[kept])
gc.radon$regtemporadon[i]=reg$coefficients[2] #Used to know if there was an accumulation or dispersion during the
night
reg=lm(y ~ com.gc$date[kept])
gc.radon$regtempo2o[i]=reg$coefficients[2] #Same as for radon

reg=lm(y ~ x)
max.N2O=max(y)
min.N2O=min(y)
max.radon=max(x)
min.radon=min(x)
gc.radon$delta.N2O[i]=max.N2O-min.N2O #Used later for a flag on the nocturnal amplitude (ppb)
gc.radon$delta.radon[i]=max.radon-min.radon #Used later for a flag on the nocturnal amplitude (mBq.m-3)
}

#Keeps only events with at least 3 points
keep=which(gc.radon$n_point_reg>2)
gc.radon=gc.radon[keep,]

#Plot Linear regression between N2O and Rn222 for each night, save each regression in a folder

```

```

year_month_day_2=unique(format(gc.radon$date,"%Y-%m-%d"))
for (i in 1:length(year_month_day_2))
{
diroutpng=paste("F:/FTIR/Radon/gc/regressions_test/") #folder location to save the regressions graphs
png(paste(diroutpng,"regression",year_month_day_2[i],".png",sep=""))#, width =1100, height = 1050, res=150)

kept=which(format(com.gc$date, "%Y-%m-%d") == year_month_day_2[i])
y1=com.gc$N2O[kept]
y2=com.gc$radon[kept]
x1=com.gc$date[kept]
x1=x1 +6*3600
y3=com.gc$N2O.2[kept]
gc.radon$n_point_reg[i]=length(y3)

borne=range(x1)
xborne=as.POSIXct(c(trunc.POSIXt(borne[1],units=c("hours")),
round.POSIXt(borne[2],digits=c("hours))+60*60))

tstamp="1 hours"
reg=lm(y3 ~ y2)
gc.radon$slope[i]=reg$coefficients[2] #Slope
gc.radon$slope_std[i]=summary(reg)$coefficients[2,2] #slope's standard deviation
gc.radon$R2[i]=summary(reg)$r.squared
gc.radon$N2O.ini[i]=y3[1] #N2O concentration at the beginning of the night

plotfunc<- function(lim){
m=matrix(1:2,2,1)
layout(m,heights=c(0.8,1))
par(las=1,cex=1.2,lwd=2,pch=19,omi=c(1,1.5,0.7,1.5),
mar=c(2,0,0,0),tcl=0.3,mgp=c(3,0.5,0))
plot(x1,y1,wd=2,xlim=lim$x,ylab="",
ylim=range(y1[which(x1 >=lim$x[1] & x1 <=lim$x[2])],na.rm=T),
xaxt="n",type="p",cex=1)
mtext(paste("N2O (ppb)",side=2,line=3,las=0,font=1,cex=1.2)
axis.POSIXct(side=1,at=seq(xborne[1],xborne[2],by=tstamp),labels=T,tcl=0.3,format="%H:%M")
mtext(side=3,"N2O vs Radon",line=1.5,font=2,cex=1.2)
mtext(side=3,year_month_day_2[i],line=0.5,font=2,cex=1.2)
par(new=T)
plot(x1,y2,wd=2,xlim=lim$x,ylab="",
ylim=range(y2[which(x1 >=lim$x[1] & x1 <=lim$x[2])],na.rm=T),
xaxt="n",yaxt="n",type="p",cex=1,col="red")
axis(side=4,col.axis="red")
mtext(paste("Radon (mBq.m-3)",side=4,line=3,las=0,font=1,cex=1.2,col="red")
plot(y2,y3,pch=19,lwd=2,xlim=lim$y2,ylim=lim$y3,xlab="Radon (mBq.m-3)",ylab="N2O (nmol.m-3)",type="p")
mtext(paste("N2O (nmol.m-3)",side=2,line=3.5,las=0,font=1,cex=1.2)
mtext(paste("Radon (mBq.m-3)",side=1,line=1.5,las=0,font=1,cex=1.2)
mtext(side=1,paste("R2=",round(summary(reg)$r.squared,digit=4)),line=3,font=1,cex=1)
mtext(side=1,paste("Y =",round(reg$coefficients[2],digits=3),"X
+",round(reg$coefficients[1],digits=3)),line=4,font=1,cex=1)
abline(a=reg$coefficients[1],b=reg$coefficients[2],lwd=2,lty=2)
}
tselect=zoom_plot(plotfunc,list(x=range(x1,na.rm=T),y=range(y2)))
dev.off()
}

#Calculate fluxes values (depending on season) in nmol.m-2.s-1
#slope in nmol.mBq-1
for (i in 1:length(gc.radon$date))
{
if (gc.radon$season[i]=="summer")
{gc.radon$flux.N2O[i]=(52+52*0.25)*gc.radon$slope[i]*0.96*(1000/3600)
gc.radon$flux.N2O_std[i]=(52+52*0.25)*gc.radon$slope_std[i]*(1000/3600)}
if (gc.radon$season[i]=="winter")
{gc.radon$flux.N2O[i]=(52-52*0.25)*gc.radon$slope[i]*0.96*(1000/3600)
gc.radon$flux.N2O_std[i]=(52-52*0.25)*gc.radon$slope_std[i]*0.96*(1000/3600)}
if (gc.radon$season[i]=="autumn")

```



