HAL
open science

Etude de la formation d'aérosols organiques secondaires par spectométrie de masse lors de l'ozonolyse de composés organiques volatils insatures

Joris Leglise

To cite this version:

Joris Leglise. Etude de la formation d'aérosols organiques secondaires par spectométrie de masse lors de l'ozonolyse de composés organiques volatils insatures. Autre. Université d'Orléans, 2019. Français. NNT : 2019ORLE3013 . tel-03101668

HAL Id: tel-03101668

https://theses.hal.science/tel-03101668

Submitted on 7 Jan 2021

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.

Centre Val de Loire UNIVERSITÉ

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

UNIVERSITE D'ORLEANS

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

ICARE-CNRS ORLEANS

THÈSE présentée par :

Joris LEGLISE

soutenue le : **26 Février 2019**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Chimie et Physique de l'Environnement

Etude de la formation d'aérosols organiques secondaires par spectrométrie de masse lors de l'ozonolyse de composés organiques volatils insaturés

THÈSE dirigée par :

Abdelwahid MELLOUKI	Directeur de recherche – CNRS-ORLEANS
Véronique DAËLE	Chargée de recherche (HDR) – CNRS-ORLEANS

RAPPORTEURS :

Cécile COEUR	M. de conférence (HDR), ULCO
Alexandre TOMAS	Professeur, IMT Lille-Douai

JURY :

Cécile CŒUR	M. de conférence (HDR), ULCO	Rapporteur
Alexandre TOMAS	Professeur, IMT Lille-Douai	Rapporteur
Agnès BORBON	Chargée de recherche CNRS, LaMP	Examinatrice
Valéry CATOIRE	Professeur, Univ d'Orléans	Examinateur
Véronique DAËLE	Chargée de recherche CNRS (HDR), ICARE	Co-directrice
Abdelwahid MELLOUKI	Directeur de recherche CNRS, ICARE	Directeur de thèse

Centre Val de Loire UNIVERSITÉ

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

UNIVERSITE D'ORLEANS

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

ICARE-CNRS ORLEANS

THÈSE présentée par :

Joris LEGLISE

soutenue le : **26 Février 2019**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Chimie et Physique de l'Environnement

Etude de la formation d'aérosols organiques secondaires par spectrométrie de masse lors de l'ozonolyse de composés organiques volatils insaturés

THÈSE dirigée par :

Abdelwahid MELLOUKI	Directeur de recherche – CNRS-ORLEANS
Véronique DAËLE	Chargée de recherche (HDR) – CNRS-ORLEANS

RAPPORTEURS :

Cécile COEUR	M. de conférence (HDR), ULCO
Alexandre TOMAS	Professeur, IMT Lille-Douai

JURY :

Cécile CŒUR	M. de conférence (HDR), ULCO	Rapporteur
Alexandre TOMAS	Professeur, IMT Lille-Douai	Rapporteur
Agnès BORBON	Chargée de recherche CNRS, LaMP	Examinatrice
Valéry CATOIRE	Professeur, Univ d'Orléans	Examinateur
Véronique DAËLE	Chargée de recherche CNRS (HDR), ICARE	Co-directrice
Abdelwahid MELLOUKI	Directeur de recherche CNRS, ICARE	Directeur de thèse

La phrase la plus excitante à entendre en science, celle qui annonce de nouvelles découvertes, n'est pas « Eurêka » (j'ai trouvé !), mais plutôt « Tiens, c'est marrant… »

[Isaac Asimov]

Remerciements

On dit souvent que faire une thèse est un projet personnel. Après ces trois ans, on se rend finalement compte que tout ce travail n'aurait pas été possible sans l'apport, scientifique ou non, d'un grand nombre de personnes que je souhaiterais remercier dans cette partie.

Mes premiers remerciements s'adressent à mon jury de thèse qui, sous la direction de Valéry Catoire, a accepté d'évaluer ce travail. Merci à Madame Cécile Cœur et Monsieur Alexandre Tomas d'avoir rapporté mon travail et à Madame Agnès Borbon et Monsieur Valéry Catoire pour leurs remarques et suggestions.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble du laboratoire ICARE, la direction et l'administration, pour m'avoir permis d'effectuer ce travail dans cet établissement et au Labex Voltaire pour son financement.

Merci à mes encadrants : Véronique Daële et Wahid Mellouki pour m'avoir fait confiance, non seulement à mes débuts au laboratoire, mais également durant ces trois années. « 谢谢 » pour m'avoir fait découvrir la Chine au travers de l'école d'été SESAC 2 à peine deux semaines après le commencement de ma thèse, et qui s'est avéré être une expérience imprévue mais très enrichissante d'un point de vue professionnel et personnel. « Vielen dank » pour m'avoir donné l'opportunité de travailler en collaboration avec l'entreprise Ionicon Analytik et l'Université de Innsbruck. Un grand merci à Simone pour m'avoir accueilli et à Markus pour son enthousiasme scientifique contagieux et ses compétences techniques et théoriques qui m'ont aidées à plusieurs reprises pendant et après mon séjour.

Merci à l'équipe RA dans son ensemble, à Zhou Li et Yangang, eux aussi récemment auréolés du grade de docteur, qui m'ont beaucoup apporté sur les instruments et dispositifs à mon arrivée ainsi que pour la réalisation des expériences Hélios. Merci Roland pour ton soutien technique notamment sur le ToF-CIMS, à essayer de comprendre pendant des heures pourquoi on voit ceci et pourquoi on ne voit pas cela (« On a pas une fuite là ? »), mais finalement toujours dans la bonne humeur. Merci à François pour les nombreuses discussions éclairantes et ton appui notamment sur les manips OS.

Merci aussi au maître des clés Benoît pour tes nombreuses réponses à mes questions sur les différents instruments, données etc. Merci à Mahmoud pour ton soutien précieux lors de la mise en place de la campagne Jussieu, ce qui me permet par ailleurs de remercier Steve Brown pour ses remarques, conseils et suggestions concernant la mise en place et l'analyse de cette même campagne. Un merci particulier à Ravi, avec qui il est toujours enrichissant de discuter et qui m'a beaucoup appris, merci aussi pour les pizzas !

Arriver dans un nouvel environnement n'est jamais facile, mais mon intégration a été grandement facilitée par la gentillesse de certaines personnes. Je pense notamment à l'équipe de volley-ball de choc : Pascal, Julien et Seb alias « Michel » avec qui ça a été un plaisir, que dis-je un honneur, de jouer cette compétition de haut-niveau ainsi que de partager ces repas avant vos départs respectifs. Merci à Romain T. et Annalisa pour les traditionnels cafés du midi. Merci aussi à Kkkkevin alias « Kelly Slater » pour ta façon bien à toi de me supporter, mais plus généralement à la « Team Lacanau » pour ce super week-end et au Topa Crew que je n'oublierai sans doute jamais. Michel, à très bientôt pour de prochains « apérogon » et autres séances à bord de petites voitures à turbopropulseurs ! Merci à l'ensemble des « anciens » (Ayoub et Chaimae, mes compagnons lors de cette toute première journée ; Romain G. et Kouamé pour cette partie de Padel) et futurs docteurs (Maxence, Hugo, et Hajar pour tes cours d'arabe même si je connaissais déjà les mots les plus importants). Certains sont arrivés en tant que collègue de bureau mais sont repartis en amis, hein Warda ? La première moitié de cette thèse aurait été bien différente sans la meilleure cobureau (B.107 represent), donc merci pour ton soutien personnel et pour l'analyse des données CIMS notamment qui m'auront été d'une aide précieuse !

Merci à mes anciens camarades de Master, notamment Rémy et Maxime, dont l'amitié ayant débuté un week-end automnal au Schuss du col d'Ornon, aura été aussi constante qu'importante.

Faire une thèse n'est pas une décision à prendre à la légère, et le soutien de certaines personnes a été essentiel dans ce choix. Fifi, Puzz, Greguar et Nico, un merci sans fin pour avoir loué une voiture et être venu me voir le temps d'un week-end jusque dans les Alpes autrichiennes (même si votre voyage aurait pu se terminer à Ausfahrt), et avoir finalement goûté ces fameux strudels dont je vous vantais les mérites : comme je disais, pas si mauvais. J'ai failli oublier Matt (Sorry ! ça veut dire « excuse ») et sans qui la SCEP ne serait que l'ombre d'elle-même.

On a coutume de dire qu'on choisit ses amis, mais pas sa famille. Pourtant je ne changerais la mienne contre rien, tant vous m'avez aidé et soutenu dans les mauvais moments, comme partagé ma joie dans les bons. Un merci particulier au cousin et Agathe, pour m'avoir accueilli lors de mon arrivée à Orléans. Merci enfin à mes sœurs (Sabri & Chris) et à ma mère pour votre soutien et tout le reste, tellement important pour moi que je devrais refaire une thèse pour l'expliquer. « Takk fyrir » à vous, à David, pour m'avoir soutenu lors de cette journée d'aboutissement et du coup de main non négligeable pour tout mettre en place.

Enfin, ce travail de trois ans m'aura permis de rencontrer beaucoup de gens avec qui j'ai pu travailler, échanger, rire ou simplement discuter. Mais il m'aura surtout permis de rencontrer celle sans qui tout ça aurait été beaucoup plus difficile (sans oublier le fonctionnaire Py, évidemment). Merci Anne-Laure pour ta présence et ton soutien indéfectible, tes encouragements et ta bonne humeur si essentiels tout au long de ces trois ans.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale **8**

Chapitre I : Contexte scientifique **15**

1 Composés organiques volatils (COV) 17

1.1 Les COV biogéniques 18

1.2 Les COV anthropogéniques 21

2 Oxydants dans l'atmosphère : OH, NO_3 et ozone (O_3) 23

2.1 Radical OH· 23

2.2 Radical NO_3· 26

2.3 Ozone (O_3) 29

3 Intermédiaires de Criegee 34

3.1 Voies de formation des CIs 34

3.2 Méthodes de mesure des sCI 40

3.3 Réactivité des sCI 44

3.3.1 Décomposition de ·CH_2OO· *44*

3.3.2 Réaction de ·CH_2OO· avec H_2O *44*

3.3.3 Réaction de ·CH_2OO· avec $(H_2O)_n$ *45*

3.3.4 Réaction de ·CH_2OO· avec SO_2 ..... *46*

3.3.5 Réaction de ·CH_2OO· avec ·CH_2OO· *47*

3.3.6 Autres réactions bimoléculaires impliquant ·CH_2OO· *47*

3.3.7 Réactivité des sCI mono et di-substitués *47*

4 Aérosols atmosphériques 49

4.1 Aérosols primaires et secondaires 49

4.2 Formation et évolution des AOS 50

5 Ozonolyse des COV biogéniques en présence de SO_2 55

5.1 Formation de H_2SO_4 55

5.2 Organosulfates (OS) dans l'atmosphère 56

5.3 Formation d'organosulfates lors de l'ozonolyse de COV en présence de SO_2 58

5.4 Méthode de détection des OS 60

6 Objectifs du présent travail 62

6.1 Projet COGNAC 63

6.2 Caractérisation d'un système de prélèvement et d'analyse en temps réel des aérosols . 63
7 Bibliographie 65
Chapitre II : Matériel et méthodes 94
1 COGNAC: Chemistry of Organic biradicals: GeNesis of AtmospheriC aerosols 94
1.1 Chambre de simulation HELIOS 94
1.2 Instrumentation utilisée 96
1.2.1 Spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) 96
1.2.2 Analyseurs gazeux 96
1.2.3 Spectromètre de mobilité électrique 99
1.2.4 SPectromètre Infra-Rouge In-situ Toute altitude (SPIRIT) 101
1.2.5 Chemical Ionization Mass Spectrometer (CIMS) pour la mesure de H_2SO_4 102
1.2.6 Proton Transfer Reaction Time of Flight Mass Spectrometer (PTR-ToF-MS) 103
1.3 Focus sur le Filter Inlet for Gases and AEROsol (FIGAERO) couplé à un spectromètre de masse à ionisation chimique et à analyseur temps de vol (ToF-CIMS) 108
1.3.1 Choix du réactif ionisant 108
1.3.2 Génération d'ions primaires 110
1.3.3 Fonctionnement du Chemical Ionization-Time of Flight-Mass Spectrometer (CIMS) 111
1.3.4 Mesure de la composition des aérosols par le Filter Inlet for Gases and AEROsols (FIGAERO) 120
2 Caractérisation de l'inlet CHARON (Chemical Analysis of aeRosol ONline) couplé à un PTR-ToF-MS 125
2.1 Fonctionnement du système CHARON-PTR-ToF-MS 125
2.2 Etude de la fragmentation de composés purs en phase particulaire 127
2.2.1 Méthode d'analyse 129
2.2.2 Choix des composés 130
2.3 Ozonolyse et étude de la volatilité de COV_B en réacteur à écoulement 133
2.3.1 Réacteur à écoulement laminaire pour l'étude de la formation d'AOS lors de l'ozonolyse de COV_B 133
2.3.2 Détermination de la volatilité de l'aérosol 135
3 Conclusion 136
4 Bibliographie 137

Chapitre III : Etude de l'ozonolyse de composés insaturés en chambre de simulation atmosphérique et formation d'organosulfates 146

1 Optimisations et tests de détection par CI-ToF-MS acétate 147

1.1 Optimisation du signal..... 147

1.2 Détection de composés soufrés 149

1.2.1 Acide sulfurique 149

1.2.2 Acide 10-camphorsulfonique (ACS) 150

2 Ozonolyse de composés insaturés en présence de SO_2 152

2.1 Description expérimentale et calibrations 152

2.1.1 TME-2208 153

2.1.2 LIM-2108..... 154

2.2 Méthode de désorption thermique par CI-ToF-MS..... 154

2.3 Détection de produits réactionnels en phases gazeuse et particulaire lors de l'ozonolyse du TME en présence de SO_2 156

