



HAL
open science

Mesure de la réactivité atmosphérique totale avec les radicaux hydroxyles (OH) : développement et applications en Ile-de-France

Cristina Dobra Dolgorouky

► **To cite this version:**

Cristina Dobra Dolgorouky. Mesure de la réactivité atmosphérique totale avec les radicaux hydroxyles (OH) : développement et applications en Ile-de-France. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112026 . tel-00684758

HAL Id: tel-00684758

<https://theses.hal.science/tel-00684758>

Submitted on 3 Apr 2012

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.

UNIVERSITE PARIS-SUD 11
LABORATOIRE DES SCIENCES DU CLIMAT ET DE L'ENVIRONNEMENT

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par

Cristina DOBREA - DOLGOROUKY

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS SUD XI
ED 534 Modélisation et Instrumentation en Physique, Energies, Géosciences et Environnement
Physique de l'Environnement

***Mesure de la réactivité atmosphérique totale avec
les radicaux hydroxyles (OH) :
Développement et applications en Ile-de-France***

Date de soutenance : 17 février 2012

Composition du jury :

<i>Président du jury :</i>	M. Jean BRETAGNE	Directeur de Recherche Emérite, LPGP Orsay
<i>Rapporteur :</i>	Mme. Nadine LOCOGE	Professeur, Ecole des Mines de Douai
<i>Rapporteur :</i>	M. Matthias BEEKMANN	Directeur de Recherche, LISA Créteil
<i>Examineur :</i>	Mme. Coralie SCHOEMAECKER	Chargée de Recherche, PC2A Lille
<i>Directeur de thèse :</i>	M. Bernard BONSANG	Directeur de Recherche, LSCE Gif / Yvette
<i>Co-directeur de thèse :</i>	Mme. Valérie GROS	Chargée de Recherche, LSCE Gif / Yvette

REMERCIEMENTS :

Je voudrais te remercier chaleureusement Valérie pour tout ton support et ta confiance accordés tout au long de ma thèse et surtout de ne pas m'avoir abandonnée dans les moments réellement difficiles. Je voudrais de même te remercier pour avoir toujours su me remotiver dans mes moments de fatigue et m'encourager dans mes moments de doute. Je voudrais te remercier pour mon beau souvenir venu directement d'Antarctique, mon 'pingouin' et son bébé, mais aussi pour m'avoir encouragée à participer deux années de suite à un aussi grand évènement comme la Conférence Européenne dans le domaine des Géosciences (EGU) à Vienne.

Bernard, je voudrais te remercier pour tout ton calme et ta disponibilité et toutes les discussions intéressantes autour de FACSIMILE.

Je tiens également à remercier Cyril Moulin, ainsi que l'équipe de la direction du LSCE de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire pendant ces trois ans.

Mesdames N. Locoge, C. Schoemaeker et Messieurs M. Beekmann et J. Bretagne m'ont fait l'honneur de participer à ce jury et je les en remercie sincèrement.

Un grand merci à Vinayak Sinha, Anke Noëlsher et Jonathan Williams pour tous les échanges passionnants sur la réactivité.

Merci également aux collaborateurs de campagne MEGAPOLI et CompOH pour les moments partagés sur le terrain et les discussions.

Ma chère Sophie avec qui j'ai partagé tous ces beaux moments et ces quelques nuits passées au laboratoire en bossant ensemble et en se tenant compagnie pour les moments difficiles.

Je voudrais remercier aussi les 'filles'... Cécile, Cerise, Tiphaine, et les 'garçons', José, Michael, « Jeannot » pour les bons et gais moments passés ensemble autour d'un café ou des bonbons partagés généreusement.

A Roland, notre ingénieur et mon 'coéquipier' dans les travaux sur la réactivité, monsieur 'je te paye – je te paye'... le café qui a toujours été là pour me 'dépanner' en cas de manque des instruments ou des idées ...

De même un merci à Dominique, entre autres pour les agréables courses faites ensemble pendant le Marché de Noël au CEA, Nicolas pour les discussions apparemment 'sans fin' sur les GC et la réactivité, Jean pour les conseils éclairants et Christophe, pour les excellents Calissons d'Aix en Provence partagés avec moi...

A Jean François Tanneau pour la rapidité avec laquelle j'ai toujours eu mes cellules de réaction en avance par rapport au terme établi.

Pour mon cher et tendre époux qui n'a pas hésité à prendre plus sur lui pour pouvoir m'accorder le temps nécessaire pour mener à bien ce travail de recherche. Merci pour tout ton support et encouragement, mon Youyou. A mes beaux-parents, Lenouchka et Grand-père Kita, qui ont patiemment supporté les longs weekends à La Charmois avec notre Pépétte débordante d'énergie et de m'avoir permis d'avancer sur mes travaux. A mes chères maman et frère qui ont toujours été là pour m'encourager...

RESUME

Le radical hydroxyle (OH) représente le plus important oxydant dans la troposphère et le puits de la plus grande partie des composés à l'état de trace de l'atmosphère. Si les sources des radicaux hydroxyles sont aujourd'hui relativement bien connues, le terme 'puits' des OH, connu sous le terme de *réactivité atmosphérique totale avec les radicaux OH (ou réactivité OH) (s^{-1})*, reste encore difficile à quantifier. En raison de la complexité des instruments nécessaires, peu de mesures de OH et de réactivité sont actuellement disponibles et la nouvelle méthode proposée par [Sinha et al. \(2008\)](#) représente une alternative prometteuse pour la quantification de la réactivité atmosphérique totale avec les radicaux hydroxyles. Cette méthode est appelée Méthode Comparative de Réactivité (CRM) et est basée sur la mesure rapide d'une molécule normalement absente de l'atmosphère (ici pyrrole, C_4H_5N) et qui réagit à un taux connu avec les radicaux hydroxyles produits artificiellement dans une petite cellule de réaction en verre. La comparaison des concentrations de pyrrole obtenues en présence/absence d'air ambiant, dans un champ de radicaux constant, permet de quantifier la réactivité de l'air ambiant.

Cette thèse a eu pour objectif principal le développement et l'optimisation de cette méthode pour la mesure de réactivité en zone urbaine, fortement riche en monoxyde d'azote (NO), composé identifié comme produisant des artefacts de la mesure. De même, il fallait proposer une méthodologie pour intégrer toutes les corrections, inhérentes à la méthode, à appliquer aux valeurs brutes de réactivité.

Une fois la méthode mise au point, le deuxième objectif de ces travaux était la caractérisation de la réactivité atmosphérique totale avec les radicaux OH à Paris, une des rares mégacités existantes en Europe et où aucune mesure de réactivité n'avait été rapportée auparavant. L'étude réalisée pendant la campagne d'hiver 2010 du projet européen MEGAPOLI a permis de caractériser *le niveau de réactivité à Paris* pendant deux régimes de masses d'air différentes, *océanique / continental*. Ainsi il a été possible de distinguer un niveau de réactivité purement local de Paris et Ile de France (impacté par le caractère « trafic » de cette ville européenne et étant comparable aux niveaux enregistrés à New York et Tokyo), et un niveau fort, importé, caractéristique d'un transport longue distance. De même, l'étude a révélé que pendant l'import continental, de forts pourcentages ont été enregistrés de réactivité manquante, définie comme la différence entre la valeur mesurée et une valeur théorique, calculée à partir des composés réagissant avec OH et mesurés pendant la campagne. La nature des espèces non-mesurées et contribuant à cette réactivité a été déterminée comme oxydée, issue des processus de « processing » des masses d'air sur le trajet long distance.

Ce travail apporte dans un premier temps des informations uniques sur la méthode CRM pour la mesure de la réactivité OH (fonctionnement, traitement des données) et contribue par la suite à la caractérisation des niveaux de réactivité dans la région parisienne.

Mots clés : radicaux hydroxyles, réactivité atmosphérique, réactivité manquante, Paris, projet MEGAPOLI

ABSTRACT

The hydroxyl radical (OH) represents the most important oxidant of the troposphere and the sink of most trace compounds in the atmosphere. If the sources of the OH radicals are nowadays relatively well constrained, the 'sink' term, also known as *the total atmospheric reactivity with the OH radicals (or simply OH reactivity)* (s^{-1}), is still difficult to quantify. Due to the complexity of the used instruments, only few OH reactivity measurements are currently available. A new method proposed by [Sinha et al. \(2008\)](#) represents a promising alternative to the quantification of the total ambient OH reactivity. This method, also called the Comparative Reactivity Method (CRM), is based on the rapid measurement of a molecule normally not present in the ambient air (here, pyrrole, C_4H_5N) and which reacts at a known rate with OH radicals artificially generated into a glass reaction cell. Comparing the measured signals of pyrrole with and without ambient air within a constant OH field allows the quantification of the total OH reactivity of the ambient air.

The main objective of this PhD work was the development and the improvement of this method for OH reactivity measurements in urban areas, which are abundant in nitrogen oxide (NO), a compound known to produce artifacts in the reactivity measurement. In the same time, it was necessary to propose a methodology to integrate all corrections (inherent to the method) to the raw reactivity data.

Once the method adjusted, the second aim of this work was the characterization of the ambient OH reactivity in Paris, one of the few Megacities in Europe and where no other reactivity measurements were previously reported. The study conducted during the 2010 winter campaign of the MEGAPOLI European project allowed to quantify the *OH reactivity level in Paris* during two different air mass regimes, *marine/continental*. It was therefore possible to distinguish between a purely local OH reactivity level (about $20s^{-1}$) of Paris and Ile de France (impacted by the 'traffic' character of this European city and comparable to levels registered in New York and Tokyo) and a high (more than $100 s^{-1}$), imported level characterized by a long distance transport. The study also revealed that during the continental import, high percentages (up to 75%) were registered of the missing OH reactivity, defined as the difference between the measured reactivity and a theoretical value obtained from the reactive compounds measured during the same campaign. The nature of the non-measured species contributing to this missing reactivity was determined as oxidized, issued of the air masses "processed" during the long distance transport.

This work brings unique information on the CRM method and contributes to the characterization of the OH reactivity levels in the region of Paris.

Key words: hydroxyl radicals, ambient OH reactivity, missing OH reactivity, Paris, MEGAPOLI project

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	3
RESUME	5
SOMMAIRE	11
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GENERALE	17
1.1. GENERALITES	17
1.1.1. Capacité oxydante de la troposphère	17
1.1.2. Sources et puits des radicaux hydroxyles dans la troposphère	21
1.2. LA REACTIVITE ATMOSPHERIQUE AVEC LES RADICAUX HYDROXYLES	24
1.2.1. Méthodes basées sur la technique LIF/FAGE	26
1.2.2. Méthode comparative de réactivité (CRM)	27
1.3. ETUDES PORTANT SUR LA MESURE DE LA REACTIVITE OH	28
1.4. OBJECTIFS DE LA THESE	29
CHAPITRE 2 : MISE AU POINT DE LA MESURE DE REACTIVITE	33
2.1. PRISE EN MAIN ET OPTIMISATION DE LA MESURE PAR PTR-MS	36
2.1.1. La technique de spectrométrie de masse à base de transfert de protons	36
2.1.1.1. Le principe de la mesure	36
2.1.1.2. Composés mesurés par la technique de PTR-MS	40
2.1.1.3. Avantages et désavantages de l'utilisation de la technique PTR-MS	42
2.1.1.4. La sensibilité du PTR-MS	43
2.1.1.5. Les paramètres et masses « diagnostic » suivis par PTR-MS	44
2.1.2. Développement de la mesure par PTR-MS durant ma thèse	45
2.1.2.1. Construction des catalyseurs pour l'estimation du bruit de fond	46
2.1.2.2. Calibrations	49
2.1.2.3. Evaluation des performances du PTR-MS	50
a. Sensibilité du PTR-MS	50
b. Répétabilité	51
2.1.2.4. Traitement des données issues du PTR-MS	53
2.1.3. Opérations fréquentes de maintenance sur le PTR-MS	53
2.1.3.1. Nettoyage de la source d'ions	53
2.1.3.2. Remplacement du détecteur SEM	54
2.1.3.3. Tests de préparation PTR-MS pour des mesures aéroportées	55
2.1.4. Application : étude de la variabilité des COV sur le plateau de Saclay	56
CONCLUSIONS SUR L'APPRENTISSAGE ET MISE AU POINT DU PTR-MS	58

2.2. METHODE COMPARATIVE DE REACTIVITE (CRM)	60
2.2.1. Méthodologie	60
2.2.1.1. Principe de la méthode	60
2.2.1.2. Caractéristiques de la molécule « traceur »	61
2.2.1.3. Dérivation de l'équation de base de la CRM	62
2.2.2. Dispositif expérimental	64
2.2.2.1. La cellule de réaction	64
2.2.2.2. Le détecteur	66
2.2.2.3. Intégration des divers éléments dans le dispositif expérimental	66
2.2.2.4. Niveaux caractéristiques de pyrrole	68
2.2.3. Tests nécessaires à la qualification de la méthode	71
2.2.3.1. Calibration du système avec du pyrrole	71
2.2.3.2. Quantification de la photolyse du pyrrole dans la cellule	71
2.2.4. Corrections à appliquer	72
2.2.4.1. Etude de la différence d'humidité entre l'air synthétique et l'air ambiant et correction à appliquer	72
2.2.4.2. Conditions de Pseudo premier ordre et correction à appliquer	74
2.2.5. Evaluation du système – test 'propane'	75
2.2.6. Synthèse des traitements à appliquer sur les données brutes CRM	76
CONCLUSIONS SUR LA METHODE COMPARATIVE DE REACTIVITE	78
2.3. PREMIER DEVELOPPEMENT DE LA METHODE REACTIVITE PENDANT LA CAMPAGNE MEGAPOLI ETE 2009	79
2.3.1. Description du dispositif expérimental	80
2.3.2. Les tests effectués	83
2.3.3. Premières mesures de la réactivité atmosphérique	89
CONCLUSIONS SUR LA CAMPAGNE MEGAPOLI ETE 2009	90
2.4. TESTS LABORATOIRE (OCTOBRE – NOVEMBRE 2009)	91
2.4.1. Description du montage expérimental	92
2.4.2. Les tests effectués	92
CONCLUSIONS SUR LA PARTIE TESTS EFFECTUES AU LABORATOIRE	94
2.5. DEVELOPPEMENT DE LA REACTIVITE POUR LA CAMPAGNE MEGAPOLI HIVER 2010	95
2.5.1. Description du montage expérimental	95
2.5.2. Les tests effectués	97
CONCLUSIONS SUR LES TRAVAUX D'AMELIORATION	101

CHAPITRE 3 : OPTIMISATION ET INTER-COMPARAISON DE LA METHODE CRM PENDANT COMPOH 2011	103
3.1. CONTEXTE DE LA CAMPAGNE COMPOH, SIRTA, 2011	105
3.1.1. Objectifs de la campagne d'intercomparasion « CompOH »	105
3.1.2. Brève présentation de la mesure de réactivité par l'instrument FAGE	105
3.2. MISE EN PLACE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL	108
3.2.1. Emplacement du dispositif sur le site de mesures	108
3.2.2. Le dispositif de réactivité pendant la campagne CompOH	109
3.2.3. Optimisation « sur site »	112
3.2.3.1. Changement des lignes de pyrrole	112
3.2.3.2. Mise en place d'une pompe en sortie de la cellule	112
3.2.4. Tests réalisés pendant la campagne CompOH	113
3.2.4.1. Tests de caractérisation du dispositif expérimental	113
a) calibration et mesure du rapport C0 sec/C0 humide	113
b) quantification de la photolyse de pyrrole	115
c) test de variation de l'humidité relative	116
d) Quantification de l'effet de recyclage des radicaux OH par NO	117
3.2.4.2. Tests de validation de la méthode	124
a) Test propane	124
b) Tests acétone, méthanol, isoprène	126
3.2.4.3. Synthèse des diverses corrections appliquées sur les données brutes de réactivité	129
CONCLUSIONS SUR LA MISE EN PLACE DE DISPOSITIF EXPERIMENTAL	130
3.3. RESULTATS DE LA CAMPAGNE	131
3.3.1. Mesure de la réactivité atmosphérique	131
3.3.2. Simulations de réactivités en entrée des lignes de prélèvement	135
CONCLUSIONS SUR LES RESULTATS DE LA CAMPAGNE COMPOH 2011	139
 CHAPITRE 4 : MESURE DE LA REACTIVITE OH A PARIS PENDANT MEGAPOLI HIVER 2010	
1. INTRODUCTION	146
2. EXPERIMENTAL	147
2.1. Experimental setup and field deployment	147
2.1.1. Experimental setup	147
2.1.2. Field deployment	149

2.2. Reactivity tests	150
2.2.1. Evaluation of the system	150
2.2.2. OH reactivity quantifying tests	150
a) Humidity difference between the zero air and the ambient air	151
b) NO interference into the setup	151
c) Frequency of the C ₀ , C ₁ and C ₂ signal measurements	152
2.3. Ancillary measurements at LHVP site during the MEGAPOLI winter campaign	153
2.4. Description of the FLEXPART model	155
3. RESULTS AND DISCUSSION	155
3.1. Air mass origins during MEGAPOLI	155
3.2. Air quality in Paris during MEGAPOLI	156
3.2.1. Ambient levels of VOCs in Paris – comparison to levels observed in other urban environments	156
3.2.2. VOC variability: influence of local sources versus long range transport	158
3.3. OH reactivity in Paris	159
3.3.1. OH reactivity variability during the MEGAPOLI winter campaign	159
3.3.2. OH reactivity levels registered over a local pollution episode	161
3.4. Missing OH reactivity in Paris	162
3.5. Comparison with OH reactivity in other urban areas	164
3.5.1. Comparison of OH reactivity levels with levels measured in other cities around the world	164
3.5.2. Analysis of the contributions of different atmospheric constituents to OH reactivity in different megacities	165
3.5.3. Missing OH reactivity in other urban areas	166
4. SUMMARY AND CONCLUSIONS	167
Appendix A and B	169
REFERENCES	172
TABLES and FIGURES	180
Conclusions article	197
CONCLUSIONS GENERALES	199
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	207
ANNEXES	217

CHAPITRE I:

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

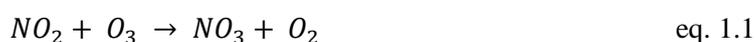
1.1. Généralités

L'atmosphère terrestre et plus particulièrement la troposphère est caractérisée par une grande diversité de composés en trace qui interviennent dans sa composition. Cette définition même de gaz en trace sous-entend un état d'équilibre entre les émissions d'origines diverses, anthropiques ou naturelles, et leur élimination relativement rapide de l'atmosphère. L'ensemble de ces gaz en trace dont les teneurs varient de quelques parties par trillion à quelques parties par million est éliminé par des réactions qui mettent en jeu des espèces très oxydantes comme l'ozone, ou qui sont initiées par des processus photochimiques impliquant des radicaux libres, espèces instables mais extrêmement réactives. L'ozone est un polluant secondaire qui a un rôle central dans l'ensemble des mécanismes atmosphériques. Par photodissociation ou réaction avec les oxydes d'azote, il est à l'origine de deux autres espèces oxydantes majeures, les radicaux nitrates et le radical hydroxyle (OH).

Depuis sa mise en évidence par Levy en 1971, le radical hydroxyle OH, est l'espèce considérée comme centrale en chimie troposphérique, et son étude a connu, depuis, un essor considérable. Ce radical hydroxyle est issu de la photolyse de l'ozone troposphérique, et dans une moindre mesure de deux espèces majeures, le formaldéhyde et l'acide nitreux. Il est inerte vis-à-vis des principaux constituants majoritaires mais réagit rapidement avec la plupart des composés organiques volatils (COV) dans l'atmosphère et contrôle de ce fait leur durée de vie. Il limite ainsi leur taux d'accumulation. Au cours de la succession de réactions chimiques, le radical OH n'est pas uniquement consommé, mais il peut être recyclé à partir de différents composés intermédiaires. La concentration de radicaux OH est en premier lieu dépendante du rayonnement et généralement comprise entre 0 et 10^7 radicaux cm^{-3} . Elle est extrêmement variable, selon les environnements, la saison, et suit en général un cycle diurne très marqué.

1.1.1. Capacité oxydante de la troposphère

En plus des radicaux OH, les principaux oxydants de la troposphère sont l'ozone (O_3), dont les concentrations varient entre 10 et 100 ppbv en moyenne, et le radical nitrate (NO_3) issu de l'oxydation du dioxyde d'azote :



et dont les concentrations sont significatives de nuit (0 à 10^7 radicaux cm^{-3}) car il est instable durant le jour et aisément photodissocié. (Thompson, 1992; Crutzen, 1994). Le *Tableau 1.1* présente les constantes de vitesse de réaction entre quelques COV sélectionnés et ces trois oxydants.

Tableau 1.1: Constantes cinétiques de divers composés avec les radicaux OH, l’ozone et le NO_3

	<i>Composé</i>	<i>Formule molaire</i>	$k_{\text{OH}} \cdot 10^{12}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$k_{\text{O}_3} \cdot 10^{12}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$k_{\text{NO}_3} \cdot 10^{12}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
1	méthanol	CH_3OH	76.5	$1.3 \cdot 10^{-4}$	
2	éthane	C_2H_6	0,248	$<1 \cdot 10^{-11}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
3	propène	C_3H_6	30	$9.5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$
4	isoprène	C_5H_8	110	$7.0 \cdot 10^{-1}$	$1.27 \cdot 10^{-5}$
5	Méthyle Vinyl Cétone (MVK)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{COCH}_3$	20	$<6 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-6}$
6	benzène	C_6H_6	1.22	$<1 \cdot 10^{-8}$	$<3 \cdot 10^{-5}$
7	méthyle furane	$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$	93	19	$2 \cdot 10^{-5}$
8	1,3,5 triméthylebenzène (TMB)	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	56	$<1 \cdot 10^{-8}$	$8.8 \cdot 10^{-4}$
9	α -pinene	$(\text{C}_5\text{H}_8)_n$	53	6.2	$9 \cdot 10^{-5}$

D’une manière générale, les constantes cinétiques de réaction entre les COV étudiés et le radical NO_3 ou encore avec l’ozone sont nettement inférieures à celles des réactions avec le radical hydroxyle. Ainsi, dans une première approche, la principale voie de destruction des COV dans la troposphère est l’oxydation par le radical OH et ce malgré la concentration élevée d’ozone (plusieurs ppbv). Les radicaux OH entrent dans des schémas chimiques complexes d’oxydation des composés naturels et des polluants atmosphériques. Au cours de ces réactions, les molécules primaires peuvent être transformées en produits finaux totalement oxydés et chimiquement stables. Certains de ces produits terminaux, comme par exemple H_2O et CO_2 , ont une contribution insignifiante à l’équilibre physico-chimique de la troposphère car les quantités produites par oxydation des COV sont négligeables par rapport aux quantités mises en jeu dans l’ensemble du cycle global de l’eau et du carbone. Par contre, d’autres produits finaux de réaction comme l’acide nitrique (HNO_3) ou divers acides organiques, subissent des processus de lessivage par voie humide et de dépôt qui conduisent à des impacts non négligeables sur les différents écosystèmes. Mais, les schémas complexes réactionnels initiés par l’oxydation d’un composé par les radicaux OH montrent également la formation de nombreuses espèces intermédiaires instables (radicaux peroxy) ou stables à l’échelle d’heures ou de jours (aldéhydes, acides organiques) et qui elles mêmes sont susceptibles de réagir à nouveau avec ce radical. L’oxydation des COV constitue donc une source

partir de cette valeur il est possible de définir le temps de vie d'un composé atmosphérique en considérant l'oxydation par les radicaux OH comme le puits majoritaire:



Le temps de vie ou temps de résidence de l'espèce X vis-à-vis de l'oxydation par les radicaux OH est donc défini comme l'inverse du produit entre la constante cinétique de réaction du composé X avec les radicaux hydroxyles et la concentration des radicaux hydroxyles dans l'atmosphère

$$\tau_X = \frac{1}{k_{OH+X} \cdot C_{OH}} \quad \text{eq. 1.3}$$

Tableau 1.3 : constantes cinétiques et les temps de vie de divers composés (Delmas et al., 2005)

Composé	k_{OH+X} (cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)	Temps de vie
méthane	$6,4 \cdot 10^{-15}$	5,0 ans
acétone	$1,7 \cdot 10^{-13}$	68 jours
benzène	$1,2 \cdot 10^{-12}$	9,5 jours
toluène	$5,6 \cdot 10^{-12}$	2,1 jours
isoprène	$1,0 \cdot 10^{-10}$	1,4 heure

Le *Tableau 1.3* présente les constantes cinétiques de réaction de quelques espèces organiques existantes dans l'atmosphère et les temps de vie correspondants. La concentration troposphérique moyenne de OH prise en compte est de 10^6 molécules cm⁻³.

De la même manière, **le temps de vie des radicaux hydroxyles** dans la troposphère peut être décrit comme l'inverse des sommes entre les produits des constantes cinétiques de réaction de toutes espèces réagissant avec les radicaux hydroxyles et les concentrations correspondantes des espèces :

$$\tau_{OH} = \frac{1}{\sum_i k_{OH+X_i} \cdot [X_i]} \quad \text{eq. 1.4}$$

L'inverse du temps de vie des radicaux hydroxyles dans l'atmosphère est défini comme la **réactivité atmosphérique totale avec les radicaux OH** et est donnée en s⁻¹.

$$R_i = \frac{1}{\tau_{OH}} = \sum_i k_{OH+X_i} \cdot [X_i] \quad \text{eq. 1.5}$$

La quantification de la réactivité atmosphérique totale permet ainsi de déterminer le terme « puits de OH ».

1.1.2. Sources et puits des radicaux hydroxyles dans la troposphère

Si l'on s'intéresse plus spécifiquement aux sources et puits de radicaux hydroxyles, la plupart des études ont montré qu'un nombre très limité des réactions atmosphériques était impliqué dans la production de ces radicaux. En revanche, le nombre de réactions chimiques conduisant à leur consommation est relativement mal connu car implique une multitude des composés (plus de 500 en milieu urbain d'après Lewis et al., 2000).

Sources des radicaux hydroxyles dans la troposphère

La source principale de production des radicaux hydroxyles dans la basse troposphère est issue de la photolyse de l'ozone. D'autres sources existent, initiées par la photolyse du formaldéhyde, de l'acide nitrique et dans une moindre mesure, de la production indirecte consécutive à l'oxydation des hydrocarbures.

a) La **photolyse de l'ozone** est principalement à l'origine des concentrations de OH dans la troposphère. Pour un rayonnement avec des longueurs d'onde inférieures à 310nm, la photolyse de l'ozone (O_3) peut conduire à la formation d'oxygène atomique dans un état excité ($O(^1D)$) et d'une molécule d'oxygène. Une fraction importante (90%) de $O(^1D)$ est rapidement ramenée à l'état $O(^3P)$ par collision avec les molécules d'azote et d'oxygène. L'ensemble de l'oxygène atomique dans l'état fondamental $O(^3P)$ reforme l'ozone par réaction avec l'oxygène moléculaire. L'autre fraction de l'oxygène dans l'état $O(^1D)$ réagit avec la vapeur d'eau pour former OH :

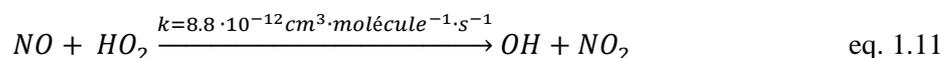


b) D'autres sources contribuent aussi à la production d'OH. Il s'agit principalement de la **photolyse du** formaldéhyde (HCHO) et de l'acide nitreux (HONO), décrits par les groupes de réactions :

✚ A partir de **formaldéhyde HCHO** :



Ces réactions conduisent à la formation de HO_2 , qui réagit avec NO pour former OH :



Avec l'équation de bilan :



Néanmoins, la source des radicaux hydroxyles par photolyse des aldéhydes avec un nombre de carbones supérieur à 2 est négligeable.

Dans des conditions atmosphériques où les concentrations de NO sont faibles (par exemple, la couche limite marine ou la troposphère libre loin des sources de NO_x), HO₂ peut réagir avec O₃ pour reformer OH :



✚ A partir d'*acide nitreux HONO*:



c) Production d'OH par *oxydation des hydrocarbures*

Outre la photolyse d'ozone et des composés organiques oxygénés, une autre source de OH dans l'atmosphère provient des mécanismes d'oxydation des hydrocarbures par OH lui-même. Bien qu'une molécule de OH soit initialement détruite par réaction avec OH, à cause de la présence du NO dans l'atmosphère, le radical OH est régénéré. Les équations décrivant ces réactions sont :



Le nouveau radical formé R inclut donc la fonction OH, de la manière suivante : $R' - R''OH$. Ce radical subira par la suite de réactions suivantes conduisant à la production des radicaux hydroxyles :



Comme décrit précédemment, les aldéhydes ou cétones $R'CO$ obtenues par la réaction 1.19 peuvent former HO₂ par photolyse, responsable de la formation des radicaux hydroxyles via la réaction avec les

molécules de NO (eq. 1.11). La production de OH est réalisée tant que le cycle de réactions 1.11 et 1.16 est entretenu par la disponibilité de radicaux hydroxyles.

Les puits des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle dans l'atmosphère est détruit à 70% par sa réaction avec CO et à 15 – 20% avec le méthane. La destruction des OH avec les hydrocarbures non-méthaniques ne joue qu'un rôle marginal sur le taux de destruction global de OH, mais peut devenir importante en présence de grandes quantités d'hydrocarbures très réactives, comme l'isoprène dans les zones propices aux émissions biogéniques telles que les forêts. De même, les grandes zones urbaines génèrent aussi des fortes concentrations des composés gazeux issus des diverses sources anthropiques (trafic, industrie, etc) et qui sont responsables de la consommation des radicaux hydroxyles dans l'atmosphère.

Les réactions des radicaux hydroxyles avec les COV dans la troposphère peuvent être résumées par les quatre équations générales suivantes.

Dans un premier temps, OH attaque un hydrocarbure en présence de O₂ pour produire de l'eau et des radicaux peroxy-alkyles :



Où, R est un radical organique.

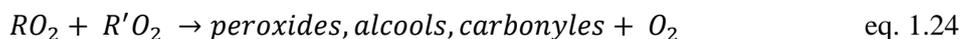
Par la suite, les radicaux peroxy-alkyles peuvent réagir avec le NO et produire des radicaux alkoxy.



Les radicaux alkoxy réagissent par la suite avec O₂ en produisant des carbonyles et HO₂.



Les radicaux peroxy-alkyles, les RO₂ et HO₂, peuvent aussi réagir les uns avec les autres :



Ces fonctions chimiques peuvent se dissoudre dans la phase liquide et sortir de l'atmosphère par précipitations, ou, peuvent continuer de réagir avec les radicaux OH (R et R' sont des radicaux organiques).

1.2. La réactivité atmosphérique avec les radicaux hydroxyles

Afin de valider notre compréhension des processus photochimiques initiés par les réactions avec les radicaux OH, les concentrations de ces radicaux mesurées expérimentalement sont souvent comparées aux résultats de modélisation chimique (Poppe et al., 1994 ; Hofzumahaus et al., 1996 ; Carslaw et al., 2002 ; Holland et al., 2003 ; Martinez et al., 2003 ; Olson et al., 2004 ; Ren et al., 2005 ; Ren et al., 2006 ; Smith et al., 2006).

L'exactitude des modèles photochimiques dépend principalement de la prise en compte des termes source et puits des radicaux hydroxyles. Ainsi, si le modèle prédit une concentration des radicaux hydroxyles supérieure à la valeur mesurée, on pourra conclure à une surestimation des sources des OH et/ou à une sous-estimation des puits. Si le terme source est relativement bien connu actuellement, il apparaît qu'au contraire, le terme « puits » est beaucoup moins bien déterminé en raison des nombreuses réactions de recyclage qui en compliquent la quantification. En effet, le terme « source » implique un nombre limité des réactants et leurs constantes cinétiques de réaction avec OH sont actuellement déterminées assez précisément par de nombreuses études de laboratoire en milieu contrôlé. Ainsi, pour des concentrations d'oxydes d'azote, d'ozone, de méthane, de monoxyde de carbone et de formaldéhyde typiques d'une zone rurale non polluée, à une latitude moyenne, avec un ensoleillement maximum, le taux de formation de radicaux hydroxyles, $P(OH)$, a été estimée de $0,1 \text{ à } 8,5 \cdot 10^6 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. ($10^6 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ annoncé par Ehhalt, 1999)

En revanche, le terme « puits » est dépendant d'un grand nombre d'espèces réactives. Deux approches sont possibles pour la quantification de ce terme, soit par la mesure la plus complète possible de ces espèces, soit par une méthode de quantification globale indépendante. Ainsi, un terme appelé « réactivité atmosphérique totale avec les radicaux OH » est introduit, et défini comme l'inverse du temps de vie du radical hydroxyle dans l'atmosphère. L'unité est donnée en s^{-1} .

1.2.1. Méthodes actuelles existantes pour l'estimation de la réactivité atmosphérique totale avec les radicaux hydroxyles

Une première méthode initialement proposée pour quantifier la « réactivité avec les radicaux OH », consiste à additionner les produits des concentrations de chaque espèce réactive par sa constante cinétique de réaction avec les radicaux hydroxyles:

$$R_{calculée} (s^{-1}) = \sum_i k_{X_i+OH} \cdot [X]_i, \quad \text{eq. 1.25}$$

Où :

- i représente le nombre d'espèces mesurées ;
- k_{X_i+OH} représente la constante cinétique de réaction du composé X_i avec les radicaux hydroxyles, en $cm^3 \cdot molécule^{-1} \cdot s^{-1}$;
- $[X]_i$ représente la concentration des espèces X (réactives avec OH), en molécule cm^{-3} .

Cette réactivité est aussi appelée « réactivité calculée » ou « réactivité individuelle » car obtenue à partir des concentrations individuelles des composés mesurés par divers techniques et instruments.

En revanche, cette méthode est considérée comme limitée. [Lewis et al. \(2000\)](#) a ainsi identifié plus de 500 espèces réactives avec les radicaux OH en zone urbaine, en utilisant différentes techniques de chromatographie en phase gazeuse. Il a conclu qu'un grand nombre de COV, particulièrement les composés à plus de 6 atomes de carbone étaient souvent peu ou mal pris en compte, compte tenu de la difficulté de leur mesure avec les méthodes chromatographiques classiques. Plus récemment, [Gallably et al. \(2005\)](#) a réévalué ce chiffre à 10^5 . De même, [Goldstein et al. \(2004\)](#) et [Holzinger et al. \(2005\)](#) ont rapporté la présence des composés biogéniques non-identifiés dans les études effectuées dans une forêt de pin en Californie.

Pour contourner cette difficulté, dans les dernières décennies, des systèmes analytiques permettant la mesure directe de la réactivité atmosphérique totale avec les radicaux hydroxyles ont été proposés. Le puits total des radicaux hydroxyles a pu ainsi être estimé, en permettant en même temps de comparer le niveau de la réactivité mesurée avec le niveau de réactivité calculé à partir des produits des constantes cinétiques de réaction et la série des composés atmosphériques mesurés séparément. La différence entre les 2 niveaux permet de calculer la réactivité manquante. Celle-ci est donnée par la relation :

$$R_{manquante} = R_{totale} - R_{calculée} \quad \text{eq. 1.26}$$

La quantification de la réactivité manquante donne des informations précieuses en permettant de tester l'hypothèse que les espèces réactives avec les radicaux hydroxyles les plus importantes sont mesurées. En cas contraire, une analyse fine de la réactivité manquante et de sa variabilité peut donner des informations précieuses sur les caractéristiques des composés ou des classes de composés responsables de cette réactivité manquante.

Instruments actuels pour la mesure de réactivité atmosphérique totale avec les radicaux hydroxyles

Actuellement, deux méthodes permettant la mesure directe de la réactivité atmosphérique totale existent :

1.2.1.1. Méthodes basées sur la technique Fluorescence Assay by Gas Expansion ou Fluorescence Induite par Laser après Expansion Gazeuse (FAGE)

Les deux premières méthodes ont été développées pendant les années 2000 et sont basées sur la technique FAGE (**F**luorescence **A**ssay by **G**as **E**xpansion ou Fluorescence Induite par Laser après Expansion Gazeuse) pour détecter les radicaux hydroxyles. Ces deux types d'instruments se différencient par la méthode de production des radicaux hydroxyles. La première méthode a été développée au début des années 2000 et utilise une lampe à mercure pour produire les radicaux hydroxyles à l'intérieur d'un tube-injecteur. Ici des molécules d'eau sont photolysées par les raies UV de 185nm émises par la lampe, les réactions caractérisant la production des OH étant décrites par les 2 équations suivantes :



La décroissance des radicaux hydroxyles dans le tube d'écoulement est enregistrée au fur à mesure que l'injecteur se rétracte pour augmenter la distance entre le lieu de production et l'endroit d'échantillonnage. La vitesse moyenne du flux de l'air ambiant s'écoulant à l'intérieur du « tube-flux » est utilisée pour convertir la distance injecteur- échantillonnage en temps de réaction. Cette variante a été utilisée dans les études de [Kovacs et Brune \(2001\)](#), [Mao et al. \(2009a\)](#), [Ingham et al. \(2009\)](#).

Pour le deuxième type d'instrument, un laser pulsé à 266nm est utilisé pour photolyser les molécules d'ozone de l'air atmosphérique échantillonné. L'atome d'oxygène à l'état excité réagit par la suite avec une molécule d'eau pour produire 2 radicaux hydroxyles. Les réactions décrivant cette production sont donnée par les équations 1.29 et 1.30 suivantes :



Cette méthode est connue comme « *pulsed pump-and-probe technique* » et a été utilisée dans les études rapportés par [Calpini et al. \(1999\)](#), [Sadanaga et al. \(2004b\)](#), [Hozumahaus et al. \(2009\)](#). L'air ambiant est échantillonné à un débit de 20 Litres/minute dans une petite cellule photolytique. Cette cellule est vidée par *pomppe* tel que la cellule est renouvelée pour un nouveau *prélèvement* (bouffée) d'air ambiant et ainsi que pour une nouvelle phase de photolyse par *pulse* laser (d'où le nom de la technique). Pour plus

de détails sur la façon dont la réactivité avec les radicaux OH est déterminée, voir section 3.1.2 du chapitre 3.

Les instruments basés sur la technique FAGE permettent d'obtenir des résultats fiables (même si des interférences en milieu fort NO ont été notées) mais présentent certains inconvénients, en particulier liés à leurs coûts. De plus, la complexité de leur mise en œuvre et leur grande dimension rendent leur déploiement sur le terrain difficile.

1.2.1.2. Méthode comparative de réactivité (CRM)

Le troisième instrument utilisé pour la mesure de réactivité avec les radicaux OH est basé sur la méthode comparative de réactivité (CRM) dont le principe a été introduit par [Sinha et al. \(2008\)](#). Cette méthode utilise une petite cellule de réaction (ou réacteur) et est basée sur la mesure comparative de réactivité avec les OH par rapport à la réactivité connue d'une molécule réactive (pyrrole, C₄H₅N). Le principe de fonctionnement est brièvement décrit ici. Dans un premier temps, du pyrrole dans une matrice d'air zéro¹ est injecté dans le réacteur et sa concentration (C₁) est mesurée avec un détecteur positionné en sortie de la cellule de réaction. Dans le deuxième temps, des radicaux hydroxyles sont synthétiquement produits par photolyse des molécules d'eau avec des raies UV émises par une lampe à mercure. Ceux-ci vont réagir avec le pyrrole ($k_{\text{pyrrole}+\text{OH}} = 1.2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$), et sa concentration enregistrée dans ce cas décroît à une concentration C₂. Dans le troisième temps, la matrice de l'air zéro est remplacée par de l'air atmosphérique. Les espèces présentes dans l'air atmosphérique et réactives avec les radicaux hydroxyles vont rentrer en compétition avec le pyrrole pour les radicaux hydroxyles disponibles. La concentration des radicaux disponibles pour la réaction avec le pyrrole va décroître et donc l'augmentation de la concentration du pyrrole dans ce cas est observée (C₃). Les trois concentrations mesurées, C₁, C₂ et C₃, permettent de déduire par calcul la réactivité atmosphérique totale avec les radicaux hydroxyles par la réaction suivante dérivée suite à la cinétique compétitive développée dans la cellule :

$$R_{\text{air}} = \frac{(C_3 - C_2)}{(C_1 - C_2)} \cdot k_{\text{pyrrole}+\text{OH}} \cdot C_1 \quad \text{eq. 1.31}$$

Cette méthode a été utilisée auparavant dans seulement trois autres études rapportées par [Sinha et al. \(2008\)](#) et [\(2009\)](#) et [Kim et al. \(2011\)](#).

¹ Air zéro = aussi appelé air synthétique, représente de l'air industriellement synthétisé contenant juste de l'azote (N₂) et de l'oxygène (O₂) en pourcentages de volume de 80% et respectivement 20% ; d'autres composés peuvent s'y retrouver comme le CO, le CO₂, le H₂O et des hydrocarbures (C_nH_m). Néanmoins leur concentration reste très petite (< 0,1%)

1.3. Etudes portant sur la mesure de la réactivité atmosphérique totale avec les radicaux hydroxyles

Ces instruments ont permis une vision plus complète de la réactivité atmosphérique. Ainsi, des mesures de la réactivité atmosphérique totale avec les radicaux OH ont été réalisées dans divers environnements lors de la dernière décennie. Lou et al. (2010) a rapporté 18 études conduites en zones urbaines, rurales mais aussi dans des zones forestières et marines et synthétisées dans le *Tableau 1.4*.

Tableau 1.4 : Mesures de réactivité OH effectuées en divers environnements (source. Lou et al., 2010)

Campaign	Site	Months, Year	Conditions	k_{OH} (s^{-1}) ^a	MR ^b	Measured Species ^c	Reference
TORCH-2	Weybourne, Norfolk, UK	Apr–May 2004	Marine, Coast	2–10	$\lesssim 3$	SFO	Ingham et al. (2009)
INTEX-B	Pacific Ocean	Apr–May 2006	Marine, h = 0–2 km ^e	4.0 ± 1.0^d	2.5	SFO	Mao et al. (2009a)
SOS	Nashville, US	Jun–Jul 1999	Urban	11.3 ± 4.8^d	1.4	SFO	Kovacs et al. (2003)
TEXAQS2000	Houston, US	Aug–Sep 2000	Urban	7–12	~ 1	SFO	Mao et al. (2010b)
PMTACS	New York, US	Jun–Aug 2001	Megacity	15–25	~ 1	SFO	Ren et al. (2003a)
–	Tokyo, Japan	Jul–Aug 2003	Megacity	25–85	≤ 1.5	SFOB	Sadanaga et al. (2004a)
MILAGRO	Mexico City	Apr 2003	Megacity	10–200	–	–	Shirley et al. (2006)
PMTACS	New York, US	Jan–Feb 2004	Megacity	10–100	≤ 1.5	SF	Ren et al. (2006a)
–	Tokyo, Japan	Nov 2004	Megacity	10–100	~ 1	SFOB	Yoshino et al. (2006)
–	Mainz, Germany	Aug 2005	Urban	6–18	–	–	Sinha et al. (2008)
TRAMP2006	Houston, US	Aug–Sep 2006	Urban	10–25	~ 1	SFOB	Mao et al. (2010b)
–	Tokyo, Japan	Aug 2007	Megacity	10–55	~ 1.3	SFOB	Chatani et al. (2009)
PROPHET	Michigan, US	Jul–Aug 2000	Mixed Forest	1–12	~ 1.5	SFOB	Di Carlo et al. (2004)
–	Pennsylvania, US	May–Jun 2002	Rural	2–10	–	–	Ren et al. (2005)
PMTACS	Whiteface-Mountain, US	Jul–Aug 2002	Rural, Forest	4–10	~ 1	SFO	Ren et al. (2006b)
–	Brownsberg, Suriname	Aug 2005	Tropics, Rainforest	53^f	~ 3	(g)	Sinha et al. (2008)
OP-3	Borneo, Malaysia	Apr–May 2008	Tropics, Rainforest	10–60	–	–	Ingham et al. (2009)
PRIDE-PRD2006	PRD, China	Jul 2006	Subtropics, Rural	10–120	~ 2	S	This Work

^a Range of measured data. Measurements are ground-based unless otherwise noted.