```

{gc.radon$flux.N2O[i]=52*gc.radon$slope[i]*0.96*(1000/3600)
gc.radon$flux.N2O_std[i]=52*gc.radon$slope_std[i]*0.96*(1000/3600)}
if (gc.radon$season[i]=="spring")
{gc.radon$flux.N2O[i]=52*gc.radon$slope[i]*0.96*(1000/3600)
gc.radon$flux.N2O_std[i]=52*gc.radon$slope_std[i]*0.96*(1000/3600)}
}

#flux in mol.m-2.s-1
gc.radon$flux.N2O=(gc.radon$flux.N2O/1000000000)
gc.radon$flux.N2O_std=(gc.radon$flux.N2O_std/1000000000)

#flux in mg.m-2.h-1 using molar mass
gc.radon$flux.N2O=gc.radon$flux.N2O*44*3600*1000
gc.radon$flux.N2O_std=gc.radon$flux.N2O_std*44*3600*1000

#Create a new dataframe in which only data meeting criteria are kept
gc.radon.flag=gc.radon
before_keep_gc=length(gc.radon.flag$date) #Total number of event
keep=which(gc.radon.flag$R2>=0.6 & gc.radon.flag$R2!=1)
gc.radon.flag=gc.radon.flag[keep,]
keep=which(gc.radon.flag$regtemporadon>0) #Nocturnal accumulation of Radon
gc.radon.flag=gc.radon.flag[keep,]
keep=which(gc.radon.flag$delta.radon>=750) #Radon amplitude
gc.radon.flag=gc.radon.flag[keep,]
keep=which(gc.radon.flag$delta.N2O>=0.6) #N2O amplitude
gc.radon.flag=gc.radon.flag[keep,]
keep=which(gc.radon.flag$flux.N2O>=0) #Only emission fluxes (depends on species)
gc.radon.flag=gc.radon.flag[keep,]
after_keep_gc=length(gc.radon.flag$date) #Number of selected events

#-Creation of one file with all the events and one with only flagged events

outputfile=paste("F:/FTIR/Radon/gc/",format(as.Date(gc.radon$date[1]),"%y%m%d"),
                "-",format(as.Date(rev(gc.radon$date)[1]),"%y%m%d"),
                "_name_file.txt",sep="")
writecols=c("date","delta.N2O","delta.radon","n_point_reg","slope","slope_std","R2","flux.N2O","flux.N2O_std")
sink(outputfile)
  towrite=as.matrix(gc.radon[,writecols])
  cat(t(writcols),sep=c(rep.int(" ", length(writcols) - 1), "\n"),append=F)
  cat(t(towrite),sep=c(rep.int(" ", length(writcols) - 1), "\n"),append=F)
sink(file=NULL)

outputfile=paste("F:/FTIR/Radon/gc/",format(as.Date(gc.radon.flag$date[1]),"%y%m%d"),
                "-",format(as.Date(rev(gc.radon.flag$date)[1]),"%y%m%d"),
                "_name_file_flag.txt",sep="")
writecols=c("date","delta.N2O","delta.radon","n_point_reg","slope","slope_std","R2","flux.N2O","flux.N2O_std")
sink(outputfile)
  towrite=as.matrix(gc.radon.flag[,writecols])
  cat(t(writcols),sep=c(rep.int(" ", length(writcols) - 1), "\n"),append=F)
  cat(t(towrite),sep=c(rep.int(" ", length(writcols) - 1), "\n"),append=F)
sink(file=NULL)

#Work on fluxes files
dir3flag=paste("F:/FTIR/Radon/gc/") #Flagged fluxes location
rm(allset,data,file)
#-- Select files from all files present in the diracq directory with pattern ".dat" --
files2=list.files(path=dir3flag,pattern=".txt")
View(files2)
choix=c(8)
rm(allset,all)
for (f in choix)
{
  if (f>1) rm(data)
  file=files2[f]
  data=read.table(paste(dir3flag,file,sep=""),header=T,sep="")
}

```

```

        if (f==choix[1]) allset=data else allset=rbind(allset,data)
    }
fluxflaggedN2O=data.frame(date=strptime(allset$date,format="%Y-%m-%d",tz="GMT"),
                          flux.N2O=as.numeric(allset$flux.N2O),
                          flux.N2O_std=as.numeric(allset$flux.N2O_std))
fluxflaggedN2O$flag=1

#----Calcul of monthly fluxes in (g.m-2.month-1)
#Compute the mean nocturnal flux (mg.m-2.h-1) over each month
param=c("flux.N2O")
gc.month=Average(fluxflaggedN2O,parameters=param,avg.time="1 month",start.date="2010-01-01 00:00:00")
gc.month=data.frame(gc.month[1],as.matrix(gc.month[-1]))
colnames(gc.month)=sub(".mean", "",colnames(gc.month),fixed=T)
gc.month=data.frame(date=gc.month$date,gc.month[, -c(1,grep(".n",colnames(gc.month)))],
                    N=gc.month[,grep(".n",colnames(gc.month))][1]))
gc.month=gc.month[apply(gc.month, 1, function(x)!any(is.na(x))), , drop=F] #remove all NA
rm(param)