2.3.1 Phase gazeuse 157

2.3.2 Phase particulaire..... 160

2.4 Analyse de la phase particulaire lors de l'ozonolyse du limonène en présence de SO_2 par acétate CI-ToF-MS 165

2.4.1 Définition des périodes étudiées et formation d'AOS..... 165

2.4.2 Analyse élémentaire des produits d'oxydation issus de l'ozonolyse du limonène... 167

2.4.3 Détection d'acides carboxyliques organiques 170

2.4.4 Détection de composés de haut poids moléculaire 180

2.4.5 Influence de la présence initiale de SO_2 sur la composition chimique de l'aérosol . 181

3 Influence de l'humidité sur la composition chimique de l'aérosol lors de l'ozonolyse du limonène..... 183

3.1 Conditions expérimentales..... 183

3.2 Caractéristiques de l'aérosol à différentes humidités relatives..... 184

4 Réaction hétérogène de COV en milieu aqueux acide et formation d'organosulfates..... 187

4.1 Objectifs et conditions expérimentales..... 187

4.2 Formation d'organosulfates à partir de la réaction d'estérification sur groupement hydroxyle 189

4.3 Formation d'organosulfates par hydrolyse du limonène-oxyde en milieu acide..... 190

4.4 Formation hétérogène d'organosulfates à partir de la réaction d'ozonolyse de COV ... 194

4.4.1 Ozonolyse du 2,3-diméthyl-2-butène (TME) en présence de particules acidifiées .. 194

4.4.2 Ozonolyse du limonène en présence de particules acidifiées 200

4.4.3 Décroissance du limonène-oxyde dans différentes conditions expérimentales 203

5 Conclusion 207

6 Bibliographie..... 208

Chapitre IV : Caractérisation du processus de fragmentation par CHARON-PTR-ToF-MS et étude de la volatilité de l'aérosol organique secondaire lors de l'ozonolyse de composés volatils biogéniques en réacteur à écoulement. 217

1 Caractérisation du phénomène de fragmentation par CHARON-PTR-ToF-MS 219

1.1 Etude de la fragmentation de composés purs en phase particulaire 219

1.1.1 Analyse des spectres de masse 219

1.1.2 Quantification du signal 221

1.1.3 Détermination des spectres de fragmentation..... 223

1.1.4 Corrections apportées sur les ions détectés 225

1.2 Application de la correction sur la fragmentation à des mesures d'air ambiant..... 227

2 Détermination de la volatilité de l'AOS issu de l'ozonolyse de COV_B..... 230

2.1 Conditions expérimentales et objectif 230

2.2 Mesure de la volatilité moyenne de l'aérosol issu de l'ozonolyse de COV_B..... 231

3 Conclusion 240

4 Bibliographie..... 241

Conclusion générale 248

Liste des Figures 252

Liste des Tableaux 259

Liste des Schémas.....261

Annexes 262

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

A la fin de l'année 2015 s'est tenue la vingt-et-unième conférence des parties (COP 21) à Paris, ayant pour objectif initial la mise en place de règlementations contraignantes pour les pays signataires en ce qui concerne l'émission de gaz à effet de serre (GES) afin de limiter le réchauffement climatique à moins de 2°C par rapport à l'ère préindustrielle. Le réchauffement climatique est un phénomène observable et quantifiable, et déjà une réalité quotidienne pour un nombre croissant de personnes à travers la planète, mais également pour la biosphère se trouvant dans l'incapacité de réagir à une augmentation de la température moyenne aussi brutale. Les milieux côtiers sont les premiers touchés, notamment par l'augmentation du niveau des mers, contraignant la population à se déplacer. Le terme « réfugiés climatiques » a ainsi été inventé pour qualifier les personnes forcées à changer d'habitat. Bien souvent cependant, les sources d'émission les impactant se trouvent en général géographiquement très éloignées, soulignant le caractère global de ce phénomène. Outre la hausse du niveau des océans, le réchauffement des eaux provoque également une raréfaction de la population piscicole, impactant de fait la vie de plusieurs millions de personnes. Les milieux polaires sont soumis aux augmentations de température les plus importantes, tandis que les milieux désertiques arides voient leurs accès à l'eau potable toujours plus difficiles.

L'influence anthropogénique sur le réchauffement climatique, c'est-à-dire provenant de l'Homme et de ses activités, est indéniable, et la société d'aujourd'hui tend à prendre conscience de son rôle dans la préservation de la biosphère. Créé en 1988, le Groupe International d'Experts sur le Climat (GIEC), dont le rôle de collecte et de diffusion de l'information a été récompensé par l'obtention du Prix Nobel de la Paix en 2007, produit un rapport basé sur les plus récentes découvertes scientifiques destiné non seulement au public, mais également aux décideurs politiques.

Si les émissions de GES sont responsables du réchauffement global auquel nous sommes confrontés aujourd'hui, les émissions de polluants sont aussi importantes en ce qui concerne la santé humaine. L'intérêt de la communauté scientifique envers la pollution atmosphérique a certainement commencé dans les années 50, lors de l'évènement appelé « The Great Fog » qui a touché Londres et qui a provoqué la mort prématurée et inexpliquée de plus de 12.000 personnes à court et long termes (**Bell et Davis, 2001**). Lors de cet évènement sans précédent, la concentration en particules PM_{10} (dont le diamètre est inférieur à 10 µm), a atteint 3.000 µg/m^3, alors que la moyenne annuelle à Londres est aujourd'hui de 30 µg/m^3 (**Davis et al., 2002**). Ce phénomène est aujourd'hui expliqué par les émissions des centrales à charbon, dont l'économie déclinante du pays les obligeait à brûler du charbon de mauvaise qualité dont la teneur en soufre était importante (**Bates, 2002**). L'hiver particulièrement

rigoureux a ainsi engendré une stagnation et donc une concentration de ces polluants à la surface. Plus tard, en 1955, Los Angeles était confrontée à un phénomène d'ampleur tout aussi importante. Les sources de cette pollution étaient ici liées à la lumière solaire induisant une formation d'ozone par la réaction entre les oxydes d'azote et les composés organiques présents dans l'air. Afin d'éviter que des évènements dramatiques pour la santé publique ne se reproduisent, des régulations sur les émissions de polluant ont alors été instaurées. En France, des pics de pollution sont aujourd'hui régulièrement détectés en zone urbaine, notamment lors de périodes exceptionnellement froides ou chaudes. Cependant, l'amplitude de ces pics de pollution est sans commune mesure avec ceux mesurés dans les pays en développement, notamment en Asie du sud-est, où les maladies respiratoires chroniques sont devenues un fléau auquel la population est confrontée. L'essor démographique fulgurant, le développement industriel important et le non-contrôle des systèmes de combustion sont un frein à l'amélioration de la qualité de l'air dans ces régions.

Néanmoins, aucune mesure concrète et efficace ne peut être prise si la formation des polluants atmosphériques, notamment des particules fines qui en constituent une composante importante, n'est pas correctement comprise. La communauté scientifique spécialisée en chimie de l'atmosphère voue un effort important à cette compréhension, même si des lacunes subsistent encore aujourd'hui, notamment sur leurs sources d'émissions ou de formation et l'évolution des particules au sein de la troposphère. Par ailleurs, le rôle des aérosols dans le réchauffement climatique étant ambivalent, il demeure difficile à estimer et varie grandement selon leur source d'émission et le milieu dans lequel ils évoluent. Les aérosols en général, dont la composition peut être radicalement différente, présentent en effet un forçage radiatif de -0.85 à +0.15 W/m^2 (**IPCC AR5, 2015**). Ainsi, ils peuvent soit diminuer le flux d'énergie reçu par la surface soit l'augmenter. La composante organique de l'aérosol varie d'un milieu à l'autre. Cependant, elles peuvent atteindre des teneurs allant jusqu'à 90% dans les régions tropicales où les émissions de composés organiques sont importantes (**Kanakidou et al., 2005**). Les modèles atmosphériques sont notamment employés pour modéliser la teneur en aérosols en fonction des conditions initiales de température, d'humidité relative et des composés organiques présents. La disparité entre les prédictions faites par ces modèles et les mesures de terrain souligne la compréhension incomplète de la formation de l'aérosol et de son devenir. Ainsi, il est aujourd'hui crucial de comprendre ces processus afin de pouvoir lutter de manière efficace pour la préservation de la qualité de l'air et contre le réchauffement global.

Ce travail de thèse a pour objectif d'apporter des connaissances sur les processus de formation des aérosols organiques à partir de l'oxydation par l'ozone de composés organiques, notamment en présence de soufre et d'évaluer l'impact des conditions initiales sur leur formation. La génération de composés organiques soufrés (**Liggio et Li, 2006**) et acides (**Glasius et al., 2000**) joue un rôle significatif

dans la génération des aérosols organiques, et caractériser ce processus permettrait une avancée notable dans l'amélioration de la qualité de l'air. Pour ce faire, des expériences en chambre de simulation atmosphérique ont été réalisées au sein du laboratoire ICARE (Orléans, France) ainsi qu'en réacteur à écoulement au sein de l'Université de Innsbruck (Autriche). La réalisation de telles expériences passe obligatoirement par la capacité à collecter et mesurer la composition chimique de l'aérosol formé par ces réactions d'oxydation par l'ozone. Par conséquent, l'utilisation d'instruments dédiés à la mesure de la composition des particules a été au centre de ce travail. Au laboratoire ICARE, un système de collecte des particules sur filtre Téflon a été installé et couplé à un spectromètre de masse à temps de vol et à ionisation chimique. A l'Université de Innsbruck, ces études ont permis la caractérisation d'un système d'échantillonnage et de mesure des aérosols en temps réel, également couplé à un spectromètre de masse.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente une synthèse des données collectées dans la littérature afin d'évaluer l'état des connaissances sur la formation des aérosols organiques ainsi que des composés soufrés ;
- Le second chapitre expose les différents systèmes et instruments impliqués lors de ces études, plus particulièrement sur les spectromètres de masses largement utilisés dans ce travail ;
- Le troisième chapitre présente les résultats des travaux conduits en chambre de simulation atmosphérique sur la formation des composés d'oxydation participant à la formation des aérosols organiques ;
- Enfin, le quatrième et dernier chapitre est dédié à la caractérisation du système de prélèvement des aérosols en temps réel et son application sur des réactions d'ozonolyse en réacteur à écoulement.

Ce travail de thèse a été financé par le laboratoire d'excellence VOLTAIRE (VOLatils – Terre, Atmosphère et Interactions – Ressources et Environnement), et rentre dans le cadre des projets européens Eurochamp-2020 (Grant agreement N°730997) et MARSU (MARine atmospheric and Science Unraveled: analytical and mass spectrometric techniques development and application – Grant agreement N°690958) ainsi que de l'ANR COGNAC (Chemistry of Organic biradicals : GeNesis of Atmospheric Aerosols – Référence : ANR-13-BS06-0002).

Bibliographie

Bell, M. L.; Davis, D. L. Reassessment of the Lethal London Fog of 1952: Novel Indicators of Acute and Chronic Consequences of Acute Exposure to Air Pollution. *Environmental Health Perspectives* **2001**, *109* (suppl 3), 389–394.

Davis, D. A Look Back at the London Smog of 1952 and the Half-Century Since. *Environmental Health Perspectives* **2002**, *110* (12).

Glasius, M.; Lahaniati, M.; Calogirou, A.; Di Bella, D.; Jensen, N. R.; Hjorth, J.; Kotzias, D.; Larsen, B. R. Carboxylic Acids in Secondary Aerosols from Oxidation of Cyclic Monoterpenes by Ozone. *Environmental Science & Technology* **2000**, *34* (6), 1001–1010.

Kanakidou, M.; Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N.; Barnes, I.; Dentener, F. J.; Facchini, M. C.; Van Dingenen, R.; Ervens, B.; Nenes, A.; Nielsen, C. J.; et al. Organic Aerosol and Global Climate Modelling: A Review. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2005**, *5* (4), 1053–1123.

Liggio, J.; Li, S.-M. Organosulfate Formation during the Uptake of Pinonaldehyde on Acidic Sulfate Aerosols. *Geophysical Research Letters* **2006**, *33* (13).

Myhre, G., D. Shindell, F.-M. Breon, W. Collins, J. Fuglestvedt, J. Huang, D. Koch, J.-F. Lamarque, D. Lee, B. Mendoza, T. Nakajima, A. Robock, G. Stephens, T. Takemura and H. Zhang: Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment. Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, **2013**.

CHAPITRE I

Chapitre I : Contexte scientifique

L'atmosphère terrestre, tirant son nom des mots grecs « atmos » (vapeur) et « sphaîra » (sphère), n'est pas une couche uniforme entourant le globe, mais présente au contraire une stratification marquée qu'il convient de séparer selon plusieurs couches (**Figure 1**). La couche dans laquelle nous évoluons au quotidien, la troposphère, contient l'essentiel de la masse de l'atmosphère où se passent les phénomènes météorologiques. Le gradient thermique au sein de la troposphère est négatif avec l'altitude jusqu'à une certaine zone où il redevient positif, appelée tropopause, et qui marque la frontière entre troposphère et stratosphère, limitant les échanges de matière entre ces deux régions de l'atmosphère. L'altitude de la tropopause n'est pas identique sur toute la surface du globe, mais à tendance à décroitre avec la latitude. On estime néanmoins cette altitude à environ 12 km à nos latitudes. Dans la stratosphère se trouve notamment la couche d'ozone qui protège la surface des rayons ultraviolets de forte énergie. Au-delà se trouvent ensuite la mésosphère, la thermosphère et enfin l'exosphère, séparant de manière diffuse l'atmosphère terrestre de l'espace. La troposphère étant la partie de l'atmosphère dont la chimie affecte la qualité de l'air ainsi que le climat, nous nous intéresserons exclusivement à cette couche.

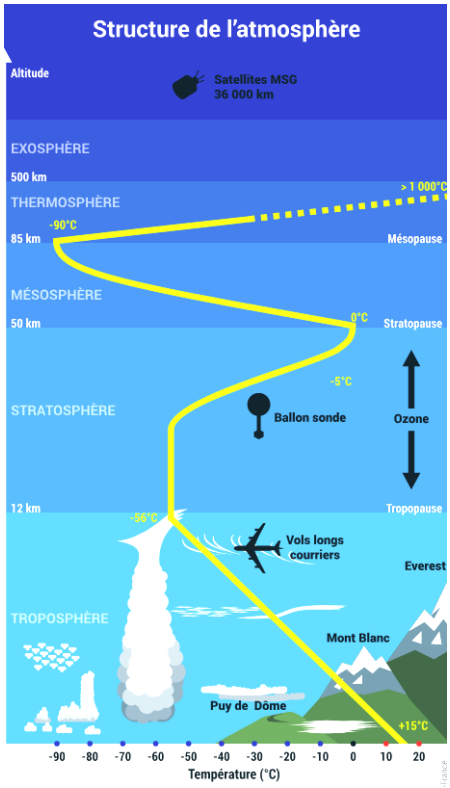


Figure 1 : Les différentes couches de l'atmosphère et gradient thermique (°C) associé (Source : Météo-France).