^b Missing reactivity (MR) expressed by the ratio $k_{OH}^{calc}/k_{OH}^{meas}$.

^c Measured species that have been used to calculate k_{OH}^{calc} . Abbr.: S=inorganic compounds (O₃, CO, NO_x, etc.) plus hydrocarbons (including isoprene); F=formaldehyde; O=OVOCs, other than formaldehyde; B=biogenic VOCs, other than isoprene.

^d Median \pm standard deviation.

^e Measurements aboard an aircraft.

^f Average value of two hours of measurements.

^g k_{OH}^{calc} from measured methane, isoprene and OVOCs.

Les niveaux de réactivité mesurés dans la couche limite pendant ces études ont été comprises entre $1s^{-1}$ pour des atmosphères propres et $200s^{-1}$ pour l'atmosphère extrêmement polluée de Mexico City. Les plus faibles niveaux de réactivité enregistrés correspondaient à des mesures réalisées en zones marine et rurales, et généralement inférieurs à $10s^{-1}$. L'expérience aéroportée au-dessus de l'Océan Pacifique réalisée par Mao et al. (2009) a montré un niveau de réactivité de $4s^{-1}$. Les études réalisées dans des forêts tropicales (Sinha et al., 2008 et Ingham et al., 2009), mais aussi dans la forêt boréale de Finlande (Sinha et al., 2010) montrent des niveaux allant jusqu'à $60s^{-1}$. En revanche, de manière systématique, les niveaux les plus forts de réactivité ont été enregistrés en milieu urbain. Les valeurs allaient d'environ $10s^{-1}$ pour

les niveaux de bruit de fond et jusqu'à 100s^{-1} à Tokyo (Yoshino et al., 2006) et New York (Ren et al., 2006a), où même 200s^{-1} à Mexico City (Shirley et al., 2006) pour les niveaux les plus hauts enregistrés.

Par contre, en considérant les valeurs de *la réactivité manquante* les plus forts pourcentages ont été enregistrés dans les *zones forestières*, où la réactivité manquante a été quantifiée à un pourcentage *d'environ 50%*. La principale cause était la présence d'espèces extrêmement réactives avec les OH mais non-mesurées auparavant. O'Down et al. (2002) a rapporté la présence des composés organiques volatils d'origine biogénique, très réactives, à partir de la composition chimique des particules fraîchement formées. Plus récemment, Holzinger et al. (2005) a imputé à la réactivité manquante la participation d'espèces biogéniques réactives de courte durée de vie (émissions de 6 à 30 fois supérieures à celles de monoterpènes, composés très réactifs émis par la végétation). L'étude de Sinha et al. (2010) située dans une forêt boréale de Finlande a conclu de son côté que la réactivité manquante était due principalement à un grand nombre de COV biogéniques réactifs émis dans des concentrations très faibles par l'écosystème forestier, concentrations souvent inférieures à la limite de détection des instruments existants. L'étude de Kim et al. (2011) sur diverses espèces d'arbres (chêne, pin, hêtre et érable) a de nouveau suggéré la contribution des composés biogéniques secondaires mais aussi des produits d'oxydation, non mesurés.

Si, actuellement dans l'environnement forestier, la réactivité manquante semble être expliquée principalement par la présence d'espèces biogéniques très réactives non mesurées, *dans le milieu urbain*, les pourcentages de réactivité manquante rapportées dans la littérature sont relativement faibles (maximum 30%), montrant que les espèces atmosphériques habituellement mesurées pendant les campagnes de mesure expliquent relativement bien la réactivité mesurée. Toutefois le nombre d'études en milieu urbain est limité et Tokyo, Mexico et New York sont les seules mégacités pour lesquelles des niveaux de réactivité et réactivité manquante ont été déterminés.

1.4. Objectifs scientifiques de la thèse

Le changement continu de la population a conduit au développement d'importantes zones urbaines et notamment de vastes mégapoles (zones urbaines de plus de 10 millions d'habitants). Alors que l'on dénombrait seulement deux mégapoles en 1950: New York et Tokyo, ce nombre atteint aujourd'hui 19 (11 en Asie, 4 en Amérique Latine, 2 en Amérique du Nord et 1 en Afrique et en Europe). Caractériser l'impact des mégapoles sur la qualité de l'air au niveau local, régional et global est désormais un enjeu important et a constitué l'objectif principal du projet européen MEGAPOLI (2008-2011, <http://megapoli.info/>). Dans le cadre de ce projet, Paris (ville européenne la plus peuplée avec près de 12 millions d'habitants à Paris et Ile de France), a été choisie comme étude de cas et a fait l'objet de deux campagnes de mesures intensives de polluants gazeux et particulaires (été 2009 et hiver 2010).

Comme indiqué auparavant, peu de mesures de réactivité existent en zone urbaine. De plus, très peu de mesures de réactivité avec les radicaux hydroxyles ont été réalisées sur le continent européen, et encore moins dans une zone urbaine, exception faite de l'étude dans la petite ville de Mayence, Allemagne, rapportée par [Sinha et al. \(2008\)](#).

Ces différentes raisons ont motivé la réalisation de mesures de réactivité OH à Paris dans le cadre des campagnes de mesure du projet MEGAPOLI (<http://megapoli.info/>), cadre idéal puisque de nombreuses mesures de composés réagissant avec OH y étaient effectuées.

Les objectifs de ma thèse étaient donc d'une part de développer et d'optimiser la mesure de réactivité par méthode CRM et d'autre part de déterminer les niveaux de réactivité à Paris, de calculer la réactivité associée à tous les composés mesurés et d'évaluer l'éventuelle réactivité manquante.

La présentation des résultats obtenus au cours de ma thèse débutera tout d'abord par une description générale de la méthode comparative de réactivité. Ainsi, je présenterai le principe de fonctionnement, les divers tests de caractérisation et de qualification nécessaires à la quantification de la méthode et le traitement des données issues de la méthode. Ensuite je détaillerai les différentes phases de développement et optimisations réalisées sur cette méthode. Il faut noter que le détecteur utilisé pour cette méthode a été un spectromètre de masse à base de transfert de protons (PTR-MS), instrument arrivé au laboratoire au début de ma thèse et pour lequel une phase d'apprentissage et de qualification a été nécessaire (elle est décrite en tout début du chapitre 2).

Le chapitre 3 est consacré à la présentation des résultats obtenus de réactivité lors d'une campagne de terrain réalisée en juillet 2011, en zone péri-urbaine. Bien que plusieurs difficultés techniques aient été rencontrées, cette campagne a permis pour la première fois de comparer non seulement les performances de notre instrument CRM avec celles d'un système similaire (celui de l'équipe allemande à l'origine du développement de cette méthode), mais aussi de comparer nos résultats avec ceux obtenus par une autre technique, la technique FAGE du Laboratoire PC2A de Lille.

Enfin, le dernier chapitre, le chapitre 4 est présenté sous la forme d'un article en cours de soumission décrivant les résultats de la campagne phare de ma thèse, la campagne MEGAPOLI hiver 2010. Dans une première partie, j'analyse les résultats des polluants gazeux (CO, COV, NO_x) mesurés pendant la campagne, confirmant que Paris est fortement impactée par le trafic automobile. Dans une seconde partie, je présente les résultats de réactivité obtenus pendant la campagne en distinguant la contribution locale de celle importée par le transport à longue distance (en provenance du continent européen). Enfin, dans une dernière partie, je montre que pour la partie importée, la réactivité manquante est très importante, de l'ordre de 75% suggérant que de nombreuses espèces secondaires non mesurées (issues de l'oxydation de

composés primaires au cours du transport à longue distance) sont à l'origine de cette réactivité manquante. Enfin, une comparaison des niveaux de réactivité et réactivité manquante avec les autres zones urbaines est présentée. Une synthèse de ces travaux ainsi que des perspectives sur l'utilisation de cette méthode sont finalement données dans la partie « conclusions générales ».

CHAPITRE II :

MISE AU POINT DE LA MESURE DE REACTIVITE

Chapitre 2 : Mise au point de la mesure de réactivité

Le principal objectif de ma thèse a été de développer la méthode de mesure de la réactivité atmosphérique totale avec les radicaux hydroxyles en zone urbaine. Ce deuxième chapitre est structuré en quatre parties.

Pour effectuer ces mesures, nous utilisons un spectromètre de masse permettant une analyse des espèces chimiques par transfert de protons (PTR-MS Proton Transfer Reaction – Mass Spectrometer), dont j’ai dû apprendre à maîtriser le fonctionnement pendant les premiers mois de ma thèse et que je présente dans la première partie. Cet instrument est particulièrement bien adapté pour des mesures atmosphériques des composés organiques volatils (COV), nous avons pu ainsi confirmer la source de ‘feux de bois²’ (Sciare et al., 2010) en mesurant la variation du méthanol lors de la campagne du Février – Mars 2009 à Saclay. Le PTR-MS a été utilisé par la suite comme détecteur d’une molécule traceur des radicaux hydroxyles dans le cadre des mesures de réactivité atmosphérique par la méthode comparative de réactivité (CRM).

La deuxième partie est consacrée à la description de la méthode comparative de réactivité (CRM). Pour mettre en œuvre cette méthode, un effort important a été porté sur le développement du dispositif expérimental utilisant un PTR-MS haute sensibilité, en particulier sur le développement d’une méthode d’étalonnage fiable. Malgré l’ensemble des précautions prises, des artefacts de mesures persistent, comme notamment la variation du taux d’humidité dans la cellule. J’ai donc quantifié les effets de ces artefacts et défini un ensemble de corrections à appliquer tant sur le dispositif lui-même que durant le traitement des données pour nous en affranchir. J’ai finalement pu déterminer une procédure de test et d’étalonnage fiable validé par des tests avec des standards.

La troisième partie de ce chapitre présente les premiers travaux réalisés sur la méthode CRM. Lors de la campagne d’été 2009 du projet MEGAPOLI au Laboratoire d’Hygiène de la Ville de Paris (LHVP), j’ai effectué un premier développement de la méthode du CRM avec un PTR-MS dit compact et moins sensible que celui utilisé précédemment. Cette campagne m’a permis de définir qualitativement les phénomènes limitant cette méthode et d’apporter des solutions.

Suite à mon étude et en vue de la campagne d’hiver 2010 du projet MEGAPOLI, un nombre important d’améliorations a été apporté au système : une nouvelle cellule de réaction et un détecteur PTR-MS haute-sensibilité ont été installés sur le montage de réactivité. La qualification de ce nouveau montage a

² Source ‘feu de bois’ désigne la source de composés issus de la combustion du bois utilisée pour le chauffage des maisons. Cette source est plus accentuée en saison froide.

été testée et validée pendant les tests du novembre – décembre 2009 réalisés au LSCE et discutés dans la partie 4 de ce chapitre.

2.1. Prise en main et optimisation de la mesure par PTR-MS

2.1.1. La technique de spectrométrie de masse à base de transfert des protons

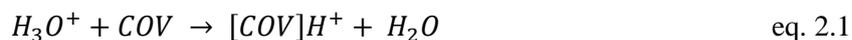
Dans les décennies précédentes (années 1980), l'analyse des COV à l'état de trace était principalement réalisée avec des systèmes chromatographiques. Ceux-ci se sont développés à un tel point que des mélanges complexes de composés gazeux ayant des rapports de mélange volumiques inférieurs à quelques parties per trillions (pptv) peuvent être quantifiés avec une bonne précision. Des améliorations ont été réalisées sur le temps d'analyse de ces instruments allant jusqu'à une résolution temporelle (preconcentration de l'analyte, désorption thermique et analyse) de 30 minutes, faisant de ces instruments des outils idéaux pour l'observation de variations lentes des concentrations de COV dans l'atmosphère. En revanche, le suivi en temps réel des mélanges subissant des changements rapides des concentrations (sur une échelle de temps inférieure à 15 minutes) n'était pas possible en utilisant ces techniques.

La spectrométrie de masse à base de transfert de protons (PTR-MS) représente une technique développée dans les années '90 par [Lindinger et al. \(1997\)](#) à l'Université d'Innsbruck, Autriche, et a connu une forte augmentation de son utilisation pendant les années 2000. Cette technique est presque exclusivement destinée à la détection en ligne des composés organiques à l'état gazeux.

2.1.1.1. Principe de la mesure :

Pour qu'un composé soit détecté par spectrométrie de masse, il doit être initialement ionisé. La mesure de COV par PTR-MS met en jeu une ionisation chimique douce basée sur le transfert d'un proton de l'ion hydronium H_3O^+ vers le COV à analyser. Les ions ainsi produits sont détectés par un spectromètre de masse.

La réaction de base d'un PTR-MS est présentée dans l'équation 2.1 :



L'appareil PTR-MS se compose de trois parties (**Figure 2.1**) :

- La source d'ions, qui produit les ions hydronium (H_3O^+) ;
- La chambre de réaction (drift-tube) où les réactions de transfert de protons entre les molécules d'eau protonées et les composés à l'état gazeux ont lieu ;
- Le système de détection comprenant : le quadripôle et le « Secondary Electron Multiplier » (SEM).

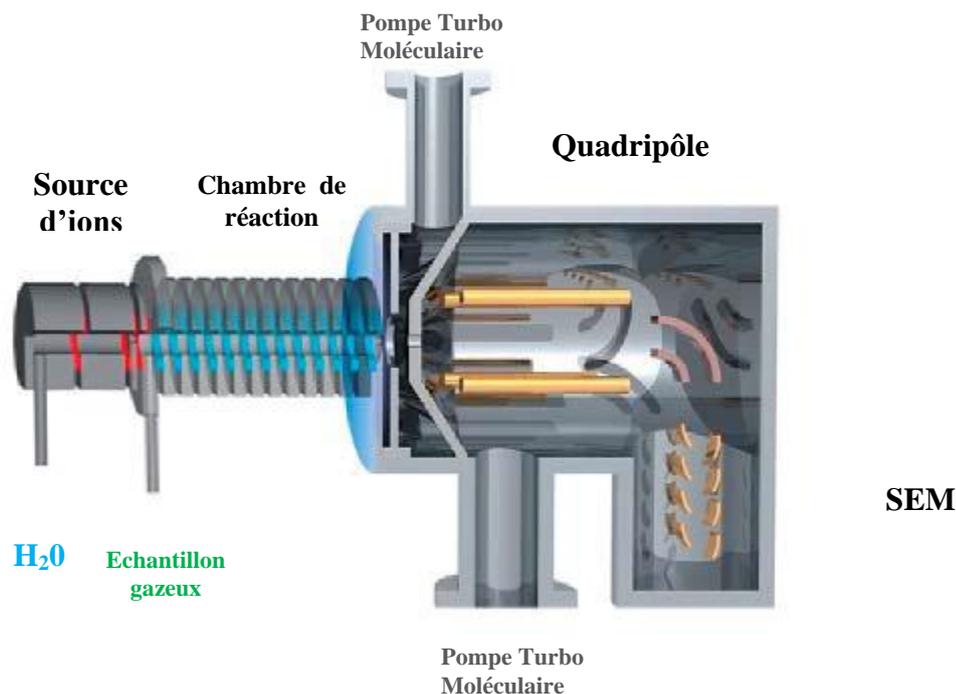


Figure 2.1 : Structure du PTR-MS

a) **La source d'ions** est constituée d'une cathode creuse où les molécules d'eau sont ionisées par des décharges électriques, en formant finalement, suite à des séquences réactionnelles de type ion-molécule, les ions hydronium : H_3O^+ .

Pour fabriquer les ions H_3O^+ , le PTR-MS utilise des molécules d'eau pure milliQ. L'apport de vapeur d'eau (0 à 20ml/min) vers la source d'ions est assuré par un débitmètre massique (Mass Flow Controller, MFC) qui contrôle le flux venant de l'espace de tête d'un réservoir d'eau. En fonction des tensions appliquées sur la petite chambre intermédiaire à la source d'ions et la chambre réactionnelle, le signal H_3O^+ peut être amplifié et donc la sensibilité du détecteur augmentée. L'augmentation de ces tensions produit en revanche des fractions plus importantes des ions appelés « impuretés » : O_2^+ et NO^+ . Ces ions sont formés suite à une remontée en sens inverse de l'air depuis la chambre réactionnelle vers la source d'ions. Ceux-ci doivent être suivis pendant toute mesure atmosphérique, car ils représentent des mesures « diagnostics » d'un stable régime de fonctionnement de la source d'ions. Si les fractions sont trop élevées, elles peuvent subir des réactions de transfert de charge avec la plus grande partie des COV et ioniser des espèces (par exemple les alcanes) qui normalement ne peuvent pas être détectés par PTR-MS (voir section suivante : *Composés mesurés par la technique PTR-MS*) et ainsi fausser l'interprétation et la quantification des divers composés.

b) La **chambre de réaction** est un tube d'environ 10cm de long pour 5cm de diamètre. Elle est formée d'une série d'anneaux en inox séparés par des anneaux en Teflon assurant un scellement

hermétique de cette chambre, qui fonctionne sous vide ($3,5 \cdot 10^{-5}$ mbar). De même, les anneaux Teflon assurent l'isolement électrique entre les anneaux métalliques sur lesquels diverses tensions sont appliquées. Les réactions de transfert des protons entre les ions hydronium et les COV se produisent en entrée de cette chambre. Par la suite, le champ électrique appliqué sur les anneaux métalliques accélère les COV protonés pour rejoindre la partie « détection » du PTR-MS. Le champ électrique accélérateur a un double avantage :

- i) L'augmentation de l'énergie cinétique des ions limite le degré de formation des amas de particules de type ion-molécule (aussi appelés 'clusters') simplifiant ainsi l'interprétation des spectres de masse.
- ii) Le champ électrique est responsable du transport des ions sur la longueur de la chambre de réaction, ce qui constitue une amélioration par rapport aux techniques antérieures car la logistique de pompage est allégée. En effet, la technique des « flow tubes » utilisait un gaz porteur pour réaliser le transport des ions.

c) Par la suite, une fraction du flux ionique venant de la chambre de réaction est extraite par pompage (pompe turbomoléculaire) et injectée vers le *spectromètre de masse quadripolaire*. Celui-ci réalise un filtre des ions, laissant passer uniquement les ions ayant une certaine masse. Il est constitué de deux paires de barres parallèles et en fonction de la tension appliquée sur chacune de ces deux paires, seuls les ions ayant une certaine masse ont une trajectoire stable à l'intérieur du filtre et parviennent ainsi à le traverser. Les ions avec d'autres masses sont expulsés.

Le détecteur converti le signal ionique en signal électronique. Le détecteur du PTR-MS est un Secondary Electron Multiplier (*SEM*) fonctionnant en mode « pulsé ». L'analyse des ions est réalisée séquentiellement. Ainsi, suite à la séparation en masse effectuée par le quadripôle, des bouffées d'ions ayant la même masse sont analysées.

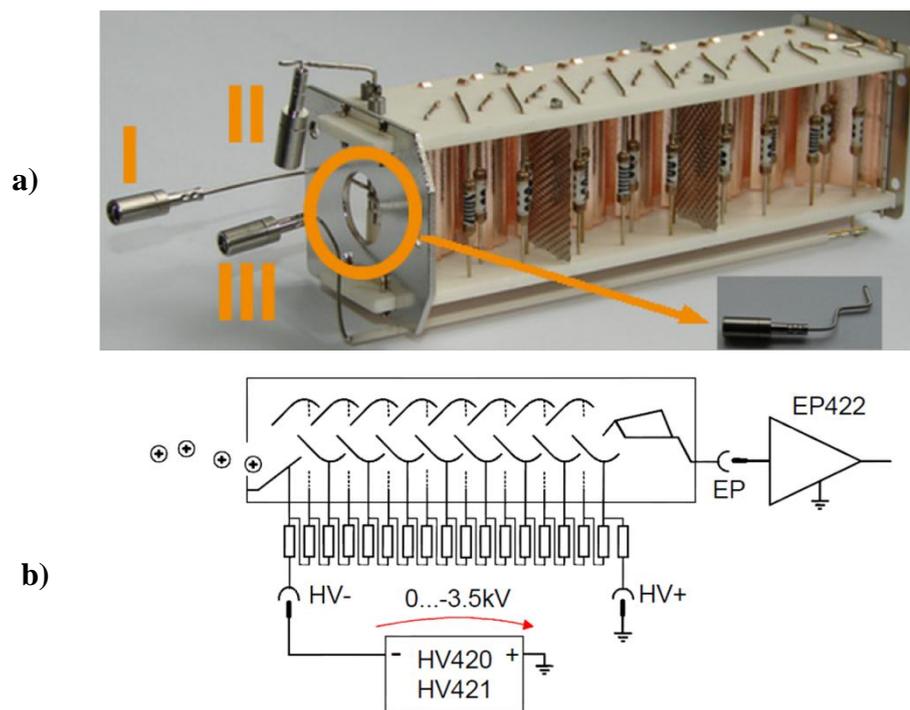


Figure 2.2 : Détecteur SEM du PTR-MS a) photo et b) schéma constitutif des dynodes et leur branchement électrique

La Figure 2.2 présente le détecteur SEM. Une première dynode modifiée convertit le signal ionique en signal électronique, pour qu'ensuite une série de 16 autres dynodes (voir la Figure 2.2.b) amplifie le signal électronique, avec un certain gain. La réponse du PTR-MS est donnée en coups par seconde (coups/s), et des courbes de calibration sont nécessaires pour remonter aux valeurs de rapport de mélange. Au début de ma thèse, trois versions de PTR-MS étaient commercialisées par IONICON (Innsbruck, Autriche) : PTR-MS-HS (« High Sensitivity » ou « Haute Sensibilité »), PTR-MS-Compact et PTR-MS-TOF (« Time Of Flight » ou « Temps de Vol »). La différence principale entre les deux premiers modèles réside dans le type de détecteur utilisé, et implicitement dans les limites de détection. Ainsi, la version « haute sensibilité » utilise un détecteur de type Balzers décrit précédemment, plus sensible que le détecteur Channeltron du modèle PTR-MS-Compact. Une dynode continue semblable à un canal, d'où le nom du détecteur, assure la multiplication du courant électronique dans le cas du Channeltron. Les mesures réalisées avec un Compact présentent un bruit et une limite de détection plus élevés.

La version PTR-MS-TOF utilise la même méthode de production d'ions. En revanche, l'analyseur n'est plus un quadrupôle mais un « Time Of Flight » (Temps de vol). Celui-ci utilise la mesure du temps de vol des ions accélérés entre deux électrodes pour remonter au rapport masse sur charge (m/z). Les ions ayant la même charge, ont la même énergie cinétique, mais leur vitesse varie en revanche en fonction de leur rapport masse/charge (dans le cas des mesures par PTR, le $z=1$), la vitesse n'est pas la même. Les ions plus lourds ont des vitesses plus petites et donc des « temps de vol » plus grands. Ce type d'analyseur

présente une haute résolution de masse et permet de distinguer les espèces isomères, comme par exemple le furane et l'isoprène (ayant des masses très proches : $m/z_{\text{furane}} = 69.034\text{uma}$ et $m/z_{\text{isoprène}} = 69.070\text{uma}$). En revanche, du fait de sa haute résolution en masse, l'interprétation des spectres de masse devient difficile. Le gros inconvénient de ce modèle est le prix, de l'ordre à 350 k€, par rapport à 200 k€ le modèle Haute Sensibilité et 100 k€ pour la version compacte.

La version TOF reste utile là où des *mesures de spéciation* avec une résolution temporelle inférieure à la minute sont nécessaires. En revanche, pour des mesures atmosphériques classiques qui impliquent *la surveillance des concentrations* des divers composés (voir *Tableau 2.1*) ayant des faibles limites de détection, la version PTR-MS-HS est également adaptée. Le Compact se prête à des mesures moins exigeantes en termes de limite de détection (usuellement supérieure à quelques centaines de pptv, ou même ppbv) et accepte un bruit plus élevé sur la mesure.

Récemment, une nouvelle version du modèle PTR-MS-HS, la version SRI (Switchable Reagent Ions) propose la possibilité de travailler avec des ions primaires différents des ions hydronium H_3O^+ , par des ions NO^+ ou O_2^+ . Cette option supplémentaire permet de détecter une gamme plus large de composés et non seulement ceux ayant une affinité protonique supérieure à celle de l'eau (voir section suivante « composés mesurés par la technique PTR-MS »). En utilisant les ions NO^+ et O_2^+ comme précurseurs, des espèces chlorées deviennent mesurables par PTR-MS.

La version du PTR-MS principalement utilisée pendant ma thèse a été un PTR-MS-HS. J'ai également utilisé un PTR-MS-Compact pour des tests de réactivité à cause de l'indisponibilité du PTR-MS-HS utilisé pour des mesures aéropartées. L'ensemble des résultats obtenus est présenté dans la section 2.3 de ce chapitre.

2.1.1.2. Composés mesurés par la technique PTR-MS

Dans un PTR-MS, les réactions de transfert de protons avec les molécules d'eau protonées sont utilisées pour ioniser les composés organiques à l'état de trace dans l'échantillon atmosphérique selon l'équation 1.1. Cette réaction est exothermique si l'affinité protonique (AP) du composé COV est supérieure à celle de l'eau, c'est-à-dire $166,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dans ce cas, la réaction de transfert a lieu à un taux proche du taux de collision de l'ordre à $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La *Figure 2.3* montre que les composés détectables par PTR-MS sont des composés avec doubles liaisons (alcènes), des composés aromatiques, oxygénés, azotés, etc. En revanche, les composés ayant une affinité protonique inférieure à $166,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, comme les gaz rares, les alcanes, les composés chlorés et fluorés ne le sont pas.

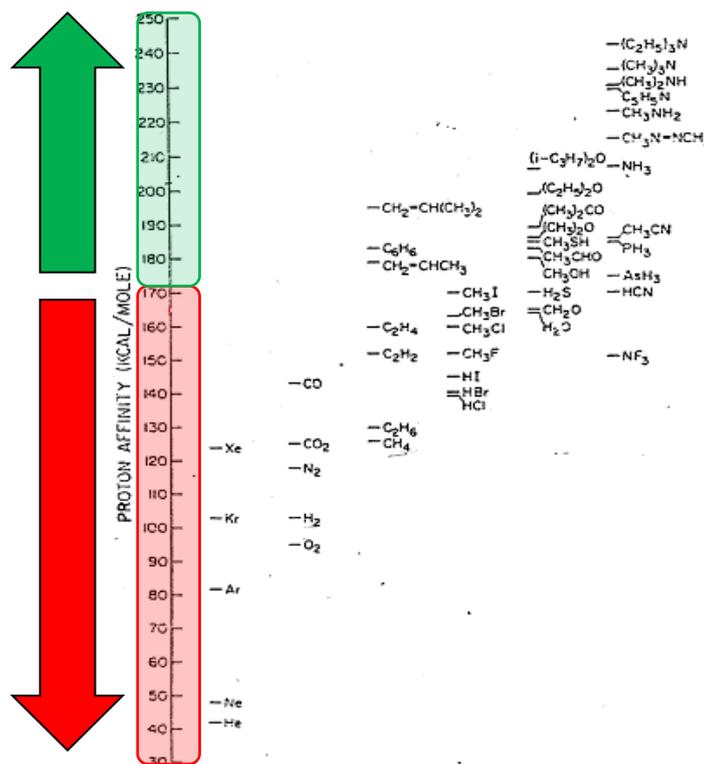


Figure 2.3 : Les composés détectables par PTR-MS sont ceux qui présentent une affinité protonique supérieure à 166.5 kcal/mole

La liste des composés présents dans l'atmosphère habituellement mesurés par la communauté scientifique est synthétisée dans le *Tableau 2.1*. On constate que ces composés présentent différentes fonctions et caractérisent des sources diverses.

Tableau 2.1 : Composés habituellement mesurés par PTR-MS

	Composé	Formule molaire	Masse protonnée (uma)	Sources atmosphériques
1	méthanol	CH ₃ OH	33	Composé primaire ayant principalement des sources issues de la végétation (Singh et al., 2000) et également issues de la combustion de biomasse (Holzinger et al., 2005 ; de Gouw., 2006)
2	acétonitrile	CH ₃ CN	42	Issu de la combustion de biomasse et des combustibles fossiles (de Gouw et al., 2003 ; Wisthaler et al., 2005)
3	acétaldéhyde	CH ₃ COH	45	Composé principalement secondaire issu de la photo-oxydation d'une grande partie des composés organiques, précurseur de PAN (Peroxyacetyl nitrate) (de Gouw et al., 2003)
4	acétone	CH ₃ COCH ₃	59	Composé principalement secondaire (produit

				d'oxydation du propane) mais aussi issu de la combustion de biomasse et de la végétation (Singh et al., 2000)
5	diméthyle sulfide (DMS)	CH_3SCH_3	63	Emis par le phytoplancton de l'océan (Charlson et al., 1987 ; de Gouw et al., 2003 ; Delmas et al., 2005)
6	isoprène	C_5H_8	69	Principalement biogénique, émis par la végétation (Guenther et al., 1995)
7	Méthyle Vinyle Cétone (MVK) + meta-chroléine (MACR)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{COCH}_3$	71	Composés issus de l'oxydation photochimique de l'isoprène (de Gouw et al., 2003)
8	Méthyle Ethyle Cétone (MEK)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$	73	Photo-oxydation du butane et des hydrocarbures plus lourds (de Gouw, 2003), mais aussi la végétation (Kirstine et al., 1998 ; de Gouw et al., 1999)
9	benzène	C_6H_6	79	Composé principalement issu de la source 'trafic'
10	toluène	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	93	Composé principalement issu de la source 'trafic', mais aussi de la source 'industrie de solvants'
11	o, m et p xylène	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	107	Idem toluène
12	triméthylebenzène (TMB)	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	121	Idem toluène
13	terpènes	$(\text{C}_5\text{H}_8)_n$	137	Biogéniques, émises par la végétation

2.1.1.3. Avantages et désavantages de la technique PTR-MS

Le PTR-MS permet de réaliser des mesures en temps réel, souvent inférieur à la minute. Ainsi, des étapes intermédiaires comme la préconcentration, la désorption thermique, etc sont inexistantes dans le cas de la technique PTR-MS. L'analyse en temps réel constitue un vrai atout pour la mesure des évènements atmosphériques présentant une forte variabilité temporelle.

Un autre avantage de la technique PTR-MS, déjà mentionné auparavant, est la mesure d'une large gamme des COV. Ainsi, des composés aux diverses fonctions (composés aromatiques, oxygénés, azotés ...) et aux sources variées (trafic, industrie, feux, biogéniques ...) sont mesurés (voir le *Tableau 2.1*).

Néanmoins, le PTR-MS présente certaines limitations :

a) Par PTR-MS seule la masse des ions produits est déterminée, ce qui est une information précieuse mais malheureusement pas toujours suffisante pour déterminer la nature des gaz. Ainsi, les différents isomères ne sont pas séparés. C'est le cas des masses $m/z = 69$ uma pour l'isoprène et le furane simultanément mesurées, (Karl et al., 2003), $m/z = 71$ uma, pour la méthyl vinyle cétone (MVK) et la méthacroléine (MACR) (Karl et al., 2003), $m/z = 81$ uma pour les fragments des mono terpènes et l'hexanal (Williams et al., 2000), $m/z = 107$ uma pour la somme des isomères o, m, p xylènes, etc.

Pour surmonter ces inconvénients de la technique, des études récentes ont associé diverses techniques pour faire la discrimination des isomères. Ainsi, l'association de la spectrométrie de masse avec la chromatographie en phase gazeuse a été introduite pour la première fois par [Karl et al. \(2001\)](#). D'autres études ont été par la suite effectuées ([de Gouw et al., 2003b](#) ; [Warneke et al, 2001](#)). Ces associations augmentent néanmoins le temps d'analyse des composés, et donc réduisent une des principales qualités recherchées chez un PTR-MS : l'analyse en temps réel des variations temporelles de concentration des composés. La version TOF du PTR-MS permet dans certains cas (isomères présentant des compositions atomiques différentes, comme c'est le cas de furane/isoprène) de discriminer ces composés tout en gardant des temps d'analyse inférieurs à la minute.

b) L'interprétation des spectres de masse peut être alourdie par la fragmentation des ions. En effet, même si l'ionisation chimique à base de transfert de protons est connue comme étant une ionisation douce, certains composés peuvent néanmoins être fragmentés dans la chambre de réaction. Ainsi, au lieu de détecter le composé à la masse correspondante, des fragments à des masses inférieures à la masse d'ion initial ont été observés (ex. fragments de la masse 61- acide acétique – observée à la masse 43).

[De Gouw et al. \(2003b\)](#) ont montré que dans une atmosphère urbaine, sauf cas exceptionnels, une fois les masses analysées et qualifiées sans interférences par des techniques adjacentes (chromatographie gazeuse), le PTR-MS peut être utilisé en toute confiance pour les mesures en temps réel des composés gazeux atmosphériques.

2.1.1.4. La sensibilité du PTR-MS

Pour une même version du PTR-MS (HS, TOF ou Compact), la sensibilité vis-à-vis d'un composé peut varier d'un instrument à l'autre. Celle-ci dépend de nombreux facteurs comme l'efficacité d'extraction des ions depuis la chambre de réaction vers le quadrupôle, l'efficacité de transmission du quadrupôle et de l'efficacité de détection du SEM pour chaque masse. Pour normaliser la réponse donnée par un PTR-MS, [de Gouw et Werneke \(2006\)](#) ont défini la sensibilité d'un PTR-MS comme étant le signal d'un ion RH^+ obtenu pour un rapport de mélange volumique de 1ppbv et normalisé par rapport à 1 million de coups/s des ions primaires (H_3O^+). L'unité de la sensibilité est donc donnée en coups normalisés/seconde et par ppbv (ncps/ppbv). Pour une expression détaillée de la sensibilité du PTR-MS qui tienne compte des caractéristiques des ions dans la chambre de réaction (vitesse de réaction, temps de réaction, champ électrique appliqué, ...) voir l'ANNEXE 2.2.

Des études récentes ([de Gow et Warneke, 2006](#) ; [Sinha et al., 2009](#)) ont montré que la sensibilité du PTR-MS dépend aussi du taux d'humidité de l'échantillon analysé. La plus forte variabilité de la sensibilité est néanmoins enregistrée pour des valeurs de l'humidité relative comprises entre 0 et 30%, pour une température ambiante de 25°C, tandis qu'au-dessus de cette valeur, la sensibilité ne varie pas significativement. Le suivi du taux d'humidité de l'échantillon en vue d'une meilleure quantification des

signaux enregistrés est donc recommandé. Certaines masses mesurées par PTR-MS permettent de suivre l'humidité de l'air analysé et d'en tenir compte pour une correction ultérieure des signaux. Pour plus de détails, voir la section suivante 2.1.1.5. (*Les masses de diagnostic d'un PTR-MS*) et la section 2.1.2.4 (*Traitement des données issues du PTR-MS*).

2.1.1.5. Les paramètres et masses « diagnostic » suivies par PTR-MS :

a) Les paramètres de diagnostic du PTR-MS

Avant chaque expérimentation, les paramètres caractérisant le bon fonctionnement de l'instrument sont impérativement suivis. Si les conditions optimales de fonctionnement ne sont pas atteintes, la quantification des rapports de mélange est mal-estimée. Un paramètre critique est **la pression dans la chambre de réaction** (Rea). La valeur habituelle de travail est de 2,24 mbar, valeur comparable avec les valeurs reportées pour des PTR-MS dans d'autres groupes de travail. Si la pression de la chambre de réaction devient trop faible, la cause la plus probable est le colmatage de la ligne d'entrée. Des problèmes de colmatage des lignes ont été observés dans le cadre des mesures de réactivité (voir section 2.3.2.), quand, l'utilisation du pyrrole, composé s'adsorbant sur les parois, conduit à des colmatages répétés des raccords de type restricteur engendrant des fortes baisses de la pression dans la chambre de réaction. Cette chute de signal a été accompagnée par des chutes des signaux enregistrés. En cas contraire, une augmentation excessive de cette pression dénote une discontinuité de l'étanchéité de la chambre de réaction. Des fuites sont donc systématiquement recherchées et rectifiées.

Un deuxième paramètre de diagnostic identifié est **la pression dans le détecteur** (Det). Cette valeur doit être habituellement inférieure à $3 \cdot 10^{-5}$ mbar. Une valeur très supérieure à cette valeur indique une fuite qui doit être identifiée et réparée.

b) Les masses de diagnostic

En dehors des paramètres de diagnostic, des masses dites de diagnostic sont suivies. Ces masses sont synthétisées dans le *Tableau 2.2*.

Tableau 2.2 : Masses de diagnostics du PTR-MS

Masse	Composé	Signification	Valeur de référence
21	$\text{H}_3(^{18}\text{O})^+$	Isotope de l'ion primaire	$\sim 10 \cdot 10^6$ coups/s
30	NO^+	Evidence d'une fuite dans la source d'ions	< 2% des ions primaires
32	O_2^+	Evidence d'une fuite dans la source d'ions	< 5% des ions primaires
37	$\text{H}_2\text{OH}_3\text{O}^+$	Premier cluster, Proxy de l'humidité	Fonction de l'humidité

		relative	relative
55	$(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}_3\text{O}^+$	Deuxième cluster, Proxy de l'humidité	Fonction de l'humidité
		relative	relative

Les masses de diagnostic à suivre sont : la masse 21 correspondant à la masse de l'eau protonée contenant l'isotope ^{18}O à la place de l'oxygène classique ^{16}O . Le suivi de la masse 21, correspondant au $\text{H}_3^{18}\text{O}^+$, à la place de $\text{H}_3^{16}\text{O}^+$, est dû à une plus judicieuse quantification des ions primaires par le détecteur. En effet, le signal H_3O^+ ayant la masse 19 est tellement abondant qu'il sort de la gamme de linéarité du PTR-MS, et donc sa quantification est moins précise. La masse 21 est en conséquence suivie et un facteur multiplicatif correspondant au rapport des abondances isotopiques de $^{16}\text{O}/^{18}\text{O} = 500$ est utilisé. Deux autres ions décrivant l'existence des éventuelles fuites au niveau de la source d'ions sont suivis : le NO^+ et le O_2^+ . Les valeurs de référence de ces ions sont données en pourcentages par rapport au nombre d'ions primaires (voir le *Tableau 2.2*). En cas des valeurs supérieures, l'étanchéité de la source d'ions doit être vérifiée.

Le PTR-MS permet de suivre le taux d'humidité de l'échantillon analysé par la mesure de masses des amas des molécules (ou 'clusters') d'eau de deuxième et troisième ordre. Le 'cluster' de premier ordre est représenté par l'ion hydronium lui-même (H_3O^+). Ces deux 'clusters' correspondent aux masses m37, pour l'ion $\text{H}_2\text{OH}_3\text{O}^+$, et m55, pour l'ion $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}_3\text{O}^+$ et sont reconnus par la communauté scientifique comme proxies³ du taux d'humidité de l'échantillon analysé (Warneke et al., 2001b ; Steinbacher et al., 2004 ; de Gouw et al., 2006 ; Sinha et al., 2009). Ils sont formés dans la chambre de réaction suite à des réactions de transfert de protons entre l'ion hydronium et les amas des molécules neutres d'eau avec deux, trois ou plusieurs molécules d'eau. Par contre, plus le nombre de molécules d'eau est grand, plus la probabilité de former des ions protonés décroît car leurs affinité protonique n'est pas assez grande par rapport à celle de H_3O^+ pour pouvoir lui arracher le proton.

Le suivi des masses m37 et m55 s'avère très utile, car il permet la normalisation des signaux enregistrés par rapport à ces masses et ainsi de s'affranchir de l'effet de variation de la sensibilité du PTR-MS avec l'humidité.

2.1.2. Développement de la mesure par PTR-MS durant ma thèse

Au début de ma première année de thèse, un PTR-MS High Sensitivity (Ionicon®) a été livré au laboratoire (voir *Figure 2.4*). Cet instrument a été l'un des premiers spectromètres de masse à transfert de protons utilisés en France pour des mesures atmosphériques. Cette technique étant nouvellement utilisée en France, une phase de compréhension et apprentissage du PTR-MS a d'abord été nécessaire. Ensuite

³ *Proxies* = indicateurs permettant de quantifier empiriquement divers paramètres physiques ou chimiques

nous avons réalisé plusieurs actions. Tout d'abord pour quantifier le bruit enregistré par l'instrument pour chaque masse, un système catalytique a été mis en place et qualifié. Puis, nous avons effectué diverses calibrations, à des divers taux d'humidité relative. Finalement des études d'évaluation des performances comme la sensibilité du PTR-MS ont été réalisées. Les étapes intervenant dans le calcul et traitement des données sont brièvement décrites par la suite.



Figure 2.4 : Le PTR-MS du laboratoire

2.1.2.1. Construction des catalyseurs pour l'estimation du bruit de fond du PTR-MS

Des signaux parasites peuvent intervenir sur les masses suivies à cause des impuretés présentes dans le système : des traces des composés libérés par les divers éléments du système d'introduction (les contrôleurs massiques, les lignes de prélèvement, les connectiques, etc). Ces signaux supplémentaires enregistrés par PTR-MS varient de quelques pptv jusqu'à quelques centaines de pptv en fonction de la masse suivie et peuvent représenter des sérieuses incertitudes sur les valeurs mesurées. Pour une quantification précise des rapports de mélange de ces divers composés, les niveaux dits « de fond » doivent être soustraits des signaux mesurés. Ainsi, les niveaux de fond sont quantifiés en envoyant préalablement le flux échantillonné à travers un catalyseur qui est monté en boucle sur la ligne d'entrée du PTR-MS à l'aide d'une vanne Valco 4 voies (voir *Figure 2.5*).

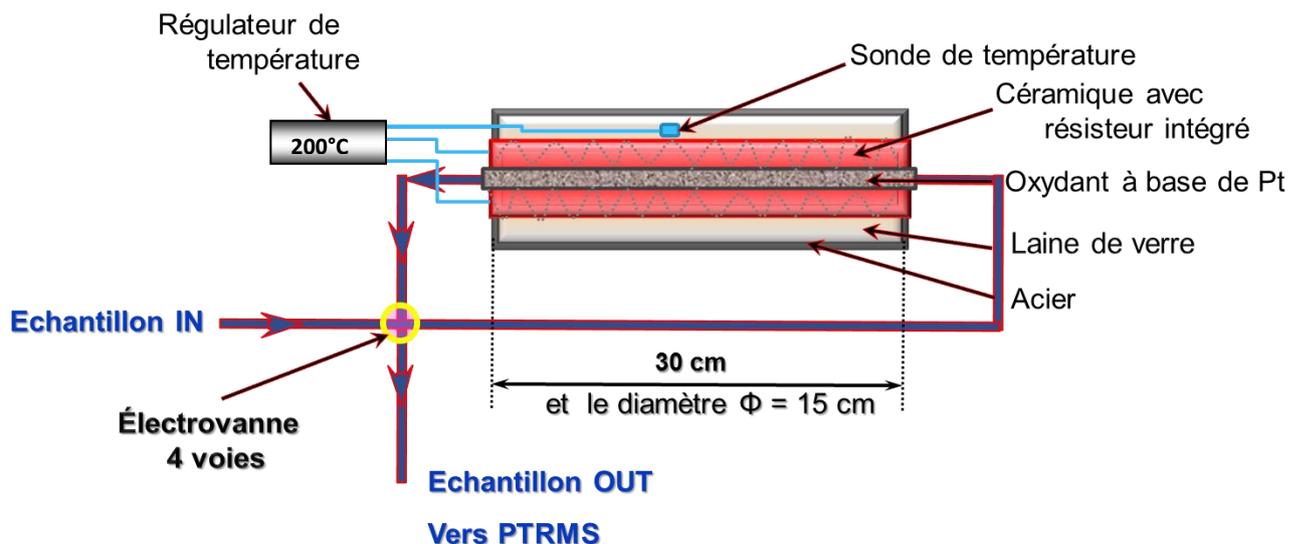


Figure 2.5 : Schéma d'un catalyseur construit au LSCE

Le catalyseur est construit à partir d'un tube en inox rempli de laine de quartz revêtue d'un oxydant à base de Platine (Shimadzu). Le catalyseur est par la suite chauffé à l'aide d'un résistor intégré dans une matrice en céramique habillant le tube inox. En utilisant une sonde de température (thermocouple K) et un régulateur, la température est maintenue à environ 200°C. Cette haute température favorise l'oxydation de tous composés en CO₂ et H₂O. De cette manière, les COV sont efficacement extraits de l'air échantillonné. Par rapport à d'autres matériaux filtrants, comme par exemple le charbon actif, le catalyseur présente l'avantage d'enlever les COV de l'air analysé tout en préservant le taux d'humidité. Ceci est important car les niveaux de fond des composés et même la sensibilité du PTR-MS dépendent du taux d'humidité de l'air analysé (voir la section 2.1.1.4 *La sensibilité du PTR-MS*).