#Compute monthly fluxes
datemonth=c("01","02","03","04","05","06","07","08","09","10","11","12")
daymonth=c(31,28,31,30,31,30,31,31,30,31,30,31)
for (i in 1:length(gc.month$date))
{
for (j in 1:length(datemonth))
{
if (format(gc.month$date[i],"%m")==datemonth[j])
gc.month$fluxN2Omonth[i]=gc.month$flux.N2O[i]*24*daymonth[j]/1000 # (g.m-2.month-1)
gc.month$fluxN2Omonth_std[i]=gc.month$flux.N2O.sd[i]*24*daymonth[j]/1000
}}

#calcul of mean yearly fluxes

meanmonthgc=mean(gc.month$flux.N2O)
yearfluxgc=12*meanmonthgc

```

Annexe 5 Utilisation du FTIR comme instrument de contrôle qualité

De par sa capacité à mesurer de nombreux gaz et sa stabilité sur le long terme, le FTIR peut aider à contrôler la plupart des instruments du réseau ICOS et notamment l'analyseur CO₂/CO/CH₄/H₂O qui documente systématiquement les gradients verticaux des GES à Trainou. Je présente ici la comparaison pour les niveaux 5 m et 180 m des mesures des deux instruments sur la période allant du 11 décembre 2015 au 20 février 2016. Tout d'abord, afin de m'assurer de la qualité des mesures du FTIR, un gaz cible certifié en laboratoire a été analysé toutes les 25h30. La Figure 5.1 présente les variations temporelles de ces mesures. Les RLT du CO₂ (0,03 ppm), du CH₄ (0,2 ppb) et du CO (0,11 ppb) répondant aux critères de qualité (les écart-types pour toutes les espèces sont inférieurs aux recommandations WMO), l'analyseur peut être considéré comme stable sur la période en question.

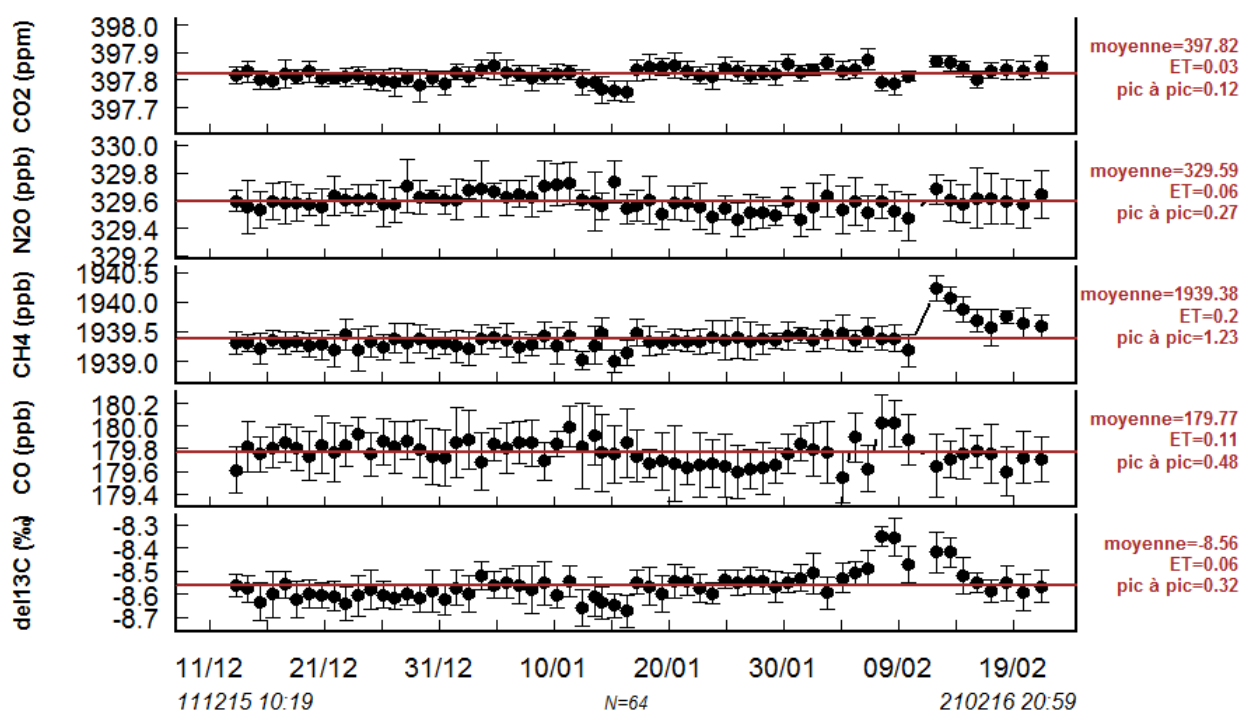


Figure 5.1 : Analyses du gaz cible D609272 (rempli le 22/05/15) réalisées par le FTIR environ toutes les 26 heures du 11 décembre 2015 au 21 février 2016. Contenu certifié par un analyseur CRDS Picarro le 21/07/15 : 397,95 ppm de CO₂, 1939,11 ppb de CH₄ et 180,32 ppb de CO.

En ce qui concerne l'exactitude des mesures pour CO₂, CH₄ et CO, la différence par rapport à la valeur certifiée est égale à -0,13 ppm pour CO₂, 0,27 ppb pour CH₄ et -0,55 ppb pour CO. L'accord est donc très bon pour CH₄ et CO, en revanche c'est moins le cas pour le CO₂ puisque les recommandations de la WMO (0,1 ppm) n'ont pas été atteintes, cependant cette différence de -0,13 ppm a déjà été identifiée section 2.1.3 et est probablement due aux valeurs certifiées de l'échelle de calibration. Pour information, l'absence de mesure et l'instabilité sur les valeurs du 7 au 13 février a pour cause une défaillance du système de climatisation dans le local (jusqu'à 28°C au lieu des 16°C de consigne) ayant entraîné une variation de la température de la cellule de l'instrument FTIR. Enfin, je ne dispose pas encore d'un certificat d'analyse du ¹³CO₂ et du N₂O.