Bien qu'une faible proportion puisse se retrouver dans la stratosphère, l'essentiel des émissions en différents gaz se retrouve donc au sein de la troposphère où ils vont pouvoir réagir. Relativement homogène durant la journée, le refroidissement radiatif de la surface induit la stratification de la troposphère nocturne au coucher du Soleil. Ce phénomène donne alors naissance à une couche limite stable et d'épaisseur pouvant atteindre plusieurs centaines de mètres selon les conditions météorologiques **(von Engeln et Texeira. 2013 ; Wang et al., 2015).** Les faibles échanges avec les couches supérieures de la troposphère provoquent une tendance à l'accumulation des polluants durant la nuit, affectant ainsi la qualité de l'air. L'atmosphère est composée pour sa plus grande partie de dioxygène (O_2), d'azote (N_2), d'argon (Ar) et de dioxyde de carbone (CO_2) qui sont des composés relativement inertes. La somme de ces trois espèces représente plus de 99.99 % de la totalité des espèces chimiques que contient l'atmosphère. Pour autant, les 0.01 % restants représentent des milliers d'espèces différentes qui sont cruciales en chimie atmosphérique, et constituent l'essentiel de sa réactivité.

1 Composés organiques volatils (COV)

L'Union Européenne définit, dans sa directive 2004/42/CE, les composés organiques volatils comme étant « tout composé organique ayant une température d'ébullition inférieure ou égale à 250°C mesurée à une pression atmosphérique standard de 101.3 kPa ». La notion de volatilité de ces composés repose sur le fait qu'ils aient une pression de vapeur saturante élevée, c'est-à-dire qu'ils se retrouvent majoritairement dans la phase gazeuse à des températures et pressions atmosphériques dites standards. Les COVs sont émis dans l'atmosphère par deux sources principales.

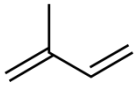
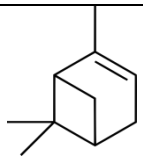
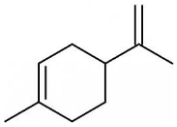
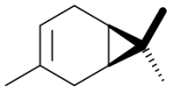
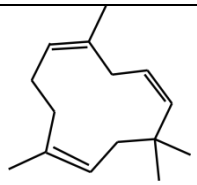
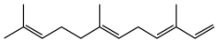
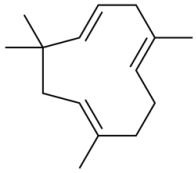
Premièrement, la biosphère en général, comprenant à la fois la végétation qui est la source la plus importante à l'échelle globale **(Guenther et al., 1995 ; Lathière et al., 2006 ; Sindelarova et al., 2014)** ainsi que les océans (**Mungall et al., 2017**), les volcans (**Tassi et al., 2009**) et les sols (**Leff et al., 2008**). Ensuite, les activités humaines jouent un rôle non-négligeable dans l'émission de COV, du fait notamment de la combustion d'énergies fossiles.

Les COV peuvent aussi être formés de façon secondaire, c'est-à-dire produits *in situ* dans l'atmosphère par diverses réactions chimiques. Ces composés organiques, du fait de leur structure, sont pour la plupart très réactifs dans l'atmosphère pour mener, à la suite d'oxydations successives, à des produits d'oxydation de moins en moins volatils pouvant in fine participer à la naissance ou à la croissance d'aérosols. Ces réactions de fonctionnalisation menant à la formation d'aérosols sont en compétition avec les réactions de décomposition. L'étude de ces composés et de leur devenir dans l'atmosphère est donc essentielle pour comprendre leurs différents impacts sur notre environnement. Il est à noter que dans la suite de ce manuscrit, le méthane (CH_4) n'est pas inclus dans la dénomination COV.

1.1 Les COV biogéniques

Les COV biogéniques (COV_B) sont composés de plusieurs classes, celles-ci étant toutes dérivées de l'isoprène et ayant ainsi pour formule $(C_5H_8)_n$, n étant le nombre d'unités d'isoprène qui la compose (Table 1). Même si les terpènes en général sont des hydrocarbures, ils peuvent également comporter différents groupements oxygénés (acide, cétone, aldéhyde) et sont considérés comme des composés terpéniques tant que leur squelette carboné est dérivé de l'isoprène.

Table 1 : Classes de COV biogéniques, émissions associées et exemples.

Classe	Formule	Emissions ($Tg.an^{-1}$)	Exemples	Structure
Hemiterpène n = 1	C_5H_8	392 (Zimmerman, 1979) 563 (Guenther et al., 1995) 594 (Sindelarova et al., 2014)	Isoprène	
Monoterpène n = 2	$C_{10}H_{16}$	95 (Sindelarova et al., 2014) 144 (Guenther et al., 1995) 157 (Guenther et al., 2012)	α-pinène	
			Limonène	
			Δ^3-carène	
Sesquiterpène n = 3	$C_{15}H_{24}$	20 (Sindelarova et al., 2014) 29 (Guenther et al., 2012)	Caryophyllène	
			α-Farnesène	
			α-Humulène	

Outre ces hydrocarbures, certains alcools (ex : méthanol, 130 ± 4 $Tg.an^{-1}$), composés carbonylés (ex : acétaldéhyde, 19 ± 1 $Tg.an^{-1}$) et acides (ex : acide acétique, 3.5 ± 0.2 $Tg.an^{-1}$) peuvent également être émis par la biosphère en quantité importante (**Sindelarova et al., 2014**).

Etant donné l'importance des émissions en isoprène à l'échelle globale, et leur impact sur la chimie atmosphérique, de nombreuses études ont estimé la quantité totale d'isoprène émise à l'aide de modèles globaux, régionaux ou de mesures satellitaires (**Figure 2**). Les différences observées sur toutes ces valeurs d'émission sont principalement issues des types de modèles utilisés ainsi que de la période d'étude considérée.

Néanmoins, les émissions globales totales de COV_B sont estimées à 1150 $TgC.an^{-1}$ (1Tg = 10^{12} g) et sont majoritairement dominées par les émissions d'isoprène (57%), tandis que les monoterpènes représentent 14% (**Sindelarova et al., 2014**).

Les COV autres qu'isoprène et monoterpènes contribuent, quant à eux, à plus de la moitié des émissions globales totales. **Sindelarova et al. (2014)** estiment que les émissions totales par la végétation terrestre s'élèvent à 760 $TgC.an^{-1}$, avec l'isoprène étant le contribuant majeur à ces émissions (70%), suivis par les monoterpènes (11%), le méthanol (6%), l'acétone (3%), les sesquiterpènes (2.5%). L'isoprène est émis par un grand nombre d'espèces végétales (liste détaillée : http://www.es.lancs.ac.uk/cnhgroup/iso-emissions.pdf) à travers le globe, pouvant jouer un rôle dans la thermotolérance des espèces synthétisant de l'isoprène **(Sharkey et al., 2014)**. L'isoprène est émis par les feuilles des plantes **(Harley et al., 1999 ; Monson et al., 2012)** dont le taux dépend notamment de la quantité de lumière disponible ainsi que de la température **(Guenther et al., 1993)**.

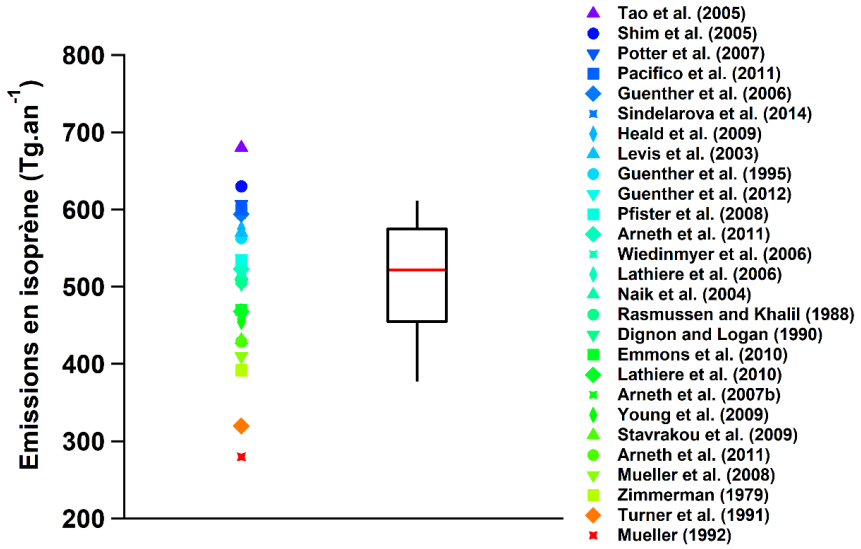


Figure 2 : Emissions globales d'isoprène (Tg/an) estimées par de précédentes études. La boîte à moustache représente les différentes statistiques associées aux études considérées.

Si l'isoprène apparaît comme l'espèce biogénique la plus importante en termes d'émissions atmosphériques, les monoterpènes représentent également une part non-négligeable (**Figure 3**). **Guenther et al. (2012)** estiment l'émission globale de monoterpènes à environ 162.3 $Tg.an^{-1}$ pour l'année 2000 et à 95 ± 3 $Tg.an^{-1}$ par **Sindelarova et al. (2014)** pour la période 1980-2010. Les monoterpènes sont produits par les plantes dans un but défensif contre les herbivores **(Litvak et Monson, 1998)** ou de lutte contre un stress induit par un taux critique d'ozone **(Loreto et al., 2004)**. Les émissions directes de monoterpènes sont, comme pour l'isoprène, dépendantes de la température et de la lumière disponible pour certaines espèces végétales à feuilles larges **(Schurgers et al., 2009** et références incluses).

L'isoprène et les monoterpènes constituent une grande partie des COV biogéniques, auxquels viennent s'ajouter la famille des sesquiterpènes, dont le squelette carboné est composé de 3 unités isopréniques. Du fait de leur plus grande réactivité envers les oxydants atmosphériques, les sesquiterpènes sont difficilement mesurables de manière directe si la méthode d'échantillonnage n'est pas spécialement conçue pour la mesure de ces composés et donc, sont peu étudiés.

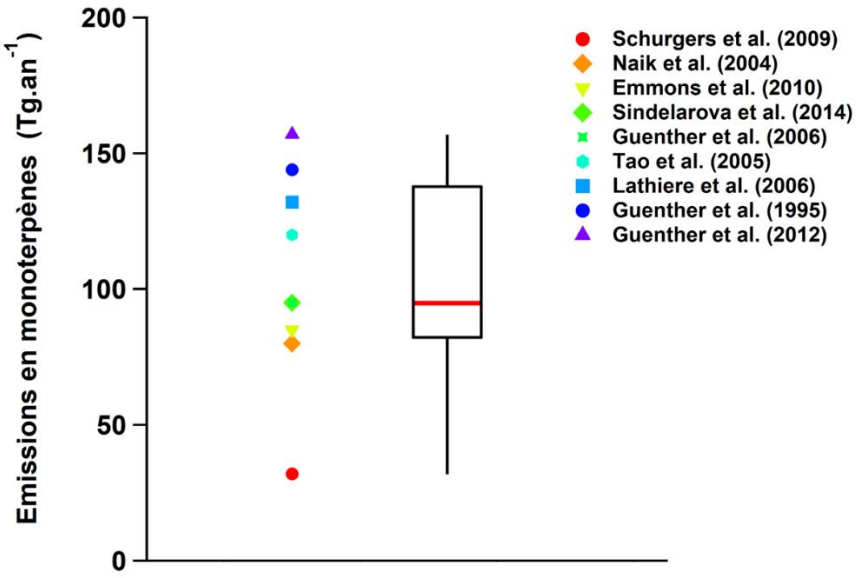


Figure 3 : Emissions globales de monoterpènes (Tg/an) estimées par de précédentes études. La boîte à moustache représente les différentes statistiques associées aux études considérées.

Helmig et al. (2006, 2007) ont utilisé des sacs de Téflon FEP fermés contenant également des piégeurs d'ozone pour limiter la réactivité des sesquiterpènes afin d'estimer les émissions de certaines espèces de pins. **Guenther et al. (2012)** évaluent la production de sesquiterpènes à environ 29 $Tg.an^{-1}$, ce qui représente 2.7% des émissions totales en COV_B à l'échelle globale. **Sindelarova et al. (2014)** présentent une valeur similaire de 20 ± 1 $Tg.an^{-1}$, et une contribution relative de 2.4%. Comme les

autres familles de COV_B présentées précédemment, les sesquiterpènes ont un taux de production par les plantes positivement corrélé à la température et à la lumière disponible, avec des variations journalières et saisonnières observées (**Duhl et al., 2008**), indiquant leur rôle important dans un contexte de réchauffement climatique. Les émissions de COV_B ne sont pas distribuées de manière homogène à la surface du globe, mais se retrouvent essentiellement au niveau des tropiques, où la végétation est la plus dense en plus des températures plus élevées en moyenne **(Guenther et al., 1995)**. En effet, quels que soit les modèles utilisés, les régions tropicales (Amérique du Sud, Afrique équatoriale et Asie du Sud-Est) sont les régions du globe ayant une contribution majeure dans les émissions globales d'isoprène (**Sindelarova et al., 2014 ; Stravakou et al., 2014 ; Mueller et al., 2008 ; Arneth et al., 2007 ; Guenther et al., 2006**).

Les composés oxygénés, entrant également dans la catégorie des COV_B, peuvent être émis en quantités non-négligeables dans l'atmosphère, et leur contribution aux émissions totales de COV_B est estimée à environ 10-20% (**Guenther et al., 2012**). Les « autres COV » ($C_xH_yO_z$, **Guenther et al., 1995**) peuvent parfois représenter plus de 41% des émissions en Europe (**Poupkou et al., 2010**). **Jacob et al. (2005)** estiment la production naturelle de méthanol (CH_3OH) à environ 240 $Tg.an^{-1}$, avec comme sources principales la croissance et la décomposition des plantes, la réaction de CH_3O_2 avec lui-même ou d'autres radicaux peroxy organiques ou encore la combustion de biomasse. L'acétone (C_2H_6O) est également produite de manière directe mais est surtout un produit secondaire de l'oxydation des monoterpènes **(Khan et al., 2015)**, avec une production annuelle totale estimée à 73 Tg par ces mêmes auteurs (37 $Tg.an^{-1}$ dans l'étude de **Sindelarova et al., 2014** ; 94 $Tg.an^{-1}$ dans l'étude de **Jacob et al., 2002**).