Des systèmes catalytiques de ce type ont été précédemment mentionnés dans la littérature pour des mesures atmosphériques : de Gouw et al. (2003a), de Gouw et al. (2003b), de Gouw et al. (2006), de Gouw et al. (2004).

Une série de trois catalyseurs a été fabriquée au laboratoire et des études de caractérisation ont été menées afin de déterminer les conditions optimales de fonctionnement.

i. Etude de l'effet de la température de chauffage sur l'efficacité du catalyseur :

Diverses températures de chauffage des catalyseurs ont été mentionnées dans la littérature allant de 300 à 375°C. Le comportement des signaux des divers composés ayant un bruit de fond élevé, ou étant des composés importants à mesurer dans l'atmosphère (l'acétone, masse m/z = 59, le méthanol, masse m/z = 33, l'acétaldéhyde, masse m/z = 45 et l'isoprène, masse m/z = 69) a été étudié en fonction de la

température de chauffage d'un des catalyseurs. L'étude a porté simultanément sur un deuxième catalyseur monté en parallèle avec le premier et appartenant au Max Planck Institut. La *Figure 2.6* présente la variation des signaux des composés analysés en fonction de la température de chauffage du catalyseur.

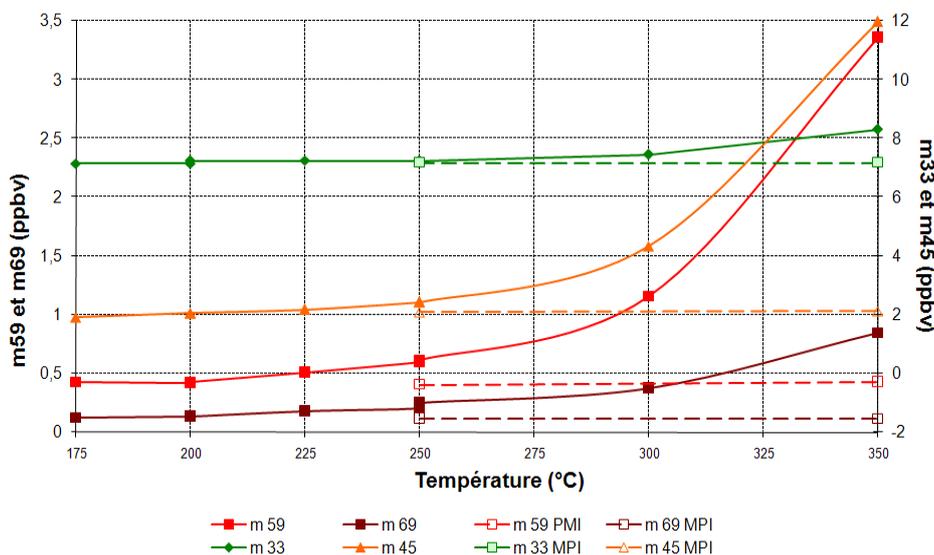


Figure 2.6 : Effet de la température sur l'efficacité du catalyseur LSCE

Nous avons remarqué pour tous les composés une perte d'efficacité de piégeage de notre catalyseur pour des températures supérieures à 200°C. En revanche, le catalyseur appartenant au MPI a montré une efficacité constante jusqu'à des températures de 350°C. La façon dont les deux catalyseurs ont été fabriqués peut être à l'origine de cette différence, comme par exemple la différence de remplissage avec le produit catalytique. La température de 200°C a été retenue pour le fonctionnement de notre catalyseur, température à laquelle les niveaux de fond enregistrés sont comparables aux niveaux enregistrés par le catalyseur allemand pour les masses correspondantes (voir *Figure 2.6*).

ii. Intégration du catalyseur pour les mesures atmosphériques :

La deuxième étude a eu pour but l'analyse des niveaux de fond des divers composés en atmosphère réelle. La *Figure 2.7* montre la forte différence de ces niveaux en fonction du composé analysé.

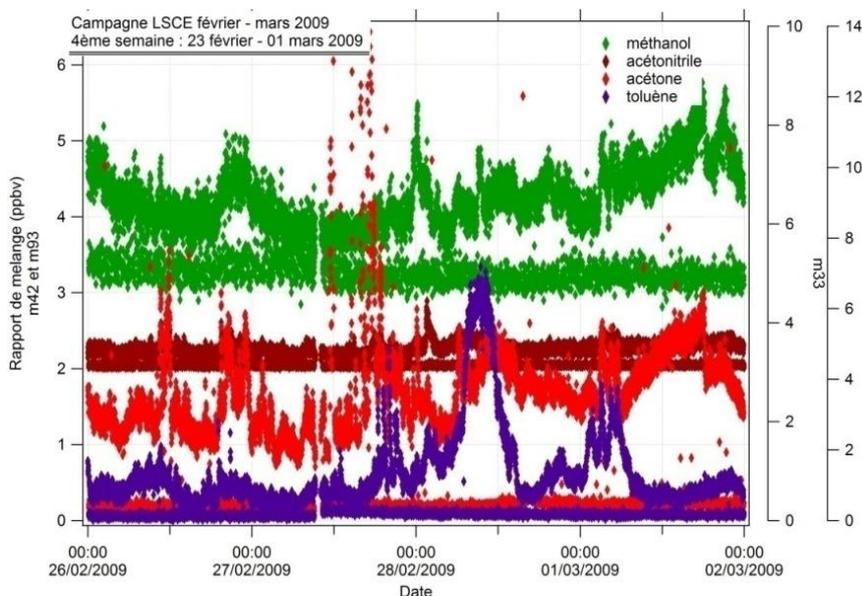


Figure 2.7 : Mesures atmosphériques des divers composés (méthanol, $m/z = 33$ uma ; acétonitrile, $m/z = 42$ uma ; acétone, $m/z = 59$ uma et toluène, $m/z = 93$ uma) et des bruits de fond associés par PTR-MS monté en boucle avec un catalyseur

Le méthanol présente le plus fort bruit, suivi par l'acétone, de l'ordre à quelques ppbv. Le plus petit niveau a été enregistré par le toluène, environ quelques dizaines de pptv. Cette étude met en évidence l'importance de l'utilisation d'un catalyseur pour les mesures quantitatives enregistrées par PTR-MS. En effet, sans prendre en compte le niveau du bruit, on pourrait évaluer le rapport de mélange atmosphérique du méthanol à 10ppbv, quand la valeur réelle est de seulement 2ppbv ! La surestimation des niveaux enregistrés représente donc la conséquence directe de la non-utilisation d'un système catalytique.

D'autres études ont été menées pour caractériser le temps qu'un catalyseur a besoin pour se conditionner, c'est-à-dire jusqu'au moment où le catalyseur atteint sa température stable et que le rinçage du catalyseur soit optimal. Nous avons remarqué qu'au bout d'une heure, le signal décroît d'un tiers, au bout de 5 heures, le signal décroît de 2 tiers et que seulement après 20 heures le catalyseur atteint son efficacité maximale de fonctionnement. En conclusion, avant une campagne de mesure atmosphérique, le rinçage en continu pendant une nuit du catalyseur est conseillé.

2.1.2.2. Calibrations sur le PTR-MS

Nous avons remarqué que la sensibilité d'un PTR-MS dépend des performances d'extraction des ions par ses divers éléments composants (voir la section 2.1.1.4. *La sensibilité du PTR-MS*) et des caractéristiques des composés à analyser, plus précisément la masse. Le PTR-MS permet de quantifier la concentration des divers composés en utilisant directement les grandeurs physiques décrivant le parcours des ions dans le spectromètre de masse. Ces grandeurs impliquent des caractéristiques de la chambre de réaction (la température et la pression dans la chambre de réaction, le champ électrique appliqué sur la chambre de réaction, la vitesse et le temps de réaction des ions dans la chambre de réaction), mais aussi des

caractéristiques du quadrupole qui décrivent l'efficacité d'extraction des ions primaires (H_3O^+) et ($COVH^+$) (les facteurs de transmission correspondants : $Tr_{H_3O^+}$ et Tr_{COVH^+}). L'équation finale décrivant le rapport de mélange volumique des composés [COV] est

$$(COV)_{ppbv} = 1.085 \cdot 10^5 \cdot \frac{[COVH^+]}{[H_3O^+]} \cdot \frac{Tr_{H_3O^+}}{Tr_{COVH^+}} \quad \text{eq. 2.2}$$

Où :

- $[COVH^+]$ et $[H_3O^+]$ représentent les concentrations des ions protonés des COV mesurés et des ions primaires, en coups/seconde ;
- $Tr_{H_3O^+}$ et Tr_{COVH^+} sont les facteurs de transmission des ions primaires et des COV protonés au niveau du quadrupole et des lentilles de focalisation existantes en sortie du quadrupole et qui focalisent le faisceau d'ions vers le détecteur.

Pour plus de détails sur la façon dont cette équation a été obtenue, voir l'annexe 2.1. Le point négatif d'une telle approche vers la quantification des rapports de mélange des composés [COV] réside dans l'utilisation d'une valeur moyenne de la constante cinétique de réaction ($2 \cdot 10^{-9} cm^3 s^{-1}$) au lieu des constantes propres à chaque composé. De cette manière, le rapport de mélange des composés présentant une plus grande vitesse de réaction est sous-estimé, et vice-versa, celui des composés présentant une vitesse de réaction inférieure est surestimé. Dans un deuxième temps, le rapport $\frac{Tr_{H_3O^+}}{Tr_{COVH^+}}$ doit être déterminé expérimentalement, par exemple en introduisant un seul COV et en mesurant la décroissance du signal des ions primaires (H_3O^+) simultanée avec l'augmentation du signal des ions $COVH^+$.

Une manière de s'affranchir de ces inconvénients est de réaliser des calibrations en utilisant des bouteilles standard contenant les mêmes composés que ceux que l'on souhaite mesurer expérimentalement. Les pentes de ces courbes de calibration permettent de remonter à des rapports de mélange (ppbv) en partant des signaux en nombre de coups/seconde obtenus en sortie du PTR-MS.

2.1.2.3. Evaluation des performances du PTR-MS

- a) **La sensibilité du PTR-MS** vis-à-vis d'un composé R est donnée par le signal d'ions RH^+ obtenu pour un rapport de mélange volumique de 1 ppbv et normalisé à 10^6 coups/s des ions primaires H_3O^+ .

Les tests menés au laboratoire ont montré une variation de la sensibilité du PTR-MS en fonction de la masse analysée, mais aussi en fonction du taux d'humidité de l'échantillon analysé.

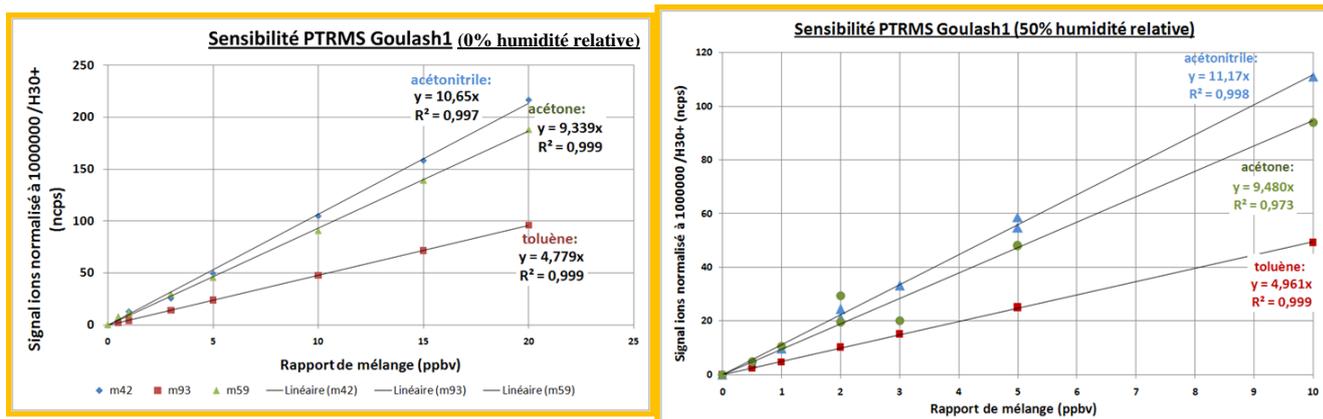


Figure 2.8 : Etude de la sensibilité du PTR-MS en fonction a) de la masse analysée et b) de l'humidité relative

La Figure 2.8 a) et b) présentent la sensibilité du PTR-MS en fonction du rapport de mélange injecté dans la cellule pour trois composés différents : l'acétonitrile ($m/z = 42$ uma), l'acétone ($m/z = 59$ uma) et le toluène ($m/z = 93$ uma). On remarque dans un premier temps que la sensibilité de l'acétonitrile est deux fois supérieure à celle du toluène (voir Figure 2.8. a)). Pour les trois composés, une augmentation du taux d'humidité de l'air échantillonné de 0% à 50%, produit une augmentation de la sensibilité du PTR-MS par rapport à ces masses (voir Figure 2.8. b)), mais pas forcément le même effet selon le composé.

L'augmentation de la sensibilité avec l'augmentation du taux d'humidité est expliquée par le fait que l'augmentation de l'humidité augmente la quantité des ions primaires formés dans la chambre de réaction et ainsi, la sensibilité du PTR-MS augmente aussi. De Gouw et al. (2006) a montré que jusqu'à une valeur de l'humidité relative de 30% (pour $T = 298K$), la sensibilité du PTR-MS présente des modifications notables (de l'ordre à 15%). Au-dessus de cette valeur, la sensibilité du PTR-MS n'est plus significativement influencée.

b) L'étude de la *répétabilité* des mesures réalisées par PTR-MS

Le terme répétabilité est décrit ici par le coefficient de variation défini comme le rapport entre l'écart type et la moyenne (%). La variation du coefficient de variation des composés acétone, toluène et acétonitrile en fonction du rapport de mélange analysé est présenté en Figure 2.9. Nous remarquons ainsi que pour des rapports de mélange inférieurs à 1ppbv, la répétabilité diminue fortement (coefficient de variation $\leq 10\%$ pour des rapports de mélange supérieurs à 1ppbv et compris entre 10% et 50% pour les valeurs inférieures à 1ppbv).

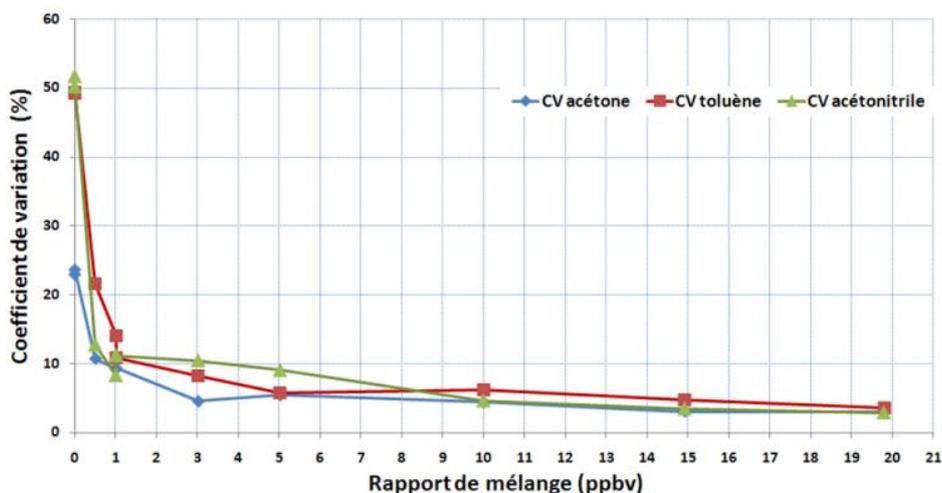


Figure 2.9 : Variabilité des coefficients de variation avec la concentration

La Figure 2.10 présente le coefficient de variation en fonction de la masse du composé analysé. Nous remarquons que pour des masses supérieures à 110uma, la répétabilité de la mesure diminue.

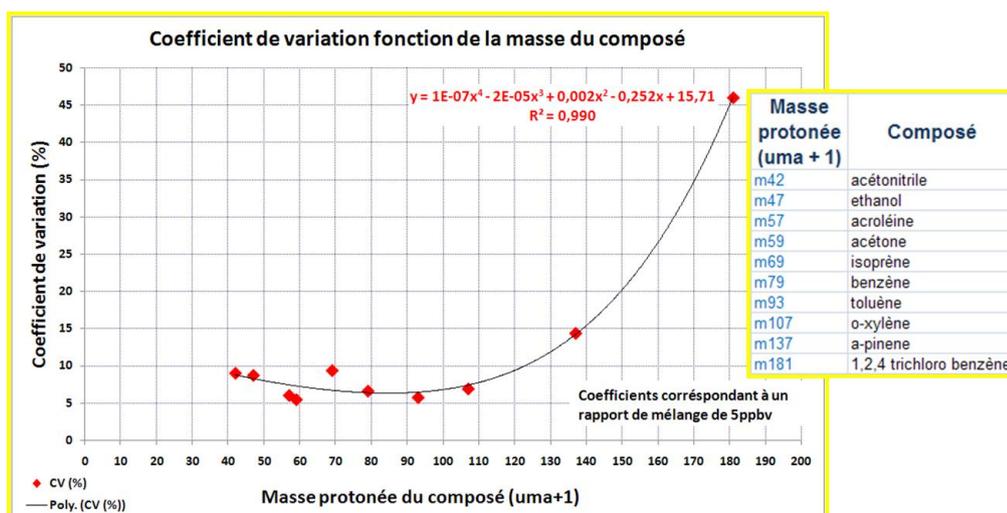


Figure 2.10 : Etude de l'efficacité de la mesure par PTR-MS des divers composés ayant des masses comprises entre 40 et 180uma

Les tests de répétabilité ont montré que :

- Pour des composés ayant une masse inférieure à 110uma, des rapports de mélange supérieur à 1ppbv et pour des temps d'intégration des signaux par le quadripôle (« dwell time ») d'au moins 1s/masse, une bonne répétabilité a été observée (coefficient de variation < 10%)
- Pour les rapports de mélange compris entre 0,5 et 1ppbv, la répétabilité est amoindrie (coefficient de variabilité ~ 15 – 20%). Pour améliorer cette répétabilité, le temps d'intégration des signaux doit être augmenté (« dwell time ») d'au moins 2 – 3 s/masse)

2.1.2.4. Traitement des données issues d'un PTR-MS

Les données issues d'un PTR-MS sont obtenues en nombre de coups/s qu'il faut ensuite convertir en rapport de mélange (ppbv). Pour cela, dans un premier temps, le niveau de fond est soustrait du niveau enregistré correspondant. Par la suite, le nombre de coups par seconde est normalisé à 10^6 cps d'ions primaires (m21) et les masses de deuxième et troisième cluster (m37 et m55).

$$NCPS = \frac{M \times 10^6}{(m_{21} \cdot 500 + m_{37} + m_{55})} \cdot \frac{2}{Rea} \cdot \frac{T_{reaction}}{298,15}$$

Où : NCPS est le nombre de coups normalisés/s du composé analysé ;

M est le signal indiqué par PTR-MS à la masse du composé analysé en nombre de coups/s ;

m21 représente le signal enregistré par PTR-MS pour les ions primaires en nombre coups/s ;

m37 et m55 représentent les signaux enregistrés par PTR-MS pour les masses des deuxième et troisième cluster en nombres de coups/s ;

Rea représente la pression dans la chambre de réaction et est donnée en mbar ;

$T_{réaction}$ représente la température de la chambre de réaction, habituellement 60°C pour notre PTR-MS.

La normalisation par rapport à la pression dans la chambre de réaction de 2mbar est conventionnellement considérée par la communauté scientifique utilisant la technique PTR-MS. De même par rapport à une température de 25°C .

Une fois que les signaux des composés analysés sont ramenés en termes de coups normalisés/s, les courbes de calibration sont utilisées pour remonter aux rapports de mélange volumique.

2.1.3. Opérations fréquentes de maintenance sur le PTR-MS

Des opérations systématiques de maintenance sur les divers éléments constitutifs du PTR-MS sont nécessaires pour assurer un bon fonctionnement de l'instrument. Au début de ma thèse j'ai été formé à des opérations de maintenance que j'ai ensuite effectué plusieurs fois de manière autonome.

2.1.3.1. Nettoyage de la source d'ions

Tous les un ou deux mois de fonctionnement en mode classique de mesure des composés atmosphériques, ou en début de toute campagne de mesure atmosphérique le nettoyage de la source d'ions (voir *Figure 2.12*) est nécessaire.

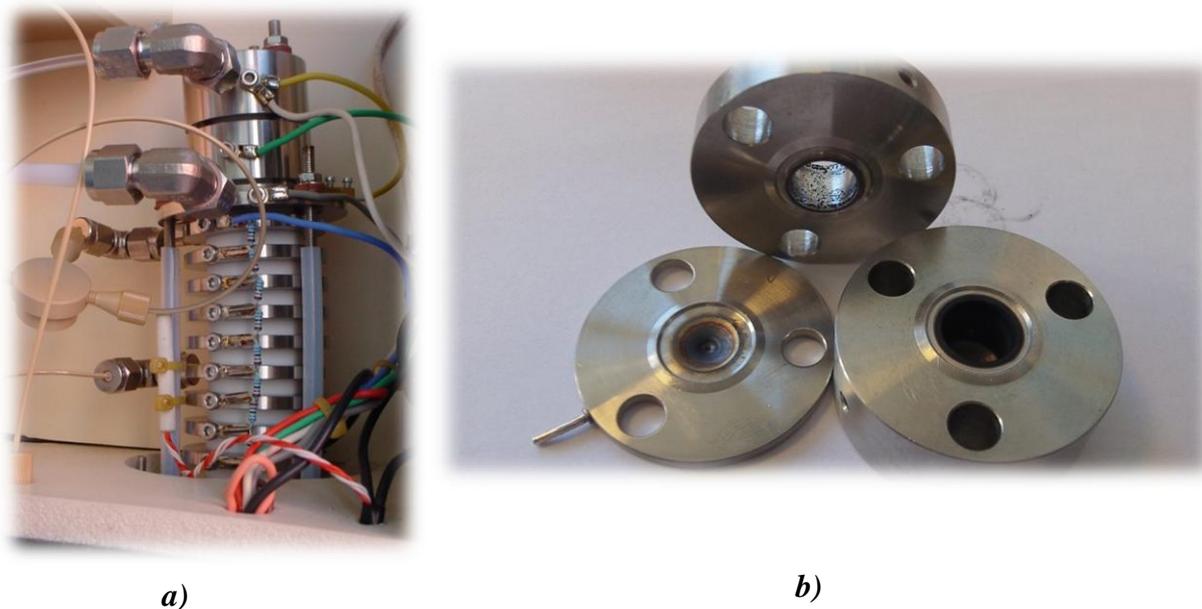


Figure 2.12 : *Nettoyage de la source d'ions a) source d'ions montée et b) source sale – dépôt d'une couche de charbon*

En effet, au cours du temps, suite aux décharges et réactions dues à la remontée de l'air dans la source d'ions, ces parois se couvrent d'une couche noirâtre plus ou moins épaisse de charbon. Une diminution du signal des ions primaires (m21) est alors remarquée conduisant à une baisse nette de la sensibilité du PTR-MS vis-à-vis de tous composés atmosphériques mesurés. Le nettoyage de la source est alors réalisé par des opérations mécaniques (polissage avec du papier de verre de divers granulages) et chimiques (l'acétone est utilisée comme solvant pour retirer les traces de graisse suite à la manipulation de la source pendant la phase de nettoyage mécanique). De même, la source est passée par un bain à ultrasons de 15 minutes et au four pendant 30 minutes pour le séchage.

Le nettoyage de la source est réalisé beaucoup plus souvent (une fois toutes les 2 semaines) pendant les mesures de réactivité atmosphérique totale avec les radicaux hydroxyles. En effet le composé suivi pendant les mesures de réactivité, le pyrrole (voir section 2.2, *La méthode comparative de réactivité*), est une molécule très collante qui recouvre rapidement la source d'une épaisse couche de charbon.

2.1.3.2. Remplacement du détecteur SEM

Le détecteur SEM Balzers a besoin d'être remplacé périodiquement car ses performances de fonctionnement décroissent au cours du temps. La gamme de tension de fonctionnement du détecteur est comprise entre 1500 et 3500V. En début de vie, le détecteur part avec une tension de fonctionnement minimale. Au fur et à mesure, ses performances diminuent à cause d'une perte de sensibilité des dynodes suite aux bombardements électroniques multiples. La tension est donc au fur et à mesure augmentée telle

que la tension maximale de fonctionnement du détecteur (3500V) est finalement atteinte. Le détecteur est par la suite remplacé par un nouveau.

En dehors de ces deux opérations majeures de maintenance de PTR-MS, des actions de changement des lignes Téflon de prélèvements des composés atmosphériques et de remplissage du réservoir d'eau pure qui assure la source d'ions primaires ont été aussi réalisés.

2.1.3.3. Tests de préparation PTR-MS pour des mesures aéropartées

Le PTR-MS a été employé pour des mesures aéropartées pendant la campagne de mesure MEGAPOLI-été sous la responsabilité directe du laboratoire LISA (Laboratoire Interuniversitaires des Systèmes Atmosphériques, Université Paris XII et Université Paris Diderot VII). Notre laboratoire a été en charge d'effectuer des tests de faisabilité de l'instrument pour des mesures atmosphériques à haute altitude. J'ai suis allée à Toulouse et j'ai effectué le premier vol avec le PTR-MS à bord de l'ATR-42 permettant la certification de cette mesure à bord. Les vols étant programmés pour des montées jusqu'à environ 4000 mètres d'altitude, une baisse de la pression de 1000 mbar à environ 600 mbar était attendue.

Ainsi, des tests de fonctionnement à basse pression ont été effectués. Pour cela, une enceinte métallique d'environ 500ml avec 2 entrées a été utilisée (voir *Figure 2.13*).



Figure 2.13 : Montage sous-pression pour tester la capacité du PTR-MS à réguler les faibles pressions extérieures

Une des entrées a été connectée à une bouteille d'air zéro et le flux d'entrée dans le réservoir est fixé avec l'aide d'une micro vanne à une valeur maintenue fixe. En sortie du récipient le PTR-MS et un capteur pression sont connectés. En faisant varier le flux d'entrée du PTR-MS à des valeurs supérieures au flux fixé en entrée du réservoir, divers degrés des sous-pressions sont créés dans le réservoir. Les valeurs de pression sont lues par le capteur de pression.

Suite à ce test simple, nous avons pu conclure que pour le PTR-MS on arrive à réguler la pression dans la chambre de réaction jusqu'à une pression atmosphérique de 650 mbar ($R_{ea} = 1,9$ mbar par rapport au 2,24 mbar habituellement). Comme les pressions peuvent descendre en dessous de 600 mbar, l'option de mettre une pompe en aval du système d'injection a été conseillée (voir *Figure 2.14*). Cette solution a été proposée aussi par [de Gouw, 2003](#).

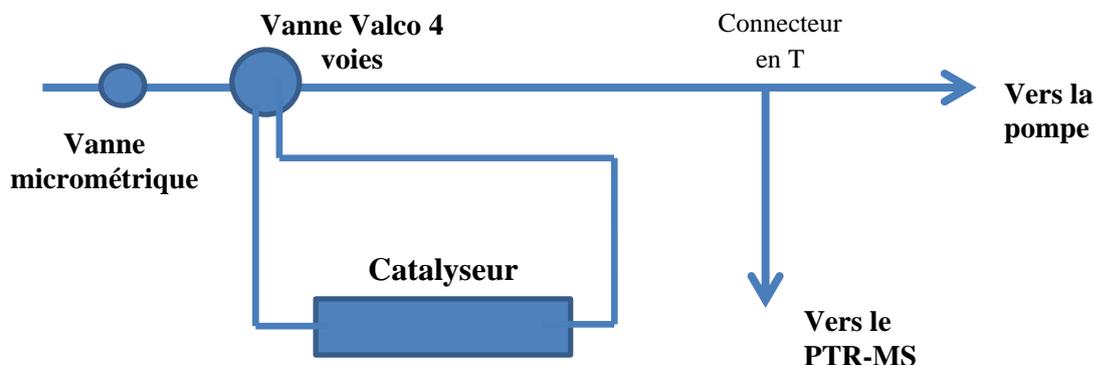


Figure 2.14 : Montage d'une pompe en amont du PTR-MS pour les mesures aéroportées

2.1.4. Application : Utilisation du PTR-MS pour l'étude de la variabilité et des sources des COV sur le plateau de Saclay

Une campagne de mesures au sol de quatre semaines a été effectuée en février et mars 2009 sur le site du laboratoire (LSCE) à Saclay, zone péri-urbaine. Des mesures de COV ont été réalisées en continu par la technique PTR-MS qui a donné accès à des mesures rapides (toutes les minutes) de COV présentant diverses fonctions chimiques (chlorures, nitrures...), mais également par des techniques classiques de chromatographie en phase gazeuse (mesures des hydrocarbures non-méthaniques toutes les 30 minutes).

Cette campagne, à laquelle j'ai activement participé, a constitué une première application de la technique PTR-MS pour des mesures atmosphériques environnementales. Une vingtaine de composés ont été suivis. Les niveaux de fond ont été quantifiés en utilisant un des catalyseurs fabriqués préalablement au laboratoire. La fréquence de ces mesures a été de 5 minutes de mesure en configuration catalytique pour 15 minutes de mesure atmosphérique. Un grand volume de données a été obtenu. Le traitement lourd des données étant réalisé initialement de façon manuelle, on a recouru à une exploitation sélective des données.

Les composés choisis ont été :

- des composés oxygénés : *l'acétone*, qui représente un composé principalement secondaire (produit d'oxydation du propane), mais ayant aussi des sources primaires ; *l'acétaldéhyde*, composé principalement secondaire ;
- composé aromatique : *le toluène*, composé primaire issu de la source automobile et solvant ;
- composé azoté : *l'acétonitrile*, composé traceur de feux de bois.

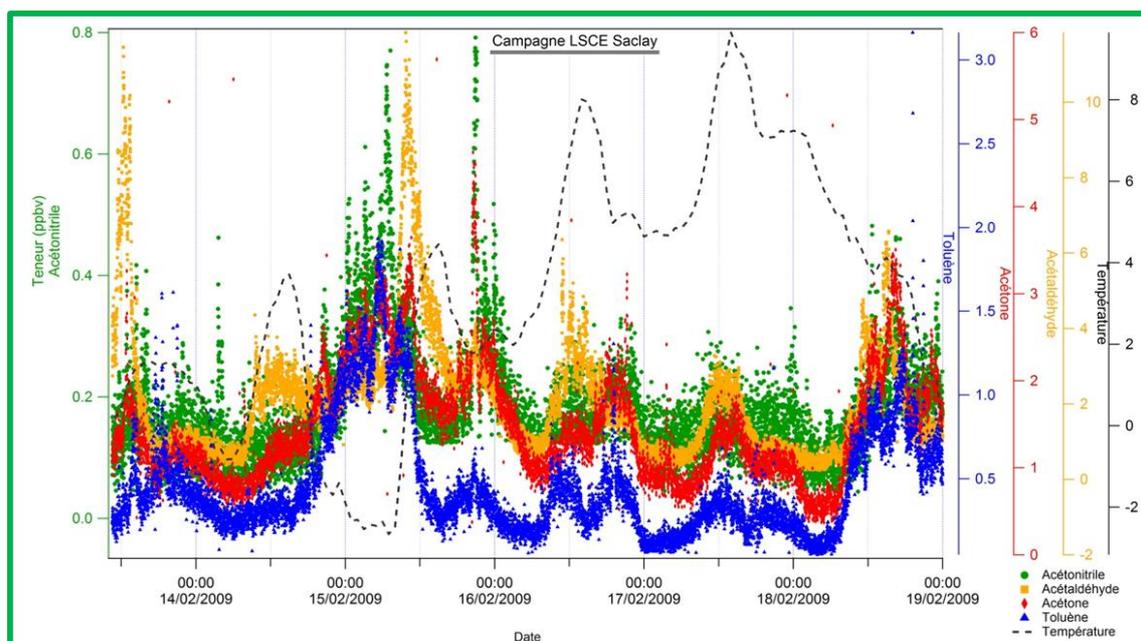


Figure 2.11 : Etude de la variabilité des COV sur le plateau de Saclay pendant la campagne de février – mars 2009

L'analyse de la variabilité des composés précédemment décrits est présentée dans la Figure 2.11. La courbe de variation de la température a été de même présentée.

Plusieurs sources de pollutions gazeuses ont été identifiées pendant cette période. En effet, un fort pic de pollution marqué par tous les composés et observé dans la nuit de 14 au 15 février, au soir, suggère une source commune. Le fait que ce pic, marqué surtout par l'acétonitrile, soit observé lors d'une baisse de température suggère le feu de bois comme étant la source commune. Les pics de toluène enregistrés les matins de la semaine (lundi, 16 février, mardi 17 février, ...) identifient la source trafic.

Cette campagne a été aussi valorisée par l'utilisation de la variation du méthanol pour confirmer la source de « wood burning » dans Sciare et al. (2010) et présenté en Annexe 2.3. En effet, ce composé oxygéné représente un des plus importants composés dans l'atmosphère, étant reporté comme un produit primaire issu de la « biomass burning » (Holzinger et al., 2005 ; de Gouw et al., 2006 ; Gaeggeler et al., 2008).

Conclusions sur la partie *Prise en main et optimisation de la mesure par PTR-MS:*

Un nouvel instrument de mesure basé sur la technique PTR-MS est arrivé au laboratoire au début de la 1^{ère} année de ma thèse. Ainsi, une première période a été consacrée aux travaux et actions de compréhension du principe de mesure par spectrométrie de masse à base de transfert de protons.

La section 2.1.1 présente le principe de mesure, les avantages et les actions entreprises sur le PTR-MS. Le PTR-MS est un instrument adapté à la mesure de tout composé ayant une affinité protonique supérieure à celle de l'eau (166,5 kcal/mole), dans cette catégorie entrant une large gamme des composés ayant des divers groupes fonctionnels (oxygénés, azotés, aromatiques) et sources (biogéniques/anthropiques, primaires/secondaires).

De même, nous avons conclu que la sensibilité du PTR-MS est dépendante non seulement de la masse du composé, mais aussi du taux d'humidité relative de l'air analysé, motif pour lequel le suivi du taux d'humidité devient indispensable. Les masses du deuxième ($H_2OH_3O^+$) et troisième cluster ($(H_2O)_2H_3O^+$) ont été par la suite utilisées comme proxies du taux d'humidité et leurs valeurs prises en compte pour la correction des signaux $COVH^+$ obtenus par PTR-MS par normalisation.

Des actions du développement de la mesure par PTR-MS ont été entreprises. Dans un premier temps, des catalyseurs ont été construits pour quantifier le bruit de fond caractéristique de chaque masse mesurée. En effet, les niveaux différents de bruits sont causés par l'adsorption et le relargage des composés par les divers éléments (métalliques ou d'autre nature) du système de mesure. Les catalyseurs ont été construits à base d'oxyde de Platine qui par oxydation thermique piège tous les composés atmosphériques en les transformant en H_2O et CO_2 . Ces derniers sont des composés « aveugles » pour le PTR-MS. Les tests effectués sur les catalyseurs construits ont montré une forte dépendance de l'efficacité de piégeage avec la température de chauffage. Pour le catalyseur utilisé, une température seuil – optimale de 250°C a été retenue.

Les études de répétabilité ont montré que :

- *Pour des composés ayant une masse inférieure à 110uma, des rapports de mélange supérieurs à 1ppbv et pour des temps d'intégration des signaux par le quadripôle (« dwell time ») d'au moins 1s/masse, une bonne répétabilité a été observée (coefficient de variation < 10%)*
- *Pour les rapports de mélange compris entre 0,5 et 1ppbv, la répétabilité est diminuée (coefficient de variabilité ~ 15 – 20%). Pour améliorer cette répétabilité, le temps d'intégration des signaux doit être augmenté (« dwell time ») d'au moins 2 – 3 s/masse).*

Même si le principe de fonctionnement des divers PTR-MS est identique, néanmoins les performances de ceux-ci peuvent varier d'un instrument à l'autre. Pour cette raison, on en déduit l'importance d'effectuer ces études de sensibilité et de répétabilité sur une nouvelle machine.

Le PTR-MS n'a été que peu utilisé pour des mesures atmosphériques classiques, notamment lors de la campagne des mesures atmosphériques pour l'étude de la variabilité et des sources des COV sur le plateau de Saclay du février – mars 2009. Par la suite, j'ai principalement utilisé le PTR-MS pour le suivi d'une seule masse : celle de pyrrole (C_4H_5N , $m/z = 68$ uma), dans le cadre des mesures de la réactivité atmosphérique totale avec les radicaux hydroxyyles (OH), mesures qui seront décrites par la suite dans ce présent manuscrit.

2.2. Méthode comparative de réactivité (CRM)

2.2.1. Méthodologie

La méthode utilisée pour la mesure de la réactivité atmosphérique avec les radicaux hydroxyles est celle présentée par Sinha et al, en 2008, et appelée méthode comparative de la réactivité (CRM). Celle-ci a été utilisée pour la première fois pour réaliser des mesures atmosphériques de réactivité dans la ville de Mayence, en Allemagne. Cette section se propose de présenter dans un premier temps le principe de la mesure de réactivité atmosphérique par la méthode CRM. Les caractéristiques de la molécule ‘traceur’ des radicaux hydroxyles et la façon dont l’équation gouvernant la méthode CRM a été dérivée sont présentées par la suite.

2.2.1.1. Principe de la méthode :

La méthode CRM repose sur l’utilisation d’une petite cellule de réaction en verre, aussi appelée réacteur. Dans un premier temps nous injectons dans ce réacteur une molécule ‘traceur’ des radicaux hydroxyles. Sa concentration C_1 est enregistrée par un PTR-MS connecté comme analyseur en sortie de la cellule (voir *Figure 2.15*). Par la suite, des radicaux hydroxyles sont synthétiquement générés et introduits dans la cellule pour réagir avec les molécules des traceurs ici présentes. Une nouvelle concentration est établie, C_2 . La différence de ces deux concentrations représente la quantité initiale des radicaux hydroxyles produits et complètement titrés dans le réacteur. Dans un troisième temps, de l’air atmosphérique contenant des espèces chimiques réactives avec les radicaux hydroxyles est introduit dans la cellule. Ces espèces vont rentrer en compétition avec les molécules ‘traceur’ pour les radicaux OH disponibles et en consommer. La quantité des radicaux disponibles pour la réaction avec la molécule traceur diminue alors. On remarque ainsi une augmentation de la concentration de molécule ‘traceur’ dans la cellule, C_3 . Si le système est adéquatement calibré, la mesure de ces 3 concentrations nous permet de quantifier la réactivité atmosphérique avec les radicaux hydroxyles.

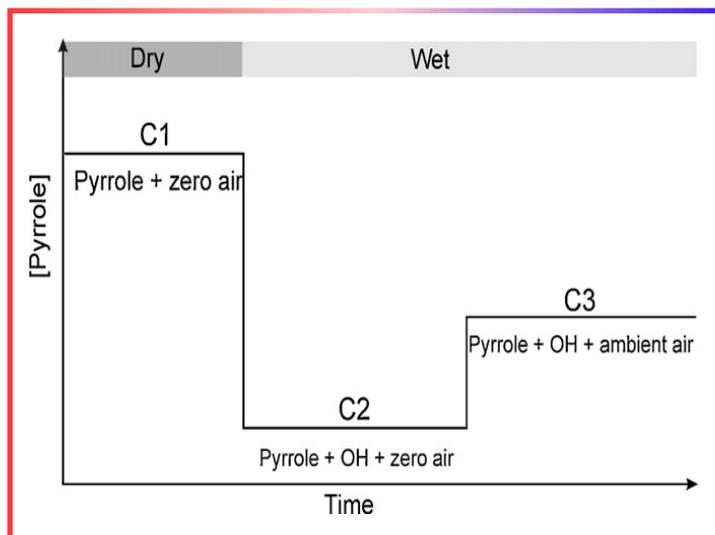


Figure 2.15 : Principe de fonctionnement de la Méthode Comparative de Réactivité

2.2.1.2. Caractéristiques de la molécule 'traceur'

Pour qu'un composé soit utilisé dans cette méthode de mesure de la réactivité atmosphérique avec les radicaux hydroxyles, il doit réunir certains critères :

- Il doit réagir avec les radicaux OH avec une vitesse de réaction compétitive avec celles des espèces réactives atmosphériques ;
- La constante cinétique de réaction doit être bien établie ;
- Il doit être volatil pour faciliter le conditionnement dans une bouteille de standard ;
- Il doit avoir une affinité protonique supérieure à celle de l'eau pour pouvoir être détectable par PTR-MS. Sa masse ne doit pas présenter des interférences avec d'autres masses. De plus, la molécule ne doit pas fragmenter dans le détecteur.
- La molécule ne doit pas être normalement présente dans l'air ambiant.

Pour les campagnes de mesures entreprises durant ma thèse, la molécule choisie est le pyrrole, C_4H_5N , de masse molaire 67g/mole. En effet, le pyrrole est détectable par PTR-MS, car son affinité protonique (209,2 kcal/mole) est supérieure à celle de l'eau (165,2 kcal/mole). Le signal est observé sans fragmentation à la masse protonée m68 ($C_4H_5NH^+$). De plus, l'air ambiant mesuré par PTR-MS ne contient pas d'espèces connues pour interférer avec le pyrrole à cette masse. En effet, la plupart des espèces détectables par PTR-MS (ex. méthanol, acétone, acétaldéhyde et isoprène) sont détectées après protonation à des masses de nombre impair.

2.2.1.3. Dérivation de l'équation de base de la CRM

En considérant une cinétique compétitive, une expression peut être dérivée pour la réactivité atmosphérique totale avec les radicaux hydroxyles.

La perte de radicaux hydroxyles dans la cellule se produit à travers les réactions suivantes :

- a) En réaction avec du pyrrole :
- b) En réaction avec les espèces réactives présentes dans l'air atmosphérique entrant dans la cellule.

Les équations caractérisant ces deux réactions sont les suivantes :



La perte des radicaux hydroxyles par unité du temps est donnée par :

$$-\frac{d[OH]}{dt} = k_{OH+pyrrole} \cdot [OH] \cdot [Pyrrole] + k_{OH+air} \cdot [OH] \cdot [air] \quad \text{eq. 2.3}$$

où :

$k_{OH+pyrrole}$ est la constante cinétique de réaction du pyrrole avec les radicaux hydroxyles ; k_{OH+air} est la constante cinétique effective de tous les composés de l'atmosphère réagissant avec les radicaux hydroxyles ; $[pyrrole]$ et $[OH]$ sont les concentrations du pyrrole et OH respectivement ; $[air]$ est la somme des concentrations de tous les composés atmosphériques réactifs avec les OH.

Dans le cas où ($[pyrrole] \gg [OH]$), les coefficients de perte des radicaux OH dans la réaction avec le pyrrole et l'air atmosphérique (c'est-à-dire les réactivités du pyrrole et de l'air), peuvent être approximés à : $R_{pyrrole} = k_{OH+pyrrole} \cdot [Pyrrole]$ et $R_{air} = k_{OH+air} \cdot [air]$ respectivement.

Le coefficient de perte totale avec les radicaux OH est donné par la somme $R_{pyrrole} + R_{air}$.