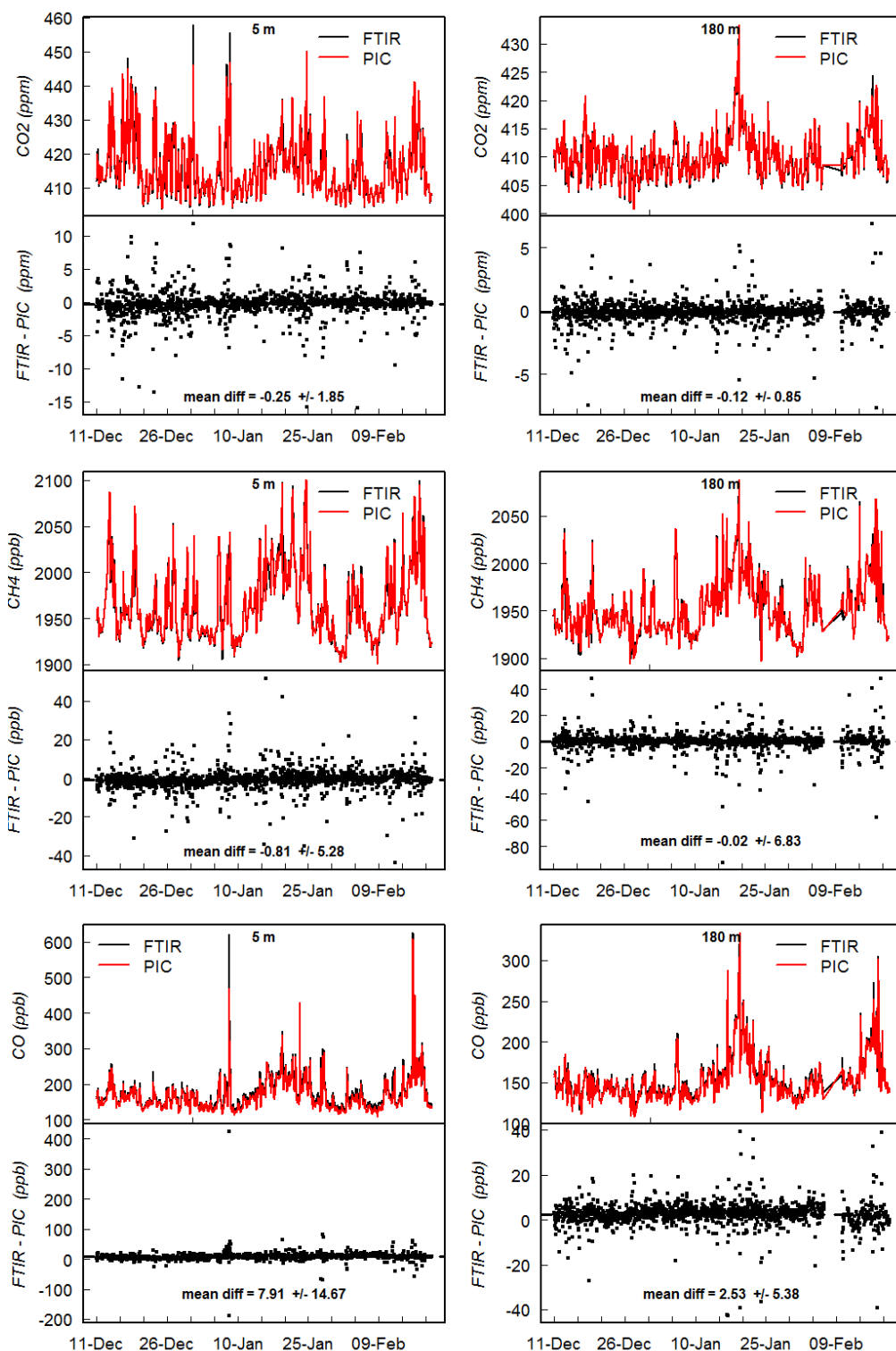


Figure 5.2 : Comparaison des mesures de CO₂ (panneaux supérieurs), CH₄ (panneaux centraux) et CO (panneaux inférieurs) réalisées par le FTIR (en noir) et le CRDS (Picarro) (en rouge) à Trainou du 11 Décembre 2015 au 20 Février 2016. Les données sont moyennées sur une base horaire. Colonne de gauche : mesures à 5 m, colonne de droite : mesures à 180 m.

L'instrument FTIR était donc apte à jouer son rôle d'instrument de contrôle des autres instruments avec une réserve pour la mesure du CO₂. J'ai donc comparé les mesures des deux instruments GES à chacun des niveaux (5 m et 180 m) au cours de la même période (Figure 5.2). Les mesures des deux analyseurs n'étant pas synchronisées, j'ai calculé dans les deux cas la moyenne horaire à chaque niveau. L'absence de synchronisation ne devrait normalement

qu'introduire du bruit blanc sur l'ensemble de la comparaison, bien qu'il soit possible qu'un court évènement d'une durée inférieure à une heure ait pu avoir échappé à un des analyseurs (ex : comparaison en CO au niveau 5 m).

En premier lieu, on constate que la différence entre les instruments est plus importante à 5m qu'à 180m. Ainsi, à 180 m, la différence est égale à -0,02 ppb pour CH₄, ce qui démontre un excellent accord entre les deux instruments, alors que dans le cas du CO la différence est égale à +2,53 ppb ce qui est supérieur à la recommandation de la WMO (2,0 ppb) pour la comparaison d'instruments. Or le suivi du gaz cible du FTIR ne met en évidence aucun dysfonctionnement de l'instrument FTIR. La différence entre les deux instruments serait donc plus le fait du Picarro que du FTIR. Afin de vérifier cette hypothèse, je présente Figure 5.3, le suivi du gaz de contrôle du Picarro. On observe ainsi que la valeur du gaz de contrôle mesurée par le Picarro en CO (224 ppb) est environ 3 ppb inférieure à la valeur certifiée (227 ppb), soit environ la même différence observée avec le FTIR.

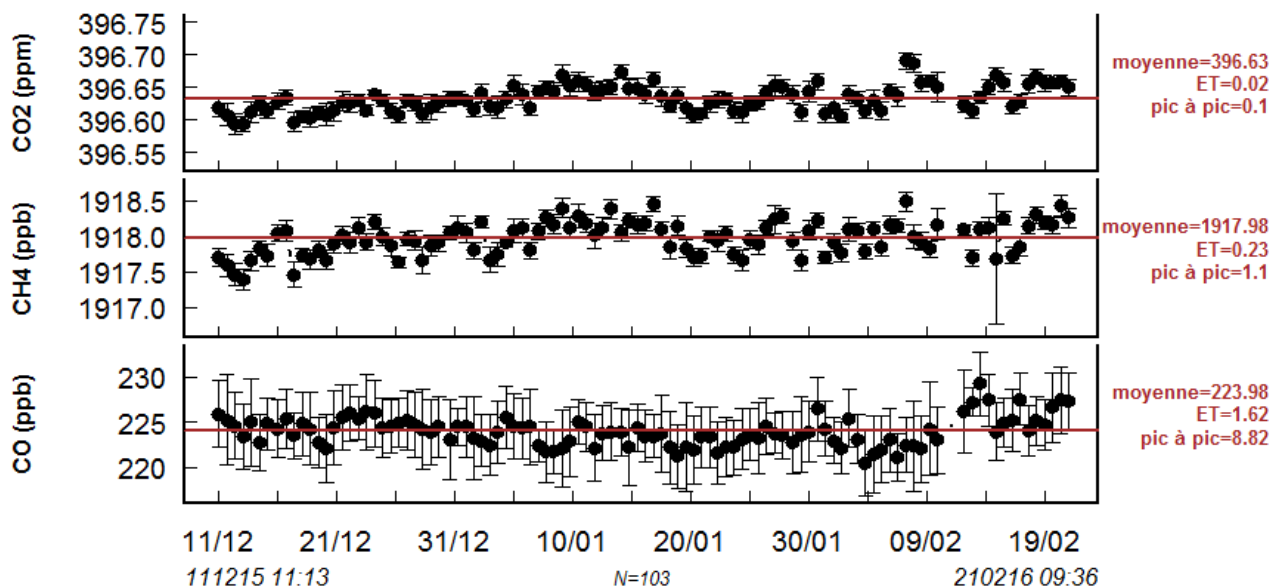


Figure 5.3 : Analyses du gaz cible D609152 par le Picarro réalisées environ toutes les 16 heures du 11 décembre 2015 au 21 février 2016. Contenu certifié par un analyseur CRDS Picarro le 17/02/15 : 396,71 ppm de CO₂, 1918,3 ppb de CH₄ et 227 ppb de CO.