Si l'émission de COV_B représente une quantité considérable rapportée à l'échelle planétaire, les COV anthropogéniques (COV_A), c'est-à-dire les composés émis directement par les activités humaines, peuvent se retrouver majoritaires dans les zones fortement urbanisées ou proches de centrales électriques utilisant les combustibles fossiles comme source d'énergie.

1.2 Les COV anthropogéniques

Les sources de COV_A sont nombreuses du fait de la grande diversité des activités anthropiques. En France, le Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) établit un inventaire d'émission des émissions anthropiques, incluant non seulement les COV_A mais aussi les émissions de composés inorganiques ou de particules. Ainsi, les émissions de COV_A en France sont estimées à environ 0.62 Tg en 2015 et réparties suivant différents secteurs d'activités, le principal étant l'utilisation des solvants (**Figure 4**). Du fait de l'évolution de la législation concernant l'émission des véhicules, le transport routier représente 9% en 2015, contre 42% en 1990.

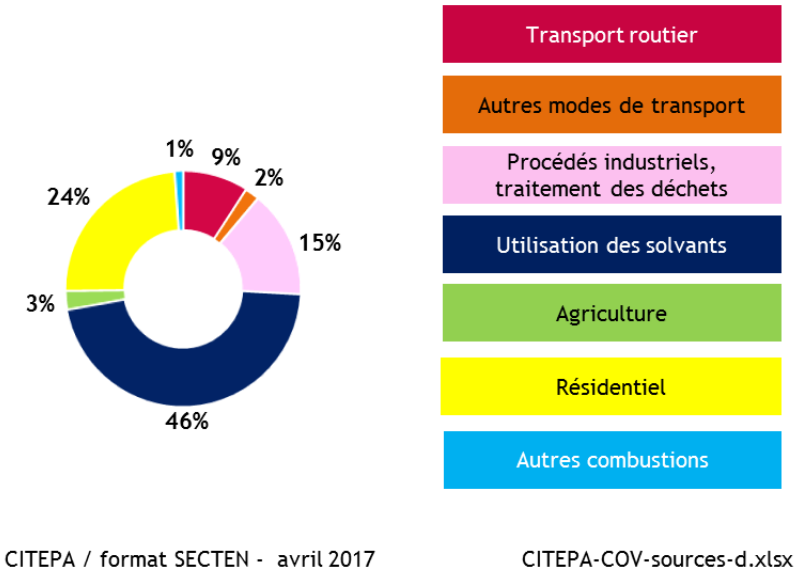


Figure 4 : Répartition des émissions en COV_A en France, par secteur d'activité (modifié à partir des données fournies en libre accès par le CITEPA).

A l'échelle du globe, les émissions anthropiques de COV sont estimées à 130 $Tg.an^{-1}$ (**Lamarque et al., 2010**), soit 17.1% des émissions totales en COV biogéniques et anthropogéniques, basé sur les valeurs d'émissions de COV_B données dans la littérature. Du fait de leur taux d'urbanisation très élevé, les grandes mégapoles mondiales sont les plus concernées par les émissions de COV_A, et les études sont nombreuses, notamment en Asie, pour évaluer les impacts de ces composés sur la qualité de l'air. **Zheng et al. (2017)** évaluent les émissions de COV_A à 29.4 Tg pendant l'année 2013 en Chine, valeur déjà supérieure aux 25.4 Tg prédits pour l'année 2020 par **Wei et al. (2011)**. Le secteur du transport, l'utilisation de solvants et l'évaporation des carburants sont les sources principales de COV_A.

En Inde, autre pays qui voit sa démographie augmenter fortement ces dernières décennies, les émissions en COV_A sont évaluées à 9.8 Tg pour l'année 2010 (**Sharma et al., 2015**), le chauffage par combustion de biomasse étant la contribution principale à ces émissions (59.8%). Les émissions de COV_A aux Etats-Unis ont diminué de 41% entre les années 1970 et 2000, la majorité de ces émissions venant des transports et des procédés industriels (**Lamarque et al., 2010**).

Les activités anthropiques générant des émissions étant variées, un grand nombre de familles chimiques peuvent être mesurées dans l'atmosphère. En France, selon la CITEPA, les COV_A ayant été émis en 2014 sont essentiellement des alcanes, alcènes, alcools et aromatiques (23, 17, 15 et 13%, respectivement). Dans les mégalopoles chinoises telles que Shanghai, Nanjing ou Beijing, les alcanes sont également majoritaires (**Cai et al., 2010 ; An et al., 2014 ; Wang et al., 2016**) alors que les hydrocarbures insaturés sont les COV_A prédominants en Inde (**Sharma et al., 2015**).

2 Oxydants dans l'atmosphère : OH, NO_3 et ozone (O_3)

2.1 Radical OH·

Une fois les composés volatils organiques émis dans l'atmosphère, ceux-ci peuvent suivre plusieurs voies d'élimination, évitant ainsi leur accumulation. Certains instruments ayant une haute fréquence d'acquisition et permettant la mesure de flux de matière ont permis de démontrer que les COV peuvent se déposer de façon directe (**Velasco et al., 2005 ; Ruuskanen et al., 2011 ; Cappellin et al., 2017**), avec un effet positif de l'humidité relative (RH) (**Rantala et al., 2015**). Cependant, leur oxydation demeure la voie principale de leur élimination, notamment par le radical hydroxyle OH· duquel dépend ainsi leur temps de vie.

Les premières études sur ce radical ont été notamment menées par **Bates et Witherspoon (1952)**, puis par **Levy (1971,1972)** qui établit pour la première fois la source et la concentration troposphérique de OH·. Le radical hydroxyle provient essentiellement de la photolyse de l'ozone (O_3) à une longueur d'onde inférieure à 315 nm en présence de vapeur d'eau. Les photons, à cette longueur d'onde, possèdent une énergie suffisante à la formation d'oxygène atomique à l'état excité $O(^1D)$ (R3), nécessaire à la production de OH· (R4b). Au-delà de cette longueur d'onde, la photolyse de O_3 mène à la production d'oxygène atomique de plus basse énergie $O(^3P)$ (R1) qui formera de nouveau de l'ozone par réaction avec du dioxygène O_2 (R2).

$$O_3 + h\nu \xrightarrow{\lambda > 315\ nm} O(^3P) + O_2 \qquad \text{(R1)}$$

$$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad \text{(R2)}$$

Le schéma de formation de OH· peut donc se résumer par la série de réactions suivante :

$$O_3 + h\nu \xrightarrow{\lambda < 315\ nm} O(^1D) + O_2 \qquad \text{(R3)}$$

$$O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M \qquad \text{(R4a)}$$

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2\,OH \qquad \text{(R4b)}$$

La formation de OH· nécessite donc de la lumière dont les photons sont suffisamment énergétiques pour que cette série de réactions puisse être d'une importance significative dans l'atmosphère. Ainsi, les concentrations en radical OH· seront maximales aux heures où le soleil atteint son point zénithal à la saison estivale. Cependant, du fait de sa forte réactivité, la concentration en OH· demeure faible dans l'atmosphère. La majorité des études réalisées reporte des valeurs comprises entre 10^6 et 10^7 molécules.cm^{-3} en journée (soit < 1 ppt à pression et température standards ; 1 ppt = 1 partie par trillion soit 1 molécule sur 10^{12} molécules) (**Stone et al., 2012** et références associées).

D'autres sources de radicaux OH· ont été reportées, étant parfois majoritaires en terme de production de OH· que la photolyse de O_3. La photolyse de HONO, de formaldéhyde, de composés carbonylés et l'ozonolyse d'alcènes ont été mentionnées comme sources dominantes lors de plusieurs campagnes estivales dédiées à la mesure d'espèces radicalaires (**Emmerson et al., 2007** ; **Dusanter et al., 2009**). La mesure de OH· reste difficile, mais possible en laboratoire et sur le terrain grâce notamment aux techniques de fluorescence induite par laser (FIL) (**Hard et al., 1986** ; **Creasey et al., 1997**), de spectrométrie de masse à ionisation chimique (CIMS) (**Eisele et al., 1994 ; Kukui et al., 2008**) ou de spectroscopie par résonance électronique (**Stokes et al., 1994**).

Une fois formé, OH· peut suivre différentes voies réactionnelles (**Figure 5**). La réaction de OH· avec CO ou O_3 d'une part ou avec des COV d'autre part, mène à la formation de radicaux hydroperoxy (HO_2) ou peroxy (RO_2), respectivement. Dans des environnements urbanisés, c'est-à-dire en présence de NO_X (NO_X = NO + NO_2), la réaction de HO_2 avec NO peut mener à une production nette d'ozone selon la série de réactions suivante :

$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2 \qquad \text{(R5)}$$

$$NO_2 + h\nu \xrightarrow{\lambda<420\,nm} NO + O(^3P) \qquad \text{(R6)}$$

$$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad \text{(R2)}$$

Par ailleurs, la réaction de OH· avec NO_2 et menant à la formation d'acide nitrique (HNO_3) peut être significative en atmosphère urbaine (**Ren et al., 2003**). Si la réactivité du radical OH· est maximale en été, sa concentration n'est cependant pas nulle en hiver, et des concentrations jusqu'à 4.10^6 molecules.cm^{-3} ont été mesurées lors d'une campagne hivernale en Grande-Bretagne dans une zone dont la signature atmosphérique est dominée par le trafic routier (**Heard et al., 2004 ; Emmerson et al., 2005**).

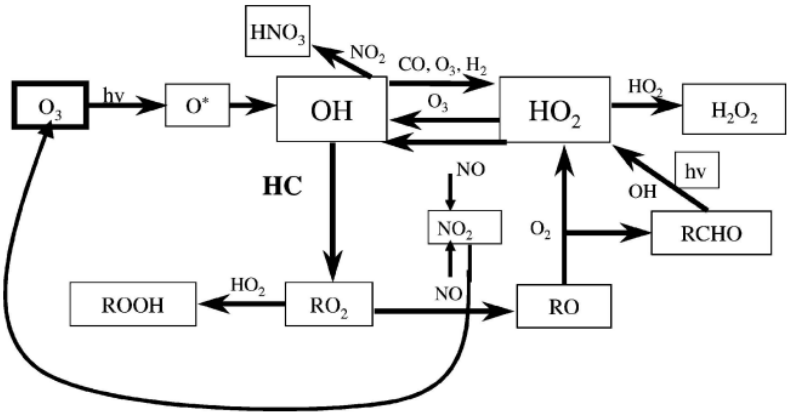


Figure 5 : Mécanisme réactionnel du radical OH· (Emmerson et al., 2005a).

En atmosphère rurale, la production majoritaire de OH· peut venir d'une source considérée comme mineure en atmosphère urbaine comme la photolyse de H_2O_2 (**Lelieveld et al., 2016**). De plus, dans ces régions isolées où les COV_B peuvent être majoritaires et considérant l'importante réactivité du radical hydroxyle envers certains COV_B (**Table 2**), des études ont montré que les modèles atmosphériques sous-estimaient grandement les puits du radical OH· (également appelée « réactivité de OH· »). La chimie impliquant les COV_B, notamment l'isoprène, peut être responsable des différences observées entre mesures et modèles (**Tan et al., 2001 ; Di Carlo et al., 2004 ; Lelieveld et al., 2008 ; Sinha et al., 2010 ; Mogensen et al., 2011**).

Le temps de vie moyen de OH· dans la troposphère à l'échelle du globe est d'environ 1.5 s, alors qu'il est deux ordres de grandeur plus faible, soit 0.01 s, au-dessus de la forêt amazonienne du fait des sources importantes en isoprène (**Lelieveld et al., 2016**). La voie principale de réaction de l'isoprène par OH· implique l'addition de OH sur le(s) double(s) liaison(s) >C=C<, menant à la formation d'un radical peroxyde RO_2· (**Atkinson, 1997**). Du fait qu'ils contiennent une voire plusieurs doubles liaisons, les COV biogéniques tels que les terpènes sont particulièrement réactifs envers OH· à tel point que la réaction entre isoprène et OH· représente 85% des pertes en isoprène dans l'atmosphère (**Paulot et al., 2012**).

Table 2 : Constantes de réaction entre isoprène, a-pinène, limonène et OH·, à 298K.

COV_B	$k_{COV+OH\cdot}$ ($cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$) à 298 K	Référence
Isoprène	1.0×10^{-10}	
α-pinène	5.3×10^{-11}	IUPAC
Limonène	1.7×10^{-10}	

2.2 Radical NO_3·

La capacité oxydante de l'atmosphère est étroitement liée à l'efficacité avec laquelle le radical OH· réagit avec les polluants atmosphériques, mais n'est cependant pas nulle durant la nuit du fait de la réactivité du radical NO_3· avec certaines familles chimiques. Durant la nuit, la chimie du radical nitrate impacte de façon significative la disponibilité en NO_X et O_3 lors du jour suivant (**Dentener et Crutzen, 1993**).

La voie de formation principale du radical nitrate est l'oxydation du dioxyde d'azote par l'ozone (R8), bien que la réaction entre OH· et HNO_3 (**Brown et al., 2001**) ou encore la photolyse de composés organonitrates peuvent aussi mener à la production de NO_3· (**Flowers et al., 2005**).