Si tous les radicaux hydroxyles produits sont titrés par ces réactions, le changement dans la concentration du pyrrole ($C_1 - C_3$) est approximativement donnée par :

$$(C_1 - C_3) = \frac{R_{pyrrole}}{R_{pyrrole} + R_{air}} \cdot [OH] \quad \text{eq. 2.4}$$

Tenant compte que la concentration initiale des radicaux hydroxyles est donnée par la différence ($C_1 - C_2$), alors l'équation 2.4 devient :

$$(C_1 - C_3) = \frac{R_{pyrrole}}{R_{pyrrole} + R_{air}} \cdot (C_1 - C_2) \quad \text{eq. 2.5}$$

De cette dernière équation, on obtient R_{air} comme étant :

$$R_{air} = \left[\frac{(C_1 - C_2)}{(C_1 - C_3)} - 1 \right] \cdot R_{Pyrrole} \quad \text{eq. 2.6}$$

La concentration initiale de pyrrole disponible pour la réaction avec les radicaux OH est égale à C_1 et donc l'équation devient :

$$R_{air} = \left[\frac{(C_1 - C_2)}{(C_1 - C_3)} - 1 \right] \cdot k_{Pyrrole+OH} \cdot C_1 \quad \text{eq. 2.7}$$

Et finalement égale à :

$$R_{air} = \frac{(C_3 - C_2)}{(C_1 - C_3)} \cdot k_{Pyrrole+OH} \cdot C_1 \quad \text{eq. 2.8}$$

[OH], C_1 , C_2 et C_3 ont les unités en *molécules/cm³* et $k_{Pyrrole+OH}$ est en *cm³/(molécule · s)*.

Il faut noter que l'équation 2.8 suppose que le mélange dans le réacteur ne favorise pas la réaction du pyrrole avec les radicaux hydroxyles par rapport à la réaction des espèces réactives de l'air ambiant avec les radicaux hydroxyles.

2.2.2. Dispositif expérimental

Les éléments clés du dispositif expérimental sont a) la *cellule de réaction*, appelée aussi réacteur, où les réactions avec les radicaux OH ont lieu, et b) le *spectromètre de masse à base de transfert de protons* (PTR-MS), qui joue le rôle du détecteur de la molécule de pyrrole. Divers tubes et contrôleurs massiques sont utilisés pour réaliser la connectique entre les divers éléments du dispositif.

2.2.2.1. La cellule de réaction

Le schéma de la cellule de réaction utilisée pour les mesures de réactivité par méthode CRM est présenté dans la *Figure 2.16*. Celle-ci est fabriquée en verre et présente des entrées pour les composés gazeux (les *bras 1, 2 et 3*), une lampe UV qui émet des raies responsables de la production des radicaux hydroxyles et deux autres sorties : vers l'analyseur PTR-MS (*bras 5*) et l'exhaust (*bras 4*).

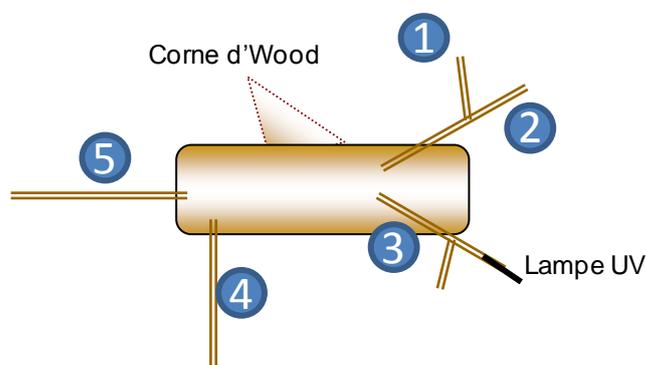


Figure 2.16 : Schéma du réacteur utilisé pour l'instrument CRM

Le pyrrole en phase gazeuse est introduit en continu dans la cellule à travers le *bras 1*. Une bouteille remplie de pyrrole a été fabriquée en Allemagne, par Westfallen, (*seule compagnie commercialisant un tel standard, à cause de la difficulté à produire ce standard gazeux, le pyrrole étant sous forme liquide à l'état naturel*). Sa concentration est 10,2 ppm, avec une incertitude annoncée du fabricant sur cette valeur de $\pm 5\%$.

La matrice support du pyrrole (l'air synthétique ou l'air atmosphérique) est introduite par le *bras 2*. La concentration du pyrrole est enregistrée en sortie du réacteur par PTR-MS. La production des radicaux hydroxyles est réalisée dans le *bras 3*, par photolyse des molécules d'eau avec des raies UV ($\lambda = 184,9$ nm) émises par une lampe à mercure (L.O.T. Oriel GmbH and Co). Un flux continu d'azote barboté dans un réservoir d'eau milliQ assure l'apport des molécules d'eau dans le bras (voir la *Figure 2.17*). Quand la lampe est allumée, suite à la photolyse, des radicaux hydroxyles OH et des radicaux H sont formés. La longueur de la lampe est de 5 cm, et le temps de résidence des radicaux hydroxyles dans le bras est d'environ 0,6 s. Cette méthode de production des radicaux hydroxyles est intensivement utilisée dans le

domaine des recherches cinétiques, mais aussi comme méthode pour produire des radicaux OH nécessaire à la calibration des instruments destinés à la mesure des radicaux hydroxyles (*Heard and Pilling, 2003*).

La corne présente sur le corps de la cellule est une corne de Wood. Son rôle est de minimiser les réflexions des raies émises par la lampe à mercure tout au long du réacteur. En effet, la lampe à mercure n'émet pas sur une seule longueur d'onde, mais un spectre de diverses raies. Certains de ces raies peuvent engendrer des effets secondaires dans la cellule.

Durant cette thèse, deux cellules de réaction ont été utilisées. La première cellule, appelée « aile de requin » à cause de la forme de la corne de Wood, a été conçue et réalisée au laboratoire par le verrier et utilisée pendant les premiers tests réalisés pendant la campagne MEGAPOLI été 2009. Les tests et les conclusions de l'utilisation de cette cellule sont présentés par la suite dans le sous-chapitre 2.3. La deuxième cellule a été fabriquée en Allemagne, à l'Institut Max Planck (MPI), et elle a la même forme et dimensions que la cellule d'origine (*Sinha et al, 2008*). Celle-ci a été utilisée par la suite pour le reste des tests et campagnes de ma thèse : pendant la campagne principale (MEGAPOLI hiver 2010) et pendant la campagne d'inter comparaison des méthodes de mesure des radicaux hydroxyles et de la réactivité (CompOH, été 2011). Les résultats de son utilisation sont présentés dans les chapitres qui suivent. Les caractéristiques de ces deux cellules sont présentées dans le *Tableau 2.3*.

Table 2.3 : Caractéristiques des cellules de réaction

<i>Cellule</i>	<i>Fabrication</i>	<i>Longueur (cm)</i>	<i>Diamètre interne (cm)</i>	<i>Volume (cm³)</i>	<i>Traitement parois internes</i>	<i>Temps de résidence dans cellule (s)</i>	<i>Image</i>
« aile requin »	de LSCE	9	6	~ 150 cm ³	NON	36	
« dent requin »	de MPI	14 cm	3	~ 94 cm ³	OUI	23	

2.2.2.2. Le détecteur PTR – MS

Le rapport de mélange du pyrrole dans l'air sortant de la cellule par le *bras 5* est mesuré en utilisant un PTR – MS, fabriqué par Ionicon®, Autriche. Durant ma thèse deux PTR-MS High Sensitivity et un PTR-MS Compact ont été utilisés comme détecteurs pour les mesures de réactivité. Le principe du fonctionnement d'un PTR-MS est décrit dans le sous-chapitre précédent. Plusieurs études ont montré que ce type de détecteur est bien adapté à la mesure de la molécule de pyrrole.

En fonction de la version du PTR-MS utilisée, le temps d'intégration du signal de la masse m68 pour chaque acquisition, appelé aussi 'dwell time', peut varier. Généralement, il est supérieur à 20 secondes/masse, pour permettre la réduction du bruit instrumental sur la mesure de pyrrole.

Un autre atout de ce détecteur est la possibilité de suivre le taux d'humidité dans la cellule à l'aide de la mesure des premiers clusters ionisés de l'eau : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, où $n = 1, 2, 3$. Ces clusters sont présents dans le 'drift tube' du PTR-MS dans une distribution dépendante de la densité en nombre des molécules d'eau rentrant dans le 'drift tube', mais aussi des conditions énergétiques de ce dernier (tension appliquée, etc). Ainsi, ils peuvent être utilisés comme proxies pour le taux d'humidité de l'air sortant de la cellule de réaction (Ammann *et al*, 2006). Le premier cluster ionisé de l'eau ($\text{H}_3\text{O}^+\text{H}_2\text{O}$) est enregistré à la masse protonnée m37, le deuxième ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$) à la masse m55. La raison pour laquelle le taux d'humidité dans la cellule doit être suivi est présentée dans la section 2.2.4.1.

Pour le traitement des données, les valeurs brutes en coups/seconde de la masse m68 sont normalisées par rapport à la masse d'ions primaires et aux masses des premiers clusters :

$$m68 (ncps) = \frac{m68_{brut}(cps) \cdot 1\,000\,000}{m21 * 500 + m37 + m55}$$

Le PTR-MS est pourvu d'une ligne d'échantillonnage d'environ 1 mètre longueur, en 'peek'⁴, 1/16^{ème} de pouce de diamètre, chauffée à 60°C à l'aide d'un cordon chauffant. Cette haute température doit permettre d'éviter que le pyrrole (molécule hautement collante) adhère sur les parois du tube d'entrée. Néanmoins, des problèmes de bouchage de la ligne ont été rencontrés pendant les diverses campagnes. Tous les autres aspects du système d'introduction, particuliers à chaque montage sur le terrain et aux campagnes de mesure, sont décrits dans les sections correspondantes du manuscrit.

2.2.2.3. Intégration des divers éléments dans le dispositif expérimental

⁴ **Matériel PEEK** = acronyme de l'anglais PolyEther Ether Ketone (Polyéther Ether Cétone, en français). Ce matériel est un polymère qui rentre dans la construction des tubes de prélèvement, étant considéré comme un composé inerte vis-à-vis des divers composés atmosphériques (peu d'effets secondaires avec les parois des tubes)

La *Figure 2.17* présente la structure expérimentale du dispositif de réactivité. Trois modules supplémentaires à la cellule sont utilisés :

- a) le **module 'Azote'** : assure la rentrée de l'azote humidifié dans le bras 3, nécessaire à la production des radicaux hydroxyles

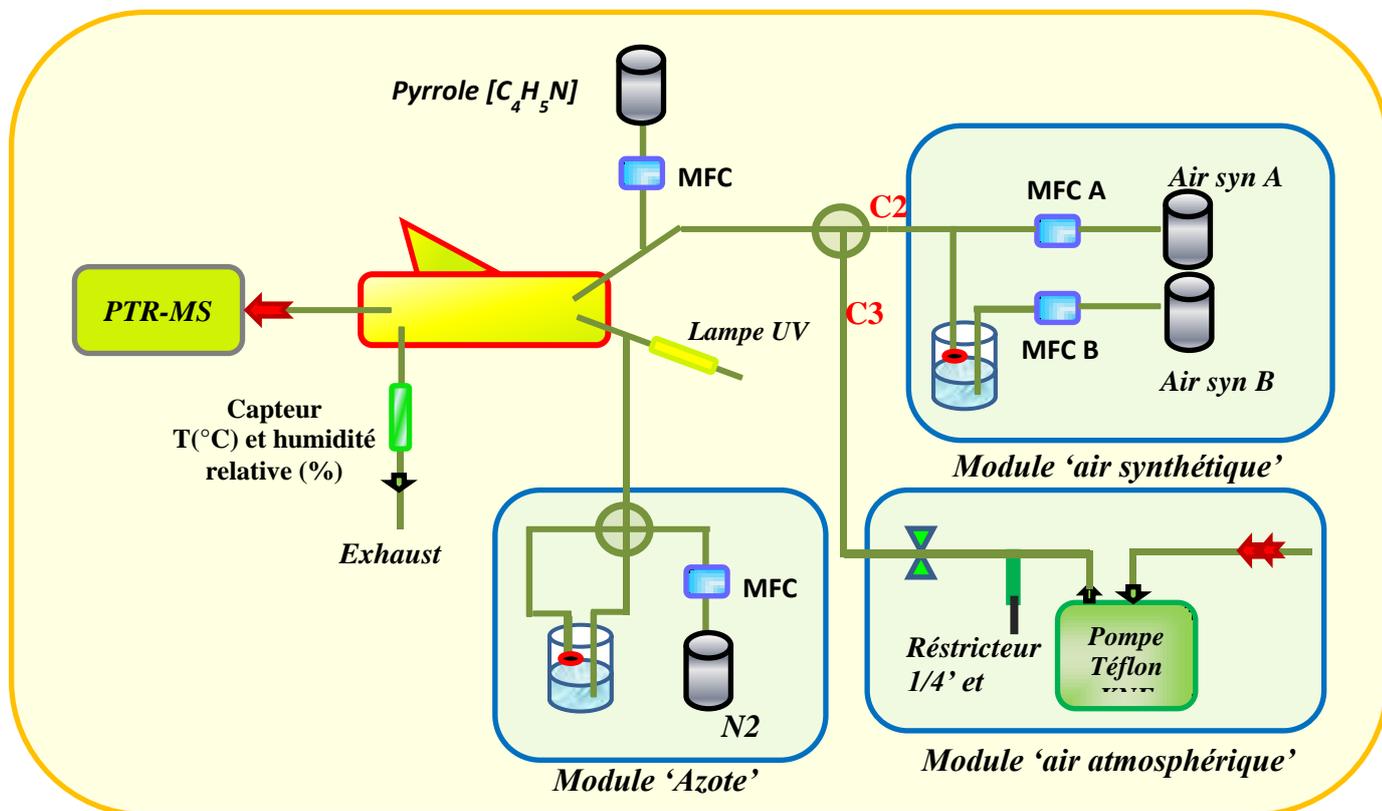


Figure 2.17 : Montage expérimental de la réactivité

- b) le **module 'air synthétique'** – assure l'humidification de l'air synthétique. En effet, pour avoir la concentration de la ligne de base de pyrrole (le signal C₂), le pyrrole est injecté dans la cellule dans une matrice d'air synthétique. Pour se rapprocher des conditions moyennes d'humidité relative de l'air ambiant qui correspondent à la mesure de concentration C₃, l'air synthétique doit être humidifié à une humidité relative constante de 50%, pour une température ambiante de la pièce d'environ 25°C. Pour cela, un système de deux débitmètres massiques (Mass Flow Controller, MFC A et B sur la *Figure 2.17*) et deux bouteilles d'air synthétique sont utilisés. Un des flux de l'air est humidifié à 100% par barbotage dans un petit réservoir d'eau milliQ, tandis que l'autre flux est gardé sec. Le mélange en diverses proportions de ces deux flux permet d'humidifier l'air synthétique total à des différents pourcentages, ici 50%.
- a) Le **module 'air atmosphérique'** - assure l'entrée de l'air atmosphérique dans la cellule pour la mesure de C₃. Pour cela, une pompe téflon est utilisée. Le débit initial est d'environ 3,3L/min. Ce fort débit assure un temps court de résidence de l'air dans les lignes. Le flux de 150ml/min qui

rentre finalement dans la cellule a été obtenu en interposant entre la pompe et la cellule une vanne micrométrique et un restricteur constitué de tubes téflon de divers diamètres (voir *Figure 2.17*).

Le contrôle de ces trois modules est réalisé à l'aide des électrovannes téflon de 4 et 3 voies. Leur manipulation peut être soit manuelle, soit automatique, par utilisation de relais permettant le changement de la voie active.

Au total, 4 débitmètres massiques ont été utilisés pour maintenir constants les flux entrants et sortants de la cellule : un débitmètre massique pour la ligne pyrrole, deux pour l'air synthétique et un pour l'air atmosphérique.

2.2.2.4. Niveaux caractéristiques de pyrrole enregistrés pendant la méthode CRM

Comme déjà discuté auparavant, la réactivité avec les radicaux OH est donnée par l'équation 2.8. Trois termes y interviennent : C_1 , C_2 et C_3 .

Le **niveau C_1** donne la quantité de pyrrole disponible dans la cellule pour la réaction avec les radicaux hydroxyles. Ce niveau est obtenu en injectant du pyrrole, dans une matrice d'air synthétique sec dans la cellule. La lampe, étant allumée, la concentration mesurée donne la quantité de pyrrole réellement disponible dans le réacteur une fois que la photolyse de pyrrole a été réalisée par les raies émises autres que celles responsables de la photolyse des molécules d'eau.

Le **niveau C_2** est obtenu en injectant dans la cellule le pyrrole en conditions humides : l'air synthétique et l'azote sont humidifiés. La lampe étant toujours allumée, dans ces conditions, des radicaux hydroxyles sont créés et réagissent avec le pyrrole. La concentration de pyrrole dans la cellule décroît dans cette situation de C_1 à C_2 . Cette décroissance nous informe donc sur la quantité des radicaux hydroxyles produits dans la cellule. L'air synthétique est humidifié à une humidité relative de 50%. L'azote est saturé en vapeur d'eau.

En remplaçant la matrice d'air synthétique par de l'air atmosphérique, on obtient le **niveau C_3** . Cette opération est réalisée en activant le relais qui change ainsi la voie 'active' de l'électrovanne quatre voies. Dans cette configuration, les espèces réactives présentes dans l'air ambiant vont également consommer des radicaux OH. La quantité restante disponible pour le pyrrole diminue alors. On voit donc une augmentation de la concentration de pyrrole par rapport à la situation précédente.

En plus de ces trois termes, on parle de niveau C_0 . Ce niveau est obtenu en injectant du pyrrole dans une matrice d'air synthétique, la lampe étant gardée éteinte. Ce niveau nous permet de quantifier la concentration de pyrrole. En revanche, il n'est pas utile de point de vue 'quantification réactivité', car il n'intervient pas directement dans l'équation de la réactivité. En revanche, les valeurs C_0 obtenues pour des diverses concentrations de pyrrole injectées dans la cellule nous permettent de calibrer notre système,

et de retrouver les ppb des niveaux C_1 , C_2 et C_3 à partir de nombre des coups normalisés donné par le PTR-MS. On peut parler de deux niveaux C_0 : $C_0 \text{ sec}$, obtenu avec de l'air synthétique sec, et $C_0 \text{ humide}$, obtenu avec de l'air synthétique humidifié. Le rapport $C_{0\text{sec}}/C_{0\text{humide}}$ nous permet de corriger les ppbs des niveaux C_2 et C_3 obtenus directement à partir de la courbe de calibration à sec. De même, la mesure de $C_0 \text{ sec}$, couplée avec la mesure de C_1 , nous permet de quantifier la perte photolytique de pyrrole. Celle-ci est vérifiée plusieurs fois au cours d'une expérience pour vérifier que la lampe à Mercure soit bien stable (voir la section 2.2.3.b). Tous ces niveaux et leurs conditions de fonctionnement sont schématisés dans la *Figure 2.18*.

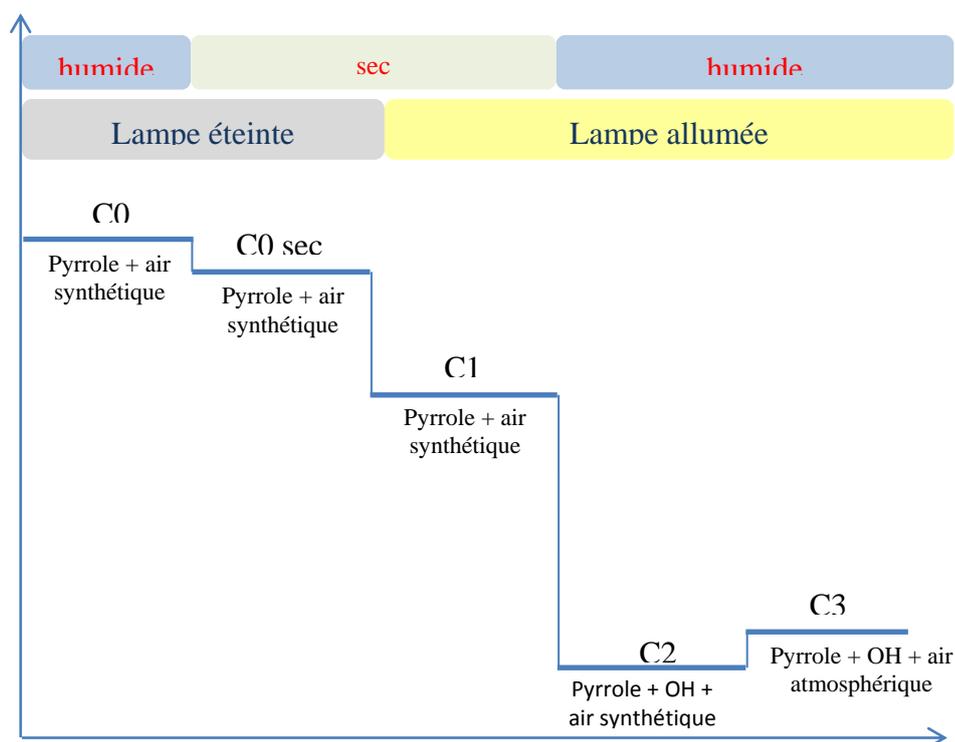


Figure 2.18: niveaux caractéristiques de pyrrole

Les flux des gaz balayant la cellule et correspondant à chaque niveau (C_0 à C_3), ainsi que les caractéristiques de chaque niveau sont donnés dans le *Tableau 2.4*.

Table 2.4 : Caractéristiques expérimentales des niveaux C₀, C₁, C₂ et C₃

Niveau	Pyrrole (ml/min)	N2 (ml/min)		Air synthétique (ml/min)		Air ambient (ml/min)	Lampe UV	
		sec	humidifié	sec	humidifié		allumée	éteinte
C1	3	90		150			☺	
C2	3		90		150		☺	
C3	3		90			150	☺	
C0 sec	3	90		150				☺
C0 humide	3		90		150			☺

2.2.3. Qualification de la méthode

2.2.3.1. Calibration du système avec du pyrrole.

Chaque fois que le montage CRM est déployé sur le terrain, une série de tests est nécessaire afin de quantifier la méthode. Le PTR-MS donne des résultats en nombre de coups normalisés. Pour pouvoir calculer des ppb, des courbes de calibration sont nécessaires. Pour cela différentes concentrations de pyrrole sont injectées dans la cellule dans une matrice d'air synthétique et la réponse du PTR-MS est enregistrée. Deux calibrations sont habituellement réalisées : une en condition sec et une deuxième en condition humide. La calibration sec permet de calculer les valeurs de C_1 et la calibration humide les valeurs C_2 et C_3 .

Une alternative est d'utiliser seulement la courbe de calibration en condition sec, et se servir du rapport $C_{0sec}/C_{0humide}$ précédemment décrit pour la correction des niveaux C_2 et C_3 .

2.2.3.2. Quantification de la photolyse de pyrrole dans la cellule

La lampe à Mercure (L.O.T. Oriol GmbH and Co.), utilisée pour la production des radicaux hydroxyles par photolyse des vapeurs d'eau à une longueur d'onde de 184,9 nm, émet aussi des raies à 253,6nm, 312,5nm, 365nm et 435,8nm. Des études ont montré que le pyrrole absorbe aussi à ces longueurs d'onde (*Bavia et al., 1976; Cronin et al., 2004*) et sa photolyse peut potentiellement compliquer la réaction de réactivité. Pour quantifier cet effet, on allume la lampe, tout en injectant dans la cellule de l'azote et de l'air synthétique sec. De cette manière, il n'y a pas de production de radicaux hydroxyles dans la cellule. La décroissance du signal de pyrrole de C_{0sec} à C_1 , nous donne le taux de photolyse. La formule utilisée pour la quantification de la photolyse est donnée par l'équation 2.9 :

$$Photolyse (\%) = \frac{C_{0sec} - C_1}{C_{0sec}} \cdot 100 \quad \text{eq. 2.9}$$

Le taux de photolyse habituellement observé lors des mesures de réactivité est de l'ordre à 20 – 25%.

La photolyse ne représente pas un facteur contraignant de la méthode, car le C_0 n'intervient pas dans l'équation 2.8. En revanche, elle doit être suivie pendant une session des mesures CRM ou une campagne plus longue, car sa variabilité nous donne des renseignements sur la stabilité de l'intensité émise par la lampe. Le constructeur assure une durée de vie de ce type de lampe d'environ 300 heures en fonctionnement en continu, après quoi son intensité diminue entraînant une perte du champ des radicaux hydroxyles (concentration totale des radicaux hydroxyles produits) dans la cellule.

Dans le cadre des mesures de CRM, la valeur de C_1 obtenue expérimentalement représente la concentration initiale de pyrrole dans la cellule disponible pour les mesures avec les radicaux hydroxyles. L'utilisation de C_1 dans le cadre de l'équation 2.8 permettant de calculer la réactivité est donc tout à fait

justifiée car cette valeur, par rapport au C_0 , tient compte de la perte photolytique de pyrrole. Une éventuelle question peut être posée par rapport aux conditions différentes d'humidité pour lesquelles les niveaux C_1 , C_2 et C_3 sont obtenues. En effet, comme déjà mentionné, le C_1 est obtenu en condition sec. Néanmoins, il a été montré que les molécules d'eau n'absorbent pas significativement à la longueur d'onde de 254,6nm directement responsable de la photolyse du pyrrole, et donc C_1 obtenu en condition sec peut être assimilé à un C_1 obtenu en condition humide.

En conclusion, la photolyse doit être quantifiée en début, milieu et fin de campagne pour vérifier la stabilité de la lampe, mais sa valeur n'intervient pas dans le calcul de réactivité.

2.2.4. Corrections à appliquer

2.2.4.1. Etude de la différence d'humidité entre l'air synthétique et l'air ambiant et correction à appliquer

Le contrôle et le suivi du taux d'humidité dans la cellule est primordial pour la méthode CRM, car il est directement responsable de la **quantité des radicaux hydroxyles** produite dans la cellule puisque les OH sont formés à partir de la photolyse des molécules d'eau. Une humidité plus forte dans la cellule entraînerait l'augmentation du champ d'OH et donc le niveau de pyrrole mesuré serait sous-estimé. Et au contraire, celui-ci serait surestimé dans le cas de la diminution du taux d'humidité.

Comme conclusion, le taux d'humidité dans la cellule, en principe, doit être maintenu constant. Néanmoins, l'humidité dans la cellule varie car, les niveaux C_2 et C_3 du pyrrole sont réalisés dans des conditions différentes. En effet, le niveau C_3 est obtenu en injectant de l'air atmosphérique dans la cellule or, celui-ci est rarement à une humidité constante. Si l'humidité de l'air synthétique utilisé à la place de l'air ambiant pour obtenir la ligne de base du signal de pyrrole (C_2) diffère significativement de l'humidité de l'air atmosphérique échantillonné, alors le champ des radicaux hydroxyles généré dans la cellule peut changer. Ce changement peut entraîner des artefacts dans la mesure de C_2 et de C_3 . En effet, quand l'air synthétique est plus sec que l'air ambiant, plus de radicaux hydroxyles sont produits dans ce dernier cas, à cause des molécules d'eau supplémentaires présentes dans l'air échantillonné. Alors le niveau C_3 mesuré dans cette situation est plus bas que normalement obtenu, et donc on conclut à une sous-estimation de la réactivité. De même, si l'air synthétique est plus humide que l'air ambiant, moins de radicaux hydroxyles seront disponibles pour la réaction avec le pyrrole en configuration C_3 . Dans cette situation, le niveau C_3 mesuré serait supérieur à la valeur normalement attendue, et donc on surestimerait la réactivité.

L'humidité de l'air synthétique doit donc être égale à celle de l'air ambiant. Cette situation est réellement difficile à mettre en place, car l'humidité de l'air ambiant varie au cours de temps. La méthode retenue

pendant cette thèse pour résoudre ce conflit, a été de maintenir l'air synthétique humidifié à un certain pourcentage (50% humidité relative à 25°C). Un test quantifiant cet effet de différence d'humidité entre les niveaux C₂ et C₃ doit être réalisé pendant chaque session de mesures CRM ou campagne. Ce test nous permettra par la suite de corriger les résultats.

Pour réaliser ce test, nous balayons la cellule avec de l'air synthétique humidifié à des pourcentages différents. Pour ainsi faire, on utilise le 'module air synthétique' décrit précédemment. La diminution de la ligne de base du pyrrole (signal C₂) est ensuite enregistrée. L'humidité absolue est suivie par PTR-MS en suivant les masses des premiers clusters, m37 et m55.

Correction à appliquer pour l'humidité relative :

Supposons que l'humidité relative du signal C₂ soit supérieure à celle du signal C₃. Dans ce cas, la différence entre C₃ et C₂ est surestimée, car la concentration des radicaux hydroxyles est plus grande en période C₂ qu'en période C₃ (voir Figure 2.18a). Pour tenir compte de cet effet, il faut effectuer une correction du niveau C₂, ce qui permet d'ajuster le champ des OH défini par (C₁ - C₂).

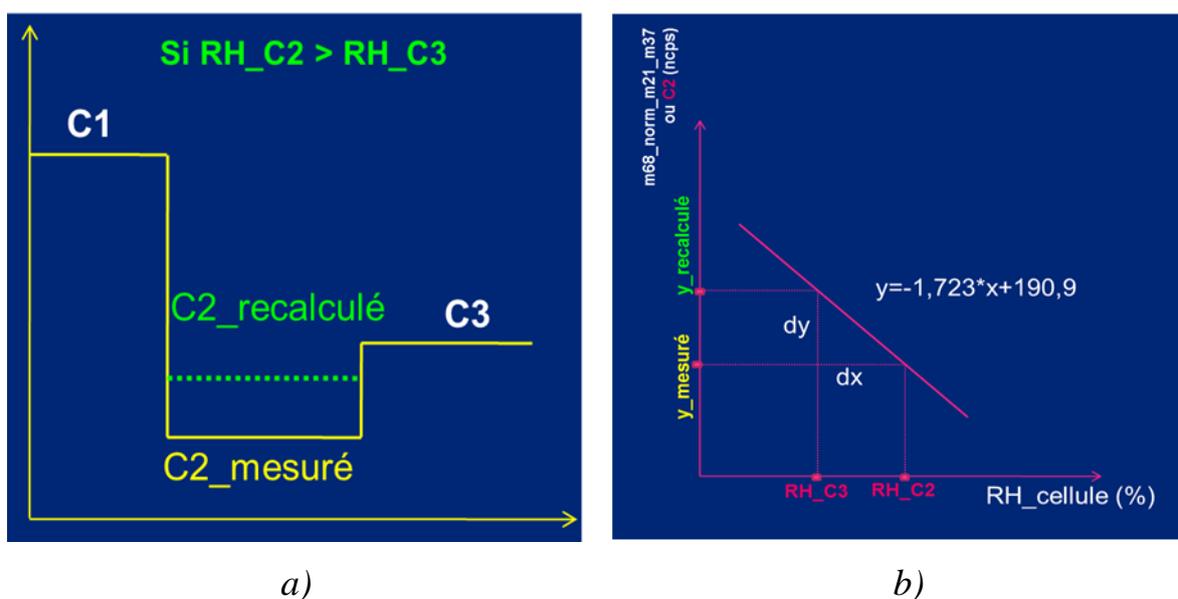


Figure 2.18: Effet de la variation de l'humidité relative dans la cellule: a) dans le cas $RH(C_2) > RH(C_3)$, le niveau de C_2 mesuré est sous-estimé ; b) méthodologie de la correction à appliquer

Le niveau recalculé de C₂ (C_{2_recalculé} sur la **Figure 2.18**) est donné par :

$$C_{2_recalculé} = C_{2_mesuré} + dy \quad \text{eq. 2.10}$$

$$dy = y_{recalculé} - y_{mesuré} = -\frac{y}{x} \cdot dx = -\frac{y}{x} \cdot (RH_{C3} - RH_{C2}) \quad \text{eq. 2.11}$$

Où :

- $-\frac{y}{x}$ représente la pente de la courbe de variation du C_2 en fonction de l'humidité relative, en ncps/% ;

La valeur recherchée de C_2 est alors :

$$C_{2_{recalculé}} = C_{2_{mesuré}} - \frac{x}{y} \cdot (RH_{CH_3} - RH_{CH_2}) \quad \text{eq. 2.12}$$

Et alors l'équation 2.8 de la méthode CRM devient :

$$R_{air} = \frac{(C_3 - C_{2_{recalculé}})}{(C_1 - C_3)} \cdot k_{Pyrrole+OH} \cdot C_1 \quad \text{eq. 2.13}$$

2.2.4.2. Conditions de Pseudo premier ordre et correction à appliquer

L'équation 2.8 est valable tant que la concentration de pyrrole est bien supérieure à celle des radicaux hydroxyles ($[pyrrole] \gg [OH]$), **conditions de pseudo premier ordre** (first order conditions, dans la littérature). En réalité, dans les conditions expérimentales utilisées, la concentration de pyrrole a été bien réduite afin que la mesure de C_2 soit plus précise. En effet, pour des **conditions** dites de **proche-premier ordre** correspondant à un rapport $[pyrrole]/[OH] \approx 10$, pour mesurer une réactivité atmosphérique totale de seulement $5s^{-1}$, et une concentration de radicaux hydroxyles dans le système de $\sim 2,7 \cdot 10^{11} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$, nous devrions pouvoir mesurer une modulation de 0,2 ppbv pour le signal C_2 et un rapport de mélange d'environ 1ppm. Pour une réactivité supérieure à $5s^{-1}$, nous sortons des conditions de linéarité du signal mesuré. Pour cette raison, des rapports $[pyrrole]/[OH]$ plus petits sont utilisés, tout en corrigeant la valeur finale de réactivité trouvée à l'aide d'équation 2.8. Des simulations simples et rapides ont été conduites en utilisant le logiciel FACSIMILE pour quantifier l'effet des divers rapports sur la variation de la valeur de la réactivité. Dans le cadre de ces simulations, une concentration initiale de radicaux hydroxyles est injectée dans la cellule ($2,7 \cdot 10^{11} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$) pour réagir dans un premier temps avec seulement le pyrrole et ensuite avec un mélange de pyrrole et un hydrocarbure dont la constante cinétique de réaction avec les OH est proche de celle des composés typiques retrouvés dans l'air analysé, par exemple : de l'isoprène ($k_{isoprène+OH} = 1.0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) pour des mesures réalisées en milieu forestier caractérisé par des émissions de composés biogéniques fortement réactifs, ou propane ($k_{propane+OH} = 1.1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) pour des mesures réalisées en atmosphère urbaine. Ces simulations ont été conduites pour des valeurs de réactivité avec OH comprise entre 5 et 250 s^{-1} . Les résultats d'un tel test, par exemple celui réalisé pendant MEGAPOLI et pour qui le rapport $[pyrrole]/[OH]$ était de 1.23, sont présentés dans la *Figure 2.19*.

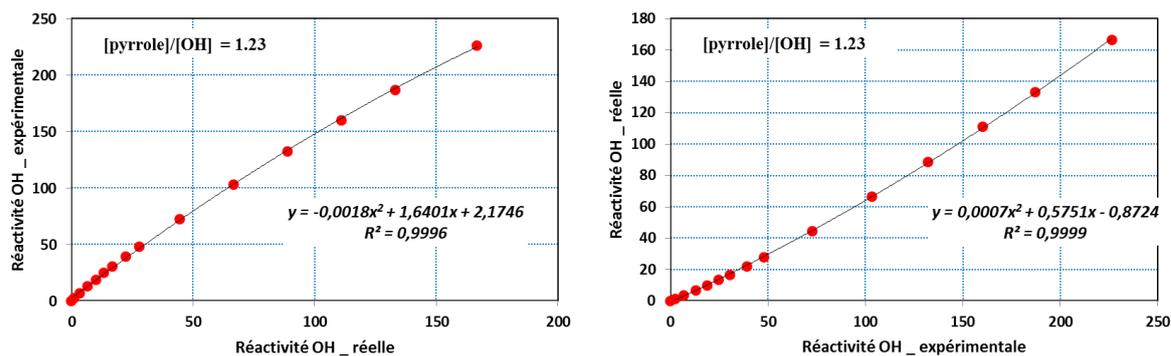


Figure 2.19: Graphes présentant la relation entre $R_{\text{expérimentale}}$ et $R_{\text{réelle}}$ obtenue pour un rapport $[\text{pyrrole}]/[\text{OH}] = 1,23$

La **réactivité_OH_réelle** est calculée à partir du produit $k \cdot [\text{hydrocarbure}]$, tandis que la **Réactivité OH_expérimentale** est obtenue suite à la mesure des concentrations C_1 , C_2 et C_3 et l'utilisation de l'équation 2.8. La partie b de la Figure 2.19 présente le facteur correctif à appliquer à la valeur mesurée de la réactivité pour remonter à la réactivité réelle.

Nous pouvons remarquer qu'en utilisant directement l'équation 2.8 et en ne tenant pas compte de cette correction, la réactivité mesurée est surestimée, particulièrement à des valeurs de réactivité inférieures à 10s^{-1} . Le rapport $[\text{pyrrole}]/[\text{OH}]$ peut être déterminé expérimentalement à partir du rapport $(C_1/(C_1-C_2))$. Cette analyse doit être effectuée pour chaque valeur différente de ce rapport et prise en compte pour la quantification de la réactivité atmosphérique finale.

2.2.5. Evaluation du système – test 'propane'

Pour la validation de la méthode, un composé réagissant avec OH et dont on connaît la constante cinétique de réaction a été introduit en diverses concentrations dans la cellule, en condition C_3 . Le composé choisi est le propane introduit à partir d'une bouteille (propane dans azote : $28 \text{ ppm} \pm 5\%$). Ensuite, la réactivité théorique et celle expérimentale sont calculées et comparés.

La **réactivité théorique** du propane introduit dans la cellule a été calculée à partir de la relation :

$$R_{\text{théorique}} = k_{\text{propane+OH}} \cdot [\text{propane}] \quad \text{eq. 2.14}$$

où :

- $k_{\text{propane+OH}} = (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/(\text{molécule} \cdot \text{s})$ est la constante cinétique de réaction du propane avec les radicaux OH, et
- $[\text{propane}]$ est la concentration du propane, en molécule/ cm^3 .

Dans le cas d'un standard contenant plusieurs espèces réactives avec les radicaux hydroxyles, la réactivité théorique devienne :

$$R_{théorique} = \sum_i k_{X_i+OH} \cdot [X_i] \quad \text{eq. 2.15}$$

où :

- k_{X_i+OH} représente la constante cinétique de réaction entre le composé X_i et les radicaux hydroxyles, en $cm^3/(molécule \cdot s)$;
- $[X_i]$ représente la concentration du composé X_i , en $molécule/cm^3$;
- i représente le nombre d'espèces réactives contenues dans le standard.

La **réactivité expérimentale** du propane a été calculée à partir des valeurs enregistrées pour le pyrrole et en utilisant l'équation de la méthode CRM :

$$R_{mesuré} = \frac{(C_3-C_2)}{(C_1-C_3)} \cdot k_{pyrrole+OH} \cdot C_1 \quad \text{eq. 2.16}$$

où :

- les termes C_1 , C_2 , C_3 sont expliqués dans le principe de la méthode en début du chapitre ;
- $k_{pyrrole+OH} = (1,2 \pm 0,15) \cdot 10^{-10} cm^3/(molécule \cdot s)$ est la constante cinétique de réaction du pyrrole avec les radicaux hydroxyles;

2.2.6. Synthèse des traitements à appliquer sur les données brutes CRM

La méthode CRM permet de quantifier la réactivité atmosphérique avec les radicaux hydroxyles suite à la mesure des niveaux C_1 , C_2 , C_3 , C_0 sec et C_0 humide de la concentration du pyrrole en sortie de la cellule de réaction, en utilisant l'équation 2.8.

Ces niveaux sont obtenus en sortie du PTR-MS en unités de coups normalisés par seconde. Les courbes de calibration permettront de remonter aux termes de concentrations exprimés en $molécules/cm^3$, unités utilisées dans l'équation 2.8.

Des corrections correspondantes aux artefacts présentés précédemment (la différence d'humidité relative entre C_2 et C_3 , l'éloignement des conditions de Pseudo 1^{er} ordre) ainsi que la prise en compte du facteur de dilution de la réactivité totale dans la cellule, doivent être appliquées. L'ordre dans lequel ces corrections sont appliquées est présenté dans la *Figure 2.20*. Un autre artefact potentiel dans la cellule est le *recyclage des radicaux hydroxyles* suite à des réactions entre des molécules de NO et les radicaux HO₂ dans la cellule. Cet artefact apparait dans le cas des mesures en atmosphères riches en NO, comme par exemple les milieux urbains. Un facteur correctif doit être appliqué au jeu de données avant la correction de 1^{er} ordre. Plus de détails sur cet artefact et sa prise en compte sont présentés dans la section

3.2.4.1, *Quantifications de l'effet de recyclage des radicaux hydroxyles grâce aux molécules de NO présentes*, du chapitre 3.

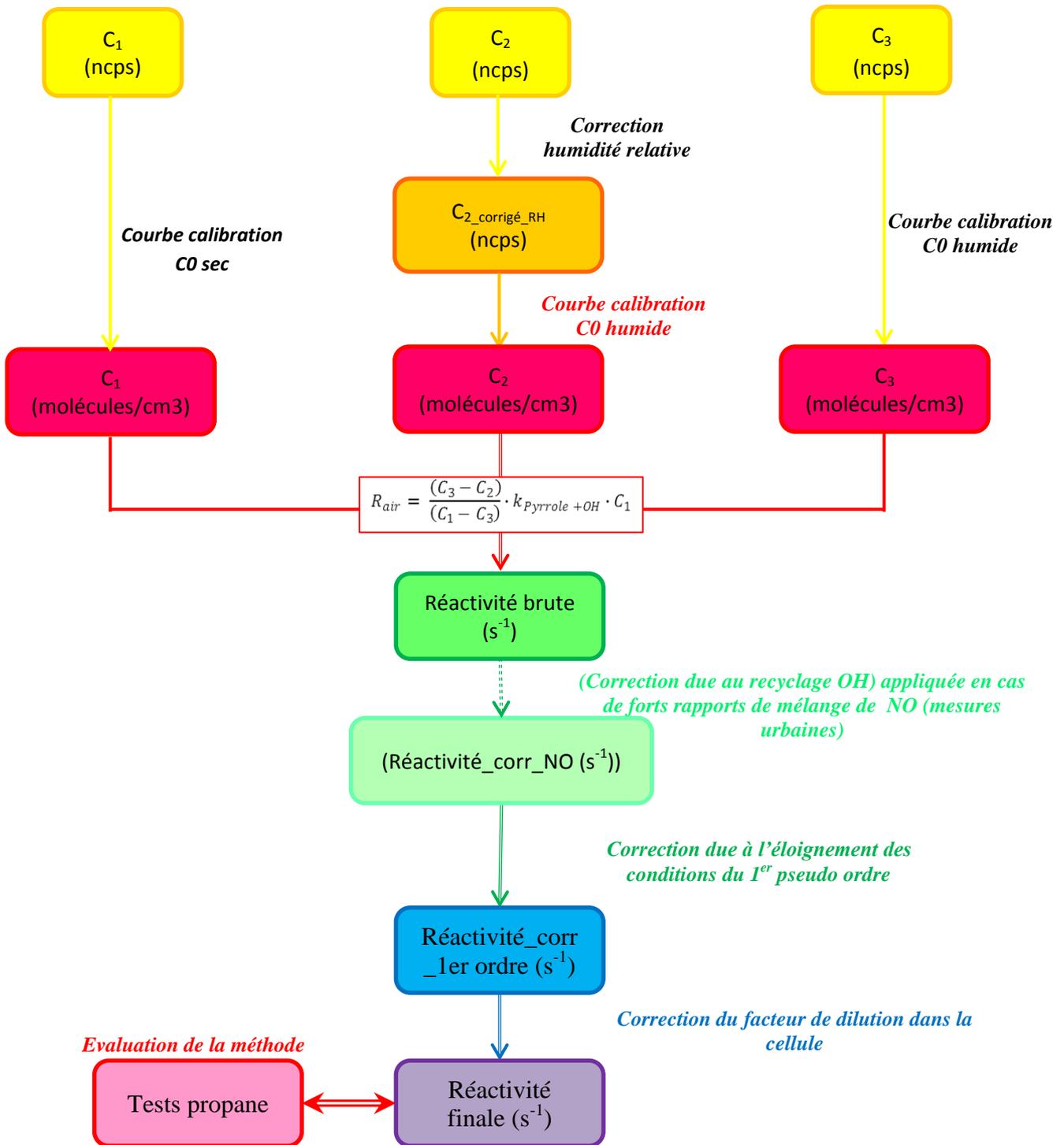


Figure 2.20 : Ordre de corrections appliquées sur le jeu des données de la réactivité (en jaune les données brutes obtenues en sortie de PTR-MS)

Conclusions sur la partie *Méthode comparative de réactivité*

La méthode comparative de réactivité est une méthode récente dont le principe a été décrit pour la première fois par [Sinha et al. \(2008\)](#). Cette méthode utilise un petit réacteur en verre dont un traceur des radicaux hydroxyles est introduit. Sa concentration est suivie en sortie de la cellule par un PTR-MS-HS. La mesure des concentrations C_1 , C_2 et C_3 et l'utilisation de l'équation 2.8 permettent de remonter à la réactivité atmosphérique totale avec les radicaux hydroxyles. Divers tests préalables permettent d'un côté de valider la méthode, comme par exemple le test propane, mais aussi des tests de quantification des divers effets secondaires inhérents à la méthode : effet de la photolyse du pyrrole, la différence d'humidité relative entre les signaux C_2 et C_3 , ou même l'effet de recyclage des radicaux hydroxyles par des réactions secondaires entre le monoxyde d'azote (NO) et les hydroxy peroxydes (HO_2) formés dans la cellule. Ce recyclage et sa quantification sont présentés dans le cadre du chapitre III, section 3.2.4.1d (Quantification de l'effet de recyclage des radicaux hydroxyles grâce aux molécules de NO présentes). Les corrections appliquées sur le jeu de données ont été de même présentées dans le cadre de ce IIIème chapitre.