En ce qui concerne CO₂ toujours à 180 m, j'ai observé une différence non négligeable de -0,12 ppm entre les deux instruments qui, cependant, correspond au biais détecté par le FTIR avec le gaz cible. Une fois ce biais pris en compte, il n'y a pas de doute que l'accord entre les deux instruments serait parfait. L'accord entre les mesures de CH₄ à 5 m est un peu moins bon mais reste toujours conforme aux recommandations. En revanche, pour CO₂ et surtout pour CO la différence est devenue vraiment importante avec une différence de -0,25 ppm en CO₂ (ou -0,12 si on prend en compte le biais du FTIR) et une différence de près de 8 ppb pour CO soit quatre fois la recommandation de la WMO. Après examen de la configuration des installations, il est probable que le problème ne provienne pas du FTIR, mais plutôt du Picarro CRDS. En effet, l'air prélevé à 180 m que le Picarro échantillonne circule dans un frigo puis dans un piège cryogénique qui sert à le sécher, tandis que l'air prélevé à 5 m n'est pas séché préalablement à la mesure. Dans les deux

cas la correction de vapeur d'eau établie par le constructeur est appliquée lors du calcul des concentrations dans la base de données ICOS (Hazan et al., 2016). Mais l'amplitude de la correction devrait logiquement être plus forte à 5m puisque l'air à ce niveau n'est pas séché en amont. La moindre erreur dans la fonction de correction peut de ce fait engendrer un différentiel entre les deux niveaux. Dans le cadre du réseau ICOS, tous les instruments doivent passer par le laboratoire de test ICOS/ATC au LSCE avant d'être installés dans les sites de mesure. L'objectif des tests réalisés pendant un mois à l'ATC est de vérifier les performances de chaque instrument, et leur conformité par rapport aux spécifications fournies par le constructeur. Un banc de test dédié à la correction de vapeur d'eau a été mis en place récemment à l'ATC afin de déterminer une correction spécifique à chaque instrument (Laurent et al., 2015). L'instrument utilisé à la station de Trainou a été installé en 2011 et n'a donc pas subi les tests mis au point depuis par l'équipe ICOS-ATC. La correction de vapeur d'eau du constructeur n'a pas été testée et il n'est donc pas possible de la corriger. Il est important de noter que l'analyseur Picarro mesure régulièrement un gaz cible (Figure 5.3) afin de suivre la stabilité de l'instrument et permettre une estimation de l'erreur de mesure. Cependant ce dernier étant de l'air sec, cette mesure ne permet pas de se rendre compte ni de quantifier l'erreur causée spécifiquement par la vapeur d'eau. Cet exemple démontre l'importance de pouvoir utiliser un appareil de contrôle répondant aux exigences de la WMO qui fonctionne en air sec comme dans le cas du FTIR. Ainsi, je viens de