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2 \qquad \text{(R7)}$$

Du fait de sa photolyse efficace (R8a-b), la concentration en NO_3· est typiquement de l'ordre de quelques ppt ce qui en fait un puits important durant la journée. **Geyer et al. (2003)** ont observé par des mesures au sol à Houston, des concentrations en NO_3· de 5 ppt 3 heures avant et 31 ppt lors du coucher du soleil. **Brown et al. (2005)** ont également reporté des valeurs inférieures à 1ppt lors de différents vols au-dessus de la Nouvelle-Angleterre. Par ailleurs, le temps de vie de NO_3· est très limité en présence de NO, la constante de réaction entre ces deux espèces étant élevée (k_{R9}= $2.7.10^{-11}$ $cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$ à 298K selon les recommandations IUPAC).

$$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O \qquad \text{(R8a)}$$

$$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2 \qquad \text{(R8b)}$$

$$NO_3 + NO \rightarrow 2NO_2 \qquad \text{(R9)}$$

La formation de NO_3· nécessitant la présence de NO_2, le radical nitrate est, dans la plupart des conditions atmosphériques usuelles, accompagné de N_2O_5 avec lequel il est en équilibre thermique selon une constante d'équilibre K_{eq} dépendant de la température ambiante (**Osthoff et al., 2007**) :

$$NO_3 + NO_2 + M \rightarrow N_2O_5 + M \qquad \text{(R10)}$$

$$N_2O_5 + M \rightarrow NO_3 + NO_2 + M \qquad \text{(R10b)}$$

Outre la photolyse et la réaction avec NO, la réaction entre NO_3· et certains COV peut représenter un vecteur d'élimination important de ce radical. L'oxydation des hydrocarbures saturés (alcanes) par NO_3· est beaucoup plus lente que pour les insaturés (alcènes) et se fait par l'abstraction d'un atome d'hydrogène, de manière similaire à l'oxydation par OH·, formant un radical alkyl et HNO_3. Les alcènes, quant à eux, réagissent principalement par l'intermédiaire de leur double liaison avec addition du radical NO_3· ou abstraction d'un atome d'hydrogène (**Atkinson, 1997**). La substitution des

deux extrémités de l'insaturation joue un rôle favorable dans la réactivité de l'alcène vis-à-vis de NO_3·, expliquant notamment la différence de réactivité entre l'isoprène et le limonène (**Ng et al., 2017**).

Table 3 : Constantes de réaction entre isoprène, a-pinène, limonène et NO_3·, à 298K.

COV_B	$k_{COV+NO_3\cdot}$ ($cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$) à 298 K	Référence
Isoprène	6.5×10^{-13}	
α-pinène	6.2×10^{-12}	IUPAC
Limonène	1.2×10^{-11}	

Si les constantes de vitesse des réactions de NO_3· avec des alcènes possédant un squelette carboné de moins de 3 atomes de carbone sont relativement faibles (par exemple : $k_{NO3+C2H4} = 6.0 \times 10^{-16}$ $cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$), l'oxydation nocturne des composés de plus haut poids moléculaire peut représenter une chimie importante. L'oxydation des terpènes peut, par conséquent, avoir une importance majeure sur la chimie atmosphérique (**Table 3**).

Comme énoncé précédemment, les pertes principales en radical NO_3· sont sa photolyse et la réaction avec NO. Cependant, comme NO_3· et N_2O_5 sont en équilibre thermique, la perte de NO_3· peut intervenir indirectement par perte de N_2O_5. Deux voies réactionnelles principales participent à l'élimination de N_2O_5 : l'hydrolyse en phase condensée et l'adsorption sur des aérosols, l'hydrolyse de N_2O_5 en phase gaz étant très lente ($k_{N2O5+H2O} = 2.5 \times 10^{-22}$ $cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$) (**Wahner et al., 1998**).

Ces réactions peuvent avoir des conséquences importantes sur l'élimination des NO_X et de l'ozone, comme présenté dans l'étude de **Dentener et Crutzen (1993)** montrant une réduction à l'échelle globale de 50% et 9%, respectivement, dû à ces réactions hétérogènes.

Plusieurs méthodes, principalement optiques, présentent des limites de détection et des sensibilités suffisantes pour la détection de NO_3· et N_2O_5 qui existent le plus souvent en très faibles concentrations. Le radical nitrate possède deux bandes d'absorption pouvant être utilisées pour sa détection de façon non-équivoque, centrées à 662 et 663 nm. Les premières techniques de mesure employées, appelées DOAS pour *Differential Optical Absorption Spectroscopy* (Spectroscopie d'absorption optique différentielle) peuvent utiliser de la lumière passive (**Naudet et al., 1981 ; Aliwell et al., 1996**) (*i.e* lumière lunaire, stellaire ou solaire après le coucher du Soleil), ou active par l'intermédiaire d'une source de lumière artificielle (**Kern et al., 2006**) et fournissant une concentration moyenne sur une distance rectiligne pouvant parfois atteindre quelques kilomètres. L'inconvénient majeur de cette technique est sa faible résolution temporelle de l'ordre de plusieurs minutes, ne permettant pas l'étude des phénomènes physico-chimiques rapides.

Paldus et Zare (1999) ont développé la théorie de la technique de spectroscopie à cavité optique CRDS (pour *Cavity Ring-Down Spectroscopy*), mise en pratique pour la première fois *in situ* par **King et al. (2000)** pour la mesure de $NO_3\cdot$. Afin de mesurer N_2O_5 de manière concomitante, celui-ci est converti thermiquement en $NO_3\cdot$ via la réaction R10b dans une cellule optique indépendante, fournissant ainsi la somme des concentrations en $NO_3\cdot$ et N_2O_5. Cette technique présente l'avantage de posséder une fréquence d'acquisition rapide (typiquement 1 Hz) avec une limite de détection inférieure à 0.5 ppt, compatible avec l'étude de cinétiques réactionnelles nécessitant une grande précision. La technique de CRDS est largement utilisée pour la mesure de $NO_3\cdot$, mais d'autres techniques optiques (LIF) existent. De plus, la spectrométrie de masse à ionisation chimique autorise également la mesure de $NO_3\cdot$ ainsi que de N_2O_5 qui est convertit thermiquement de manière semblable à la CRDS, utilisant I^- comme source d'ions (**Slusher et al., 2004**).

2.3 Ozone (O_3)

Dans la troposphère, la molécule d'ozone joue un rôle central, non seulement en chimie atmosphérique où il est reconnu comme précurseur majoritaire du radical OH·, mais également sur le climat où il contribuerait, d'après le dernier rapport de l'IPCC (**IPCC AR5, 2014**), à un forçage radiatif positif d'environ 0.35 W/m².

Dans la stratosphère, O_3 est produit par photolyse du dioxygène à une longueur d'onde inférieure à 240 nm, dans la zone UV du spectre électromagnétique et formant le cycle de Chapman, découvert dans les années 1920 :

$$O_2 + h\nu \xrightarrow{\lambda<240\ nm} O + O \qquad \text{(R12)}$$

$$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad \text{(R2)}$$

Du fait de sa structure, O_3 absorbe la majorité du rayonnement solaire en dessous de 300 nm, rendant négligeable la formation d'ozone troposphérique par le mécanisme de Chapman. La présence d'ozone au niveau de la troposphère provient essentiellement de deux sources : L'apport de la stratosphère, et la production chimique *in situ*.

La stratosphère contenant la plus grande partie de l'ozone atmosphérique, des échanges de matière peuvent avoir lieu entre la stratosphère et la troposphère, phénomène appelé *Stratosphere-Troposphere Exchange* (STE) (**Danielsen, 1968**). Une analyse multi-modèle conduite pour l'année 2000 montre un apport stratosphérique net moyen de 550 Tg(O_3).an^{-1} (**Stevenson et al., 2006**), apport pouvant être modulé par plusieurs processus physico-chimiques impactant la stratosphère. La réduction du taux d'ozone entre les années 70 et 90, correspondant au phénomène de trou de la couche d'ozone, a par exemple participé à diminuer la teneur en ozone troposphérique du fait de la limitation des échanges stratosphère-troposphère (**Hess et al., 2015**).

De plus, certains forçages externes peuvent également avoir une influence sur la concentration d'ozone en surface. L'éruption du Mont Pinatubo en 1991 a ainsi réduit l'apport d'ozone dû au STE de 70 Tg.an^{-1} jusqu'en Janvier 1993 (**Tang et al., 2013**). Le transport d'ozone de la stratosphère jusqu'à la surface se faisant en quelques mois selon les conditions atmosphériques (**Nevison et al., 2004**), les variations du taux d'ozone en surface sont atténuées par les processus chimiques ayant lieu entre la tropopause (région de l'atmosphère séparant la troposphère et la stratosphère) et la surface, sa photolyse étant le plus important d'entre eux et constitue un puits important de l'ozone dans la troposphère.

Outre l'apport stratosphérique, l'essentiel de la production d'ozone dans la troposphère se fait de façon secondaire, et repose sur la photooxydation de COV en présence d'oxydes d'azote (**Crutzen,**

1973), et représente environ 5100 Tg(O_3).an^{-1} (**Stevenson et al., 2006**). Même si O_2 ne peut être dissocié photochimiquement, O_3 peut être issu de la photolyse de NO_2 à des longueurs d'onde plus grandes, donc moins énergétiques.

$$NO_2 + h\nu \xrightarrow{\lambda<420\ nm} O + NO \quad \text{(R6)}$$

Comme dans la stratosphère, l'oxygène atomique produit par la réaction R6 va réagir avec du dioxygène O_2 pour former une molécule d'ozone.

$$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \quad \text{(R2)}$$

Cependant, la molécule d'ozone générée va réagir avec NO pour de nouveau former NO_2, ce qui conduira *in fine* à une production nulle d'ozone.

$$O_3 + NO \rightarrow O_2 + NO_2 \quad \text{(R13)}$$

Pour qu'il y ait une production nette d'ozone, l'oxydation de NO par la réaction R13 doit se faire selon une voie préférentielle n'impliquant pas O_3. Cela est possible quand d'autres espèces chimiques, telles CO, CH_4 ou d'autres COV sont présents dans le système. Par exemple, l'oxydation de CO par OH· mène à la formation de radicaux hydroperoxyles selon la série de réactions suivante :

$$CO + OH \rightarrow H + CO_2 \quad \text{(R14)}$$

$$O_2 + H + M \rightarrow HO_2 + M \quad \text{(R15)}$$

Le radical HO_2 généré par la réaction R17 pourra ensuite réagir avec NO pour former NO_2 :

$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2 \quad \text{(R16)}$$

La réaction R16 va donc entrer en compétition avec la réaction R13 et ainsi éviter l'oxydation de NO par O_3 du fait de sa constante de vitesse plus importante (k_{R13} = 1.9 x 10^{-14} cm^3.molecule^{-1}.s^{-1} ; k_{R16} = 8.5 x 10^{-12} cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}, valeurs IUPAC à 298K). Enfin, les réactions R2 et R6 vont induire la production d'ozone dans la troposphère. Ainsi, il en résulte l'équation chimique suivante, résumant les étapes de la formation nette d'ozone :

$$CO + 2O_2 \rightarrow CO_2 + O_3 \quad \text{(R17)}$$

De manière analogue, l'oxydation de CH_4 ou d'autres COV par OH conduira également à la formation du radical HO_2 et à une production nette d'ozone. La relation entre production nette d'ozone, concentrations en NO_X et COV est cependant loin d'être linéaire mais dépend de la combinaison des deux dernières espèces (**Sillman, 1999**). Deux régimes chimiques peuvent ainsi être déterminés en fonction de leur abondance respective. Ainsi, dans une masse d'air contenant peu de COV, on parle de *VOC-sensitive* (ou *NO_X-saturated*) *regime*. A l'inverse, lorsque la masse d'air contient

peu d'oxydes d'azote comme c'est le cas des masses d'air rurales, on parle de *NO_X-sensitive regime* (**Figure 6**). La prise en compte de cette relation non-linéaire est cruciale dans une politique d'amélioration de la qualité de l'air. En effet, la réponse de la production nette d'ozone dépend fortement des teneurs respectives en NO_X et COV, et peut changer d'un système à un autre. Une diminution des teneurs en NO_X peut mener à la production nette d'ozone ayant d'autres répercussions néfastes sur la qualité de l'air, et la régulation des émissions en COV peut tout aussi bien mener à une diminution de la teneur en O_3 (**Kleinman et al., 2005 ; Neuman et al., 2009 ; Mazzuca et al., 2016**).

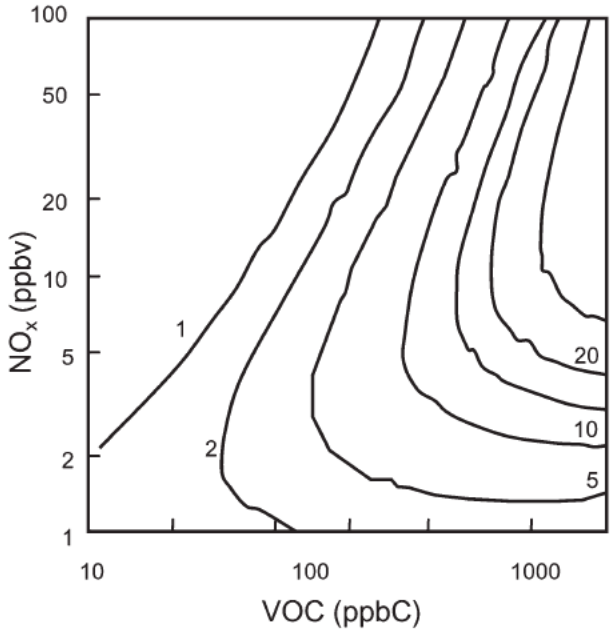


Figure 6 : Production nette d'ozone (en ppbv.hr^{-1}) en fonction de la concentration en NO_X et COV (Sillman et al., 1999 ; Monks et al., 2015).

La variation des émissions de COV biogéniques près des zones urbaines, notamment d'isoprène, peut également jouer un rôle dans les teneurs en O_3 troposphérique (**Li et al., 2007 ; Ran et al., 2011**), indiquant une certaine contribution des COV_B à la production d'ozone dans la troposphère.