2.3. Premier développement de la méthode réactivité pendant la campagne MEGAPOLI été 2009

Dans le cadre du projet européen MEGAPOLI (voir présentation du projet dans l'introduction de l'article ou chapitre IV) une première campagne de mesures a été réalisée à Paris pendant l'été 2009.

Le dispositif de mesure de la réactivité atmosphérique avec les radicaux hydroxyyles a été déployé au Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP). Le laboratoire est situé au 13^{ème} arrondissement, en bordure du parc de Choisy et proche de la Place d'Italie (*Figure 2.21*). Ce site, qui n'est pas à proximité immédiate de toutes sources majeures de COV, est considéré comme un site urbain de bruit de fond, étant représentatif de la composition atmosphérique de Paris.



Figure 2.21 : Situation géographique du site de mesures et emplacement du dispositif CRM

Tout le matériel permettant de réaliser l'ensemble du système de réactivité n'ayant été reçu que deux semaines avant le début de la campagne, il a été décidé d'installer directement le dispositif sur site (*Figure 2.21*). Il s'est avéré que la campagne a finalement servi de cadre au développement de la réactivité mais qu'en raison de divers problèmes techniques, il n'a pas été possible de mesurer la réactivité atmosphérique pendant cette campagne. Pour cette raison, je ne décrirai cette campagne que dans le cadre technique du développement de la mesure.

2.3.1. Description du dispositif expérimental

Le dispositif tel que celui déployé à l'époque au LHVP est schématisé dans la *Figure 2.22*. Un grand nombre de tests de mise en route et de caractérisation des conditions opératoires ont été réalisés pendant cette campagne MEGAPOLI été 2009 (juillet 2009).

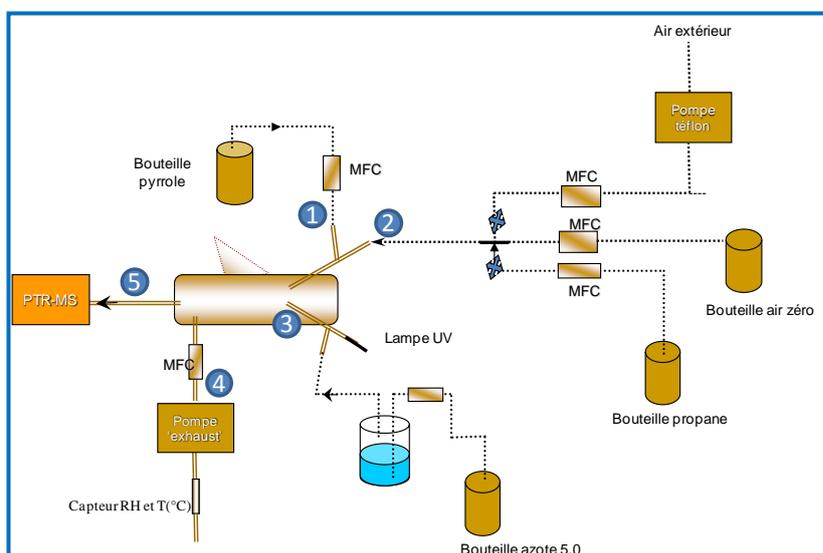


Figure 2.22 : Dispositif CRM pendant MEGAPOLI été 2009

L'apport de gaz dans la cellule est réalisé en continu et les débits sont régulés par des débitmètres massiques (ou Mass Flow Controllers, MFC) de capacités de 5 mL/min, 20 mL/min, 50 mL/min et 2 L/min. Les lignes de connexion entre les divers composants du dispositif et les joints sont en téflon pour réduire au maximum la perte des composés volatils et semi-volatils. Pour l'apport de l'air atmosphérique, une ligne de prélèvement en téflon a été installée en sortie de la pièce, en passant par la fenêtre. Un filtre en téflon de 0.45 μm est utilisé en entrée de la ligne pour limiter l'introduction des particules solides dans la cellule. Ces particules pourront engendrer des artefacts liés au piégeage des radicaux OH avec ces aérosols transformés dans les conditions humides présentes dans la cellule. Les études portées sur la réactivité atmosphérique avec les radicaux hydroxyles ont montré que les mesures de réactivité OH ne sont pas influencées par le positionnement d'un filtre Téflon en entrée de la ligne d'entrée (Sadanaga et al., 2006). De plus, L'entrée est pourvue d'une cloche téflon pour une protection contre la pluie.

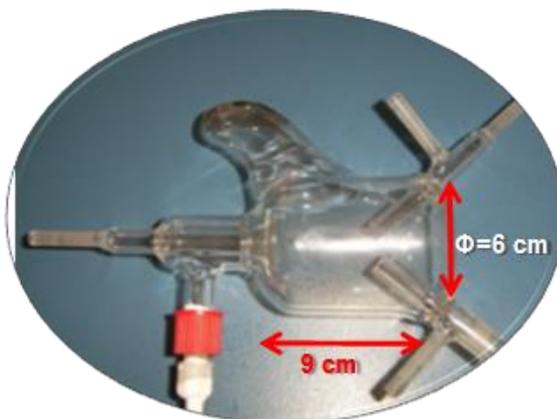


Figure 2.23 : cellule de réaction faite maison appelée 'aile de requin'

La cellule de réaction utilisée est une cellule en verre (voir la *Figure 2.23*), faite maison, par le verrier du laboratoire. Ses caractéristiques sont présentées dans le *Tableau 2.4*.

Le spectromètre PTR-MS-Compact

L'instrument de détection et quantification utilisé pendant les six premiers mois de mesure est un *Spectromètre de Masse à base de Réaction de Transfert des Protons*, version *compacte (PTR-MS-Compact)*. Cette version, par rapport à la version *Haute Sensibilité (PTR-MS-HS)*, a l'avantage d'une plus grande facilité de manipulation, car plus petit et moins lourd. Celui-ci a été loué pendant la campagne car le PTR-MS HS était indisponible (utilisé pour des vols avions de MEGAPOLI). En revanche, certains inconvénients ont été identifiés lors de son utilisation pendant la campagne et des tests ont été effectués par la suite au LSCE. En effet, comme déjà présenté dans la section 2.1.1.1, le PTR-MS-Compact a comme détecteur un Channeltron qui est moins sensible que le détecteur 'Secondary Electron Multiplier' (SEM) » du PTR-MS-HS (environ 500 ppt annoncé par IONICON® pour le Compact contre quelques dizaines de ppt pour la version haute sensibilité). Initialement le PTR-MS-compact avait été pensé suffisamment sensible pour la mesure de réactivité puisque les variations attendues de pyrrole étaient de quelques ppb. Les conclusions sur l'utilisation d'un PTR-MS-compact pour la mesure de la réactivité seront présentées ultérieurement.

Les masses des deux premiers clusters ont été suivies par PTR-MS. Des masses caractérisant le bon fonctionnement de l'instrument ont été aussi suivies, comme par exemple, la masse 21 caractérisant le nombre d'ions primaires (H_3O^+), les masses m30 et m32 des ions NO^+ et respectivement O_2^+ , caractérisant des fuites au niveau de la chambre de réaction.

Pour améliorer la sensibilité du PTR-MS-compact vis-à-vis d'un certain composé, le temps d'intégration du signal, le 'dwell time', peut être augmenté, mais au détriment d'un temps de mesure plus long. Ce paramètre s'est avéré très important, car sans un bon temps d'intégration des signaux, les mesures

deviennent bruitées et la sensibilité sur la méthode réactivité décroît. En effet, des événements de faible réactivité ne peuvent pas être remarqués. L'acétone, le toluène ou le méthanol sont les composés que nous avons également suivis pendant ces mesures au LHVP pour nous permettre d'évaluer qualitativement certains événements apparus.

Le tableau suivant synthétise les masses principalement suivies pendant la campagne :

Table 2.6 : composés suivis pendant la campagne MEGAPOLI été 2009

Composé	Masse protonée (u.m.a.)	Dwell time/masse (ms)
Pyrrole	68	1000
H₃O⁺	21	100
NO	30	50
O₂	32	50
1^{er} cluster d'eau	37	100
2^{ème} cluster d'eau	55	100
Acétone	59	100
Méthanol	33	100
Toluène	93	100

Des opérations de maintenance ont été effectuées sur l'instrument en début de la campagne : nettoyage de la source d'ions primaires, remplissage du réservoir d'eau, etc.

Conditions opératoires des mesures de la réactivité

Pour les mesures de la réactivité, diverses bouteilles de standards ont été utilisées : la bouteille de pyrrole, une bouteille d'azote de pureté 6.0, deux bouteilles d'air synthétique de pureté 6.0 et une bouteille de standard propane.

Pour le calcul de la réactivité atmosphérique avec les radicaux OH, nous avons besoin des valeurs C₁, C₂ et C₃. Une mesure de C₃ est réalisée en continu par injection dans la cellule d'environ 120 ppb de pyrrole et de 150 ml/min d'air atmosphérique. De temps en temps les valeurs des signaux de base, C₁ et C₂ sont vérifiées. Après une première période d'essai avec divers débits pour caractériser au mieux le système, les conditions utilisées pendant le reste de la campagne sont données dans le *Tableau 2.7*.

Tableau 2.7 : caractéristiques expérimentales des MEGAPOLI été 2009

Paramètre méthode CRM	Pyrrole Débit (ml/min)	Azote		Air zéro		Air extérieur (ml/min)	Lampe
		humide (ml/min)	sec (ml/min)	humide (ml/min)	sec (ml/min)		
C1	4		200		150		ON
C2	4	200		150			ON
C3	4	200				150	ON
C0	4		200		150		OFF

Ces conditions opératoires ont été fixées au début de cette campagne et des tests de mise en route et de qualification du système ont été effectués.

2.3.2. Les tests effectués

Une fois le dispositif monté, la réponse linéaire du PTR-MS et du système vis-à-vis du pyrrole a été vérifiée par introduction dans la cellule de diverses quantités de pyrrole.

Ensuite nous avons validé le réacteur en injectant différentes quantités connues d'un standard de propane dont nous avons ainsi pu comparer la réactivité théorique avec la réactivité mesurée.

On sait que le taux d'humidité dans la cellule est un facteur clef dans la mesure de la réactivité puisqu'une augmentation du taux d'humidité dans la cellule entraîne une augmentation du nombre des radicaux hydroxyles produits et ainsi une diminution du niveau de pyrrole.

La température de la cellule est un autre paramètre essentiel dont on doit tenir compte, car une variation de la température au niveau de la cellule entraîne une variation du taux d'humidité...

Ces deux aspects ont été identifiés comme paramètres à contrôler pendant les mesures de la réactivité comme les tests suivants l'indiquent. Divers dispositifs ont été réalisés pour réduire ces effets, comme par exemple la mise en place d'un système catalytique.

a). Calibration du signal de pyrrole

Diverses quantités de pyrrole ont été injectées dans la cellule et l'air sortant a été analysé par le PTR-MS-compact. Le signal obtenu de la masse m68, correspondante au pyrrole protoné, est bien linéaire aux quantités introduites (*Figure 2.24*).

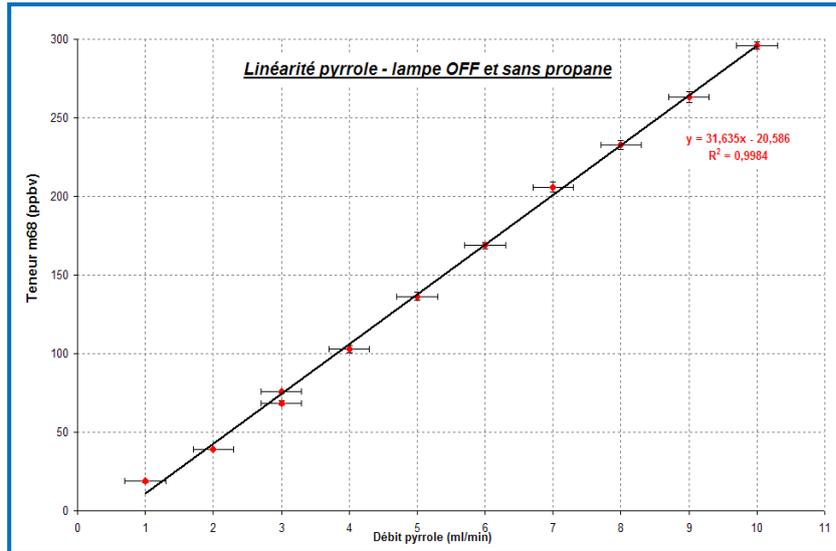


Figure 2.24: calibration du système avec du pyrrole

b)

b). Test propane

Pour vérifier la validation de la méthode, du propane en diverses concentrations a été introduit dans la cellule en conditions C₃. La réactivité expérimentale avec les radicaux hydroxyles a été par la suite déterminée en utilisant l'équation 2.8, et la réactivité théorique avec l'équation 2.10 (voir section 2.2.5.). La Figure 2.25 présente le résultat de ce test.

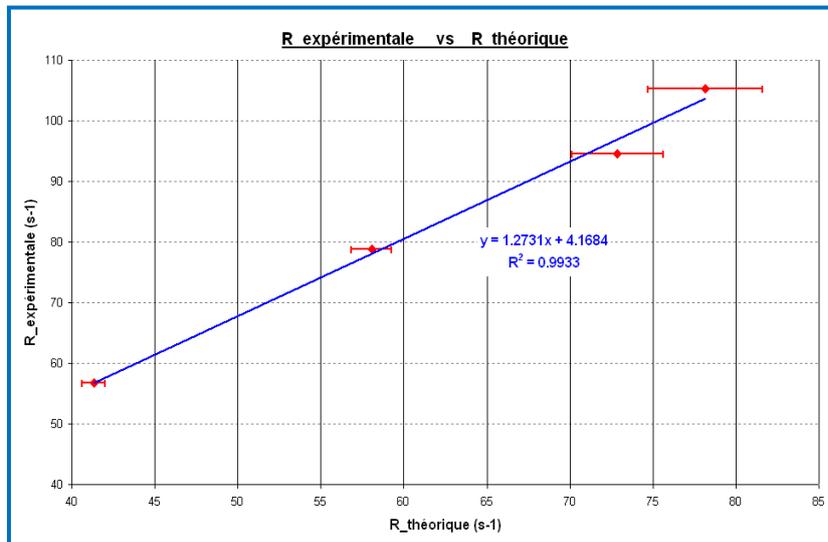


Figure 2.25 : validation de la méthode en utilisant un standard propane

Le coefficient de détermination montre une bonne linéarité. La pente est supérieure à l'unité car on ne tient pas compte de facteur correctif de pseudo premier - ordre.

b). test effet d'humidité relative dans la cellule

Pendant la campagne MEGAPOLI été 2009, l'étude de l'interférence introduite par la différence d'humidité relative entre les signaux C_2 et C_3 (voir section 2.2.4.1) a été réalisée en utilisant l'humidificateur de l'unité de calibration GCU (Gas Calibration Unit) de la compagnie IONIMED®. Celle-ci utilise l'effet Peltier pour réguler le taux d'humidité d'un échantillon gazeux.

Les tests d'humidification de l'air synthétique et de l'azote ont montré que le taux d'humidité dans la cellule ne reste pas constant. En effet, à cause de la condensation des vapeurs d'eau sur les lignes téflon, des pics d'humidité sont remarqués dans la cellule. Ces pics sont responsables des chutes du signal de pyrrole (Figure 2.26).

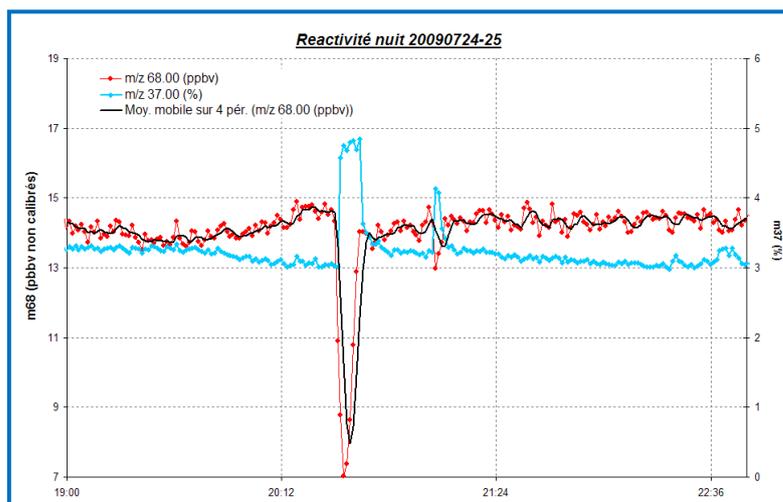


Figure 2.26: étude de la variation d'humidité relative dans la cellule de réaction

Pour résoudre ce problème, la bouteille d'eau a été chauffée à 25°C et, en manque de câble chauffant, les lignes téflon ont été raccourcies au maximum.

Même avec ces modifications, le taux d'humidité est resté variable. Il était donc impératif de suivre ce facteur et de l'utiliser pour corriger le signal du pyrrole de son effet. Dans un premier temps les masses m_{37} et m_{55} (proxies de l'humidité relative, voir section 2.2.2.2) du PTR-MS avaient été suivies. Pour les mesures de réactivité, [Sinha et al. \(2008\)](#) utilise comme traceur surtout le deuxième cluster, la m_{55} ($(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}_3\text{O}^+$). Dans le cas de nos mesures, le signal m_{55} du PTR-MS-compact reste peu sensible aux variations d'humidité. De plus, le bruit sur cette masse, même à des 'dwell times' raisonnables de la machine (1s/masse), fait de la m_{55} , une masse non exploitable pour la correction de l'effet d'humidité. A la place, la masse m_{37} a été utilisée.

Cependant, les mesures initiales effectuées ont montré qu'une correction directe du signal de pyrrole avec la masse 37 n'est pas possible, à défaut d'une réelle corrélation entre les signaux (Figure 2.27).

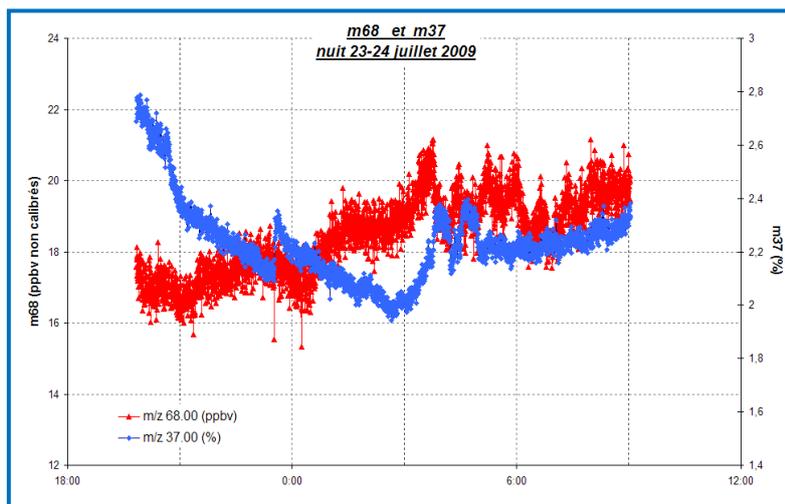


Figure 2.27: non-corrélation des signaux m68 et m37

Suite à cette conclusion, un capteur d'humidité relative a été monté en sortie de la cellule, bras 4 (voir **Figures 2.16 et 2.17**). La **Figure 2.28** compare les résultats obtenus avec le capteur et ceux de la masse 37, du PTR-MS. On remarque que même si les deux signaux montrent bien les mêmes épisodes de variation rapide de l'humidité, ils sont en désaccord en ce qui concerne la tendance globale : la m37 semble diminuer, en même temps que l'humidité relative mesurée par le capteur semble augmenter.

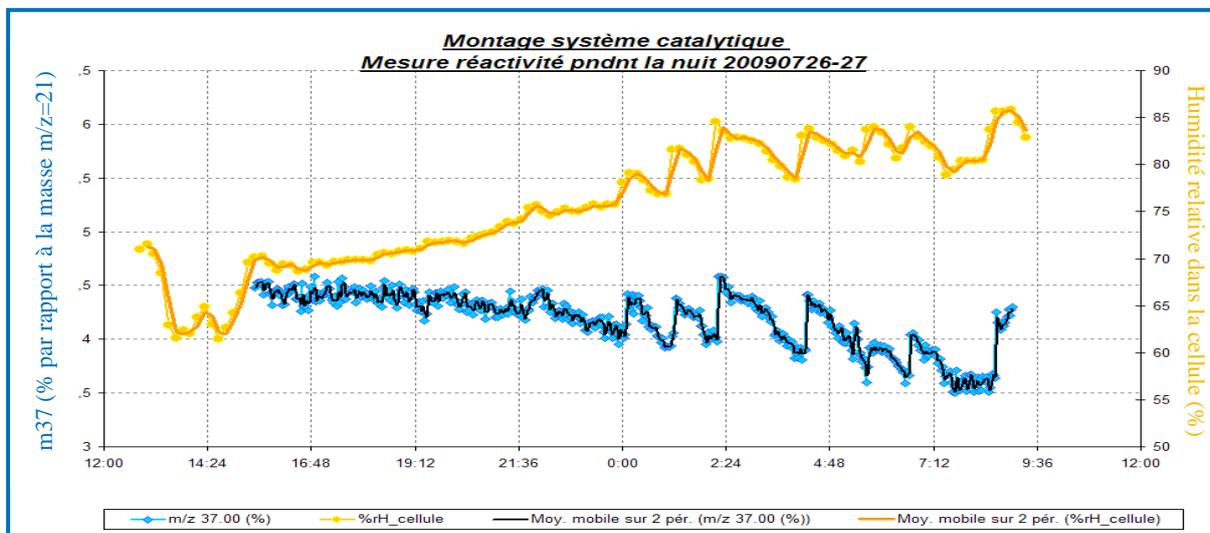


Figure 2.28: comparaison des signaux du capteur d'humidité relative et de la masse m37 du PTR-MS

De manière ponctuelle j'ai pu remarquer une non concordance entre ces deux paramètres, sans pour autant trouver une explication à ce comportement (**Figure 2.29**). Pour cette raison, j'ai cherché une solution qui permettrait de réduire l'influence de l'humidité relative sur le système.

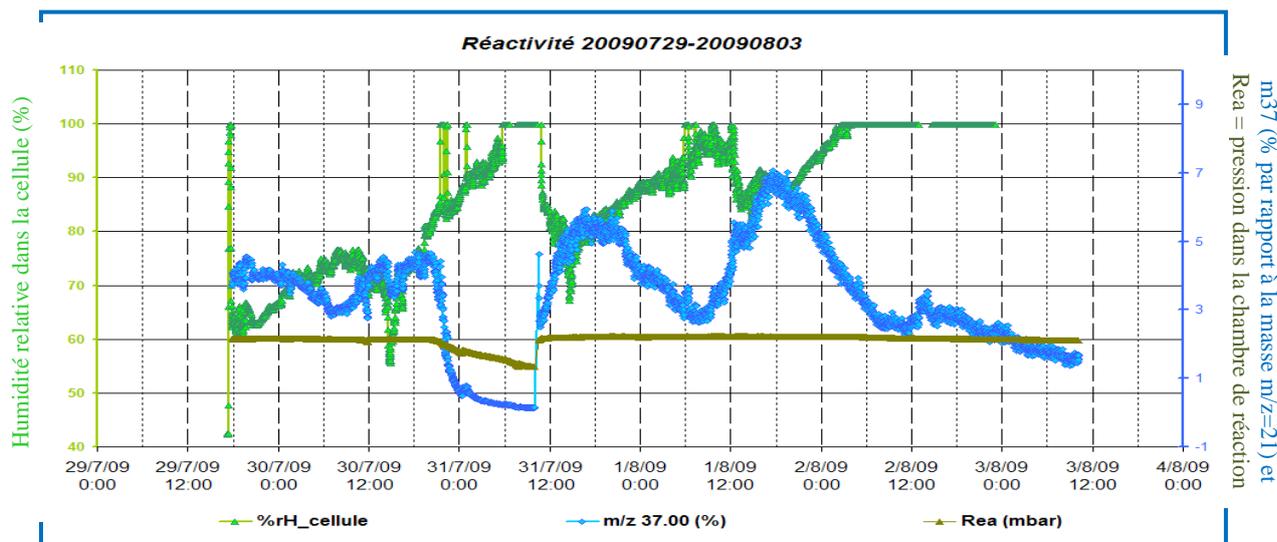


Figure 2.29: comparaison des signaux du capteur d'humidité relative, de la masse m/z 37 et la pression dans la chambre de réaction du PTR-MS

c). Utilisation d'un système catalytique pour réduire le problème de l'humidité relative

Ainsi, dans l'objectif de garder constantes les conditions d'humidité dans la cellule pour la mesure de la ligne de base du signal (C_2 de la méthode comparative de réactivité) et celle du signal atmosphérique (C_3), un système catalytique a été installé en amont de la cellule, sur la ligne téflon de l'air atmosphérique (Figure 2.30). Le catalyseur a le rôle de nettoyer l'air atmosphérique de tout composé volatil, tout en gardant le même taux d'humidité de l'échantillon.

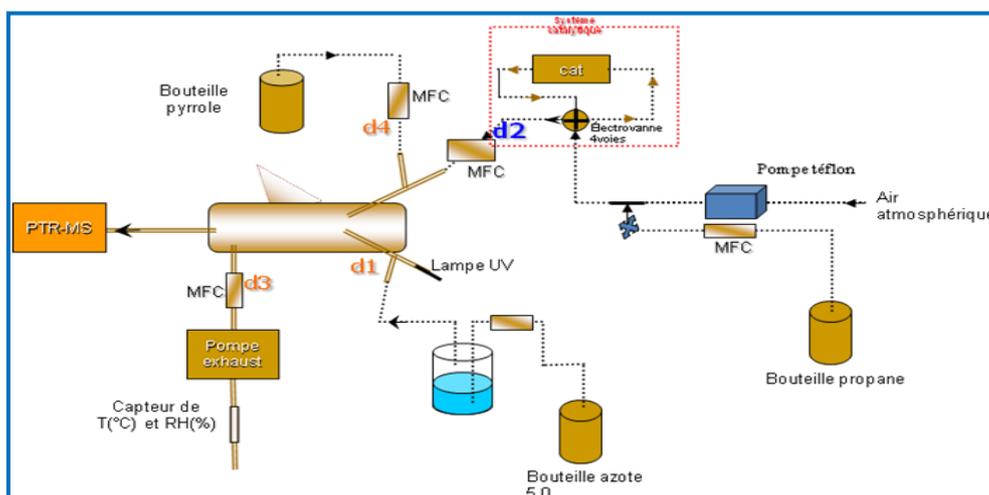


Figure 2.30: montage d'un système catalytique

Ainsi, le signal C_2 a été obtenu en passant l'air atmosphérique par le système catalytique avant d'être introduit dans la cellule. Le signal C_3 a été obtenu en faisant rentrer l'air extérieur directement dans la cellule. Cette configuration du système a été possible grâce à l'installation d'une électrovanne Valco 4 voies.

Les résultats obtenus ont montré une inefficacité de piégeage du catalyseur et même des effets de re-largage. Dans la figure suivante, les périodes catalyseur (C_2) ont été marquées par des traits bleus et zones rose.

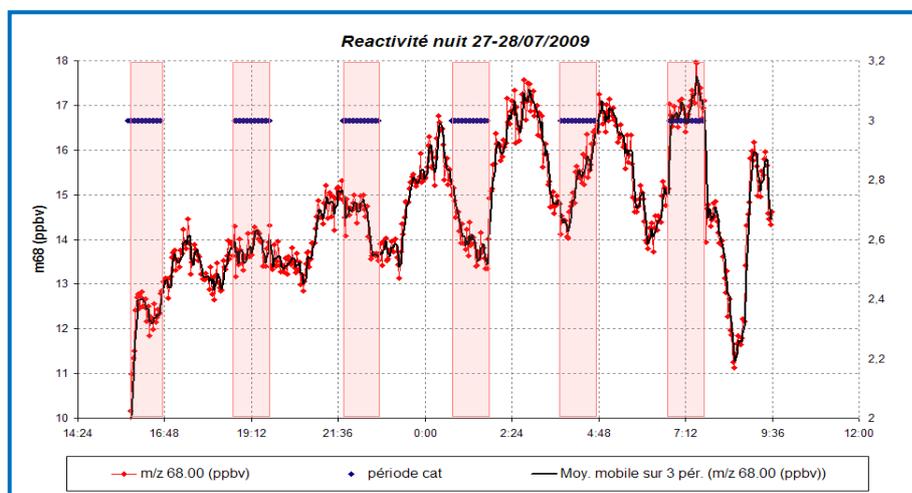


Figure 2.31: Résultats obtenus avec le système catalytique monté sur le dispositif de réaction

On remarque que les périodes associées à des niveaux minimum de pyrrole ne correspondent pas toujours aux périodes catalytiques mesurées. Une cause possible pourrait être la perte de charge engendrée par le passage de l'air atmosphérique par le catalyseur. Cette variation de débit est ensuite traduite par une perturbation de l'équilibre de réaction dans la cellule.

Suite à ces effets non-désirés, nous avons renoncé à utiliser le système catalytique pour la suite des tests d'optimisations de la méthode.

Autres difficultés rencontrées

Outre les problèmes liés aux conditions opératoires (en particulier l'humidité relative) déjà évoqués ci-dessus, nous avons rencontré un certain nombre d'autres difficultés. En particulier, des tests ont montré que le pyrrole s'adsorbe aisément sur les parois de la cellule et des divers éléments du dispositif réactivité : tubes et connectiques téflon, joints ... En effet, une obstruction de la ligne d'entrée du PTR-MS-compact avec du pyrrole cristallisé a engendré une forte chute de pression dans la chambre de réaction (Rea) du spectromètre. Cette chute a causé une chute du signal enregistré (Figure 2.31). Le simple nettoyage de la connectique a été suffisant pour remédier au problème.

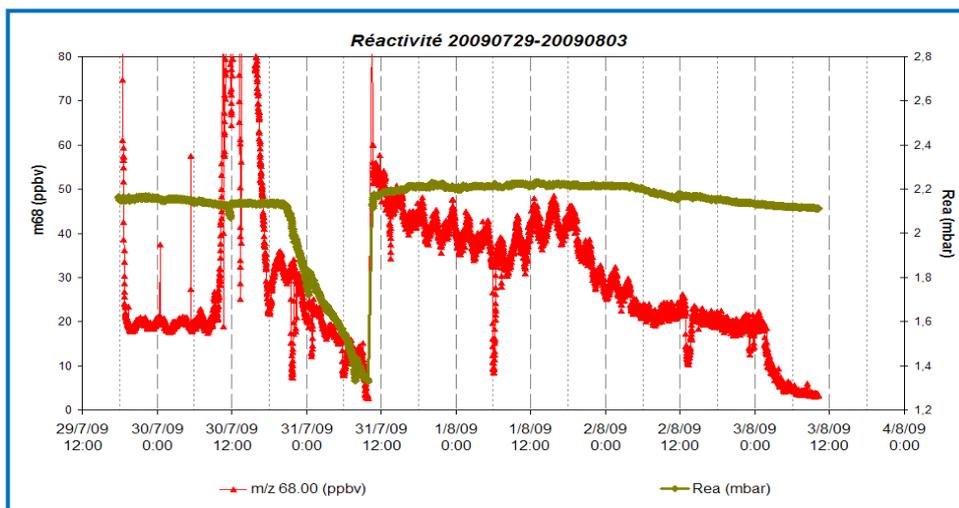


Figure 2.32: Résultats obtenus avec le système catalytique monté sur le dispositif de réaction

Pour limiter ces effets, la longueur des lignes téflon conduisant le pyrrole a été réduite au maximum.

2.3.3. Premières mesures de la réactivité atmosphérique

Pour la mesure de la réactivité atmosphérique pendant la campagne de mesures de MEGAPOLI - été, une seule période a été identifiée comme exploitable : la journée de 30 juillet caractérisée par un épisode de forte réactivité. Le pic important de réactivité mesuré est bien corrélé avec la courbe de l'ensoleillement, ce qui semble indiquer que la réactivité mesurée ce jour - là est en grande partie due à des composés produits photochimiquement. Néanmoins, comme le système n'était pas encore complètement qualifié en conditions humides à ce moment-là, nous n'avons pas d'élément suffisant pour conclure sur la validité de cette toute première mesure.

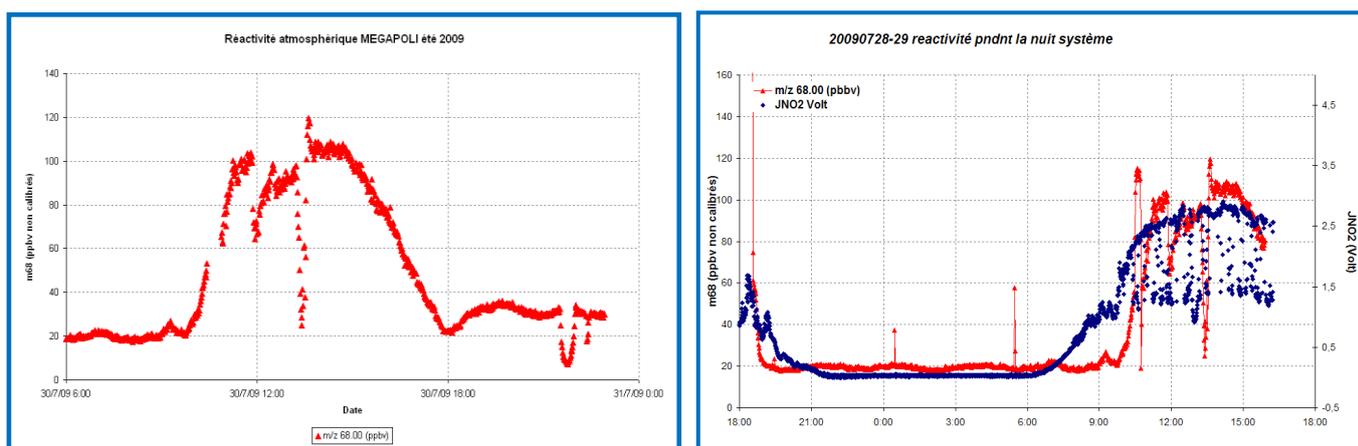


Figure 2.33: Mesure de la réactivité atmosphérique

Conclusions sur la partie *campagne MEGAPOLI ETE 2009*

Le développement d'une nouvelle méthode analytique sur le terrain est plus complexe qu'en laboratoire. Néanmoins notre choix d'effectuer ce développement et la première mise en œuvre de la méthode pendant la campagne MEGAPOLI-été nous a permis d'être confrontés aux vrais conditions de terrain et ainsi d'identifier tous les paramètres essentiels à cette mesure.

Pendant cette campagne nous avons constaté qu'il était crucial que les conditions opératoires soient les plus stables possibles : concentration pyrrole introduite, nombre des radicaux hydroxyles produits, température, pression.

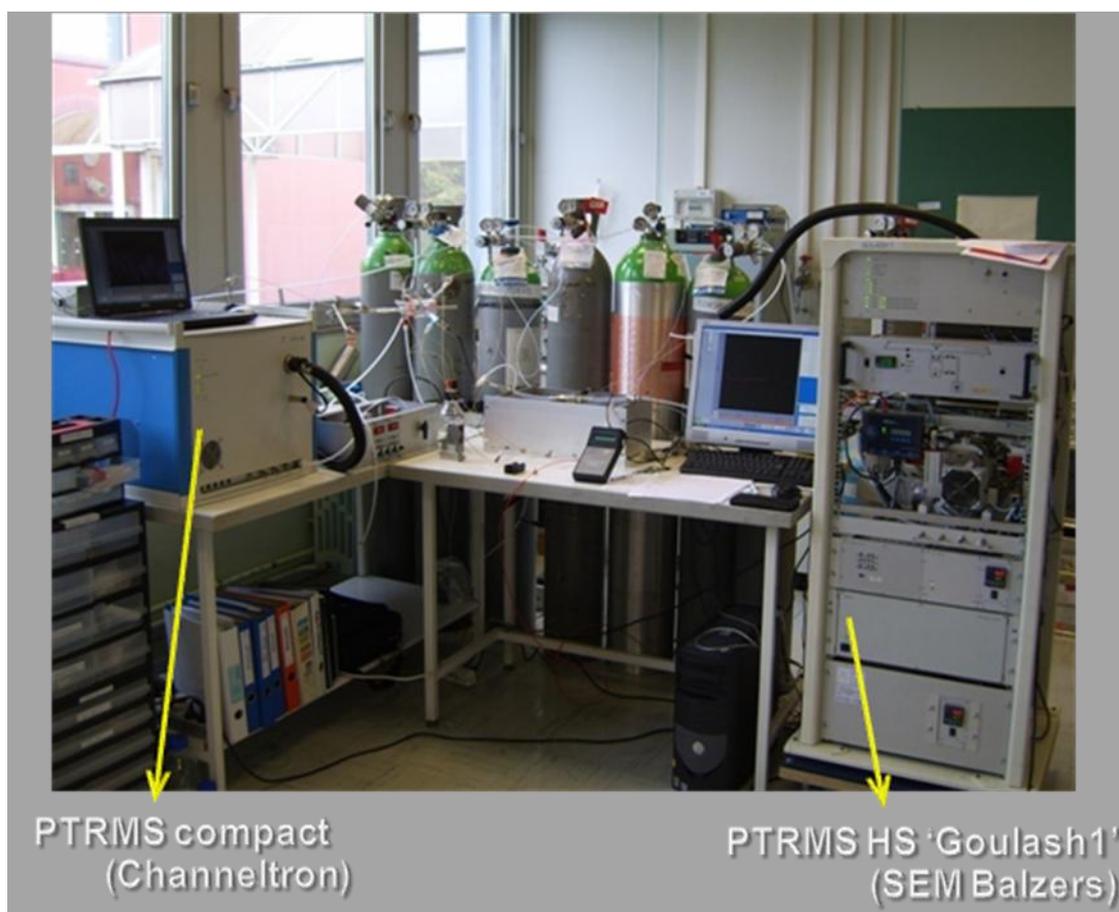
Le rôle de l'humidité relative extérieure sur la production de OH et donc sur les niveaux de pyrrole observés étant primordial, nous avons effectué différents tests. En particulier, nous avons testé l'utilisation d'un catalyseur sur le dispositif de la réactivité pour obtenir la ligne de base en conditions identiques d'humidité avec la mesure de réactivité, mais ce dispositif s'est avéré inefficace et cette idée n'a pas été retenue. Nous avons donc conclu à l'importance de suivre l'humidité relative en continue dans le réacteur.

De plus, les conditions opératoires (divers débits entrant dans la cellule) ont eu besoin d'être mieux caractérisées. Ainsi, les mois suivants la campagne (octobre – novembre) ont ainsi été consacrés à l'amélioration du système.

2.4. Tests laboratoire (octobre-novembre 2009)

La campagne MEGAPOLI été 2009 nous a permis de conclure que le dispositif de la réactivité est un dispositif complexe et qu'une série de tests supplémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre le fonctionnement du système. Ainsi, de retour au laboratoire, d'autres tests ont été conduits entre les mois d'octobre et novembre.

Pendant la campagne MEGAPOLI été 2009 le PTR-MS-HS 'Goulash 1' a été consacré aux mesures aéroportées des composés organiques volatiles (COV). Pour ce motif, il n'a pas été disponible pour les mesures de la réactivité au LHVP. Une fois de retour au laboratoire (LSCE) il a pu être utilisé, avec le PTR-MS-compact, pour les tests de réactivité (Figure 2.34). Ainsi, les performances de ces deux instruments ont pu être comparées.



*Figure 2.34: montage du dispositif CRM pendant les tests réalisés au laboratoire
(octobre – novembre 2009)*

2.4.1. Description du montage expérimental

Le montage est le même que celui pendant la campagne. De plus, la ligne d'entrée du PTR-MS (le bras 5, voir Figure 2.16) a été divisée en deux et l'air a été donc analysé en parallèle par les deux spectromètres. Une autre modification réalisée sur le montage est la construction d'un système pour humidifier l'air zéro. En effet, l'unité de calibration GCU, étant tombé en panne, un autre moyen d'humidification a été nécessaire. Ce système repose sur deux débitmètres massiques de capacité de 1L/min et une bouteille d'eau pure. Les débitmètres permettent de mélanger deux flux d'air FID en diverses proportions. Un des flux est humidifié à 100% par le barbotage de l'air dans la bouteille d'eau pure, l'autre étant gardé sec. En fonction de la proportion de mélange de ces deux débits, on peut obtenir divers taux d'humidité.

2.4.2. Les tests effectués

Le but de cette série de tests était de caractériser au mieux les conditions opératoires de notre dispositif de réaction.

Premièrement la réponse linéaire des instruments vis-à-vis du pyrrole a été vérifiée (Figure 2.35). Tant le compact comme le HS appelé 'Goulash 1' montrent des très bons coefficients de détermination.

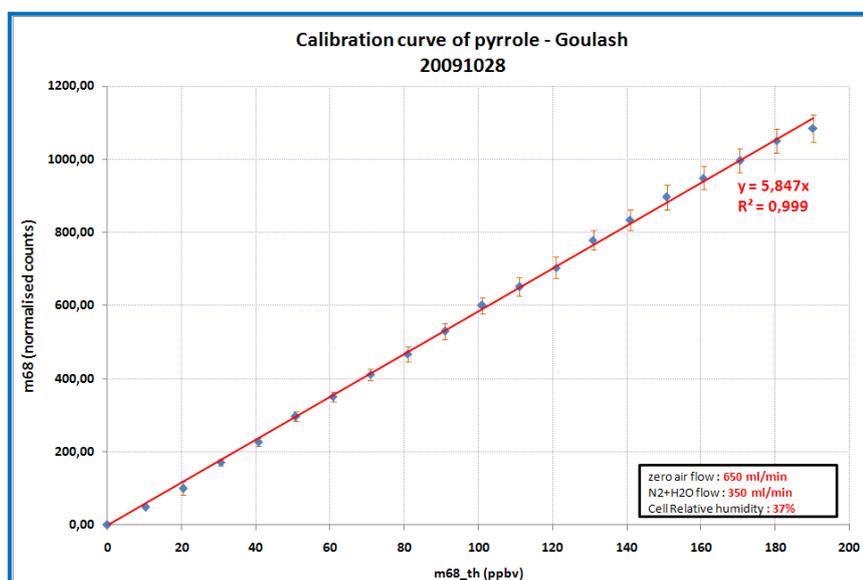


Figure 2.35: calibration de la cellule avec pyrrole

Etude de la photolyse du pyrrole

Comme déjà mentionné, pour caractériser la stabilité d'émission de la lampe à Mercure, l'effet de la photolyse du pyrrole dans la cellule par des raies autres que celles responsables de la photolyse des molécules d'eau (voir section 2.2.3.2), doit être systématiquement quantifié.