présenter l'intérêt d'un appareil tel que le FTIR qui m'a permis de repérer l'existence d'une erreur sur les mesures de CO₂ et de CO en air humide. Au vu de mes résultats, il est convenu de rapatrier l'analyseur CRDS de Trainou à l'ATC pour qu'il puisse subir la batterie de tests habituelle. Notre expérience nous a appris que très peu d'instruments sont capables de corriger correctement les effets de la vapeur d'eau en sortie d'usine. Ainsi l'erreur sur le niveau 5 m des mesures de l'analyseur CRDS/Picarro était supposée mais n'avait jamais pu être prouvée ni quantifiée. De la même façon Hammer et al. (2013b) ont utilisé un FTIR en tant qu'instrument de contrôle afin d'évaluer la qualité des mesures de CO₂ et CH₄ aux stations de Cabauw (Pays-Bas) et à l'Observatoire Pérenne de l'Environnement (France) et ont démontré l'existence d'un biais sur le CO₂ pouvant atteindre 0,2 ppm.

Annexe 6 Mesure des gradients verticaux à Trainou (FTIR).

L'isotope 13 du CO₂ n'est pas considéré actuellement comme une espèce nécessitant d'être mesurée en continu. Les études de ce composé consistent donc soit en des prélèvements de flacons avec une fréquence de prélèvement de l'ordre du mois ou de la semaine, ou à de courtes campagnes au cours desquelles des prélèvements de flacons sont réalisés régulièrement à plusieurs altitudes durant 24 heures, pour être ensuite analysés par spectrométrie de masse. Depuis quelques années, des analyseurs mesurant en continu le rapport isotopique $\delta^{13}\text{CO}_2$ développés par les sociétés Aerodyne Research, Los Gatos Research, Picarro and Ecotech sont apparus sur le marché. Cependant la recommandation de la WMO fixant un seuil à 0,01‰ est encore un critère que tous les analyseurs n'arrivent pas à atteindre. S'il existe à présent quelques séries temporelles de $\delta^{13}\text{CO}_2$ dont celle de Sturm et al. (2013) qui présentent près de quatre ans de mesures à la station Jungfraujoch en Suisse ou celle de Pang et al. (2016) qui comporte un an et demi de mesures à Beijing en Chine, un suivi des variations temporelles à plusieurs niveaux permettant d'évaluer le gradient vertical du $\delta^{13}\text{CO}_2$ n'a pas encore été entrepris.