Tout comme ses sources, il existe deux puits principaux d'ozone troposphérique. Premièrement, l'élimination de l'ozone peut résulter d'une déposition sèche directe, à hauteur de 1000 Tg(O_3).an^{-1} (**Stevenson et al., 2006**), soit une valeur environ deux fois supérieure à celle de l'apport stratosphérique. La déposition est possible du fait de la turbulence atmosphérique, et se fait notamment au niveau des stomates des plantes, c'est-à-dire de la partie au niveau des feuilles, responsable des échanges gazeux entre la plante et l'air ambiant (**Fowler et al., 2009 ; Matyssek et al., 2012**). C'est ce phénomène de capture de l'ozone qui peut être nocif pour les plantes, l'ozone capturé pouvant générer des produits oxydés dangereux pour les tissus végétaux. Certaines surfaces non

végétalisées telles que les sols ou la neige peuvent également intervenir dans le dépôt d'ozone, la rugosité jouant un rôle prépondérant dans le taux de déposition (**Michou et al., 2005**). Les eaux côtières peuvent également participer au piégeage de l'ozone de façon non-négligeable, avec une corrélation positive entre ce taux de capture de l'ozone et la vitesse du vent augmentant la rugosité apparente de la surface (**Gallagher et al., 2001**). La contribution majeure à la régulation d'ozone troposphérique reste cependant liée à sa réactivité et à sa capacité à être photolysé. Dans leur étude multi-modèle, **Stevenson et al. (2006)** ont évalué cette perte chimique à environ 4650 $Tg(O_3).an^{-1}$, soit à peine 10% de moins que sa production chimique, avec comme puits chimiques principaux considérés la réaction de l'ozone avec les radicaux OH· et HO_2.

Outre ces réactions d'importance majeure concernant le budget de l'ozone troposphérique, l'ozone est également particulièrement réactif avec certains hydrocarbures. L'oxydation des alcanes par l'ozone a surtout été étudiée entre les années 50 et 70, qui ont montré de très faibles vitesses de réaction inférieures à 10^{-21} $cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$ (voir **Atkinson et Carter, 1984** pour la synthèse de ces constantes de vitesse).

Si l'ozonolyse des hydrocarbures saturés est supposée négligeable, la présence de doubles liaisons au sein des alcènes les rend plus réactifs vis-à-vis de l'ozone (**Table 4**). En effet, l'ozone réagit avec ces composés insaturés en s'ajoutant à leur double liaison >C=C< (**Atkison, 1997**), rendant significative la réaction des COV_B mentionnés précédemment envers l'ozone.

Table 4 : Constantes de réaction entre isoprène, a-pinène, limonène et O_3, à 298K.

COV_B	k_{COV+O_3} ($cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$) à 298 K	Référence
Isoprène	1.3×10^{-17}	
α-pinène	9.4×10^{-17}	IUPAC
Limonène	2.1×10^{-16}	

Les radicaux OH· et NO_3·, ainsi que l'ozone participent à ce que l'on appelle la capacité oxydante de l'atmosphère, c'est-à-dire sa capacité à éliminer certains polluants chimiques en fonction de leur structure de façon plus ou moins efficace. Ces réactions d'oxydation contribuent à réguler les concentrations de ces polluants, et donc leur temps de vie. Afin de se rendre compte de leur influence relative sur la chimie atmosphérique, il est possible, en estimant une concentration moyenne en oxydant, d'évaluer le temps de vie de différents COV vis-à-vis de chacun de ces oxydants (**Table 5**).

Table 5 : Temps de vie troposphérique (à 298K) de plusieurs COV vis-à-vis de OH·, NO_3· et O_3 (adapté de Atkinson et Arey, 2003). Les temps de vie ont été calculés en considérant les concentrations suivantes : [OH·] = 2.10^6 molecule.cm^{-3} ; [NO_3·] = 5.10^8 molecule.cm^{-3} ; [O_3] = 7.10^{11} molecule.cm^{-3}.

COV	OH·	NO_3·	O_3
propane	11 jours	> 1.8 ans	> 4500 ans
n-octane	1.4 jours	240 jours	> 4500 ans
ethène	1.4 jours	225 jours	10 jours
isoprène	1.4 h	48 min	1.3 jours
α-pinène	2.7 h	5.4 min	4.7 h
limonène	50 min	2.8 min	1.9 h
benzène	9.5 jours	> 4 ans	> 4.5 ans

Chacun de ces oxydants réagit d'une façon qui lui est propre avec les COV. Les radicaux OH· et NO_3· peuvent réagir avec les hydrocarbures saturés par abstraction d'un atome d'hydrogène sur une liaison C-H, expliquant le temps de vie plus faible des alcanes vis-à-vis du radical OH· et NO_3· (**Atkinson, 1997**). Concernant l'ozone, ce processus d'oxydation par abstraction de H est bien moins efficace, si bien qu'on ne considère l'ozone capable de réagir uniquement qu'avec des composés insaturés. L'ozonolyse des COV biogéniques, dont les plus importants en termes d'émission contiennent une ou plusieurs insaturations, mène à la formation de biradicaux extrêmement réactifs au sein d'un mécanisme appelé mécanisme de Criegee.

3 Intermédiaires de Criegee

3.1 Voies de formation des CIs

L'ozonolyse des composés insaturés est une réaction complexe s'effectuant en plusieurs étapes (Figure 7). Ce mécanisme a été mentionné en phase gaz dans plusieurs publications par **Criegee (1949, 1953, 1975)** qui le décrit en deux étapes distinctes. Premièrement, l'oxydation du composé insaturé par l'ozone forme un intermédiaire hautement instable appelé molozonide primaire (POZ pour *primary ozonide*) ou encore 1,2,3-trioxolane et qui consiste en l'ajout de la molécule d'ozone au niveau des deux carbones portant initialement l'insaturation.

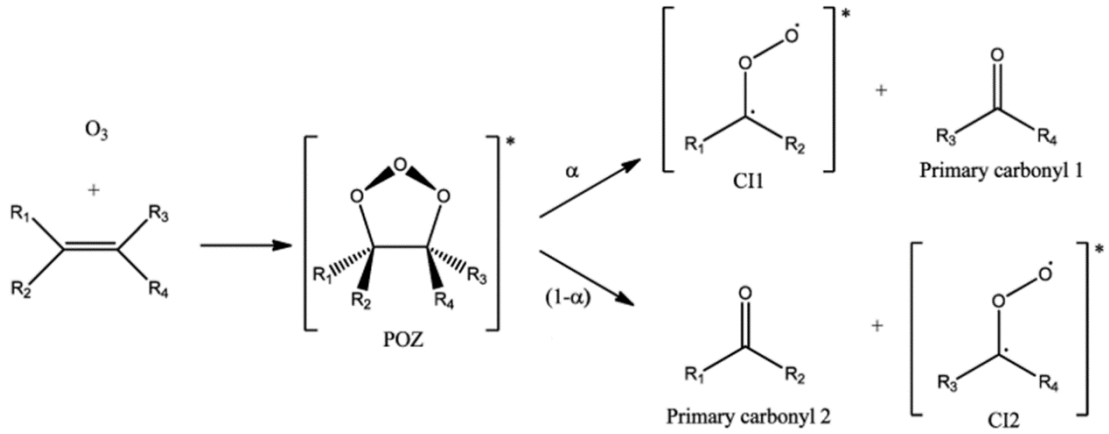


Figure 7 : Mécanisme réactionnel de production de biradicaux de Criegee lors de l'ozonolyse d'un alcène (d'après Alam et al., 2013). R peut représenter un groupement alkyle ou un atome d'hydrogène.

Deuxièmement, cette réaction étant hautement exothermique, le POZ généré est instable dans les conditions atmosphériques et se décompose rapidement. Il va ainsi se scinder au niveau de la liaison C-C ainsi qu'au niveau d'une des liaisons O-O pour former un composé carbonylé d'une part et un oxyde de carbonyle (aussi appelé intermédiaire de Criegee, ci-après abrégés *CIs*) d'autre part. La nature du CI et du composé carbonylé générés dépend de la nature de l'alcène réagissant, mais également de la zone où la scission s'effectue. La décomposition du POZ va ainsi générer deux CIs (CI1 et CI2) et deux composés carbonylés différents, dans des proportions α et (1-α). Une partie de l'énergie contenue par le POZ demeure dans les produits de réaction (symbolisé par la présence d'un astérisque sur la Figure 7), rendant possible certaines réactions unimoléculaires pour l'intermédiaire de Criegee généré, mais pas pour le composé carbonylé qui est suffisamment stable. La conformation zwitterionique (A et D), c'est-à-dire la conformation présentant deux charges opposées avec une charge positive sur l'atome d'oxygène central, semble être la structure prépondérante parmi les 4

conformations présentées usuellement (**Figure 8**), avec seulement une proportion mineure d'intermédiaires bi-radicalaires (C) (**Cremer et al., 1993** ; **Su et al., 2013 ; Nakajima et al., 2015**).

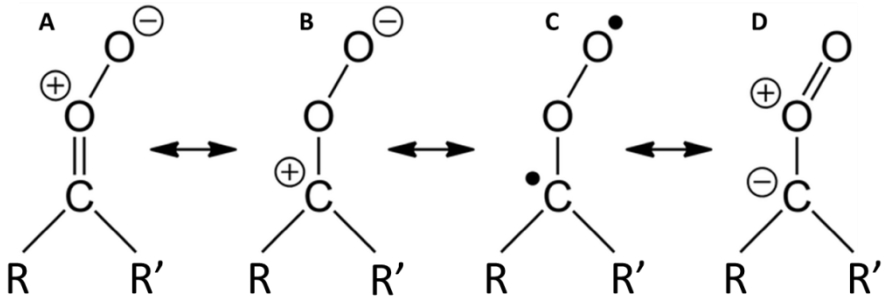


Figure 8 : Structure des oxydes de carbonyle (d'après Vereecken et al., 2014). R et R' peuvent représenter un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle dans le cas d'un CI substitué.

Ceci étant, le plus simple des CIs, $\cdot CH_2OO\cdot$ (c'est-à-dire pour R = R' = H), serait plutôt présent sous la forme de biradical que de zwitterion (**Cremer, 1979**). Les intermédiaires de Criegee sont sources d'études depuis leur découverte par Rudolf Criegee, mais leur détection étant complexe du fait de leur extrême réactivité, il a fallu attendre l'émergence des modèles de calcul afin de proposer leurs voies réactionnelles et leurs implications atmosphériques avec plus de certitudes. Comme déjà mentionné dans la **Section 2.1**, plusieurs études de terrain en zone urbaine en Grande-Bretagne ont montré que la concentration en radical OH· en hiver était du même ordre de grandeur que celle en été, malgré le fait que sa production par voie photochimique soit plus faible à cette période de l'année (**Heard et al., 2004 ; Harrison et al., 2006**). **Emmerson et al. (2005)** ont montré que la voie de production principale du radical OH· durant l'hiver provenait de l'ozonolyse d'alcènes, avec une contribution mineure de la photolyse de l'acide nitreux HONO.

Pendant la nuit, les radicaux OH· et $HO_2\cdot$ proviendraient essentiellement de la réaction entre ozone et composés insaturés. En effet, **Niki et al. (1987)** ont démontré que la réaction entre l'ozone et le tetramethylethylène (TME) conduisait à la formation de radical OH. Depuis, un grand nombre d'études se sont focalisées sur la formation du radical hydroxyle par cette voie réactionnelle, et ont montré que le rendement de production pouvait être important et avoir un impact indéniable sur la chimie atmosphérique, y compris pour certains COV_B (**Table 6**).

Paulson et al. (1992) ont étudié l'ozonolyse de l'isoprène en chambre de simulation en utilisant du cyclohexane comme traceur du radical OH· et ont reporté un rendement de 0.68 ± 0.15, valeur surévaluée d'après **Atkinson et al. (1992)** du fait des conditions expérimentales favorisant la production de OH· et qu'ils ont estimé à environ 27%. Par la suite, **Atkinson et al. (1992)** et **Atkinson**

et Aschmann (1993) ont étudié l'ozonolyse d'un plus grand nombre d'alcènes, substitués ou linéaires, afin de déterminer l'influence de leur structure sur leurs rendements respectifs en OH·.

À conditions atmosphériques, le rendement de OH· dépend ainsi du nombre et de la nature des substitutions alkyles ($-C_nH_{2n+1}$) autour de la double liaison C=C. Dans le cas des diènes, c'est-à-dire des composés possédant deux insaturations comme c'est le cas du limonène par exemple, la réaction se fera préférentiellement sur le carbone le plus substitué de la double liaison (**Atkinson et al., 1990**). Plusieurs études ont également montré que le rendement de OH· était indépendant de l'humidité relative (**Forester et Wells, 2011 ; Aschmann et al., 2002**).

Table 6 : Rendement de production en radical OH· lors de l'ozonolyse de différents COV biogéniques.

COV_B	Rendement OH· (%)	Référence
Isoprène	27	*[Atkinson et Aschmann, 1993]*
	68	*[Paulson et al., 1992]*
	25	*[Paulson et al., 1998]*
	45	*[Rickard et al., 1999]*
	25	*IUPAC*
α-pinène	85	*[Atkinson et Aschmann, 1993]*
	83	*[Rickard et al., 1999]*
	70	*[Paulson et al., 1998]*
	80	*IUPAC*
	76	*[Chew et al., 1996]*
Limonène	86	*[Atkinson et Aschmann, 1993]*
	63 - 72	*[Herrmann et al., 2010]*
	67	*[Aschmann et al., 2002]*
	64	*[Forester et Wells, 2011]*

Les techniques de détection étant de plus en plus précises pour la détection du radical hydroxyle, elles ont permis l'établissement des mécanismes réactionnels menant à la formation de OH·. Cette dernière est liée à la structure même de l'alcène réagissant avec l'ozone, selon la nature des substituants des atomes de carbone de la double liaison. Ils peuvent ainsi soit s'isomériser pour former un dioxirane, soit se dissocier et former un radical OH· et un composé organique oxygéné (**Kroll et al., 2001b**).

Si le chemin réactionnel impliquant le dioxirane ne mène pas à la formation de OH· dans des proportions significatives, (**Kroll et al., 2002** ; **Herrmann et al., 2010**), la « voie hydroperoxyde » quant à elle aboutit à sa production (**Atkinson et al., 1992 ; Atkinson et Aschmann, 1993 ; Kroll et al., 2001a ; Kroll et al., 2001b ; Aschmann et al., 2002**). Dans le cas du $\cdot CH_2OO\cdot$, la production de OH· ne se fait pas par la voie hydroperoxyde qui est thermodynamiquement défavorable, mais plutôt par la décomposition directe du $\cdot CH_2OO\cdot$ en HCO et OH· avec un faible rendement, inférieur à 5% (**Gutbrod et al., 1997**).