Par la suite, la variation des divers paramètres a été étudiée afin de réduire la perte de pyrrole par photolyse. Nous avons varié le débit total rinçant la cellule et la concentration initiale de pyrrole dans la cellule. Les résultats de ces tests sont présentés par la suite.

a). Influence du débit total dans la cellule sur l'effet de photolyse

Ainsi, dans un premier temps on a fait varier le débit total dans la cellule (débits comprenant l'air, l'azote et le pyrrole) de 250 à 1000 ml/min, tout en gardant la même concentration de pyrrole.

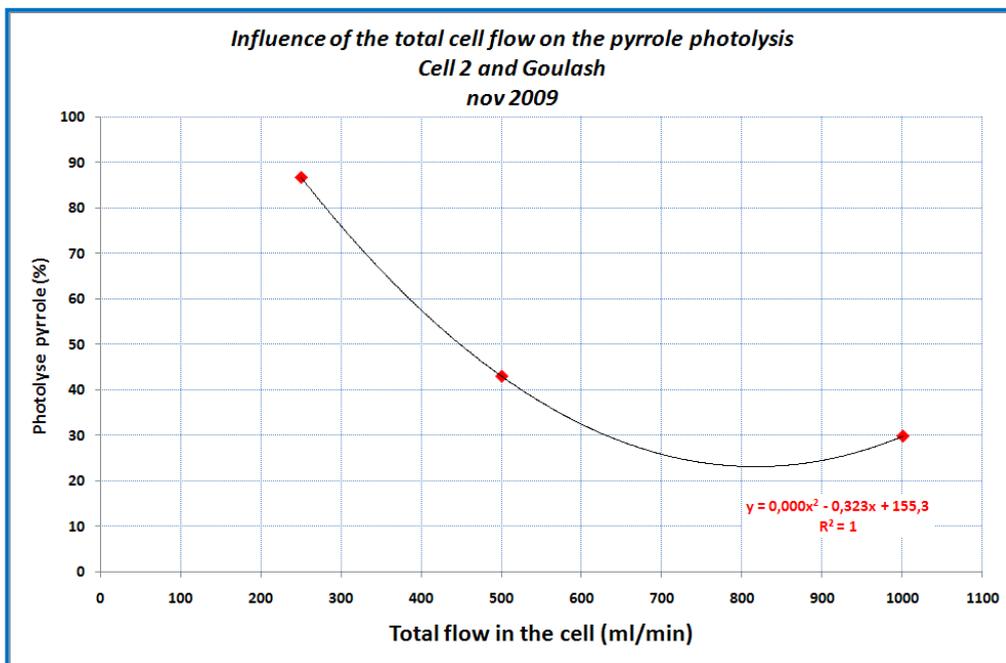


Figure 2.36: Influence du débit total dans la cellule sur la photolyse du pyrrole

Le résultat (Figure 2.36) montre qu'à partir d'un débit d'environ 700 ml/min, la photolyse semble saturer.

b). Influence de la concentration du pyrrole dans la cellule sur la photolyse

Cette fois-ci, en gardant constant le débit total dans la cellule, des diverses concentrations du pyrrole ont été injectées. La figure suivante montre l'évolution de la photolyse en fonction de la concentration du pyrrole.

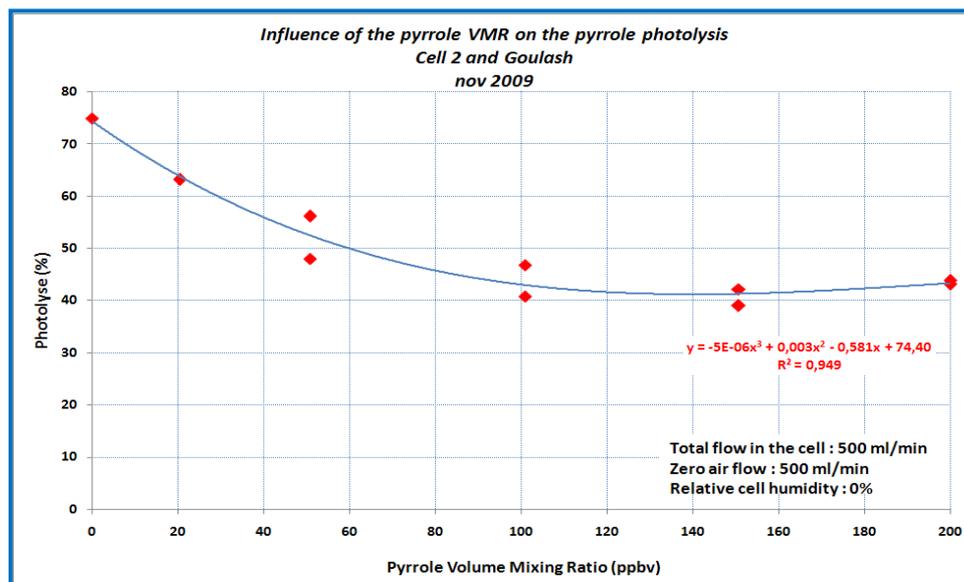


Figure 2.37: Influence du rapport de mélange de pyrrole sur la photolyse

Les résultats (Figure 2.37) montrent qu'à partir de 100ppbs de pyrrole injectés dans la cellule, la photolyse atteint une valeur de saturation de 40%.

Conclusions sur la partie Tests laboratoire (octobre – novembre 2009)

Pour cette première cellule (fabriquée maison), les conditions opératoires optimisées pour mesurer la réactivité sont un débit total dans la cellule d'environ 700mL/min et un rapport de mélange du pyrrole d'au moins 100 ppb.

Les tests comparatifs PTR-MS-compact – PTR-MS HS ont montré que le PTR-MS compact n'est finalement pas assez sensible pour cette méthode. En effet, le bruit du PTR-MS compact est d'environ 20%, tandis que celui de High Sensitivity est d'environ 6%, précision nécessaire à la bonne détection des variations de pyrrole enregistrées.

Nous avons également conclu qu'il faut qualifier chaque nouveau dispositif de réactivité (cellule y comprise). Nous avons décidé de travailler par la suite avec un réacteur fabriqué par le Max Planck Institute afin de se placer dans les conditions les plus similaires possibles à la méthode de référence décrite par [Sinha et al. \(2008\)](#).

2.5. Développement de la réactivité pour la campagne MEGAPOLI hiver 2010

Une campagne de mesure a été réalisée en début d'année 2010 dans le cadre du projet MEGAPOLI et les résultats de cette campagne sont présentés dans le chapitre suivant de ce manuscrit. En vue de cette campagne, la méthode de réactivité a été améliorée pendant le mois de décembre 2009. Des tests préalables de quantification de la méthode ont été réalisés au laboratoire qui ont eu pour but de certifier le bon fonctionnement d'un nouveau dispositif expérimental.

2.5.1. Description du montage expérimental

Le montage expérimental utilisé pour réaliser ces tests a été bien semblable au celui utilisé pendant MEGAPOLI été 2009 et présenté dans la *Figure 2.38*.

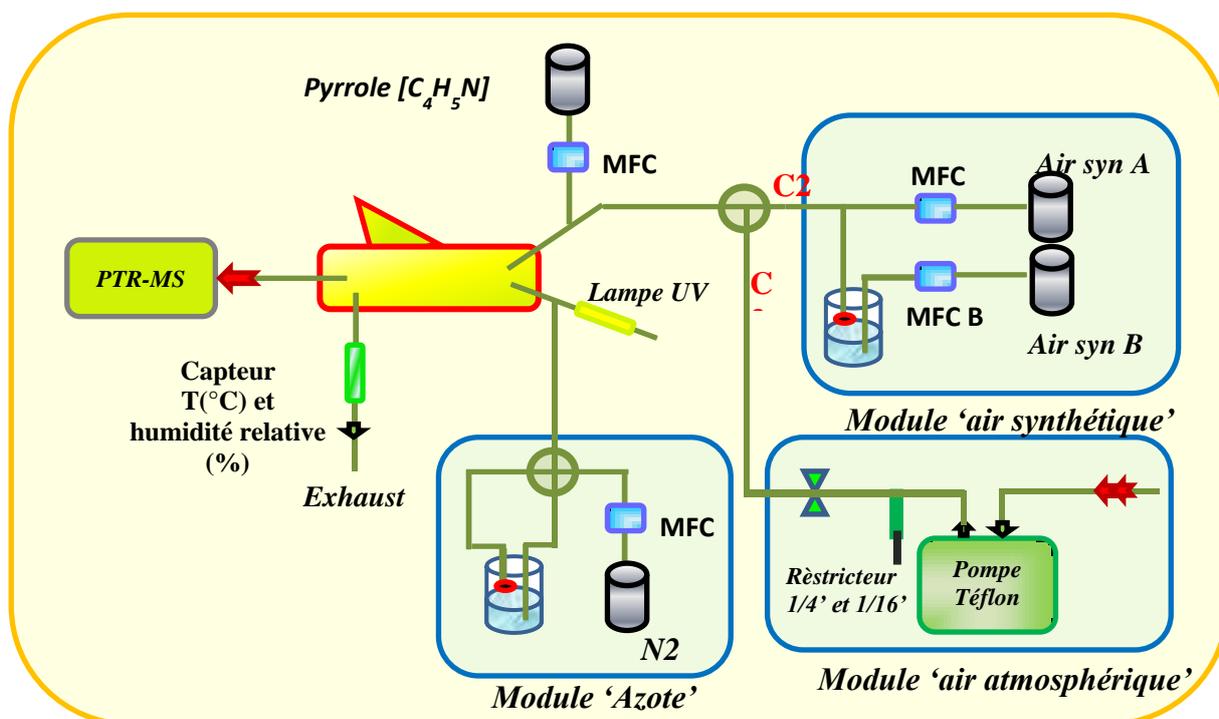


Figure 2.38 : Montage expérimental de la réactivité telle que utilisé pendant MEGAPOLI hiver 2010

La description de chaque module et élément constitutif de la cellule est présentée dans la section 2.2.2.3 et ne sera pas reprise ici. Néanmoins certaines différences par rapport au système monté pendant la campagne d'été 2009 existent. Principalement, le réacteur a été remplacé par un réacteur identique à celui décrit par [Sinha et al. 2008](#) (voir la *Figure 2.39*). Les différences par rapport au premier réacteur utilisé ont été synthétisées dans le *Tableau 2.3* de la partie 2.2 décrivant la méthode comparative de réactivité. Comme différence, la longueur de cette cellule est plus grande favorisant d'avantage le mélange

homogène des composés dans la cellule. La corne de Wood a été modifiée pour augmenter l'efficacité de piégeage des raies émises par la lampe à Mercure. Comme elle est plus étroite (diamètre interne de seulement 3cm par rapport au 6cm pour l'autre cellule), les effets secondaires de parois sont plus forts. Pour ce motif, les parois internes de la cellule ont été couvertes avec une couche inerte de Téflon PFA et le procédé de revêtement est décrit par la suite.



Figure 2.39: Cellule de réaction utilisée pendant MEGAPOLI hiver 2010 et les tests du décembre 2009 précédant cette campagne

Revêtement des parois internes de la cellule avec une couche en PFA

Préalablement au revêtement, la cellule a été nettoyée avec de l'eau pure et rincée avec une solution diluée d'hydroxyde de potassium pour enlever les traces des composés organiques, comme suit :

- nettoyage de la cellule en verre avec de l'eau et cuisson dans le four pour la faire sécher ;
- « lavage » des pièces en verre avec une solution d'hydroxyde de potassium (10 – 20%) ; la cellule est de nouveau séchée par la suite au four ;
- Dernier rinçage de la cellule avec de l'eau pure pour enlever les traces d'hydroxyde de potassium ; de nouveau le séchage dans le four s'impose;

Le revêtement de la cellule est réalisé avec une solution diluée du Téflon PFA 10% (Gerhard Schuster/John Crowley Co). Quelques consignes sont suivies :

- Ne pas introduire des bulles d'air dans la couche PFA ;
- **Toutes** parois internes et les coins du réacteur doivent être recouverts d'une fine couche de Téflon PFA.

Par la suite, la cellule est introduite au four pour sécher la couche déposée de Téflon. Plusieurs « cuissons » successives ont été réalisées telle que le Téflon sèche progressivement et afin de ne pas produire des craquages. Pour cela, les trois étapes suivantes de cuisson ont été prévues :

- 20 minutes de cuisson à une température de 120°C ;
- 20 minutes de cuisson à une température de 270°C ;
- 20 minutes de cuisson à une température de 340°C.

Les autres modifications apportées au montage expérimental par rapport à celui de l'été 2009 sont les suivantes:

- un PTR-MS haute-sensibilité a été utilisé à la place du PTR-MS-Compact, et un bruit électronique sur la mesure du pyrrole plus bas (seulement 6% pour 2*l'écart type comparé à 20% pour le compact) a été enregistré. Les limites de détection de la méthode ont été donc améliorées (de l'ordre à 3s⁻¹ par rapport au 5s⁻¹).
- Le système d'humidification de l'eau a été modifié en vue d'une meilleure régularisation du taux d'humidité dans la cellule. En effet, pour réduire les effets de condensation de l'eau sur la ligne de prélèvement dans l'espace de tête du réservoir d'eau (voir module « azote » de la *Figure 2.38*), un filtre en Téflon de 0.45µm, hydrophobe, a été installé en entrée de la ligne. Pour la même raison, le système a été installé au laboratoire dans une pièce régulée en température (environ 25°C) et de plus le réservoir d'eau du module « azote » a été introduit dans une enceinte thermostatée.

2.5.2. Les tests effectués

Une fois le système installé, des tests de mise en route du dispositif et d'analyse de la stabilité des conditions d'humidité dans la cellule ont été conduits. Suite aux résultats de ces tests les améliorations précédemment décrites sur le module « azote » ont été prises.

Dans le cas de la cellule précédente, fabriquée maison, des études, couteuses en temps, de caractérisation des conditions optimales de travail du système de réactivité, ont été nécessaires, comme par exemple la détermination du débit entrant dans la cellule telle que les effets secondaires (exemple la photolyse) sont réduits. Dans le cas de la campagne MEGAPOLI et pendant les tests réalisés en décembre 2009, par manque du temps, les conditions de travail choisies ont été les mêmes que celles déterminées par [Sinha et al. \(2008\)](#). Ces conditions sont synthétisées dans le *Tableau 2.8*.

Tableau 2.8 : caractéristiques expérimentales pendant les tests-laboratoire décembre 2009 et pendant la campagne MEGAPOLI été 2009

Niveau	Pyrrole (ml/min)	N2 (ml/min)		Air synthétique (ml/min)		Air ambiant (ml/min)
		sec	humidifié	sec	humidifié	
C1	3	90		150		
C2	3		90		150	
C3	3		90			150
C0 sec	3	90		150		
C0 humide	3		90		150	

Une fois les conditions de fonctionnement fixées, la calibration avec du pyrrole du système a été réalisée et le résultat est présenté dans la *Figure 2.40*. Pour plus de détails sur la façon dont une calibration avec du pyrrole du système est effectuée, voir la section 2.2.3.1.

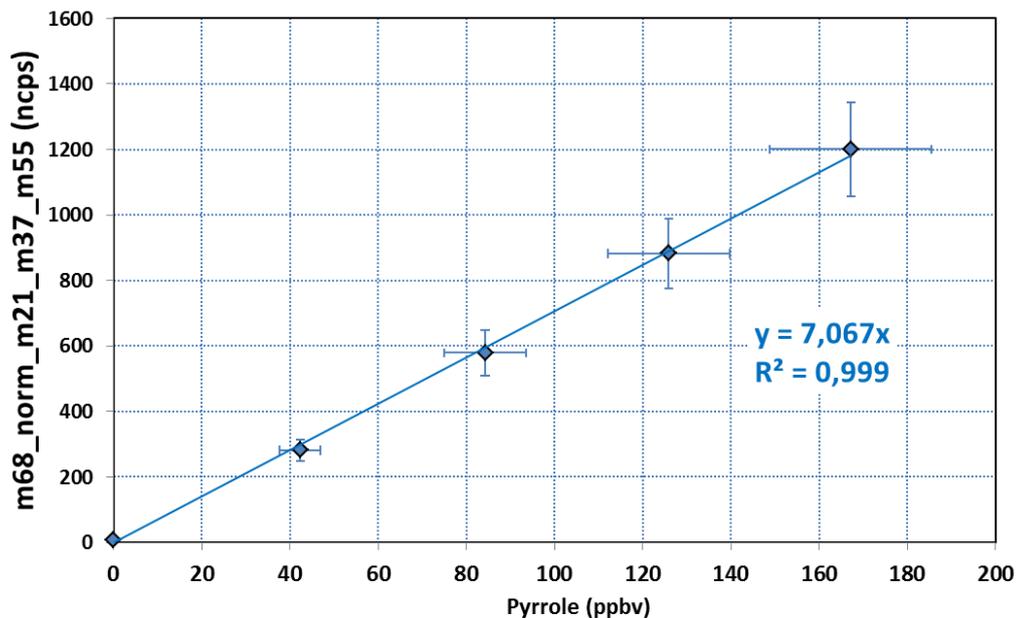


Figure 2.40: Calibration du système de réactivité avec du pyrrole pendant tests décembre 2009

Dans la *Figure 2.40*, la réponse du PTR-MS, en coups par seconde normalisé (ncps) est donnée en fonction du rapport de mélange de pyrrole injecté dans la cellule. La barre d'erreur horizontale (environ 11%) représente l'incertitude totale associée au pyrrole injecté dans la cellule et comprend : a) l'incertitude annoncée par le fabricant de la bouteille de pyrrole (5%) et b) les fluctuations du débit de pyrrole dues aux débitmètres massiques (10%). La barre d'erreur verticale (environ 12%) représente l'incertitude totale associée à la mesure de pyrrole et comprend : a) l'incertitude annoncée par le fabricant sur la concentration de la bouteille de pyrrole (5%), b) les fluctuations du débit de pyrrole dues aux débitmètres massiques (10%) et c) la précision de la mesure du PTR-MS pour la masse du pyrrole (6%).

La bonne linéarité du signal de pyrrole a été donc vérifiée sur une plage de mesure de 0 à 170 ppbv de pyrrole.

Pour valider la méthode, un test avec un standard contenant de l'acétone, du méthanol et de l'isoprène (Messer : 5.01ppm d'acétone, avec une incertitude annoncée de 5% ; 6.78ppm de méthanol, avec une incertitude annoncée de 5% ; et 3.90ppm d'isoprène, avec une incertitude annoncée de 10% -tous les composés sont dans de l'azote) a été réalisé. Des valeurs théoriques de réactivité ont été quantifiées. Pour plus de détails sur la façon dont les tests de validation de la méthode CRM sont réalisés, habituellement présentés dans ce manuscrit sous la dénomination de « tests propane », voir la section 2.2.3.4.

La *Figure 2.41* présente la réactivité expérimentale obtenue à partir de l'équation de base de la méthode comparative de réactivité (eq. 2.8) en fonction de la réactivité théorique obtenue à partir de la somme des produits entre les constantes cinétiques de réaction de tous les composés du standard ($k_{OH+acétone} = 1.8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{OH+isoprène} = 1.0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{OH+méthanol} = 7.7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et les diverses concentrations injectées.

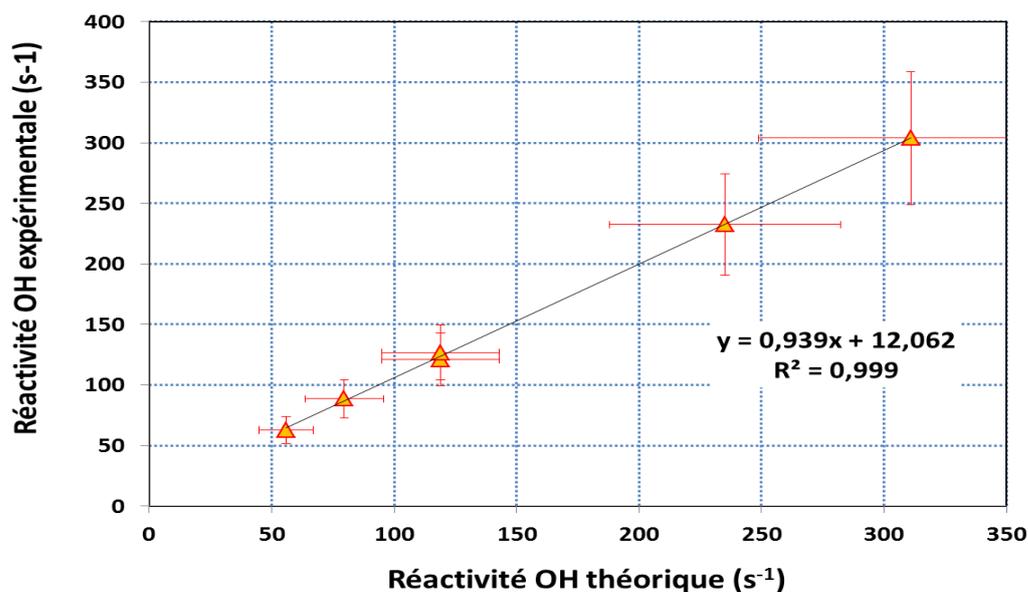


Figure 2.41: Calibration du système de réactivité avec du pyrrole pendant tests décembre 2009

La barre d'erreur horizontale (~19%) représente l'incertitude totale sur la réactivité du standard et comprend : a) l'incertitude moyenne des constantes cinétiques de réaction du méthanol, acétone et méthanol avec les radicaux hydroxyles (10%), b) la précision du standard (valeur moyenne de 12% sur toutes les précisions annoncées par le fabricant) et c) la variation des débits dans la cellule (10%). La barre d'erreur verticale (~21%), représente l'incertitude totale associée à la mesure de la réactivité avec la méthode comparative. Celle-ci comprend : a) l'incertitude de la constante cinétique de réaction du pyrrole avec les radicaux hydroxyles (13,3%), b) la précision du standard (12%), c) les variations des débits (10%) et d) la précision de la mesure du pyrrole par le PTR-MS ($2 \times \text{l'écart type} = \sim 6\%$).

La figure montre que la méthode présente une bonne linéarité de mesure ($R^2 = 0.99$). En revanche la valeur importante de l'ordonnée à l'origine de 12s^{-1} est liée à une absence des points de mesure pour des réactivités inférieures à 50s^{-1} . En effet, le standard étant très concentré (rapports de mélanges volumiques de l'ordre du ppmv), et en manque d'un débitmètre massique correspondant, le niveau de réactivité le plus bas atteint avec une précision acceptable a été de 56s^{-1} . Néanmoins, les tests réalisés pendant la campagne MEGAPOLI hiver 2010 (voir chapitre IV) et la campagne d'intercomparaison 2011 (voir chapitre III) ont montré une limite de détection de la méthode d'environ 4s^{-1} . Cette valeur est satisfaisante si nous considérons que le niveau de réactivité mesurée dans des zones urbaines a été en moyenne de $20 - 25\text{s}^{-1}$.

Ce test nous a permis de conclure que le nouveau dispositif était prêt pour la campagne d'hiver 2010 du projet MEGAPOLI. Le système a été par la suite démonté et remonté au Laboratoire d'Hygiène de la

Ville de Paris, du 13^{ème} arrondissement, la première semaine du Janvier 2010. Tous les tests de mise en route et les résultats de réactivité atmosphérique totale avec les radicaux hydroxyles sont présentés dans le cadre du chapitre IV.

CONCLUSIONS SUR LA PARTIE DEVELOPPEMENT DE LA METHODE POUR LA CAMPAGNE DE MESURE MEGAPOLI HIVER 2010

En vue de la campagne de mesure MEGAPOLI hiver 2010, prévue pour le début de l'année, pendant le mois de décembre 2009 des tests d'amélioration du système ont été réalisés tel qu'il soit fonctionnel pour cette occasion.

Les principales améliorations apportées au système ont consisté en :

- *Changement de la cellule de réaction avec un nouveau réacteur dont les dimensions et revêtement des parois internes avec une couche Téflon amélioreraient les performances de la mesure de réactivité ;*
- *Le détecteur PTR-MS-Compact utilisé pour les précédents tests a été remplacé avec un PTR-MS-Haute Sensitivité. Le bruit sur la mesure du pyrrole a été ainsi réduit de 20% à 6% (valeurs correspondant au double de l'écart type). Le principal effet de cette diminution a été l'amélioration de la limite de détection de la méthode de 5 à 3 s⁻¹.*
- *Pour éviter des spikes d'humidité relative dans la cellule dues à la condensation des vapeurs d'eau sur les lignes Téflon, la température de la pièce a été réglée à une température de 25°C. De même, les lignes de Téflon ont été raccourcies au maximum et un filtre Téflon, hydrophobe, a été utilisé en entrée de la ligne de prélèvement d'azote humidifié en tête du réservoir d'eau, lui-même introduit dans une enceinte thermostatée.*

Les tests effectués par la suite pendant cette campagne ont montré l'efficacité du nouveau système pour les mesures atmosphériques de réactivité totale avec les radicaux hydroxyles. Ce dispositif a été par la suite utilisé pour réaliser de mesures de réactivité pendant les campagnes MEGAPOLI hiver 2010 et la campagne d'inter-comparaison des techniques mesurant la réactivité de l'été 2011.

CHAPITRE III :

Optimisation et intercomparaison de la méthode CRM pendant CompOH

Chapitre 3 : Optimisation et inter comparaison méthode CRM pendant CompOH 2011

3.1. Contexte de la campagne CompOH, SIRTA, 2011

3.1.1. Objectifs de la campagne d'inter comparaison 'CompOH'

Une campagne de mesures de la réactivité atmosphérique avec les radicaux hydroxyles et de mesure de la concentration atmosphérique des radicaux hydroxyles (OH) et hydroxy-peroxydes (HO₂) a été organisée pendant l'été 2011, entre le 27 juin et le 13 juillet. Quatre laboratoires ont participé à cette campagne : le LSCE, le Max Planck Institute für Chemie (MPI – Mayence, Allemagne), le Laboratoire de Physicochimie des Processus de la Combustion et de l'Atmosphère (PC2A – Lille) et le Laboratoire Atmosphères, Milieux, Observations Spatiales (LATMOS - 78280 Guyancourt). Trois dispositifs de mesure de la réactivité atmosphérique avec les radicaux hydroxyles ont été déployés. Notre dispositif et celui de MPI ont utilisé la méthode comparative de réactivité. L'instrument de mesure de l'équipe de PC2A utilise la technique de Laser Induced Fluorescence (LIF) connecté avec un détecteur Fluorescence Assay by Gas Expansion (FAGE). Cet instrument a fonctionné en deux modes de mesure : en mode « réactivité », mesurant la réactivité atmosphérique totale avec les radicaux hydroxyles, et en mode « OH » mesurant les concentrations des OH et HO₂ dans l'atmosphère.

La participation à cette campagne a eu un double objectif. Dans un premier temps, de comparer nos résultats avec ceux utilisant la même méthode. En effet, c'était pour la première fois que deux instruments utilisant la méthode comparative de réactivité ont pu être comparés. De même, c'était aussi pour la première fois que les mesures de réactivité utilisant la méthode CRM ont pu être comparées avec la technique la plus utilisée depuis maintenant une dizaine d'années pour réaliser les mesures de réactivité atmosphériques avec les radicaux hydroxyles (système LIF).

L'objectif scientifique de la participation à cette campagne a été de caractériser les niveaux de réactivité atmosphérique avec les radicaux hydroxyles en zone péri-urbaine et en saison estivale. En effet, la campagne MEGAPOLI hiver 2010 a permis d'obtenir un beau jeu de données de réactivité avec les radicaux OH en atmosphère urbaine pendant la saison froide (voir chapitre IV). Cette campagne nous aurait donc permis de comparer les résultats aux deux saisons. A noter que pour des questions logistiques (utilisation de 3 containers) il était impossible de réaliser cette campagne au LHVP, lieu de la campagne MEGAPOLI hiver.

3.1.2. Brève présentation de la mesure de réactivité par l'instrument FAGE

L'instrument de l'équipe de PC2A pour la mesure de la réactivité atmosphérique avec les radicaux est un instrument FAGE qui utilise la technique de détection appelée Fluorescence Induite par Laser après Expansion Gazeuse (en anglais : **F**luorescence **A**ssay by **G**as **E**xpansion: FAGE). De l'air ambiant est prélevé et introduit dans une cellule basse pression où il est détendu en vue de la diminution des collisions entre les molécules de l'air. En sortie de cette cellule, un détecteur basé sur la méthode LIF (Fluorescence Induite par Laser) quantifie les radicaux hydroxyles suite à leur excitation par laser à une longueur d'onde de 308nm.

L'instrument FAGE présente deux modes opératoires : un mode dit 'quantification des radicaux OH et HO₂' et un mode 'réactivité'.

Pour le fonctionnement en 'mode réactivité', le dispositif est couplé à une cellule de photolyse (voir *Figure 3.2*). De l'air ambiant passe en continu au travers de cette cellule. Ici, un laser à 266nm photolyse l'ozone présent dans l'air analysé produisant des radicaux hydroxyles (Parker et al., 2011 ; Amedro et al., 2012). Les réactions décrivant l'apparition des radicaux OH sont décrites par les équations suivantes :

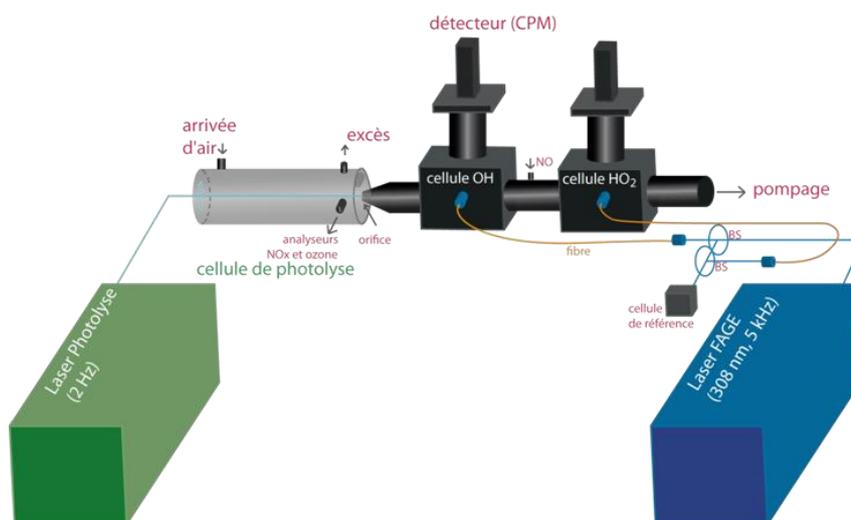


Figure 3.2 : Schéma du dispositif FAGE permettant la mesure de la réactivité atmosphérique avec OH

Par la suite, la décroissance de la concentration des radicaux OH est mesurée. Cette décroissance donne le temps de vie des radicaux hydroxyles et est directement liée à la quantité des espèces chimiques réactives avec OH.

Par travers une première mesure avec de l'air zéro, le taux de décroissance ($k_{\text{air zéro}}$ (s^{-1})) lié aux pertes dans le dispositif est quantifié. En comparant cette mesure avec celle en air ambiant, le taux de décroissance, où la réactivité atmosphérique avec OH, est calculé (voir *Figure 3.2b*).

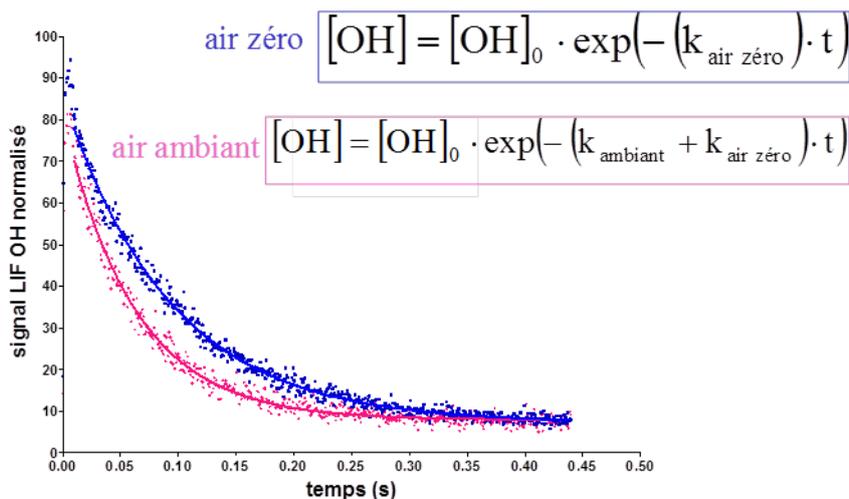


Figure 3.2b : Calcul de la réactivité OH avec le dispositif FAGE

Cette technique a été utilisée auparavant dans d'autres études de réactivité OH : [Calpini et al. \(1999\)](#), [Sadanaga et al. \(2004b\)](#) et [Hofhzumahaus et al. \(2009\)](#).

3.2. Mise en place du dispositif expérimental

3.2.1. Emplacement du dispositif sur le site de mesures

Le dispositif expérimental de la méthode CRM a été déployé dans le cadre de la campagne CompOH sur la plateforme expérimentale du *Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique* (SIRTA), Ecole Polytechnique, à Palaiseau.

Trois bungalows ont été disponibles pour l'installation des instruments de la campagne (voir *Figure 3.2*). Les deux méthodes comparatives de la réactivité (CRM), de LSCE et du MPI, ont été mises ensemble dans le même bungalow, le 'bungalow CRM'.

Le bungalow CRM était le seul à ne pas être pourvu d'un système de climatisation. Un climatiseur d'appoint a été mis en place pour réguler la température dans le bungalow, mais la température extérieure a monté localement jusqu'à des valeurs supérieures au 35°C rendant la climatisation non-efficace sur ces périodes.



Figure 3.2 : Emplacement des bungalows sur la plateforme expérimentale de SIRTA

L'instrument FAGE du PC2, Lille, a été implanté dans le bungalow voisin (bungalow bleu sur la *Figure 3.2*).

L'air ambiant a été échantillonné à travers des lignes téflon de ¼ pouce de diamètre et d'une longueur d'environ 10 mètres. La tête de la ligne de prélèvement a été située sur le toit du bungalow, à une hauteur

d'environ 3 mètres. Pour éviter toute contamination par particules, un filtre en téflon avec des pores de 0,45 μm de diamètre a été utilisé en tête de ligne.

L'air atmosphérique a été échantillonné à 150 ml/min dans un flux total de 250 ml/min balayant la cellule. Le facteur de dilution de la réactivité atmosphérique avec les radicaux hydroxyles dans le réacteur est donc de 1,65, facteur pris en compte pour le calcul de la réactivité. Le temps de résidence des composés dans les lignes a été réduit en utilisant une pompe téflon avec un débit de pompage de 3 litres par minute. Des mesures quantifiant ce temps de résidence dans les lignes de prélèvements et le dispositif de réactivité ont été conduites et les résultats sont présentés dans le sous-chapitre suivant.

3.2.2. Le dispositif de réactivité pendant la campagne CompOH

Le montage expérimental utilisé pour la mesure de la réactivité atmosphérique totale avec les radicaux hydroxyles pendant la campagne CompOH est présenté dans la *figure 3.3*. La description de chaque module et élément constitutif de la cellule a été décrit dans la section 2.2.2.3 et ne va pas être reprise ici.

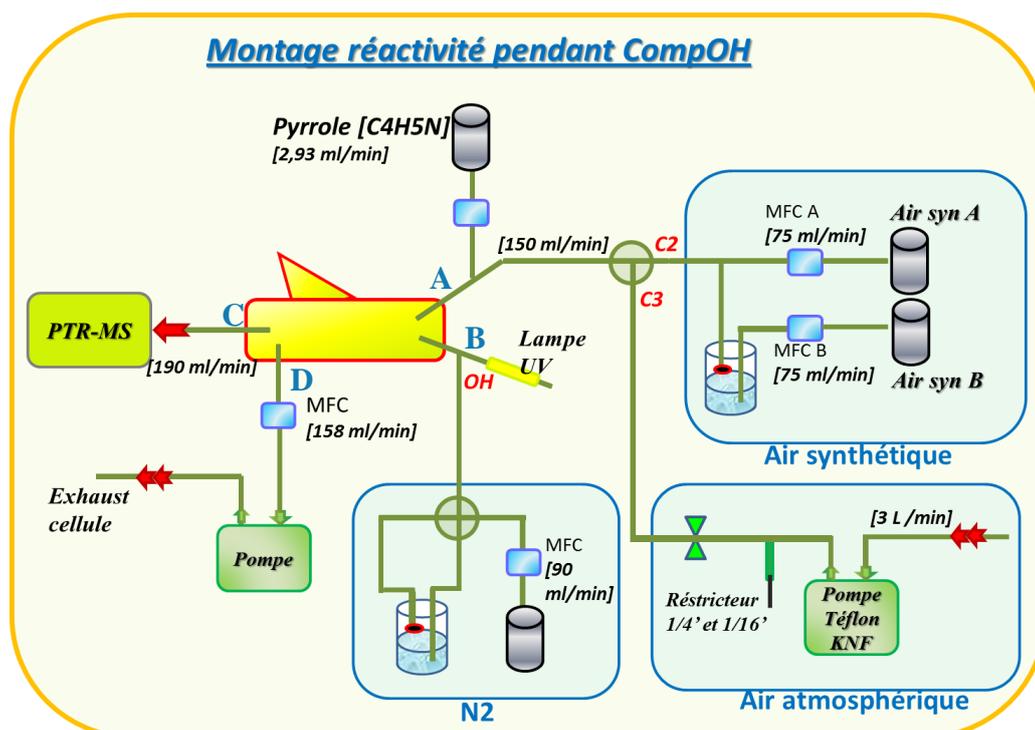


Figure 3.3 : Montage expérimental pendant CompOH

La *cellule de réaction* est la même cellule que celle utilisée pendant les tests réalisés dans le laboratoire en décembre 2009 et pendant la campagne MEGAPOLI hiver 2010. Sa forme et ses dimensions ont été déjà décrites dans la Figure 2.38 et le tableau 2.4 du chapitre 2. On rappelle que les parois internes de cette cellule ont été traité avec du Téflon PFA pour réduire les effets secondaires de parois. Le procédé de revêtement avec du Téflon de la cellule a été décrit dans la section 2.5.1.

Le détecteur

Comme détecteur, un nouveau PTR-MS-HS a été utilisé. Celui-ci a été acquis en mars 2010.

Les conditions de mesure pendant la campagne CompOH de ce PTR-MS ont été : une pression stable dans la chambre de réaction de 2,24 mbar et un drift tube maintenu à une température de 60°C et un champ électrique constant de 600 V/cm.

La particularité du fonctionnement du PTR-MS pendant cette campagne a été les faibles valeurs d'ions primaires. En effet, à cause d'une dégradation de l'état des parois de la source d'ions – source plus 'sale' – et en manque du temps de nettoyage (durée d'une journée de cette opération de maintenance), les mesures ont été réalisées avec des valeurs comprises entre 10 et 4 millions d'ions H_3O^+ . Ces valeurs sont largement inférieures aux valeurs classiques de fonctionnement, habituellement entre 15 et 20 millions. Cet aspect s'est traduit par une faible perte de sensibilité de l'instrument pour la mesure du pyrrole. Les principales masses suivies par PTR-MS sont la masse du pyrrole (m68), la masse des ions primaires (m21) et celles des premiers clusters (m37 et m55). Des masses supplémentaires ont été de même suivies. Celles-ci nous permettent de détecter des éventuelles fuites dans le dispositif de réactivité. Le temps d'intégration du signal de pyrrole (dwell time) est de 20 secondes. Pour ce temps d'intégration, la précision de la mesure du pyrrole en conditions sec est d'environ 10%,

Les masses suivies, ainsi que leur 'dwell time' sont synthétisées dans le *Tableau 3.1*.

Tableau 3.1 : les masses suivies par PTR-MS pendant CompOH

Masse protonée (u.m.a.)	Composé	Formule chimique	Dwell time (ms)
21	hydronium	H_3O^+	1000
25	Bruit PTR-MS		2000
30	NO^+		100
32	O_2^+		100
33	Méthanol	CH_3OH	200
37	2 ^{ème} cluster	$\text{H}_2\text{OH}_3\text{O}^+$	2000
39	2 ^{ème} cluster avec isotope ^{18}O	$\text{H}_2\text{OH}_3^{18}\text{O}^+$	200
42	Acétonitrile	CH_3CN	1000
55	3 ^{ème} cluster	$(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}_3\text{O}^+$	5000
59	Acétone	CH_3COCH_3	1000
68	Pyrrole	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$	20000
69	Isoprène	C_5H_8	200
73	4 ^{ème} cluster	$(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}_3\text{O}^+$	200
79	Benzène	C_6H_6	500
93	Toluène	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	500

Autres modifications apportées au dispositif de réaction par rapport aux tests et campagnes précédentes

Pour la mesure de la concentration du pyrrole en configuration C_2 (signal de base pour la mesure de réactivité), l'air synthétique a été humidifié à une humidité relative de 50%, en utilisant le module 'air synthétique', décrit dans la section 2.2.2.3.

Suite aux campagnes de terrain et aux tests de laboratoires effectués précédemment, la nécessité de mesurer plus souvent le niveau de la ligne de base (la concentration C_2) a été mise en évidence. Mais, le dispositif expérimental en configuration ancienne ne permettait pas une mesure plus souvent (par exemple, la nuit), car le changement entre les deux régimes (C_2 et C_3) était réalisé manuellement. Pour cette campagne, ce changement (ou switch) a été automatisé à l'aide de l'électrovanne Valco Téflon 4 voies déjà existante. Cette électrovanne a été pilotée par ordinateur via une séquence programmable réalisée en 'PTR-MS Control', logiciel de pilotage du PTR-MS.

Le changement entre l'azote sec et celui humidifié a été de même automatisé à l'aide d'une autre électrovanne Valco 4 voies. Cette automatisation nous a permis de passer du régime C_1 au régime C_2 , quand la lampe est allumée, ou du régime $C_{0\text{sec}}$ au régime $C_{0\text{humide}}$, quand la lampe est éteinte. Pour plus de détails sur les conditions expérimentales permettant d'obtenir les niveaux de la méthode CRM (C_1 , C_2 , C_3 , $C_{0\text{sec}}$ et $C_{0\text{humide}}$), voir la section 2.2.2.4. Cette automatisation a été très utile, car elle nous a permis de réaliser pendant la nuit des mesures de séquences $C_{0\text{sec}}/C_{0\text{humide}}$, et donc de réduire le temps dont l'expérimentateur a besoin de passer sur les mesures qualifiant le système. Ces mesures sont habituellement très longues car le temps de stabilisation des signaux est de l'ordre à 3h30 par point de mesure. En effet, le pyrrole étant très collant aux parois de la cellule, des longues périodes sont nécessaires pour établir un équilibre entre le pyrrole balayant la cellule et le pyrrole adsorbé aux parois.

Une autre différence notable par rapport au dispositif utilisé pendant MEGAPOLI, hiver 2010, a été une pompe positionnée en sortie 'exhaust' de la cellule. Les motifs qui ont conduit à une telle modification sont expliqués par la suite, dans le sous-chapitre 3.2.3, '*Optimisation sur site*'.

Les autres détails du dispositif de réactivité sont décrits dans la section 2.2.2.3. Les conditions opératoires utilisées pendant cette campagne sont synthétisées dans le *Tableau 3.2*.