Je présente ici les premiers résultats que j'ai obtenus dans ce domaine. La série temporelle de $\delta^{13}\text{CO}_2$ mesurée avec le FTIR aux niveaux 5 m et 180 m au site de Trainou est présentée Figure 5.4. Les deux principales sources de CO₂ que sont les carburants fossiles et la respiration de la biosphère présentent des rapports isotopiques $\delta^{13}\text{CO}_2$ contrastés. La signature des énergies fossiles va varier en fonction du type combustible utilisé (solide, liquide ou gazeux) et de leur origine géographique. Ainsi Widory and Javoy (2003) ont déterminé le rapport $\delta^{13}\text{C}$ à Paris pour les différentes énergies fossiles : $-39,1 \pm 1,1$, $-28,9 \pm 0,4$ et $-24,8 \pm 0,4$ ‰ pour respectivement le gaz naturel, les carburants liquides et le charbon. La signature de la respiration de la biosphère a quant à elle été documentée à $-24,7$ ‰ (Bakwin et al., 1998). Actuellement (en 2015-2016), la signature atmosphérique moyenne du rapport isotopique $\delta^{13}\text{CO}_2$ est d'environ $-8,5$ ‰ dans l'hémisphère nord (Mauna Loa, source NOAA, <http://www.esrl.noaa.gov>). Ainsi, une baisse du rapport isotopique $\delta^{13}\text{CO}_2$ atmosphérique va coïncider avec une émission de CO₂ soit biogénique soit anthropique. Tout l'intérêt de ce rapport est de l'exploiter afin de séparer les émissions de CO₂ biogéniques des émissions anthropiques. Ici un des intérêts de l'étude du gradient vertical est de séparer les variations du rapport $\delta^{13}\text{CO}_2$ en une composante locale qui correspondrait au niveau 5 m et en une composante plus régionale correspondant aux variations du niveau 180 m. Ainsi sur la période étudiée, la différence entre les deux niveaux varie de 0 à $-2,5$ ‰. On remarque que les différences entre les niveaux varient également en fonction de la saison, les différences étant moins importantes en hiver qu'en été et en automne, ceci pouvant s'expliquer par le fait que l'atmosphère est plus brassée en hiver et donc moins propice à l'établissement d'un gradient vertical sachant aussi que les flux biosphériques sont plus faibles en hiver qu'aux autres périodes.

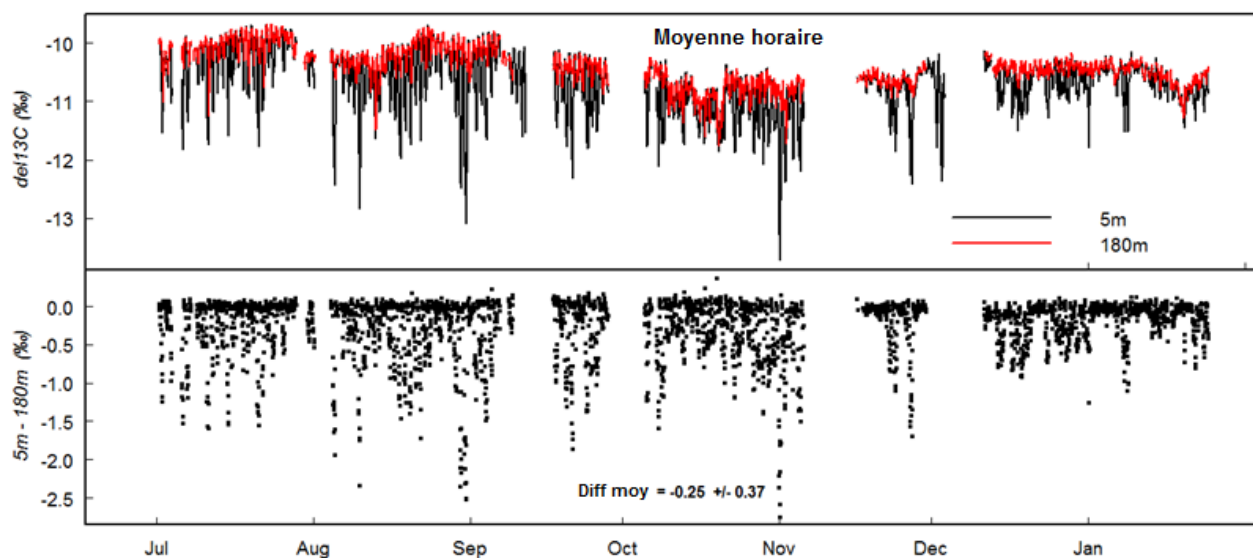


Figure 5.4 : Le panneau supérieur représente les variations temporelles de $\delta^{13}\text{CO}_2$ obtenues à 5 m (en noir) et 180 m (en rouge) de juillet 2015 à janvier 2016. Les données sont moyennées sur une base horaire. Les différences entre les deux niveaux sont représentées dans le panneau inférieur.

J'ai également examiné les variations journalières moyennes des différentes espèces mesurées par le FTIR au mois d'août 2015 et janvier 2016, donc au cours de deux saisons contrastées. Ces cycles sont obtenus en moyennant les données sur une base horaire à chaque niveau avant de soustraire à ces valeurs la moyenne journalière des deux niveaux combinés. Puis je moyenne heure par heure les mesures pour les mois d'hiver et d'été étudiés (Figure 5.5). Les gradients de N_2O ont déjà été étudiés Section 3.2, et je présente donc ici les gradients verticaux des autres espèces mesurées par le FTIR.