Enfin, $\cdot CH_2OO\cdot$ peut également se stabiliser par collision avec le gaz environnant (surtout N_2 et O_2) et mener *in fine* à un CI stabilisé, dont l'énergie interne est suffisamment faible pour éviter toute décomposition instantanée et le temps de vie suffisant long pour lui permettre de réagir avec d'autres espèces chimiques. Ce CI est principalement formé lors de l'ozonolyse d'alcènes possédant au moins une double liaison en position terminale (par exemple l'éthène ou l'isoprène) (**Johnson et Marston, 2008**). L'ozonolyse de l'éthène, étant donné sa structure ($H_2C{=}CH_2$), mène uniquement à la formation de $\cdot CH_2OO\cdot$, et son rendement de formation en radicaux OH a été évalué à 12% par **Atkinson et al. (1992)** et 17% par **Alam et al. (2013)**.

Dans le cas où un des substituants est un groupement méthyle (R = CH_3 ; R' = H ou inversement), leur conformation *syn* ou *anti* jouent un rôle important sur leur chimie (**Figure 9**). A l'aide de calculs *ab initio*, **Rathman et al. (1999)** ont étudié l'ozonolyse du E-but-2-ène et Z-but-2-ène menant à la production d'oxyde d'acétaldéhyde (CH_3-C·HOO·) *syn* et *anti* dans des proportions différentes. Ils ont ainsi montré que l'ozonolyse de l'E-but-2-ène produisait plus de *syn*-$CH_3C\cdot HOO\cdot$ que celle du Z-but-2-ène. Ce résultat est en accord avec un rendement de production de radical OH· mesuré dans la littérature, 75 et 28% respectivement d'après cette étude (64-41% d'après **Atkinson et Aschmann, 1993** ; 54-33% d'après **McGill et al., 1999**), soit des valeurs beaucoup plus importantes que dans le cas du $\cdot CH_2OO\cdot$.

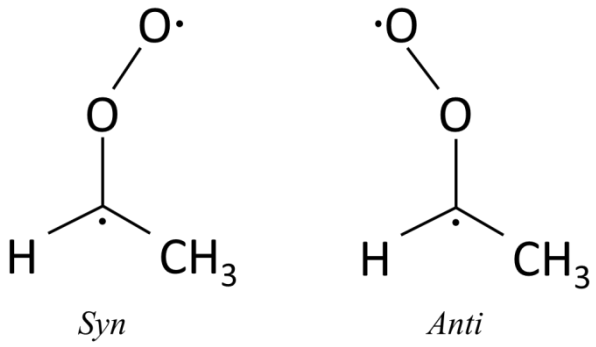


Figure 9 : Conformations syn et anti de l'oxyde d'acétaldéhyde ($CH_3C\cdot HOO\cdot$).

Dans le cas de ces CIs monosubstitués de conformation *syn* mais aussi des CI di-substitués (par exemple R = R' = CH_3 pour l'oxyde d'acétone $(CH_3)_2C\cdot OO\cdot$), la production de radicaux hydroxyles se fait directement lors de la décomposition du CI excité en intermédiaire réactionnel vinylhydroperoxyde, lui aussi excité et instable. Sa décomposition mène à la génération de OH· et d'un radical vinoxy (voie C ou « voie hydroperoxyde » sur la **Figure 10**) (**Gutbrod et al., 1997** ; **Johnson et Marston, 2008 ; Drozd et al., 2011**).

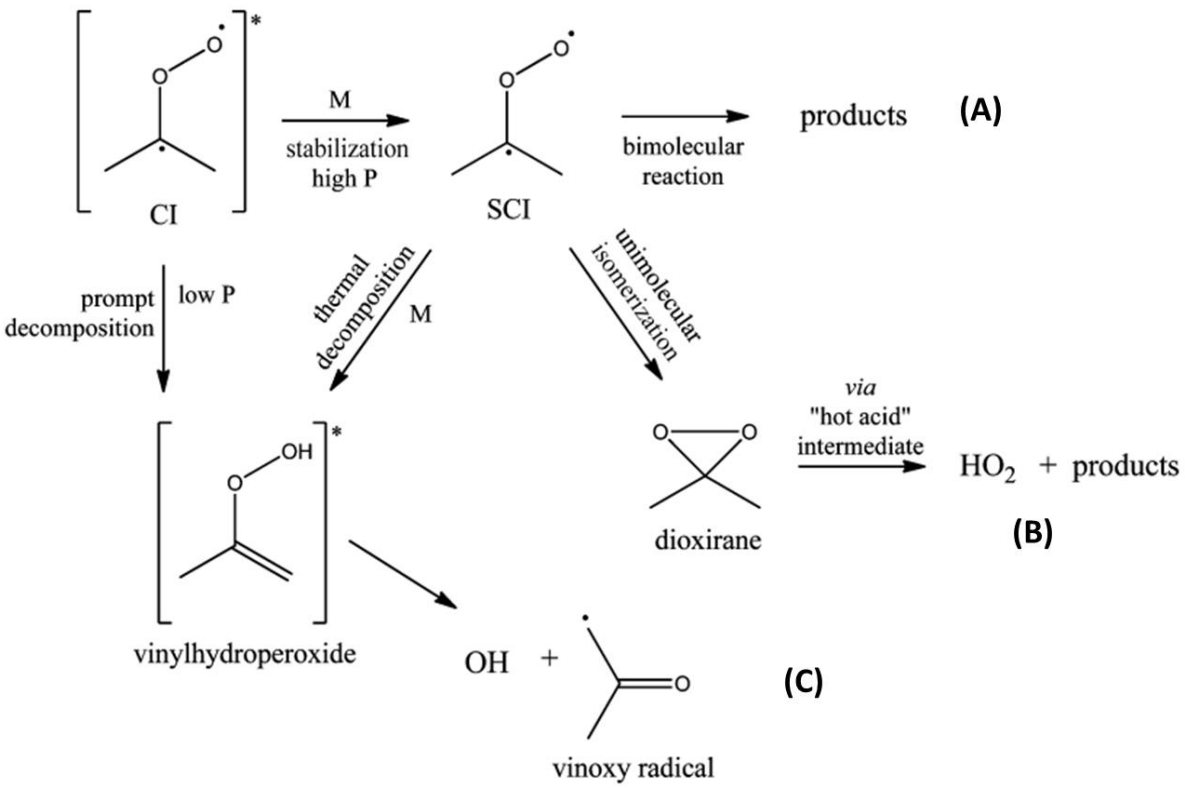


Figure 10 : Chemin réactionnel de l'oxyde d'acétone $(CH_3)_2C{\cdot}OO{\cdot}$ (Alam et al., 2013).

L'oxyde d'acétone peut aussi se stabiliser par collision puis réagir avec une autre molécule (voie A) (**Niki et al., 1987**), ou bien s'isomériser pour former un radical $HO_2{\cdot}$ *via* la voie dioxirane (voie B). L'intermédiaire de Criegee stabilisé peut également se décomposer pour finalement former un radical OH· par la voie C. En effet, des calculs ont montré que le groupement méthyle situé en position *syn* par rapport à l'atome d'oxygène terminal du CI stabilise la molécule, et favorise le transfert d'un atome d'hydrogène du même groupement méthyle vers l'atome d'oxygène terminal, générant l'intermédiaire vinylhydroperoxyde (**Cremer, 1979**).

La proportion relative entre les différentes voies est fortement dépendante de la pression, avec une contribution de la voie A qui augmente proportionnellement avec la pression (**Hatakeyama et al., 1984 ; Drozd et al., 2011**). En ce qui concerne les CI de conformation *anti*, et de manière similaire à $\cdot CH_2OO\cdot$, la voie C n'existe pas. **Kroll et al. (2002)** ont réalisé une étude portant sur l'ozonolyse de deux composés deutérés, *cis*- et *trans*-3-héxène-3,4d_2, qui a permis d'évaluer leur rendement OH· + OD· à 34 ± 3 et 56 ± 3%, respectivement. Ils ont ainsi évalué la part du CI de conformation *anti* à la production totale de OH· à environ 30%, indiquant la possibilité d'une production en radicaux OH par la voie « dioxirane » (Voie B), et par conséquent, leur rôle potentiellement important dans la chimie atmosphérique. Les auteurs concluent que les *anti*-CIs et $\cdot CH_2OO\cdot$ se comportent de façon chimiquement équivalente, de même que les *syn*-CIs et les CI di-substitués entre eux.

Dans sa publication de 1975, R. Criegee parle d'une troisième étape dans la réaction d'ozonolyse d'un alcène (**Criegee, 1975**). Il établit en effet que, comme déjà démontré en phase condensée, les deux composés générés primairement par la décomposition du POZ, c'est-à-dire l'intermédiaire de Criegee et le composé carbonylé, peuvent se recombiner afin de former un ozonide secondaire (également référencés en tant que 1,2,4-trioxolane ou SOZ pour *secondary ozonide* dans la littérature), confirmé expérimentalement par **Su et al. (1980)** et **Niki et al. (1983)** notamment. En phase gazeuse, cette voie est cependant considérée comme mineure comparée aux voies « hydroperoxyde » et « dioxirane » (**Donahue et al., 2011**).

3.2 Méthodes de mesure des sCI

L'élaboration du mécanisme de Criegee ne s'est pas faite sur des observations directes. En effet, la réactivité des intermédiaires impliqués dans la réaction d'ozonolyse ne permettait pas, à l'époque de leur découverte, leur détection par des méthodes directes.

En phase aqueuse, où la réaction d'ozonolyse a été historiquement étudiée, **Sugarawa et al. (1983)** ont directement détecté la présence d'intermédiaires de Criegee dans une solution de cyclohexane pour la première fois en utilisant une méthode spectroscopique, et **Sander (1990)** ont utilisé une technique d'isolation dans une matrice d'argon puis une détection par spectroscopie laser.

En phase gazeuse, où les CIs sont beaucoup plus réactifs et les techniques d'isolation impossibles, l'utilisation de composés piégeurs, réagissant de manière rapide, sélective et préférentiellement exclusive avec le CI étudié, a toutefois permis de les détecter indirectement en mesurant leur décroissance au cours du temps. Le choix de ces piégeurs de CIs est primordial et a été au centre de plusieurs études, car celui-ci ne doit également pas réagir avec les radicaux OH· générés afin de limiter toute chimie secondaire. Un des piégeurs largement utilisé est l'hexafluoroacétone, ou HFA (CF_3COCF_3), qui est connu pour réagir rapidement avec différents CIs (**Taatjes et al., 2012**) tels $\cdot CH_2OO\cdot$, $CH_3\cdot COO\cdot$, $(CH_3)_2\cdot COO\cdot$(pour les ozonolyses respectives de C_2H_4, *trans*-2-butène et TME) tout en ne réagissant pas avec les radicaux hydroxyles générés pendant les réactions d'ozonolyse (**Carr et al., 2003**). De plus, la réaction entre le CI et le composé piégeur produits mène à la formation d'un SOZ quantifiable (**Figure 11**), et donc utilisable comme proxy pour la concentration des CIs (**Horie et al., 1999 ; Taatjes et al., 2012**).

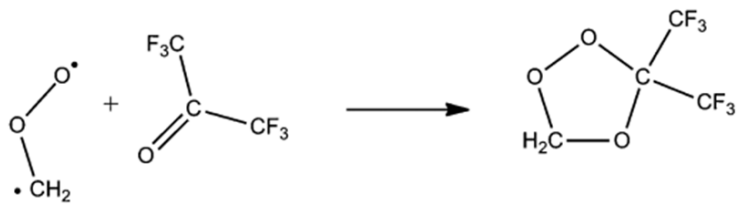


Figure 11 : Exemple de formation d'un SOZ lors de la réaction entre ·CH2OO· + HFA (Taatjes et al., 2012).

Ainsi, le rendement de production en CIs peut être déduit soit par le rendement de production en SOZ si l'on considère que la perte en composé piégeur est entièrement dû à sa réaction avec le CI généré, soit en considérant directement la perte en composé piégeur (**Drozd et al., 2011**). D'autres piégeurs d'intermédiaires de Criegee peuvent être utilisés ayant des effets différents selon leur capacité à réagir avec les CIs générés pendant la réaction d'ozonolyse. L'utilisation d'eau, d'acétaldéhyde, de méthanol ou d'acide formique a montré que le processus de nucléation qui est à la base de la formation d'aérosols était supprimé (**Lee et Kamens, 2005**). L'acétone ou l'acide acétique ont également tous deux un impact sur la production d'AOS, que ce soit en termes de nombre de particules ou de masse d'aérosols (**Ahmad et al., 2017**), ce qui montre l'importance du mécanisme de Criegee dans la génération d'AOS. L'acide trifluoroacétique (ATF), l'équivalent fluoré de l'acide acétique, est également un piégeur de Criegee efficace au vue de sa vitesse de réaction avec notamment l'oxyde de formaldéhyde ($k_{\cdot CH2OO\cdot+sCI}$ = 3.4.10^{-10} cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}) et l'oxyde d'acétone ($k_{(CH3)2\cdot COO\cdot+sCI}$ = 6.2.10^{-10} cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}) à 294 K (**Chhantyal-Pun et al., 2017**). Les constantes de vitesse entre ·CH_2OO· et plusieurs piégeurs de Criegee utilisés sont résumées dans la **Table 7**.

Table 7 : Constantes de vitesse de plusieurs piégeurs de sCI utilisés avec l'oxyde de formaldéhyde ·CH_2OO·. a : Taatjes et al., 2012 (295 K) ; b : Welz et al., 2014 (298 K); c : McGillen et al., 2017 (296 K) ; d : Berndt et al., 2015 (298 K); e : Chhantyal-Pun et al., 2017 (294 K) ; f : Taatjes et al., 2013 (298 K) ; g : Fenske et al., 2000 (298 K).