Tableau 3.2 : caractéristiques expérimentales pendant la campagne CompOH

Niveau	Pyrrole (ml/min)	N2 (ml/min)		Air synthétique (ml/min)		Air ambiant (ml/min)
		sec	humidifié	sec	humidifié	
C1	3	90		150		
C2	3		90		150	
C3	3		90			150
C0 sec	3	90		150		
C0 humide	3		90		150	

3.2.3. Optimisation 'sur site'

3.2.3.1. Changement des lignes de pyrrole

Lors des premiers tests réalisés, une instabilité du signal de pyrrole a été remarquée, sans aucune explication directe, comme par exemple la variation des flux au niveau de la cellule.

Finalement nous avons conclu que la cause de cette instabilité était l'utilisation du matériel « peek » comme tube d'échantillonnage du pyrrole. Ce matériel est normalement recommandé pour l'analyse des COV car ceux-ci ne collent pas aux parois et donc n'entraîne pas une perte du signal. Dans le cadre des mesures de la réactivité atmosphérique avec les radicaux OH, le pyrrole est un composé très 'collant' et donc, localement, tout au long de la ligne on peut avoir des agglomérés de pyrrole qui s'accrochent et se décrochent des parois, ce qui peut entraîner des faibles variations des flux. Cet effet est de plus accentué par la variation de température des lignes, la pièce n'étant pas climatisée, et par le diamètre interne initial choisi pour les tubes peek (1/16 inch).

Pour résoudre ce problème, les tubes peek ont été remplacés par des tubes en téflon de diamètre interne 1/8 inch. De plus leur longueur a été réduite au minimum (< 1 mètre). Pour réduire l'effet de variation de température, les lignes ont été revêtues de papier aluminium. Le bruit du signal de pyrrole (correspondant à 2*l'écart type du signal pyrrole par PTR-MS) a été ainsi visiblement réduit, d'une valeur d'environ 20% avant le changement à 10% après.

3.2.3.2. Mise en place d'une pompe en sortie de la cellule

Le PTR-MS utilisé pour cette campagne de mesure n'arrivait pas à réguler son débit d'entrée. Ce fait entraînait un déséquilibre non-quantifiable de la cinétique de réaction interne dans la cellule. Pour s'en affranchir, une pompe a été installée en sortie de la cellule (sur le bras D sur la Figure 3.2), pompant

toute juste un débit légèrement inférieur au flux sortant normalement de la cellule et obtenu de la façon suivante :

$$\text{Débit}_{\text{sortie}} = \text{Débit}_{\text{pyrrole}} + \text{Débit}_{\text{N}_2} + \text{Débit}_{\text{air synthétique}} - \text{Débit}_{\text{PTRMS}} \text{ (ml/min)} .$$

La cellule se trouve ainsi dans une légère surpression, sans effet négatif sur la cinétique de la cellule.

En raison de tous les problèmes techniques décrits ici, le système n'a été opérationnel qu'à partir du 8 juillet. La période de 8 au 14 juillet a permis toutefois de réaliser 2 jours de d'inter-comparaison atmosphérique ainsi que d'effectuer des tests NO (du 8 au 10 juillet) et de qualifier le système (de 10 au 14 juillet).

3.2.4. Tests réalisés pour la caractérisation et validation du dispositif expérimental

Afin de bien caractériser le dispositif expérimental et de quantifier le jeu de données obtenu, des tests ont été réalisés. Ceux-ci ont été: calibrations du système avec du pyrrole à sec, quantification de la photolyse du pyrrole par la lampe UV dans la cellule, mesure du rapport $C_{0\text{sec}}$ et $C_{0\text{humide}}$, quantification de l'effet sur le signal de pyrrole, test d'humidité relative, test propane et acétone, méthanol, isoprène, test NO. La façon dont ces tests ont été réalisés ainsi que leur but ont été décrits en détails dans la section 2.2.3 du chapitre précédent. Par la suite, les résultats de ces tests effectués pendant la campagne CompOH sont présentés et discutés.

3.2.4.1. Tests de caractérisation du système

a) Tests de calibration avec du pyrrole à sec

Deux calibrations du système avec du pyrrole, en conditions sèches, ont été effectuées : une après les mesures atmosphériques (calibration 1) et l'autre en fin de campagne, après les tests de validation de la méthode CRM (calibration 2). Les rapports de mélange de pyrrole injectés dans le réacteur ont été compris entre 20 et 200 ppb. En revanche, les valeurs enregistrées pour les concentrations C_1 , C_2 et C_3 pendant les mesures atmosphériques de réactivité ont été comprises entre 7 et 120 ppb. Comme le temps disponible pour ces calibrations a été très court et que pour chaque point de calibration la durée de stabilisation du signal est très longue (supérieure à 1h30), l'accent a été mis sur la qualité des points de calibration et non pas sur le nombre de points. La gamme des rapports de mélange choisie pour le pyrrole peut être tout même considérée comme satisfaisante. On peut remarquer néanmoins qu'un point de calibration à concentration inférieure à 20 ppb aurait été plus judicieux.

La *Figure 3.4* présente le résultat de ces deux calibrations. Ainsi, la réponse du PTR-MS, en coups par seconde normalisés (ncps), est donnée en fonction du rapport de mélange de pyrrole injecté dans la cellule. La barre d'erreur horizontale (environ $\pm 11\%$) représente l'incertitude totale associée au pyrrole injecté dans la cellule et comprend : a) l'incertitude annoncée par le fabricant de la bouteille de pyrrole (5%) et b) les fluctuations du débit de pyrrole dû aux débitmètres massiques (10%). La barre d'erreur verticale (environ 12%) représente l'incertitude totale associée à la mesure du pyrrole et comprend : a) l'incertitude annoncée par le fabricant de la bouteille sur la concentration de pyrrole (5%), b) les fluctuations du débit de pyrrole dû aux débitmètres massiques (10%) et c) la précision de mesure du PTRMS pour la masse du pyrrole (10%).

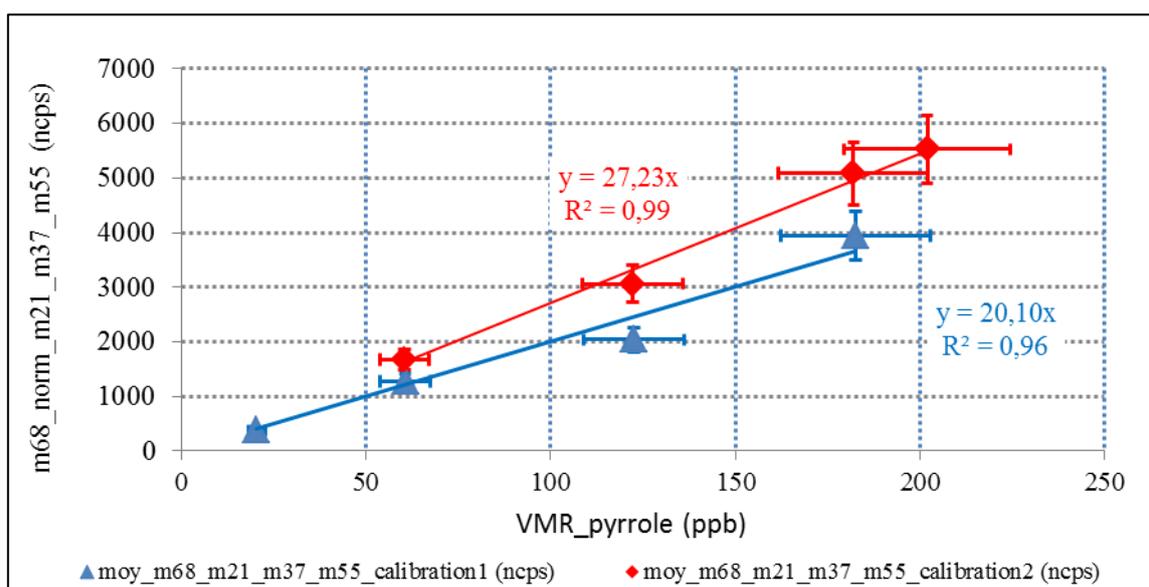


Figure 3.4 : Courbes de calibrations du système avec du pyrrole, en conditions seches

On remarque une bonne linéarité du signal de pyrrole, R^2 supérieur à 95%. En revanche, la pente de ces deux courbes varie. En effet, pour la deuxième calibration, effectuée 2 jours plus tard, la pente a augmenté de 35%, montrant une augmentation de sensibilité de l'instrument. Cette conclusion est assez étrange si on considère que le nombre d'ions primaires de l'instrument a baissé et que la sensibilité d'un PTRMS est proportionnelle au nombre d'ions primaires. Actuellement nous n'avons pas d'explications pour ce comportement.

Les inverses de ces deux courbes de calibration ont été utilisés par la suite dans le traitement des données, pour remonter aux valeurs des rapports de mélange de pyrrole. La première calibration a été utilisée pour le traitement des données de réactivité atmosphérique obtenues dans la période du 8 au 10 juillet et la deuxième, pour le traitement des tests de validation de la méthode, car ces tests ont été effectués en fin de

campagne, le 13 juillet. On note que ce changement de calibration en cours de mesure engendre une incertitude supplémentaire.

Mesure du rapport C₀ sec et C₀ humide

Les 2 calibrations avec du pyrrole sont réalisées avec la lampe à Mercure éteinte. Les valeurs enregistrées sont des valeurs appelées C_{0sec}, car obtenues en conditions seches. Ces valeurs sont utilisées par la suite pour le traitement des valeurs C₁, représentant la concentration initiale de pyrrole dans la cellule en *conditions sèches*. En revanche, les concentrations C₂ et C₃ sont obtenues en *conditions humides*. Un facteur ‘reliant’ les conditions sèches/humides a été par la suite obtenu. Pour cela, le pyrrole a été humidifié à une humidité relative de 50% et la valeur C_{0humide} a été mesurée. Le rapport C_{0sec}/C_{0humide} a permis ensuite, par multiplication, de calibrer les valeurs C₂ et C₃.

b) Quantification de la photolyse

Tout au long de la campagne, des tests ont été réalisés pour quantifier la photolyse du pyrrole dans la cellule. La façon dont cette expérience est réalisée est décrite dans la section 2.2.3.2. La valeur moyenne de la photolyse du pyrrole pendant la campagne CompOH est de (10,1 ± 1,5) %. Cette valeur est inférieure aux valeurs enregistrées précédemment (pendant les tests réalisés au laboratoire (décembre 2009) et pendant la campagne MEGAPOLI (hiver 2010)), valeurs de l’ordre à 20%. Ce fait peut s’expliquer par une différente position de la lampe dans le *bras B* (voir la *Figure 3.3*, du montage expérimental). En effet, la lampe peut être insérée plus ou moins dans le bras. Ainsi, l’angle sur lequel les raies émises ‘voient’ la cellule peut être plus ou moins grand, favorisant ou non la photolyse. Une autre explication possible est la durée de vie de la lampe. Le constructeur assure une durée de vie de la lampe d’environ 300 heures de fonctionnement continu, au bout duquel l’intensité des raies peut diminuer. En tout cas, cette valeur différente de la photolyse n’est pas gênante, car elle a été vérifiée plusieurs fois depuis le début de la campagne et sa valeur est restée constante, signe de stabilité de la lampe pendant la durée de la campagne CompOH. Il est important de rappeler que le taux de photolyse n’intervient pas dans le calcul de la réactivité et de ses corrections.

Tableau 3.3 : niveaux de la photolyse de pyrrole dans la cellule enregistrés pendant la campagne CompOH

Date	Photolyse (%) a partir de m68_norm_m21_m37_m55
26 juin après-midi (1)	8,8
26 juin après-midi (2)	9,9
26 juin matin (1)	8,1
26 juin matin (2)	10,0
27 juin (test propane) (1)	10,7
27 juin (test propane) (2)	12,7
13 juillet	10,3

c) Tests de variation de l'humidité relative

Les mesures de réactivité sont réalisées en échantillonnant de l'air atmosphérique (mesure de C_3), dont le taux d'humidité varie au cours du temps. Pour cette raison, la ligne de base (C_2) doit suivre les mêmes variations d'humidité, tel que le champ d'OH reste équivalent dans la cellule pour C_2 et C_3 . En raison d'une facilité de mise en œuvre, les mesures de C_2 ont été réalisées avec de l'air synthétique humidifié à une humidité relative constante de 50%, pour une température de la pièce d'environ 25°C. Pour corriger l'effet de variation du signal de pyrrole, à cause de la variation d'humidité, un test appelé 'test d'humidité relative', a été effectué. Pour plus de détails et d'explications, voir la section 2.2.4.1.

Pendant la campagne CompOH, le test d'humidité relative a été mené le 11 juillet, après la première calibration du pyrrole. Pour cela, l'air synthétique a été humidifié à des pourcentages divers allant de 0% à 100% et la masse m68 correspondante au pyrrole a été enregistrée. Pour suivre l'humidité dans la cellule, les masses m37 et m55, correspondant aux deux premiers clusters de l'eau ($H_2OH_3O^+$ et $(H_2O)_2 H_3O^+$), ont été de même enregistrées par le PTR-MS. Dans ce nouveau montage expérimental, le suivi de l'humidité relative dans le réacteur n'est plus possible à l'aide du capteur déjà utilisé auparavant (décembre 2009 et MEGAPOLI hiver 2010). En effet, le positionnement de la pompe en sortie de la cellule (voir *Figure 3.2*) rend impossible une connexion non-intrusive du capteur d'humidité relative dans le montage. En revanche, le suivi du taux d'humidité à l'aide des masses m37 et m55 est suffisant pour réaliser la correction de cet effet.

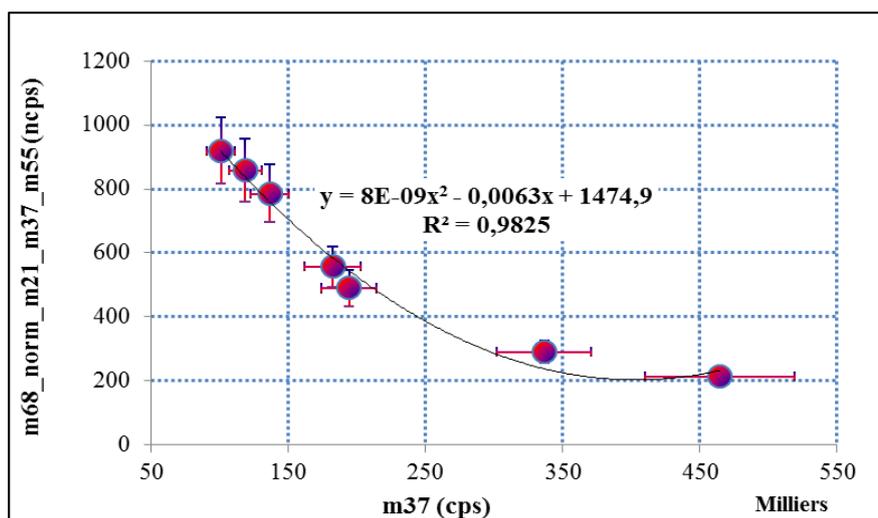


Figure 3.5 : Diminution du signal de pyrrole avec l'augmentation du taux d'humidité de l'échantillon (Gamme d'humidité relative équivalente : 0 à 85%)

Le 'dwell time' utilisé a été de 2 s/masse pour la masse m37 et de 5s/masse pour la masse m55. Les résultats de ce test ont montré que même pour un 'dwell time' grand, le bruit sur la masse m55 reste trop

élevé. Pour cette raison, la masse finalement retenue comme traceur du taux d'humidité dans la cellule est la masse m37.

La *Figure 3.5* présente la variation du signal de pyrrole en fonction de la masse m37. La barre d'erreur horizontale (environ 10%) représente l'incertitude totale associée à la mesure de la masse 37 et comprend : a) 2 fois l'écart type de la m37 enregistré par le PTR-MS (environ 5%) et b) les fluctuations des flux au niveau de la cellule (10%). La barre d'erreur verticale (environ 12%) représente l'incertitude totale associée à la mesure du pyrrole et comprend : a) l'incertitude annoncée par le fabricant de la bouteille de pyrrole (5%), b) les fluctuations du débit de pyrrole dû aux débitmètres massiques (10%) et c) la précision de mesure du PTRMS pour la masse du pyrrole (3%).

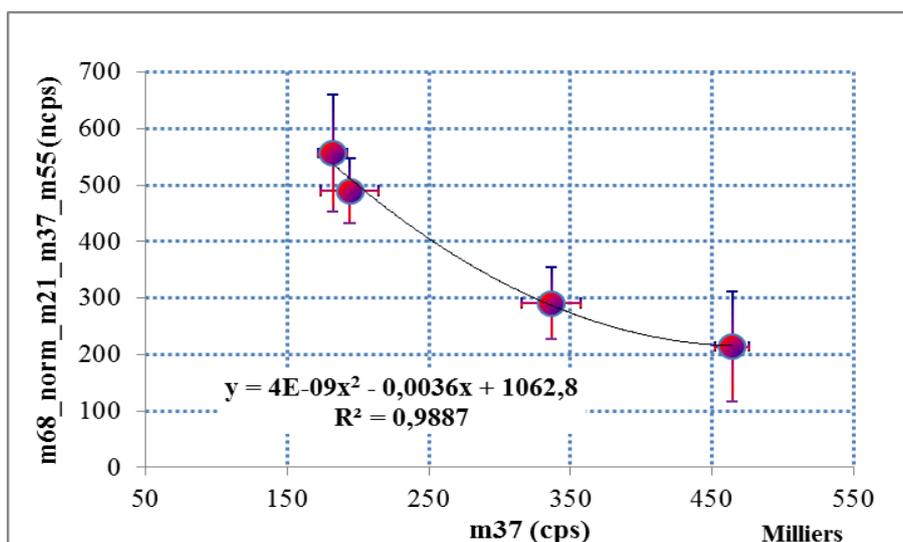


Figure 3.6 : Diminution du signal de pyrrole avec l'augmentation du taux d'humidité relative pour m37 supérieures à 150000cps (Gamme d'humidité relative équivalente : 35 à 85%)

Les résultats de ce test ont été utilisés par la suite pour corriger les valeurs de C₂ réalisées pendant les mesures atmosphériques de la réactivité. La façon dont cette correction peut être appliquée est présentée dans la section 2.2.4.1. Les valeurs enregistrées pour la m37 pendant cette période sont supérieures à 150 000cps. Pour cette raison, pour une meilleure précision de la correction, dans le cadre du test d'humidité relative' une nouvelle courbe de régression a été obtenue pour les valeurs de la m37 supérieures au 150000cps et le résultat est présenté dans la *Figure 3.6*.

d) Quantification de l'effet de recyclage des radicaux hydroxyyles grâce aux molécules de NO présentes

[Sinha et al. \(2008\)](#) a montré que pour des grandes concentrations de monoxyde d'azote (NO) dans la cellule, une production secondaire des radicaux hydroxyyles a été remarquée à cause du recyclage des radicaux HO₂ présents.

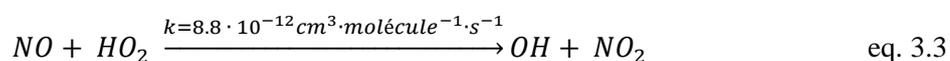
En effet, la lampe à mercure produit des radicaux hydroxyles suite à la photolyse des molécules d'eau à travers la réaction :



Tandis que l'étape précédente a lieu dans un flux de N_2 (dans le bras B ; voir la Figure 3.1), de l'air zéro rentre dans la cellule à travers le bras A. Ainsi, des radicaux hydroxy peroxydes (HO_2) sont rapidement produits dans le réacteur à travers la réaction suivante :



Si NO est présent dans l'air échantillonné, il peut recycler les radicaux hydroxyles à travers la réaction suivante :



La production supplémentaire des radicaux hydroxyles entraîne une variation du champ des radicaux hydroxyles dans la cellule pendant les mesures atmosphériques et donc une mauvaise quantification de la réactivité atmosphérique. Des tests de quantification de cet effet sont donc nécessaires et une correction peut être envisagée d'être appliquée sur le jeu de données.

L'étude réalisée par [Sinha et al. \(2008\)](#) a montré que pour des valeurs de rapport de mélange du NO dans le système allant jusqu'à 3.5ppbv, l'effet des radicaux NO sur la réactivité est négligeable et ne doit pas être pris en compte pour corriger les valeurs de réactivité mesurée (voir *Figure 3.7*).

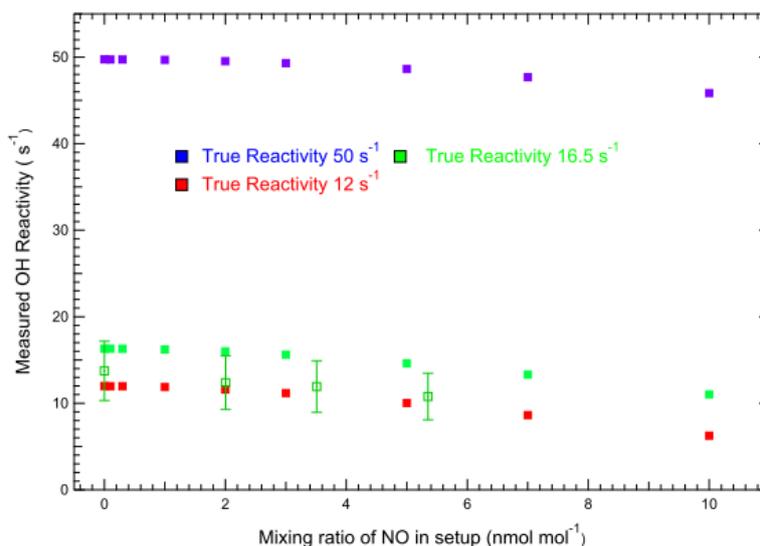


Figure 3.7 : Résultats des tests de quantification de l'effet du NO sur le recyclage des radicaux OH dans le système de réaction (source *Sinha et al., 2008*)

Des tests quantifiant l'effet de NO sur le recyclage des radicaux OH dans le dispositif de réactivité ont été conduits pendant la cette campagne, par les deux systèmes CRM (LSCE et Max Planck) mesurant la réactivité atmosphériques avec les radicaux hydroxyles. Pour réaliser cette étude, un petit système de mélange des gaz en verre, décrit dans le cadre du test avec standard acétone, méthanol, isoprène présenté dans la section 3.2.4.2.b) (voir *Figure 3.13*) a été utilisé. Dans ce dispositif nous avons injecté diverses concentrations de NO et du propane dans une matrice d'air synthétique. Ainsi, pour une valeur fixée de la réactivité en termes propane (par exemple, 40s^{-1} et 100s^{-1} pour notre montage CRM), diverses rapports de mélange de NO ont été injectés dans les cellules. Les réponses des deux instruments ont été simultanément enregistrées et comparées par la suite. Suite à des problèmes d'instabilité du signal de pyrrole engendrés par la variabilité de la température dans le bungalow, les tests NO réalisés avec notre montage ont été assez pauvres. En effet, seulement les 2 réactivités propane précédemment annoncées ont été exploitables, et seulement jusqu'à une valeur du rapport de mélange de NO dans notre réacteur de 8 ppbv. En effet, pour la réactivité de 4s^{-1} , le test a été interrompu à 8.5ppbv et pour la réactivité de 100s^{-1} , un saut non-expliqué dans les trois dernières valeurs a été remarqué (voir *Figure 3.8*).

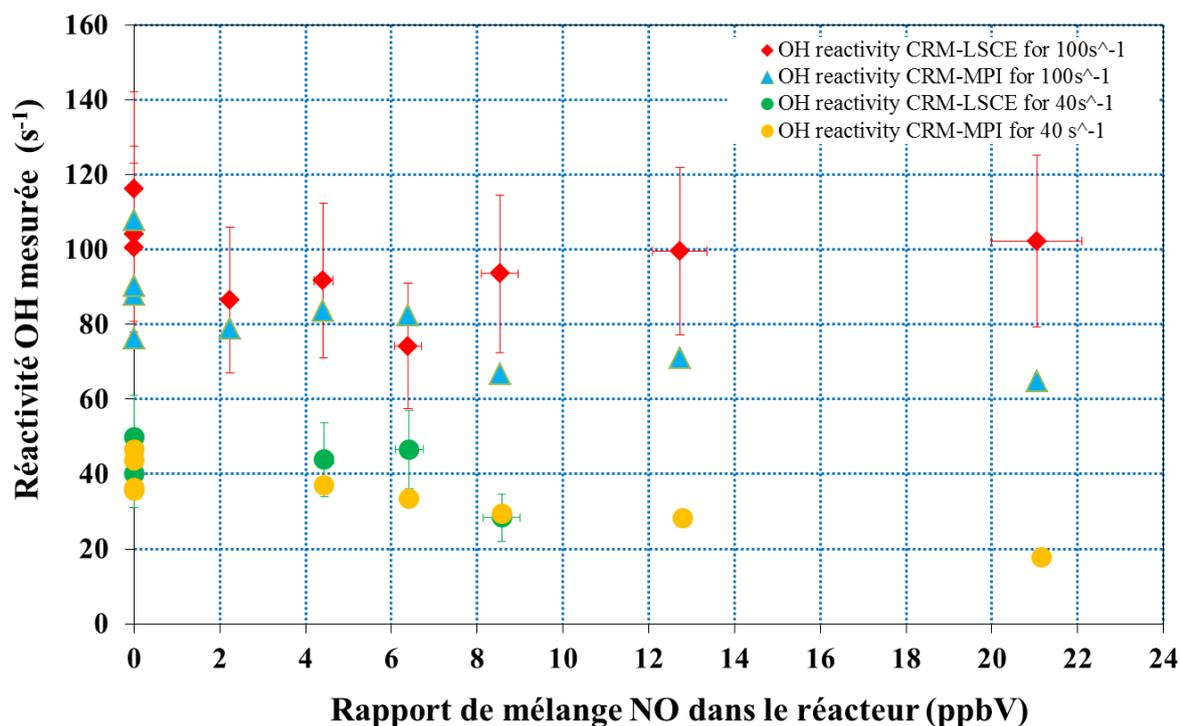


Figure 3.8 : Quantification de l'effet de recyclage des radicaux hydroxyles par le NO réalisée sur les deux systèmes CRM pendant la campagne CompOH)

La Figure 3.8 a montré que pour les deux systèmes CRM, le dispositif en verre utilisé pour mélanger les flux de NO, propane et air synthétique introduit un bruit élevé sur la mesure de réactivité. Cette conclusion est indiquée par une forte variabilité des valeurs de réactivités enregistrées à l'origine. Ainsi, une erreur supplémentaire d'environ 10% doit être prise en compte quand des mesures utilisant ce dispositif de mélange sont réalisées. Nos données présentent ainsi une incertitude totale sur la mesure de réactivité estimée à 23%. En revanche, les données MPI étant des données préliminaires, elles ne présentent pas encore des estimations de l'incertitude associée à leur mesure.

On note que les deux instruments ont montré une diminution de la réactivité mesurée même pour des rapports de mélange de NO inférieurs au seuil de 3.5ppbv annoncé par [Sinha et al., 2008](#). Nous avons ainsi conclu que pour toute mesure de réactivité, des tests de quantification du recyclage des OH par des réactions avec NO doivent être effectués. Par la suite la réactivité mesurée doit être corrigée par rapport à ces concentrations.

Pour quantifier la correction NO à appliquer sur la réactivité avec les radicaux hydroxyles, la variation absolue de la réactivité est représentée en fonction du rapport de mélange de NO introduit dans le réacteur (voir Figure 3.9). La pente de la courbe d'ajustement linéaire présente le facteur correctif recherché. Ainsi, la réactivité corrigée est donnée par l'équation 3.4 :

$$R_{\text{corrigée NO}} = R_{\text{brute}} + \frac{y}{x} \cdot [\text{NO}] \quad \text{eq. 3.4}$$

Où :

- R_{brute} représente la réactivité atmosphérique (s^{-1}) tenant compte des corrections liées à l'humidité, mais qui ne tient pas encore compte des corrections d'éloignement des conditions « proches de 1^{er} ordre » et du facteur total de dilution dans la cellule (voir corrections à appliquer sur les données brutes CRM présentés dans la section 2.2.3.6 du chapitre 2) ;
- $\frac{y}{x}$ représente la pente (en $\text{s}^{-1}/\text{ppbv}$) de la courbe d'ajustement linéaire entre x = le rapport de mélange du NO (en ppbv) dans le système et y = **la variation absolue de la réactivité atmosphérique** (s^{-1}) obtenue comme la différence entre la réactivité théorique introduite dans la cellule (ou la réactivité correspondante à un rapport de mélange nul du NO) et la réactivité mesurée pour divers rapports de mélange de NO dans la cellule ;
- $[\text{NO}]$ représente le rapport de mélange du NO atmosphérique (ppbv) tel que perçu au niveau de la cellule de réaction. En effet, le NO atmosphérique rentre dans le réacteur avec l'air ambiant (généralement avec un flux de 150ml/min) et qui est dilué dans le flux total balayant la cellule (généralement d'environ 250ml/min) : le facteur de dilution du NO atmosphérique dans ce cas est de 1.65.
- $R_{\text{corrigée NO}}$ représente la réactivité atmosphérique avec les radicaux OH qui tient compte de la correction NO.

La Figure 3.9 présente la démarche permettant le calcul du facteur correctif avec le NO et présente les résultats obtenus par l'équipe allemande. Nous rappelons ici que les résultats NO de notre système étant très peu nombreux, n'ont pas permis une interprétation complète de cet effet. Ainsi, la variation absolue de la réactivité atmosphérique avec les radicaux hydroxyles a été représentée en fonction du rapport de mélange du NO introduit dans le système. Une pente de $1.27 \text{ s}^{-1}/\text{ppbv}$ a été obtenue pour des valeurs de NO inférieures à 20 ppbv.

Tenant en considération la valeur moyenne du NO enregistré pendant cette campagne (zone périurbaine, été) d'à peine 1 ppbv, la correction NO à appliquer sur la réactivité reste très petite (seulement 1 s^{-1}) et comprise dans la gamme d'incertitude de la mesure. En revanche, dans le cadre des tests simulant diverses sources artificielles de réactivité (de l'herbe fraîchement coupée, de l'oignon ...) et réalisées à la fin de cette campagne (voir section 3.3.2), le NO a augmenté jusqu'à des valeurs de 90 ppbv et la correction par rapport à cet effet est dans ce cas bien conséquente : environ 115 s^{-1} .

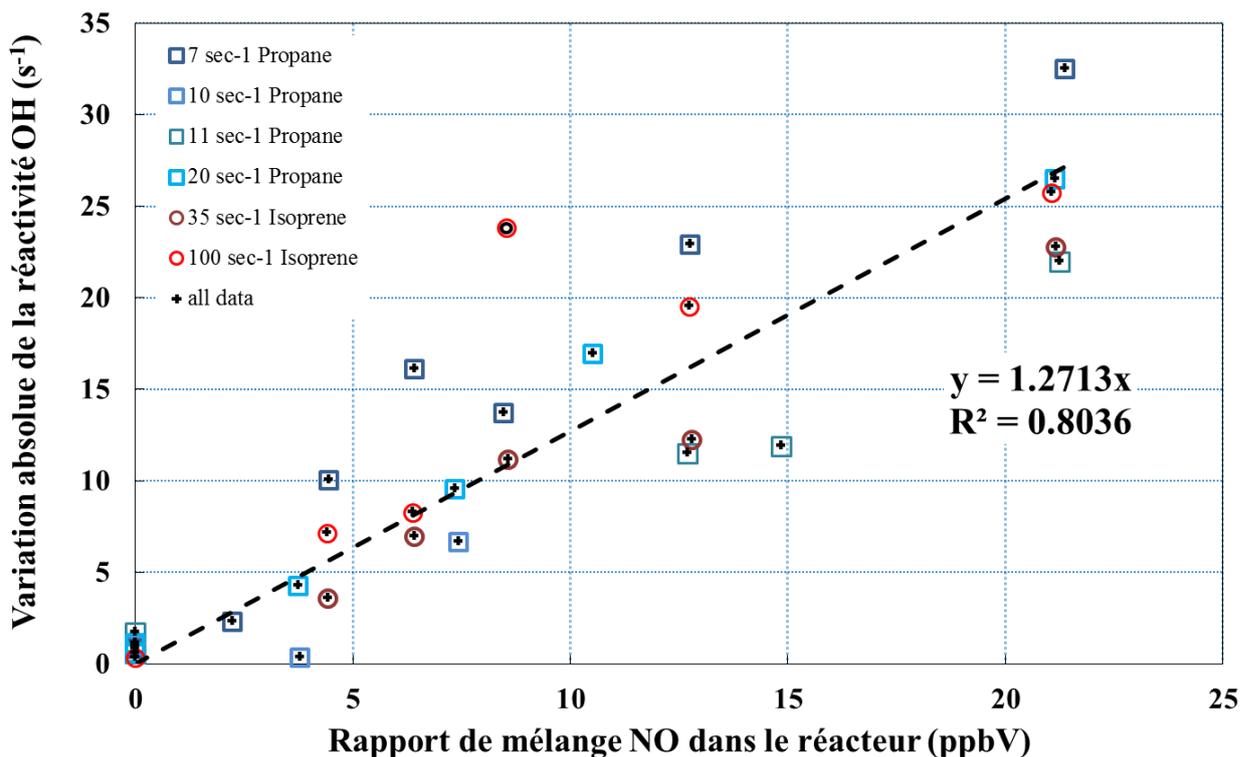


Figure 3.9 : Résultats préliminaires des tests NO réalisés avec l'instrument CRM du MPI (source Anke Nölsher, MPI)

Dans le cadre des mesures atmosphériques de réactivité avec OH réalisées pendant la campagne MEGAPOLI d'hiver 2010, le NO a présenté une forte variabilité allant de 0 à 80ppbv, avec une valeur moyenne de 10ppbv et une valeur médiane de 5.5ppbv. Dans ce cas, la correction vis-à-vis de l'effet de recyclage des OH par NO a été primordiale et a dû être prise en compte.

Deux tests NO ont été réalisés pendant MEGAPOLI, correspondant à deux niveaux de réactivité propane injectés dans la cellule : 0 et 50 s⁻¹. La gamme des rapports de mélange de NO a été comprise entre 0 à 80 ppbv. Le résultat de ce test est présenté dans la figure 3.10. Les deux courbes de réactivité 0s⁻¹ et 50s⁻¹ ont montré une rupture de pente pour une valeur de NO dans le système d'environ 20ppbv. Cette rupture n'a pas en revanche été remarquée sur les résultats de CompOH (Figure 3.9) car la valeur maximum explorée de NO a été de 20ppbv. Considérant cette rupture, une double pente a été par la suite prise en compte : une première caractérisant les valeurs de NO inférieures à 20ppbv et la deuxième pour les valeurs NO supérieures à 20ppbv.

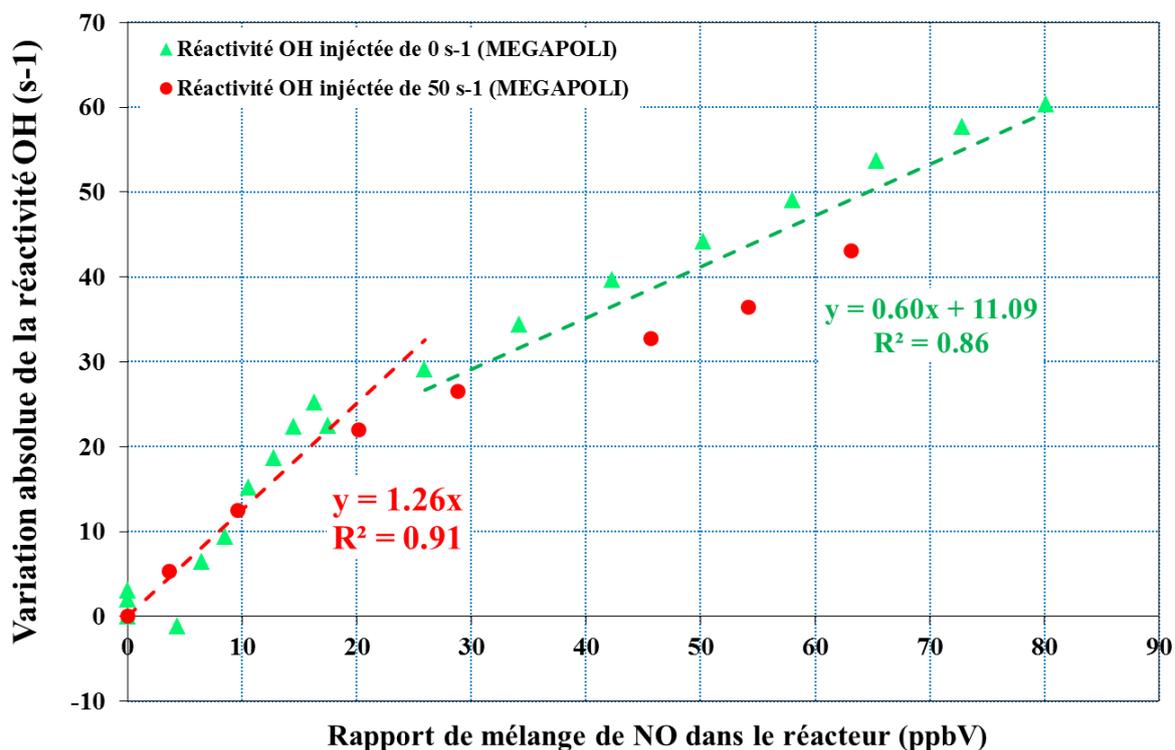


Figure 3.10 : Résultats des tests NO réalisés avec l'instrument CRM du LSCE pendant MEGAPOLI hiver 2010

Dans le cadre des rapports de mélange inférieurs à 20ppbv, la pente présente une valeur ($1.26\text{s}^{-1}/\text{ppbv}$) tout-à-fait comparable à celle obtenue dans le cadre de CompOH ($1.27\text{s}^{-1}/\text{ppbv}$). Le fait que ce résultat a été reproduit par deux systèmes distincts (MPI et LSCE) montre que, dans cette première approche, l'effet de recyclage des radicaux hydroxyles avec le NO semble généralisable. De même nous avons remarqué que pour des rapports de mélange du NO supérieurs à 20ppbv, la pente devient plus petite et donc une plus petite correction est appliquée.

Dans le cadre du traitement des données MEGAPOLI hiver 2010, seulement le test correspondant à une réactivité de 50s^{-1} a été utilisé pour quantifier le facteur NO. Ce choix a été pris car la réactivité mesurée pendant toute cette campagne a présenté une valeur médiane de 33s^{-1} et une valeur maximale de 120s^{-1} . Dans ce cas la pente pour $\text{NO} < 20\text{ppbv}$ a été de $1.13\text{s}^{-1}/\text{ppbv}$ (voir Figure 2.4 du Chapitre 4), valeur inférieure aux valeurs précédemment présentées, mais qui reste néanmoins dans la même gamme de mesure si nous prenons en compte l'incertitude d'environ 20% associée à la mesure par CRM.

Dans le cadre de la campagne CompOH, les résultats présentés dans le cadre de mesures atmosphériques de réactivité avec OH ne tiennent pas compte de cette correction NO, premièrement car les niveaux NO

pendant cette période ont été très faibles, et deuxièmement car suite à des défaillances de notre système, ces mesures ont été considérées comme non-exploitable. Pour plus de détails voir section 3.3.1.

En revanche une correction NO a été prise en compte pour les tests réalisées avec des diverses sources simulant une réactivité « artificielle » en entrée des lignes de prélèvements. Pour plus de détails sur les résultats de cette intercomparaison, voir section 3.3.2.

3.2.4.2. Tests de validation de la méthode

a) Test propane

Diverses concentrations d'un standard de propane, C_3H_8 , (MESSER, 29,8 ppm, 2% incertitude annoncée, dans N_2) ont été injectées dans la cellule et les concentrations de pyrrole, correspondantes au C_3 , ont été enregistrées. Après chaque mesure de C_3 , une mesure de la ligne de base C_2 , a été aussi réalisée. La succession de ces actions et les divers débits de propane utilisés sont présentés dans la *Figure 3.11*. Ici, le signal de pyrrole est donné en fonction du nombre de cycles de mesure.

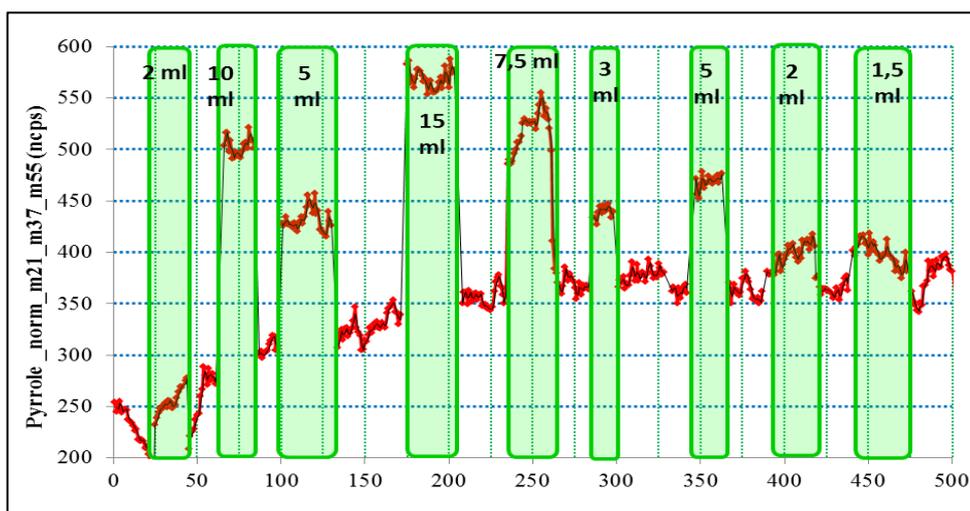


Figure 3.11 : Test propane

Pour chaque valeur de C_3 , le C_2 correspondant est calculé par interpolation des C_2 voisines mesurées. Ensuite, ces valeurs de C_2 ont été corrigées par rapport à :

- un effet de variation de l'humidité relative entre C_3 et C_2 , en utilisant l'équation de la courbe de régression de *Figure 3.6*. En effet, par injection des flux secs supplémentaires de propane, les taux d'humidité des concentrations C_3 diminuent ;
- au facteur de dilution de pyrrole dans la cellule, à force d'augmenter le flux total dans la cellule.

La valeur de C_1 a été mesurée à la fin des tests de validation de la méthode. Pour chaque valeur de C_3 , on remonte à la 'réactivité mesurée' à partir de l'équation de la méthode CRM, eq. 2.8 introduite dans la section 2.2.1.3. Le rapport entre le pyrrole et le nombre des radicaux hydroxyles produits est de l'ordre à $\frac{C_1}{C_1 - C_2} \approx 1,20$. Celui-ci montre que ces conditions expérimentales sont des conditions « proches de 1^{er} ordre » et une correction a dû être appliquée sur les valeurs de 'réactivité mesurée'. Pour plus de détails sur les conditions de 'proches de 1^{er} ordre' et la correction appliquée, voir la partie 2.2.3.5.

Dans un deuxième temps, la 'réactivité injectée' dans la cellule, en termes propane, est calculée avec l'équation eq. 2.13 présentée dans la section 2.2.5.

La *figure 3.12* présente la réactivité mesurée avec la méthode CRM en fonction de la réactivité injectée dans la cellule. La barre d'erreur horizontale (~20%) représente l'incertitude totale sur la réactivité du standard propane et comprend : a) l'incertitude de la constante cinétique de réaction du propane avec les radicaux OH (15%), b) la précision du standard (5%, annoncée par le fabricant) et c) la variation des flux dans la cellule (10%). La barre d'erreur verticale (~20%), représente l'incertitude totale associée à la mesure de la réactivité avec la méthode CRM. Celle-ci comprend : a) l'incertitude de la constante cinétique de réaction du pyrrole avec les radicaux OH (13,3%), b) la précision du standard (5%), c) les variations des flux et d) la précision de la mesure du pyrrole par PTR-MS (l'écart type : ~10%).