On constate dans le cas du CO_2 une augmentation nocturne du contenu de ce gaz à 5 m plus importante au mois d'août qu'en janvier expliquée par la respiration de la végétation qui est plus importante en été qu'en hiver. En ce qui concerne le méthane, on observe également un accroissement plus important des concentrations nocturnes à 5 m, mais avec très peu de différence entre le mois d'août et le mois de janvier, ce qui laisse supposer que les sources de méthanes locales sont plutôt stables au cours du temps. Avec le CO , on observe une amplitude du gradient vertical plus importante en hiver qu'en été probablement due aux émissions liées au chauffage des villages alentours, voire de la ville d'Orléans. Mais cela reste à démontrer.

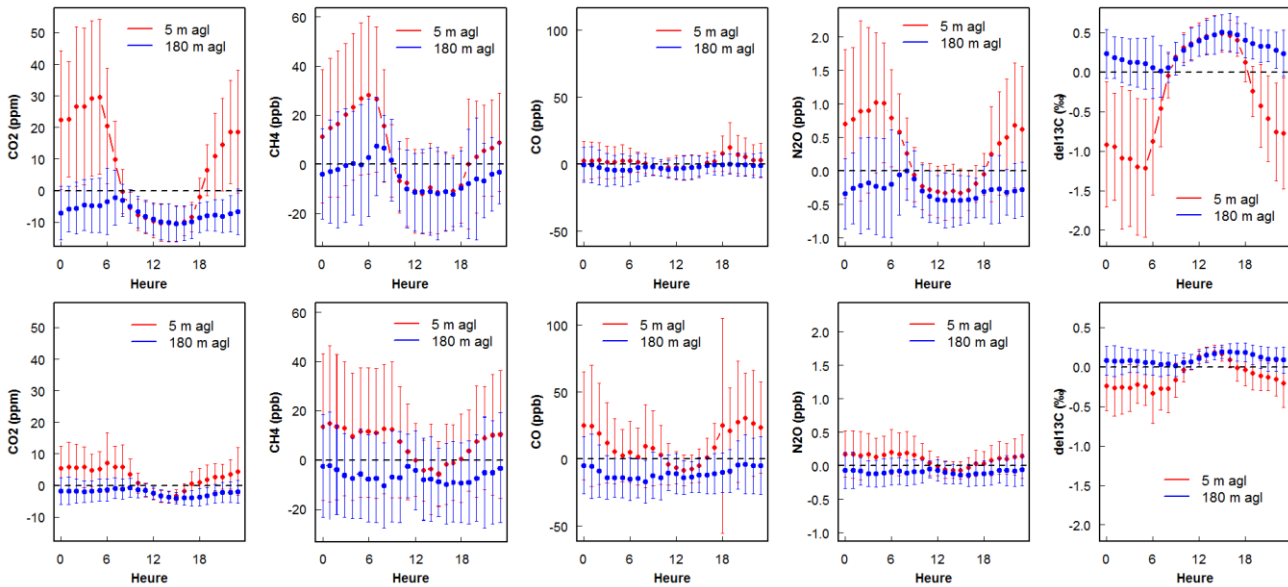


Figure 5.5 : Cycles diurnes moyens reconstitués à partir des mesures de CO_2 , CO , CH_4 , N_2O et $\delta^{13}\text{CO}_2$ à deux niveaux au-dessus du sol (tour ICOS de Trainou; 5 et 180 m) pour le mois d'août 2015 (panneaux supérieurs) et le mois de janvier 2016 (panneaux inférieurs). Les valeurs sont exprimées en anomalies par rapport à la moyenne journalière des deux niveaux combinés. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type de la moyenne des anomalies horaires.

Enfin, en ce qui concerne $\delta^{13}\text{CO}_2$, l'amplitude du cycle journalier à 180 m ne change pas fondamentalement entre l'été et l'hiver ($\Delta \delta^{13}\text{CO}_2$ égal à 0,2 et 0,5 ‰ respectivement). En revanche sur le niveau 5 m l'amplitude est clairement différente entre janvier (de l'ordre de 0,5 ‰) et août (plus de 1,5 ‰). Au vu de la localisation du site (zones agricoles et forêts), de la variation saisonnière du gradient vertical, ainsi que de la faible amplitude du cycle journalier de CO en été (pas de sources anthropiques), il est vraisemblable que les variations journalières du rapport isotopique $\delta^{13}\text{CO}_2$ en été soient d'origine naturelle (respiration de l'écosystème). Lors de la stratification nocturne estivale, la respiration de la végétation va émettre du CO_2 présentant une signature isotopique de -26 ‰ ce qui va, en se diffusant dans la couche d'air près du sol, diminuer le rapport isotopique du mélange atmosphérique. Puis au lever du jour le mélange vertical de l'atmosphère va homogénéiser le rapport isotopique entraînant la disparition du gradient vertical.