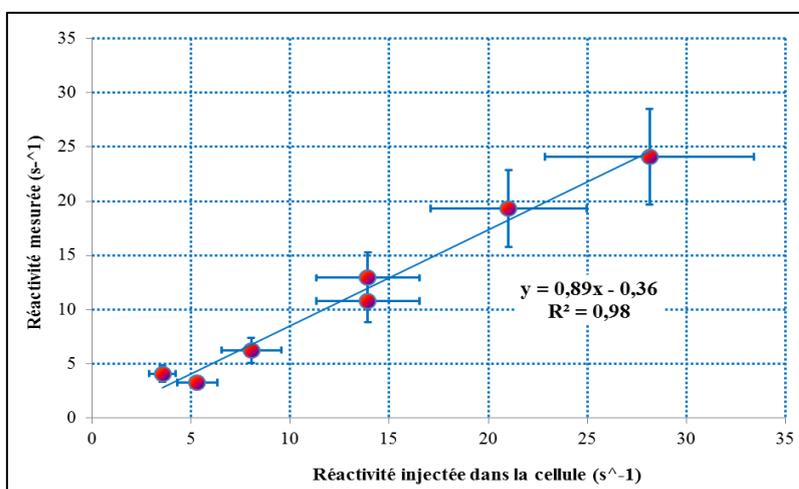


Figure 3.12: Résultats du test propane

La *Figure 3.12* montre que la méthode présente une bonne linéarité ($R^2 = 0,98$). De plus, la pente est très proche de 1, démontrant une bonne quantification de la réactivité pour des valeurs allant, dans le cadre de ce test, jusqu'à 30 s^{-1} . L'intercepte négatif montre le manque de sensibilité de cette méthode pour des valeurs de la réactivité inférieures à 2 s^{-1} . Cette valeur tient compte du facteur de dilution de la réactivité atmosphérique dans la cellule, de 1,65.

b) Test Acétone Méthanol Isoprène

Par la suite du test propane, un deuxième standard a été utilisé pour tester le montage. Ce standard, appelé par la suite standard AMI, contient un mélange de 3 composés réactifs avec les OH: l'acétone, le méthanol et l'isoprène. Les caractéristiques de ce standard sont données dans le **tableau 3.4**.

Tableau 3.4 : caractéristiques standard AMI

Composé	Concentration bouteille (ppm)	Incertitude (%)	k_{X+OH} ($cm^3/molécules \cdot s$)
Acétone	5,01	5	$1,80 \cdot 10^{-13}$
Méthanol	6,78	5	$1,00 \cdot 10^{-10}$
Isoprène	3,90	10	$7,65 \cdot 10^{-13}$

Pour balayer une gamme de réactivité allant de 0 à $70 s^{-1}$, le standard a dû être fortement dilué (rapport de dilution de 1:400). Pour assurer un bon mélange des gaz : le standard et l'air synthétique, nous avons

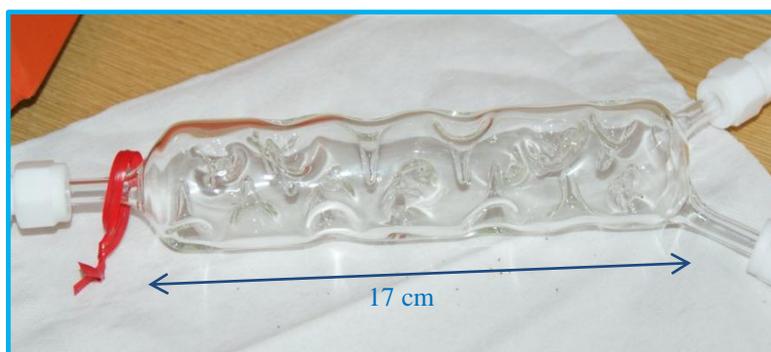


Figure 3.13 : Cellule de mélange des gaz

utilisé une petite cellule en verre prêtée par l'équipe du Max Planck Institut. Cette cellule présente des 'dents' intérieures qui assurent un mélange turbulent des gaz qui y rentrent (voir *Figure 3.13*). Ainsi, un flux continu de 4L/min de l'air synthétique et des divers flux de standard AMI ont été introduits dans la cellule de mélange. En sortie, une pompe téflon, une vanne micro métrique et un restricteur assurent la régulation d'un flux de 150 ml/min qui est dirigé par la suite dans la cellule de réaction. Ce système auxiliaire au montage de la réactivité est schématisé dans la *Figure 3.14*. Les avantages d'utiliser ce montage sont : a) le débit total entrant dans la cellule de réaction reste constant et donc pas de facteur de dilution de pyrrole à appliquer ; b) dans cette configuration, l'air avec le standard AMI a été maintenu sec et donc pas de facteur de correction par rapport à l'humidité relative à appliquer non plus pour le traitement du jeu de données. En revanche, un plus fort bruit sur la masse m68 a été observé. L'explication repose sur le mélange non homogène des débits des gammes différentes. En effet le mélange est réalisé entre un petit débit de standard AMI (d'une gamme allant de 1 à 40 ml/min) avec un fort débit de l'air synthétique (de l'ordre à 4L/min).

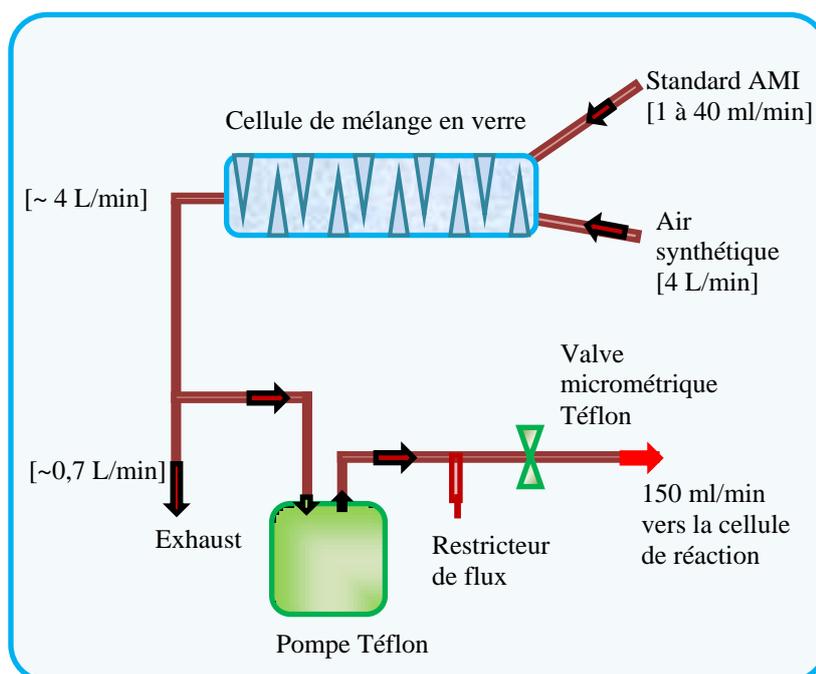


Figure 3.14 : Système permettant le mélange des gaz pour le test AMI

La Figure 3.15 présente les résultats de ce test. Le terme de réactivité injectée dans la cellule est calculé comme la somme des réactivités individuelles correspondant aux trois composés : acétone, méthanol, isoprène (voire aussi eq. 2.14 de la section 2.2.3.4).

$$\text{Reactivité (s}^{-1}\text{)} = k_{\text{OH+acétone}} \cdot [\text{acétone}] + k_{\text{OH+méthanol}} \cdot [\text{méthanol}] + k_{\text{OH+isoprène}} \cdot [\text{isoprène}]$$

où

- [acétone], [méthanol] et [isoprène] représentent les concentrations de l'acétone, méthanol et respectivement isoprène, en molécules/cm^3 et
- $k_{\text{OH+acétone}}$, $k_{\text{OH+méthanol}}$ et $k_{\text{OH+isoprène}}$ sont les constantes cinétiques de réaction acétone, méthanol et respectivement isoprène avec les radicaux hydroxyles (OH), en $\text{cm}^3/\text{molécules} \cdot \text{s}$.

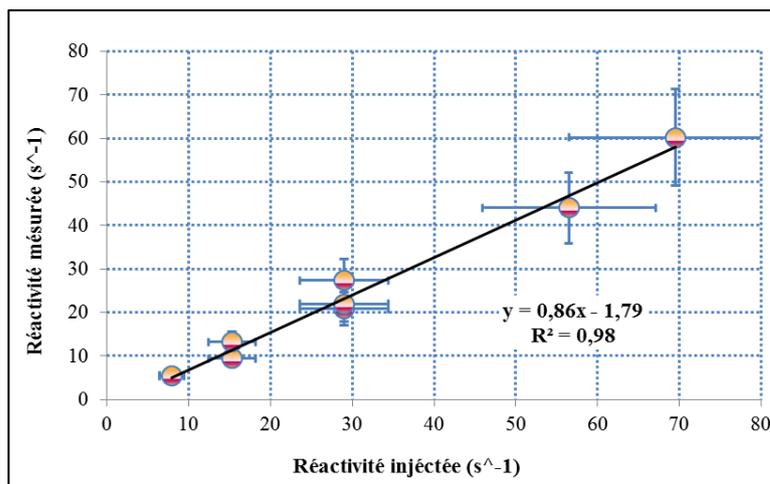


Figure 3.15 : test AMI

Les barres d'incertitude, tant horizontale que verticale, sont de l'ordre à 20%. Les sources d'incertitudes considérées sont les mêmes que celles identifiées pour le test propane, et donc ne sont plus détaillées ici. Comme, dans le cas de ce test, l'air synthétique était en provenance du système de mélange, et donc sec, l'expérience a eu lieu à un autre taux d'humidité dans la cellule que celui correspondant au test propane. Ainsi, un nouveau facteur $C_{0sec}/C_{0humide}$ a été calculé et appliqué à la courbe de calibration en conditions sèches. De même, dans le cadre de cette expérience, le rapport $[pyrrole]/[OH]$ est de l'ordre à 2,11. Pour ces nouvelles conditions de 'proches 1^{er} ordre', un nouveau facteur de correction a été calculé et a été appliqué pour corriger le jeu de données.

Pour ce test nous remarquons une bonne linéarité du signal et une bonne quantification de la réactivité, tenant compte de l'incertitude annoncée.

3.2.4.3. Synthèse des diverses corrections appliquées sur les données brutes de réactivité

Toutes les corrections nécessaires à appliquer sur les données brutes de réactivité ont été synthétisées dans la section 2.2.6 du chapitre 2. Une discussion concernant les niveaux de ces diverses corrections est par contre devenue important. Le *Tableau 3.5*, présente une synthèse de ces corrections ce qui impliquerait des incertitudes supplémentaires sur la valeur finale de réactivité, incertitudes qu'il faudra mieux quantifier dans le futur.

Tableau 3.5 : Synthèse corrections appliquées sur les données brutes de réactivité

Correction	Conditions d'application	Niveaux de la correction	Conseil/Remarques
Eloignement des conditions de Pseudo 1 ^{er} ordre	[pyrrole] ~ [OH]	20 à 40 % du signal de réactivité	Garder le rapport [pyrrole]/[OH] > 3
Différence d'humidité relative entre C2 et C3 (RH _{C2} ≠ RH _{C3})	RH _{C2} < 35%	Perte de 45% du signal C ₂	Garder RH _{C2} > 65%
	35% < RH _{C2} < 65%	Perte de 40% du signal C ₂	
	RH _{C2} > 65%	Perte de 23% du signal C ₂	
Correction NO	a) [NO] < 20 ppbv	1.3 * [NO]	Solution : - Diminuer le flux d'air ambiant sur le flux total dans la cellule tel qu'il y a une plus forte dilution du NO dans la cellule. Inconvénient : - dilution de la réactivité ambiante et augmentation de la limite de détection de la méthode
	b) [NO] > 20ppbv	0.6 * [NO]	Observations : - en milieu urbain, la diminution du flux d'air ambiant est vivement conseillée car à cause d'une forte réactivité, on n'est pas gênés par l'augmentation de la limite de détection - en zone périurbaine, le rapport de mélange d'environ 1ppbv de NO introduit une correction très faible (environ 1.5s ⁻¹), incertitude comprise dans l'incertitude globale de la méthode
Correction facteur dilution dans la cellule (généralement 1.65)	toujours	N'introduit pas d'incertitude	

CONCLUSIONS SUR LA PARTIE TESTS POUR LA CARACTERISATION ET LA VALIDATION DE LA METHODE PENDANT COMPOH

Des tests ont été menés pour caractériser les conditions opératoires nécessaires pour la campagne de mesure CompOH. Ainsi, le rapport de mélange du pyrrole dans la cellule a été fixé à 110 ppb et le rapport de mélange des radicaux hydroxyles produits par la lampe a été de l'ordre à 50 ppb.

La photolyse du pyrrole est de l'ordre à 10% et la valeur reste stable toute au long de la campagne.

Diverses difficultés ont été néanmoins rencontrées et une série des changements sur le montage de réactivité ont été effectués. Ainsi, suite à l'instabilité du pyrrole due à une non-régulation de la température dans l'endroit de manipulation du montage de réactivité, le changement des lignes peek - 1/16 inch en lignes Téflon avec un diamètre interne plus grand (1/8 inch) a conduit à une diminution du bruit sur la mesure d'une valeur de ... (correspondant au 2σ) à ... De plus, les lignes conduisant le pyrrole ont été réduites au minimum et recouvertes avec du papier aluminium pour réduire les effets de variation de la température.

L'inefficacité du PTR-MS à réguler son débit d'entrée a conduit à l'installation d'une pompe en sortie du montage, précédée par un débitmètre massique régulant le débit de sortie du système à une valeur légèrement supérieure au débit de sortie normalement attendu pour un débit constamment régulé par le PTR-MS. Une légère surpression dans la cellule a été créée et l'effet secondaire en déduit a été décrit dans la partie résultats, mesures atmosphériques.

Des tests NO ont été effectués sur les deux dispositifs utilisant la méthode CRM. Deux niveaux de la réactivité : 40 et 100 s^{-1} ont été étudiés et les résultats ont montrés une diminution de la réactivité même pour des valeurs de NO dans le dispositif inférieures au seuil de 3.5ppbv annoncé par [Sinha et al.\(2008\)](#). Des corrections des niveaux de réactivités mesurées en fonction des rapports de mélange de NO atmosphérique s'imposent.

Pour déterminer le facteur correctif NO à appliquer sur les mesures de réactivité, la détermination de la pente de la courbe présentant la variation absolue de la réactivité OH en fonction du rapport de mélange de NO dans le système est nécessaire. Les tests complets du NO réalisés par l'équipe MPI pendant CompOH ont montré une pente de 1.27 $s^{-1}/ppbv$ pour des valeurs du NO < à 20ppbv. Cette pente est similaire à celle trouvée dans le cadre des tests NO réalisés pendant la campagne MEGAPOLI hiver 2010. De plus, ces derniers tests réalisés pour 0 et 50 s^{-1} pendant cette campagne ont permis de conclure sur l'existence d'une rupture de pente pour une valeur seuil du rapport de mélange du NO de 20 ppbv dans le système. 2 corrections ont été utilisées dans le cadre de MEGAPOLI correspondant aux valeurs de NO < et > à 20 ppbv. Dans le cadre de la campagne CompOH une correction NO a été appliquée pour les mesures de tests intercomparatifs réalisées avec des divers stimuli artificiels.

Les tests propane et AMI, montrent que le système de réactivité, tel que monté sur le site, présente une bonne quantification des valeurs atmosphériques de réactivité avec les radicaux hydroxyles.

3.3. Résultats de la campagne CompOH

3.3.1. Mesure de la réactivité atmosphérique avec les radicaux OH

Mesures réalisées par méthode CRM du LSCE

Pour la campagne CompOH, des mesures de réactivité atmosphérique avec les radicaux hydroxyles ont été réalisées par les trois montages destinés aux mesures de réactivité et déployés sur place. Comme auparavant expliqué, suite à des problèmes expérimentaux, notre système de réactivité n'a été prêt pour la mesure qu'à partir du 8 juillet. Un jeu de données de 2 jours de mesures en continu a été obtenu. L'équipe allemande (CRM-MPI) a commencé ses mesures à partir de début juillet. Le montage FAGE de l'équipe PC2A a fonctionné en mode réactivité à partir du 9 juillet 12h00.

Pour ces mesures atmosphériques, les lignes d'échantillonnage des trois montages 'réactivité' ont été positionnées ensemble, sur le toit du bungalow CRM, à une hauteur d'environ 3 mètres de sol (Voir *Figure 3.16*). L'entrée du montage CRM – LSCE a été protégée par un filtre téflon de diamètre de 0,45 μ m. La longueur totale de ligne d'échantillonnage est d'environ 6 mètres. Celle-ci est en téflon, ¼ pouce, insérée dans un câble 'décabo' pour une protection contre les rayonnements solaires et les variations thermiques.



Figure 3.16 : *Positionnement des lignes d'échantillonnage du CRM -LSCE et CRM- MPI*

Le temps de résidence dans les lignes de l'air échantillonné est de l'ordre à 35 secondes. Ce temps a été calculé en dispersant avec une seringue du méthanol à l'entrée de la ligne de prélèvement. L'heure de cette action a été notée. Ensuite, le PTR-MS nous donne le moment auquel le méthanol est vu en sortie de la cellule, donc après avoir parcouru tout le dispositif. En effet, le méthanol a été enregistré par PTR-MS à la masse protonnée m33 (voir tableau 3.2. présentant les masses mesurées pendant cette campagne).

Par rapport à la campagne MEGAPOLI hiver 2010, quand a été mis en évidence le besoin de mesurer plus fréquemment la ligne de base C_2 , pour la campagne CompOH, la mesure de C_3 et de C_2 a été automatisée. Ainsi, des mesures de 10 minutes de C_2 ont été réalisées toutes les 30 minutes de mesure atmosphérique, C_3 .

Les résultats des mesures atmosphériques de réactivité prises avec les trois dispositifs de réactivité sont ensuite présentés dans la *Figure 3.17*. Les données de réactivité de notre dispositif prennent en compte des corrections 'd'humidité relative', de conditions 'de pseudo premier ordre' et le facteur de dilution de la réactivité dans la cellule.

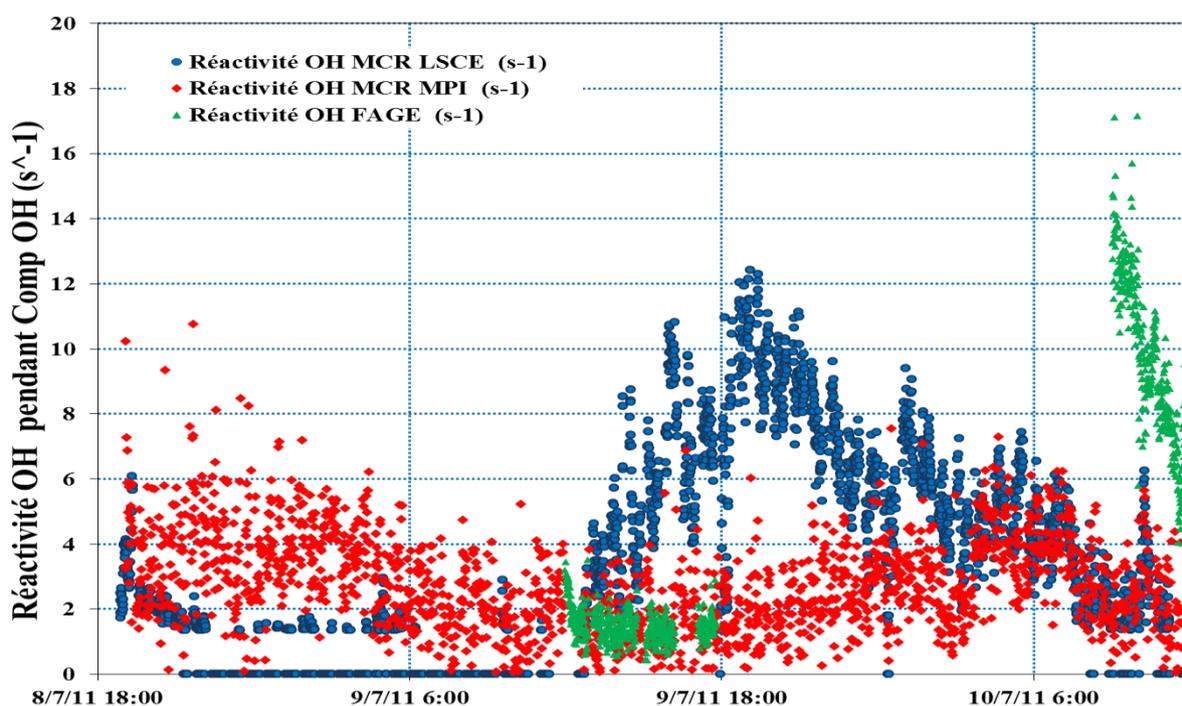


Figure 3.17 : Mesures atmosphériques de réactivité totale avec les OH pendant CompOH

La *Figure 3.17* montre que pendant les mesures atmosphériques de réactivité, les trois méthodes employées ont présenté des résultats différents. En effet, suite à des problèmes expérimentaux l'instrument FAGE n'a pas été disponible avant le 9 juillet 12h00 et entre le 9 juillet 18h00 et 10 juillet 09h00. En revanche entre le 9 juillet 12h00 et le 9 juillet 18h00, les niveaux de réactivité enregistrés par le CRM-MPI et l'instrument FAGE ont montré le même niveau de réactivité mesuré. Notre dispositif semble montrer une augmentation des niveaux de la réactivité à partir de 9 juillet minuit, ayant un maximum vers 07h00 et descendant par la suite, ce qui n'a montré aucun de 2 autres systèmes mesurant la réactivité. Cette montée a été comparée avec la variation des autres composés gazeux (CO , NO et autres composés organiques volatils) et celle des aérosols ($PM_{1.0}$, ions ...) mesurés simultanément pendant la

campagne. Aucun de ces composés n'a montré la même montée. La conclusion a été donc un problème de fonctionnement de notre dispositif et les recherches des réponses ont été dirigées vers les modifications apportées au système par rapport au système fonctionnel utilisé pendant la campagne de mesures de MEGAPOLI hiver 2010 (voir le chapitre IV).

Une première analyse a été portée sur l'étude de la variabilité de la température à l'intérieur du bungalow, le système étant, par rapport à MEGAPOLI hiver 2010, monté dans une pièce non-régulée en température. La *Figure 3.18* présente l'évolution de la température extérieure, de la température au niveau du réacteur du Max Planck Institut et de la réactivité atmosphérique enregistrée avec notre dispositif. La température du réacteur MPI est ici utilisée comme un indicateur de la température à l'intérieur du bungalow. Nous avons remarqué que pendant la période où la réactivité présentait la montée, la température du bungalow suit la même évolution que la température extérieure et de plus celle-ci est de 10°C supérieure. Le système de climatisation n'arrivait pas à réguler la température. Notre système paraît donc extrêmement sensible aux variations de température.

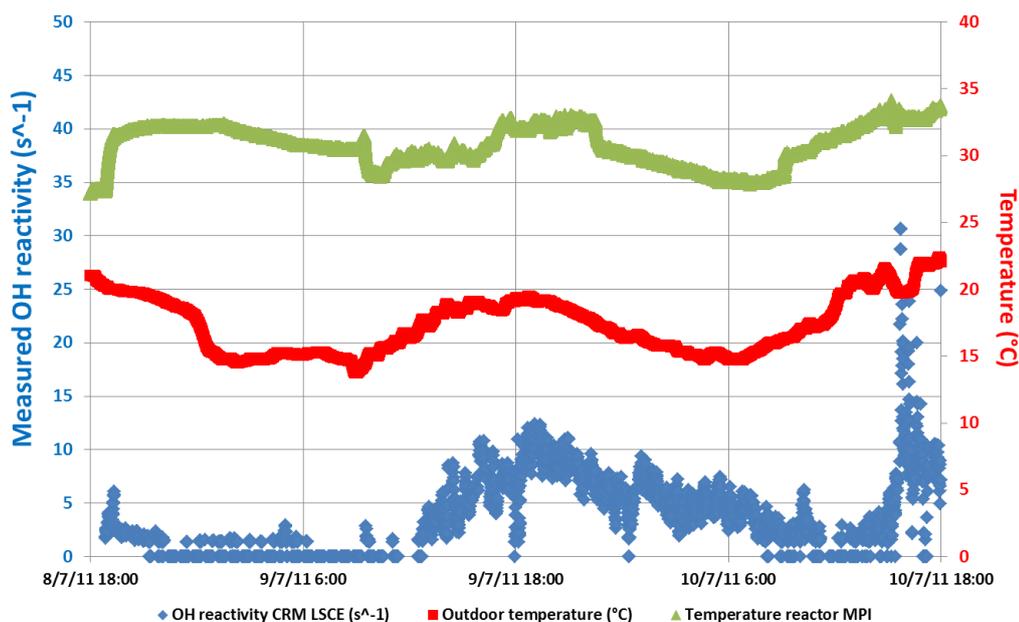


Figure 3.18 : Variation de la réactivité atmosphérique enregistrée par notre système (CRM – LSCE) et variation des températures extérieure et à l'intérieur du bungalow

Une autre cause peut être due au positionnement d'une pompe en sortie du réacteur (voir section 3.2.3.2) pour mieux réguler les flux sortant (le PTR-MS n'arrivait pas à réguler son débit d'entrée). En effet, une légère surpression se crée et continue à se développer dans la cellule entraînant une éventuelle modification de la cinétique de réaction à l'intérieur de la cellule. En revanche, une fois cette surpression évacuée par ouverture des lignes pour la vérification systématique des flux, le niveau de réactivité semble revenir aux valeurs vraies. Ces valeurs sont vérifiées aussi par le système allemand, voir les résultats de

réactivité mesurées à partir de 03h00 le 10 juillet. En revanche ces niveaux n'ont pas pu être comparés avec l'instrument FAGE car, comme déjà mentionné, il n'était pas disponible pour des mesures suite à des problèmes techniques à cette période.

Comme conclusion, notre système présente des faiblesses quand on travaille dans un environnement non-climatisé et quand, de plus, des problèmes de régulation de débits apparaissent dans le système. Des études supplémentaires sont nécessaires pour comprendre ce comportement du système tel quel. Les données atmosphériques de réactivité enregistrée depuis le début jusqu'à environ 03h00 le 10 juillet sont considérées comme non-exploitable. Comme solution à ce problème de régulation de débit par PTR-MS dans le réacteur, pour éviter la configuration utilisant la pompe en sortie de cellule, l'installation d'une pompe Téflon en amont du PTR-MS est conseillée. La nouvelle configuration proposée est présentée dans la figure 3.19.

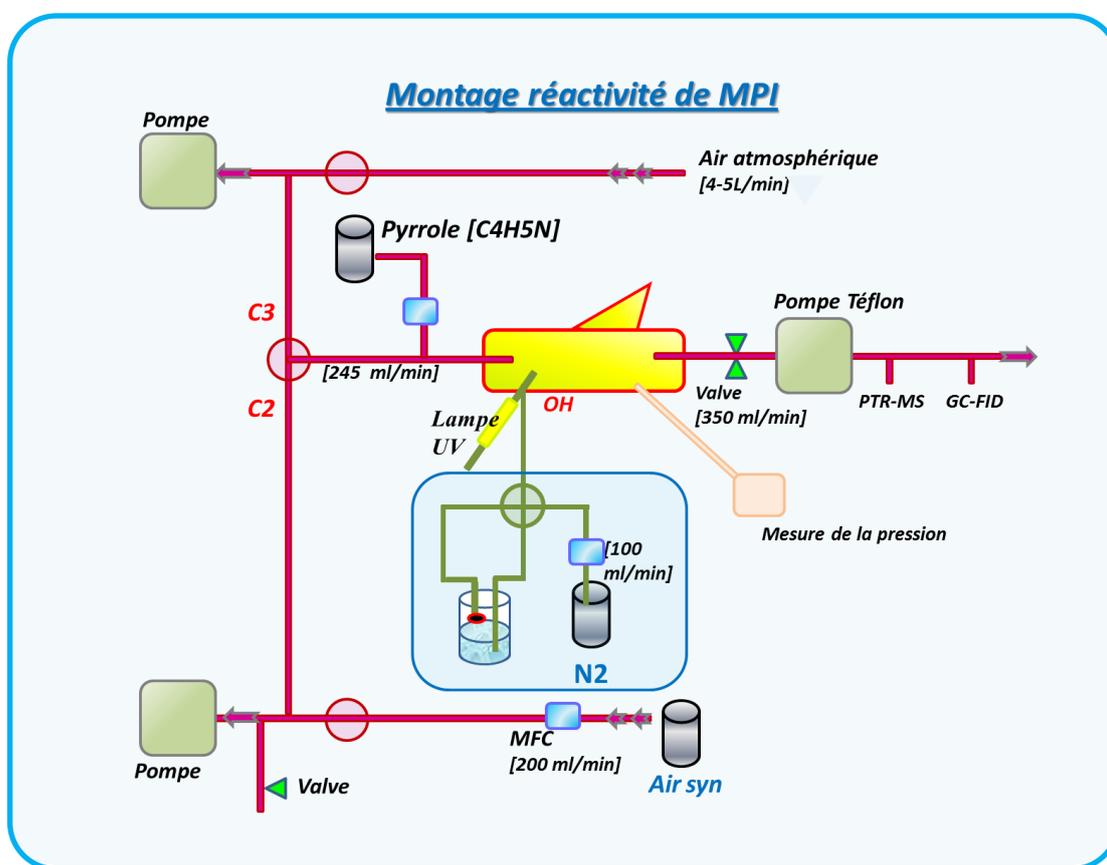


Figure 3.19 : Montage réactivité permettant une meilleure régulation des flux à l'intérieur de la cellule (le montage présenté ici est celui du dispositif MPI)

En effet, dans cette configuration, la pompe Téflon positionnée en amont du PTR-MS régule un flux total de 350 ml/min, largement supérieur au débit nécessaire au fonctionnement du PTR-MS. Cette pompe

n'interfère pas avec la mesure par PTR-MS car la seule masse suivie dans la mesure CRM est le pyrrole, composé peu influencé par son passage à travers la pompe.

Dans le cas du montage MPI, deux pompes ont été utilisées en entrée du système. Une pompe, équivalente à celle utilisée dans l'entrée de notre système (voir Figure 3.2), est responsable de l'apport de l'air ambiant dans la cellule (mesure C_3). La deuxième pompe est utilisée pour créer les mêmes conditions de pression dans le cas de l'injection de l'air synthétique nécessaire aux mesures de la ligne de base (C_2).

Dans le cas d'un montage CRM présentant un PTR-MS dont le flux d'entrée varie, un montage en configuration présentée dans la figure précédente est alors conseillé.

3.3.2. Simulations de réactivités en entrée des lignes de prélèvement

Les niveaux de réactivité enregistrés pendant cette campagne étant proches des limites de détection des trois instruments (quelques s^{-1}), des tests utilisant des diverses sources artificielles ont été utilisés pour simuler une réactivité atmosphérique. Les trois instruments ont été par la suite utilisés pour mesurer la réactivité induite par ces sources. Pour ces mesures, les entrées des lignes de prélèvement des trois systèmes ont été positionnées ensemble (voir Figure 3.20).



Figure 3.20 : Positionnement des entrées des lignes de prélèvements des trois instruments (CRM-LSCE, CRM – MPI et FAGE)

Comme sources de réactivité ont été utilisées de l'herbe fraîchement coupée, des oignons, du Coca Cola® et des gaz d'échappement d'une voiture Diesel. Les résultats de ces tests sont présentés dans la Figure

3.21. Nous avons remarqué que généralement tous les trois systèmes répondent bien aux signaux artificiels et présentent des niveaux similaires de réactivité mesurés. Les deux instruments CRM présentent des comportements identiques, tous les pics se retrouvant fidèlement, sauf les cas où un manque des données due à la mesure automatisée de la ligne de base C2 intervienne. Néanmoins, les pics de réactivité semblent plus forts pour l'instrument CRM-MPI. Ce résultat peut être expliqué si nous considérons que les variations des concentrations sont quasi-instantanées et que les divers instruments présentaient des temps de mesure légèrement différents. Le fort pic de réactivité dû à l'herbe fraîchement coupée (vers 16h33) n'est pas remarqué de la même taille par l'instrument FAGE. Ce résultat est causé par le fait qu'à des fortes réactivités, les radicaux hydroxyles sont détruits trop rapidement pour pouvoir mesurer la décroissance et donc la réactivité des OH déterminés par O_3 et H_2O ambiant, conduisant à une perte de sensibilité.

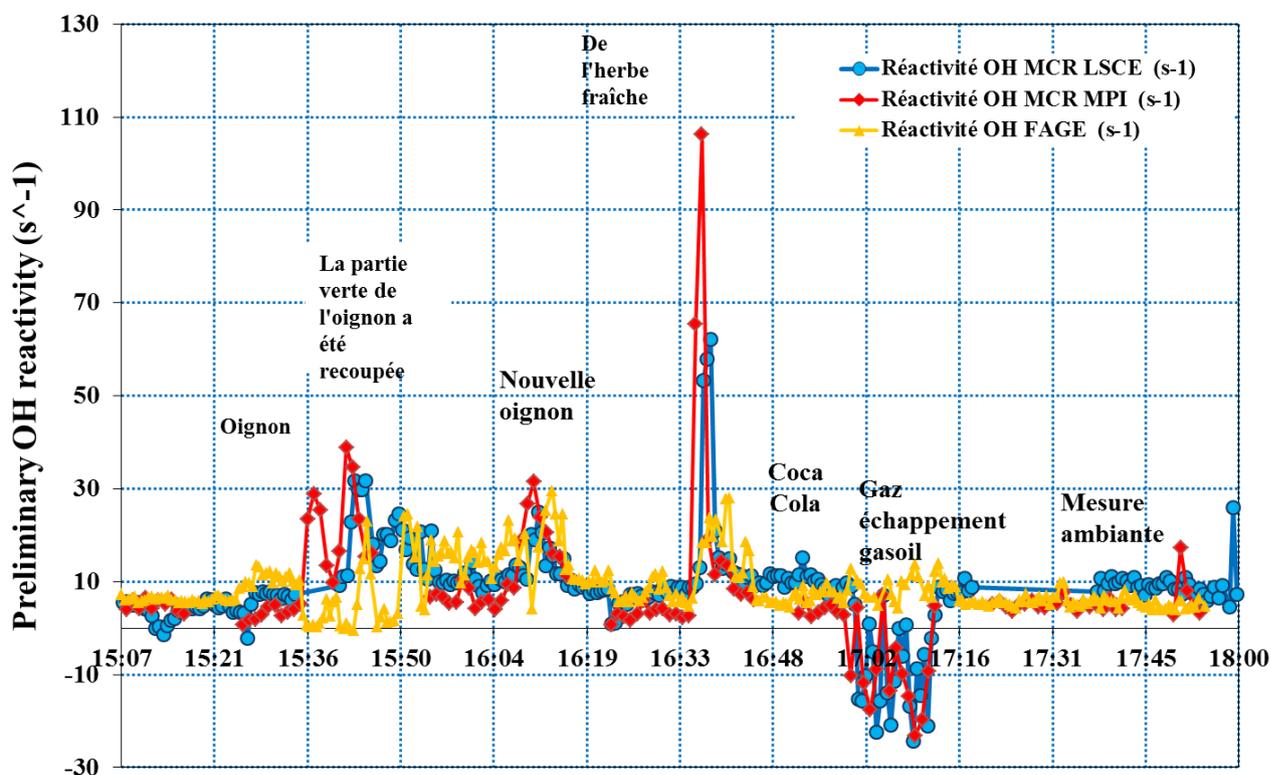


Figure 3.21 : Résultats des tests de simulation de la réactivité atmosphérique en utilisant de l'herbe, d'oignon, du Coca Cola® et du gaz d'échappement d'une voiture Diesel

L'analyse des gaz d'échappement du gasoil émis par une voiture Diesel dont le pot d'échappement était positionné à proximité des têtes des lignes d'entrée des trois instruments a été réalisée vers 17h00. Pour les instruments utilisant la méthode comparative de réactivité, une forte chute des signaux enregistrés de pyrrole a été mesurée. Cette chute est causée par la présence d'une forte concentration de NO dans l'air

émis responsable des effets secondaires de recyclage des radicaux hydroxyles. Pour plus d'explications de cet effet, voir partie *Quantification de l'effet de recyclage des radicaux hydroxyles grâce aux molécules de NO présentes* de la section 3.2.4.1.

Les données présentées dans la *Figure 3.21* ne prennent pas en compte la correction de cet effet. Une méthode pour réduire l'effet de NO atmosphérique sur le champ de radicaux hydroxyles produit dans la cellule serait de modifier le rapport de flux d'air ambiant introduit dans la cellule par rapport au flux total balayant la cellule. De cette manière, la concentration de NO au niveau de la cellule serait diminuée. Si la méthode présentée permet seulement une réduction de cet effet, l'application de la correction précédemment décrite permet de reconstituer les valeurs atmosphériques réelles de réactivité atmosphérique.

La *Figure 3.22* présente la réactivité atmosphérique enregistrée en tenant compte de l'effet de recyclage des radicaux hydroxyles grâce aux réactions $\text{NO} + \text{HO}_2$. La correction appliquée est donnée par la pente correspondante au $\text{NO} < 20 \text{ppbv}$ présentée dans la figure 3.10.

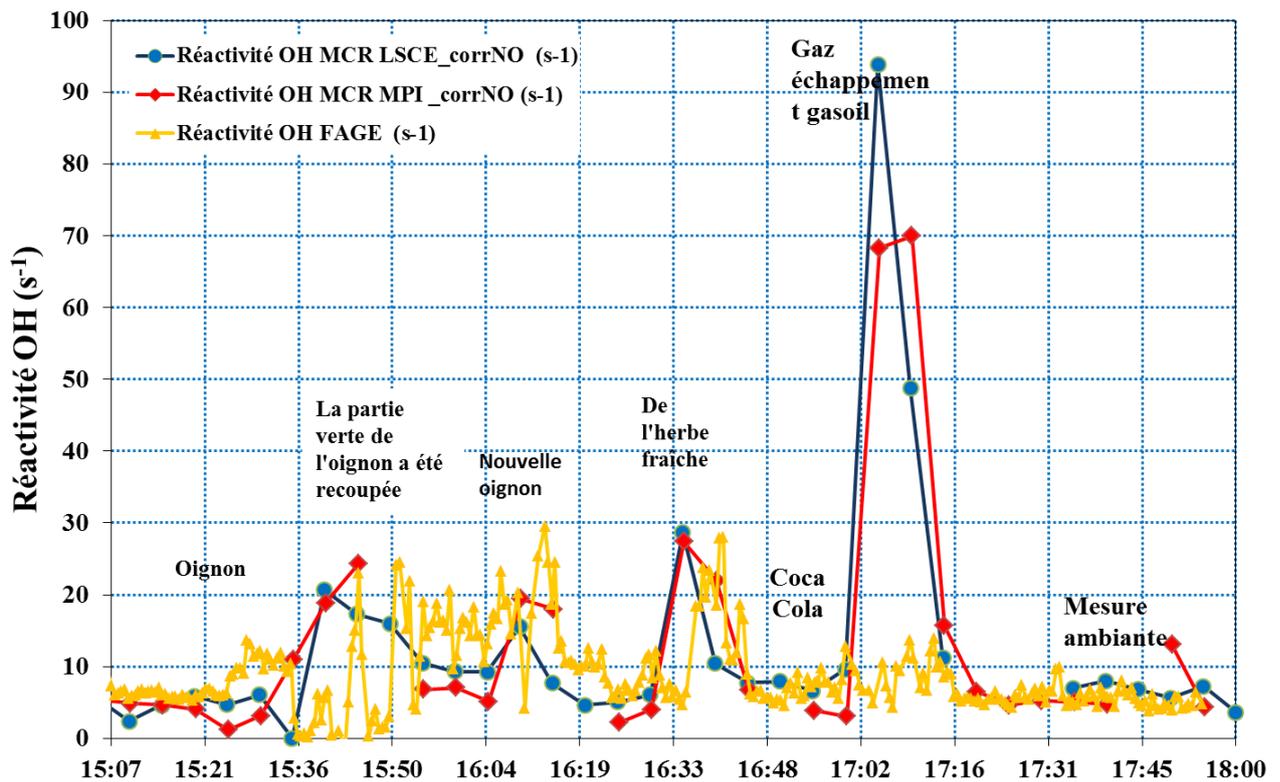


Figure 3.22 : Résultats des tests de simulation de la réactivité atmosphérique en utilisant de l'herbe, d'oignon, du Coca Cola® et du gaz d'échappement d'une voiture Diesel

Comme les données de MPI corrigés par rapport au NO présentait une résolution temporelle de 5 minutes, pour une meilleure comparaison, nos données sont présentées aussi avec la même résolution temporelle. Suite à la correction NO, les signaux de réactivité enregistrés par les deux systèmes CRM présentent une bonne co-variation. Les pics correspondants aux divers stimuli sont maintenant du même ordre de grandeur. Nous remarquons néanmoins une légère différence entre les niveaux de base : les niveaux enregistrés par notre système sont systématiquement supérieurs d'environ 3s^{-1} . Cette valeur reste cependant comprise dans les limites de détection de la méthode CRM.

CONCLUSIONS SUR LA PARTIE RESULTATS DES MESURES DE REACTIVITE PENDANT LA CAMPAGNE D'INTER COMPARAISON COMPOH

Les modifications apportées au système pendant cette campagne (l'emplacement du dispositif dans un endroit non-régulé en température et l'installation d'une pompe en sortie de cellule pour combler la défaillance de pompage du nouveau PTR-MS) ont provoqué des dysfonctionnements du dispositif pendant les mesures atmosphériques. Une nouvelle configuration du système présentant une pompe installée en amont du PTR-MS et une meilleure isolation thermique du système a été proposée pour diminuer les effets négatifs engendrés par ces contraintes.

La participation à cette campagne a eu un double objectif, qui a été partiellement atteint :

- a) Dans un premier temps, nous avons recherché à comparer les résultats de réactivité obtenus avec trois instruments différents : les deux instruments CRM disponibles (le nôtre et celui de Max Planck Institut) et celui de PC2A utilisant la technique FAGE.*

Pour cette intercomparaison, les systèmes ont fonctionné en parallèle en mode 'mesure atmosphérique', mais aussi en mode 'tests de réactivité simulée'.

Résultats 'mode atmosphérique'

A cause des problèmes de fonctionnement de notre dispositif, celui-ci n'a été disponible pour des mesures atmosphériques qu'en fin de campagne, période où le dispositif FAGE a aussi partiellement fonctionné. En conclusion, une courte période de mesure a été effectivement disponible pour intercomparer les résultats. Néanmoins, nous avons remarqué que les niveaux enregistrés dans cette période par les trois systèmes étaient très proches de la limite de détection et présentaient des réponses similaires.

Résultats 'mode tests de réactivité simulée'

Des tests de réactivité simulée par diverses sources artificielles (herbe fraîchement coupée, oignon, Coca Cola® et gaz échappement voiture Diesel) ont été réalisés simultanément sur les trois systèmes de réactivité et globalement les 3 systèmes ont montré des réponses similaires. La correction des valeurs de réactivité avec l'effet du NO de CRM-LSCE et CRM-MPI ont permis une meilleure corrélation entre les pics enregistrés par les deux systèmes.

Cette campagne n'a donc pas permis de réaliser une intercomparaison complète des systèmes comme cela avait été envisagé (pour cause de problèmes techniques et de niveaux de réactivité proches de la limite de détection en zone péri-urbaine). Toutefois divers enseignements techniques (importance de la régularisation de la température et des flux) ont été tirés et serviront pour la future amélioration du système.

- b) Le deuxième objectif consistait à comparer les résultats de réactivité obtenus en hiver pendant la campagne MEGAPOLI 2010 à Paris et les résultats obtenus pendant cette campagne d'été et en zone périurbaine.*

Le peu de résultats que nous avons enregistrés pendant cette campagne a permis seulement de conclure sur les niveaux de réactivité enregistrés pendant les deux campagnes. Ainsi, des niveaux très faibles de réactivité ont été enregistrés en zone périurbaine (environ $5s^{-1}$) par rapport aux niveaux plus forts caractérisant la réactivité locale de Paris en hiver (environ $20s^{-1}$) (voir résultats chapitre 4). Nous n'avons pas obtenu de résultats en période d'import continental et ne pourrions donc pas comparer ce point avec MEGAPOLI.