Piégeur	$k_{scav.+\cdot CH2OO\cdot}$ ($cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$)	$k_{scav.+ CH3\cdot CHOO\cdot}$ ($cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$)	
		syn	*anti*
$CH_3C(O)CH_3$	[a](2.3 ± 0.3).10^{-13}	-	-
CH_3COOH	[b](1.1 ± 0.1).10^{-10}	[b](1.7 ± 0.5).10^{-10}	[b](2.5 ± 0.6).10^{-10}
CH_3CHO	[a](9.5 ± 0.7).10^{-13}	[g]1.1.10^{-12}	[g]1.0.10^{-12}
CH_3OH	[c](1.0 ±0.02).10^{-13}	-	-
H_2O	[d](3.2 ± 1.2).10^{-16}	[f]4.10-15	[f](1.0 ± 0.4).10^{-14}
$CF_3C(O)CF_3$	[a](3.0 ± 0.3).10^{-11}	-	-
CF_3COOH	[e](3.4 ± 0.3).10^{-10}	-	-
HCOOH	[b](1.3 ± 0.1).10^{-10}	[b](2.5 ± 0.3).10^{-10}	[b](5.0 ± 3.0).10^{-10}

Avec le développement de nouvelles techniques de détection, de récentes études ont réussi à détecter directement certains intermédiaires de Criegee en phase gaz malgré leur forte réactivité et énergie interne. **Taatjes et al. (2008)** ont utilisé une technique de photoionisation par synchrotron couplée à un spectromètre de masse lors de la réaction d'oxydation du diméthylsulfoxyde (DMSO), conduisant à la formation d'oxyde de formaldéhyde (·CH_2OO·, *m/Q* = 46) peu énergétique (**Asatryan et al., 2008**), mais le ratio signal/bruit trop faible ne permettait pas une étude cinétique détaillée. En 2012, **Welz et al. (2012)** étudient le système CH_2I + O_2, dont une des voies réactionnelles conduit à la formation de ·CH_2OO·. La production de CH_2I était assurée par la photolyse de diiodométhane (CH_2I_2) à 298 K et 4 torr avec un large excès de dioxygène. Utilisant la même technique de photoionisation par synchrotron, les auteurs ont ainsi pu montrer la formation de ·CH_2OO· de façon non-ambiguë et avec une résolution suffisante afin de déterminer la cinétique réactionnelle de cet intermédiaire de Criegee avec plusieurs composés.

La mesure directe de ·CH_2OO·, le plus simple des CIs structurellement parlant, a ouvert la voie à d'autres études se focalisant sur leur détection ou sur la mesure de CIs plus complexes. La technologie de spectroscopie en infra-rouge par transformée de Fourier (FTIR) a également été employée avec succès afin de détecter ·CH_2OO· dans le système CH_2I + O_2 (340 K, 94 torr) (**Su et al., 2013**) puis lors de l'ozonolyse de β-pinène (**Ahrens et al., 2014**), et également en ultra-violet durant la réaction CH_2I + O_2, ·CH_2OO· + acétone et l'ozonolyse de composés organiques insaturés (10-50 torr)

(**Buras et al., 2014**). Dans le même temps, **Taatjes et al. (2013)** ont pu directement détecter l'oxyde d'acétaldéhyde, $CH_3{\cdot}CHOO{\cdot}$, en conformation *syn* et *trans* de façon distincte dans le système CH_3CHI + O_2 (298 K, 4 torr) par ionisation par synchrotron et détection par spectrométrie de masse à temps de vol.

L'ozonolyse de l'éthylène est également une source de $\cdot CH_2OO\cdot$, dont la détection directe à pression atmosphérique par spectroscopie à micro-ondes a permis de confirmer les mécanismes réactionnels existants (**Womack et al., 2015**). L'impact de la pression sur les constantes de vitesse a été explorée par LIF et spectrométrie de masse à photoionisation (PIMS) (**Stone et al., 2014**). Il a ainsi été démontré une dépendance de la pression sur la réaction entre $\cdot CH_2OO\cdot$ et l'acétaldéhyde, alors que les réactions avec SO_2 et NO_2 ne montrent pas de corrélation évidente. L'ozonolyse de COV mène à la formation de CIs plus complexes qu'il convient également d'étudier afin de mieux comprendre ces systèmes complexes.

L'utilisation d'un composé tiers afin de former un adduit plus stable avec le CI ciblé, puis détection par spectrométrie de masse a également été employée. **Gioro et al. (2017)** ont ainsi détecté et quantifié les CIs générés lors de l'ozonolyse de plusieurs COV biogéniques et anthropogéniques (β-pinène, limonène, methacroléine, cis-2-héxène, styrène) par PTR-ToF-MS. Cette étude utilisait cependant des concentrations élevées en COV (plusieurs ppm) afin de pouvoir détecter les adduits créés, et n'est cependant pas caractéristique de l'atmosphère réelle, où la concentration en CIs au niveau d'environnement forestier est évaluée à seulement $5.0.10^4$ molecules.cm^{-3} (**Novelli et al., 2017**).

Un des moyens d'augmenter la sensibilité de la détection de ces espèces éphémères est d'utiliser des techniques plus sélectives. La spectrométrie de masse à ionisation chimique, où l'ion réagissant avec l'espèce cible est sélectionné au préalable, permet d'abaisser ces limites de détection. Récemment, l'utilisation de tetrahydrofurane, diéthyl-éther, butylamine ou diéthylamine comme ions réactifs a permis la détection de $\cdot CH_2OO\cdot$ en utilisant des concentrations de COV et d'ozone plus proches des conditions atmosphériques usuelles (**Berndt et al., 2017**). La limite de détection de $\cdot CH_2OO\cdot$ a été évaluée à environ 10^5 molécules.cm^{-3} pour un temps d'intégration de 10 minutes. Par ailleurs, d'autres CIs plus complexes possédant 6 atomes de carbone, comme celui issu de l'ozonolyse du cyclohéxène, ont pu être détectés par cette même technique avec une limite de détection d'environ 10^4 molécules.cm^{-3}.

3.3 Réactivité des sCI

Comme expliqué dans la **Section 3.1**, les intermédiaires de Criegee excités générés dans un premier temps par l'ozonolyse d'alcènes peuvent se stabiliser dans un second temps par collision avec l'air environnant. Bien que stabilisés, ces intermédiaires demeurent réactifs en fonction de leur structure et donc des précurseurs étant impliqués dans la réaction d'ozonolyse initiale. Cependant, s'ils ne se décomposent pas directement, leur temps de vie est dans certains cas suffisamment long pour qu'ils puissent réagir de façon bimoléculaire. Les avancées technologiques permettant une détection directe des CIs ont permis d'établir avec plus de précision les cinétiques réactionnelles les impliquant, même si leurs constantes de vitesses ont pu être évaluées au préalable en utilisant des méthodes indirectes de détection de CIs ainsi que des calculs *ab initio*, avec cependant des incertitudes importantes.

Les réactions bimoléculaires de R·CHOO· (R = H ou CH_3) avec plusieurs composés ont été étudiées depuis de nombreuses années dans le but de comprendre leurs mécanismes réactionnels et leurs impacts atmosphériques (voir par exemple **Herron et al., 1982 ; Atkinson et Lloyd, 1984 ; Hatakeyama et Akimoto, 1994 ; Fenske et al., 2000**). Leurs constantes de vitesse ont notamment été résumées dans le compte-rendu publié par **Hatakeyama et Akimoto (1994)**. Alors que ces études basées sur des méthodes numériques ou de détection indirecte montraient des vitesses de réaction relativement faibles (**Johnson et al., 2008**) et donc modestes sur la chimie atmosphérique, il est aujourd'hui admis que ces réactions bimoléculaires sont beaucoup plus rapides et doivent être intégrées dans les modèles troposphériques.

3.3.1 Décomposition de ·CH_2OO·

Même si l'intermédiaire généré durant les premières phases d'ozonolyse d'alcène a pu se stabiliser par collision avec le gaz environnant, il possède encore une énergie suffisante pour se décomposer qui doit être prise en compte dans ses processus de perte. Ce processus, menant à la formation de dioxirane (Voie B - **Figure 10**) peut être significatif et dépend fortement de la structure du sCI considéré. Pour ·CH_2OO·, une étude a évalué une limite haute pour sa décomposition à 11.6 ± 8.0 s^{-1} à 293 K et 10 Torr (**Chhantyal-Pun et al., 2015**). Une valeur plus faible de 0.19 ± 0.07 s^{-1} a également été reportée par **Berndt et al. (2015)**, confirmé ensuite par d'autres études (**Long et al., 2016 ; Vereecken et al., 2017**) annonçant une valeur de 0.3 s^{-1}.

3.3.2 Réaction de ·CH_2OO· avec H_2O

L'humidité relative moyenne à l'échelle du globe étant d'environ 75%, déserts exclus (**Dai, 2006**), la grande quantité d'eau que cela représente rend significative la réaction entre les

intermédiaires de Criegee et H_2O. Dans le cas du sCI le plus simple, $\cdot CH_2OO\cdot$, la constante de vitesse de réaction avec H_2O a été estimée à $(3.2 \pm 1.2).10^{-16}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ à 298 K (**Berndt et al., 2015**). Il a été démontré que la réaction entre $\cdot CH_2OO\cdot$ et H_2O peut aboutir à la formation d'un complexe entre ces deux espèces, CH_2OOH_2O, appelé hydroxymethylhydroperoxyde (HMHP). L'hypothèse d'une complexation entre le sCI $CH_3\cdot CHOO\cdot$ et H_2O avait déjà été formulé par **Calvert et al. (1978)** pour l'ozonolyse du cis-2-butène étudiée par **Cox et Penkett (1972)**, afin d'expliquer la plus faible réactivité de ce sCI avec SO_2 quand l'humidité relative du système était augmentée. Ce complexe, nommé hydroxyethylhydroperoxyde (HEHP), serait l'étape intermédiaire à la formation de l'acide acétique, l'isomère du $CH_3\cdot CHOO\cdot$:

$$CH_3 \cdot CHOO \cdot + H_2O \rightarrow [CH_3CHOO.H_2O]^* \rightarrow CH_3COOH + H_2O \qquad \text{(R18)}$$

Le mécanisme analogue a été proposé pour la réaction entre CH_2OO et H_2O, à la suite de mesures montrant une augmentation du rendement en acide formique lorsque l'humidité relative était plus importante (**Akimoto et al., 1980 ; Neeb et al., 1997**) :

$$\cdot CH_2OO \cdot + H_2O \rightarrow [CH_2OO.H_2O]^* \rightarrow HCOOH + H_2O \qquad \text{(R19)}$$

Ce mécanisme a par la suite été observé par étude isotopique (**Hatakeyama et al., 1981**).

Ces hydroperoxydes (HMHP et HEHP issus de la complexation de $\cdot CH_2OO\cdot$ et $CH_3\cdot CHOO\cdot$, respectivement) ont fait l'objet d'études sur le terrain, où ils ont notamment été mesurés dans l'eau de pluie (**Hewitt et Kok, 1991**) ainsi qu'en phase gaz (**Fels et Junkermann, 1994**), et montrent une corrélation entre leur concentration et l'acidité du milieu (**Hellpointner et Gäb, 1989**). Cette voie réactionnelle menant à la formation de HMHP notamment possède un impact sur l'atmosphère. L'augmentation de l'acidité du milieu peut provoquer la génération de pluies acides (**Gäb et al., 1995**), mais également causer des dommages à certaines végétaux (**Marklund, 1973**). En plus de ce mécanisme aboutissant à la formation d'acides organiques, d'autres voies réactionnelles sont proposées, produisant l'hydroperoxyde stabilisé ou encore un aldéhyde et H_2O_2. La généralisation de ce processus peut s'écrire sous la forme :

$$\cdot RCHOO \cdot + H_2O \rightarrow [RCH(OH)OOH]^* \rightarrow RCH(OH)OOH \qquad \text{(R20a)}$$

$$\rightarrow RC(O)OOH + H_2O \qquad \text{(R20b)}$$

$$\rightarrow RCH(O) + H_2O_2 \qquad \text{(R20c)}$$

3.3.3 Réaction de $\cdot CH_2OO\cdot$ avec $(H_2O)_n$

Si la constante de vitesse entre $\cdot CH_2OO\cdot$ et H_2O est relativement faible ($< 10^{-16}$ $cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$), la constante de vitesse est plusieurs ordres de grandeur supérieure lorsque l'on considère sa

réaction avec le dimère de la molécule d'eau, $(H_2O)_2$, puisqu'elle est estimée à environ $6.9.10^{-12}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ à 298 K (**IUPAC, 2016)** et montre également une forte dépendance négative vis-à-vis de la température (**Smith et al., 2015**). En effet, la possibilité de détecter les sCI avec plus de précision a permis à certaines études de montrer que le taux de décroissance du sCI en fonction de l'humidité du système observait une loi quadratique, impliquant alors une réaction plus importante avec le dimère de l'eau plutôt qu'avec son monomère (**Berndt et al., 2014 ; Chao et al., 2015 ; Lewis et al., 2015**). Ceci ferait du dimère $(H_2O)_2$ un des principaux puits de $\cdot CH_2OO\cdot$ dans l'atmosphère, confirmant ainsi une étude théorique précédemment menée (**Ryzhkov et Ariya, 2003**). En utilisant une technique de spectrométrie de masse à ionisation chimique (CIMS), il a été montré que les principaux produits de réaction de $\cdot CH_2OO\cdot$ et $(H_2O)_2$ à 293 K et pression atmosphérique sont l'acide formique (54%) et HMHP (40%), le formaldéhyde et H_2O_2 représentant 6% (**Nguyen et al., 2016**).

L'identification et plus particulièrement les rendements des produits générés par cette réaction est encore le sujet d'études et de controverses. En effet, **Sheps et al. (2017)** ont mesuré des rendements en acide formique, HMHP et formaldéhyde de 10, 55 et 35%, respectivement (30 torr, 293 K), contredisant alors les observations de Nguyen et al. Les différences de conditions de pressions initiales ne suffisent pas à expliquer cette différence, une pression plus importante menant normalement à la stabilisation des composés et donc à favoriser encore la réaction R22a et la production de HMHP. La détermination des constantes de vitesse pour la réaction avec des clusters de taille différente montre que la réaction avec $(H_2O)_2$ reste la plus favorable (**Chen et al., 2016**). Les constantes de vitesse relatives à 298 K par rapport à la réaction avec le monomère de H_2O ont été estimées à 237.12, 3.13, 1.01 et 0.29 pour des clusters de taille n = 2, 3, 4 et 5, respectivement.

3.3.4 Réaction de $\cdot CH_2OO\cdot$ avec SO_2

L'hypothèse d'une réaction d'oxydation de SO_2 par un ou des intermédiaires réactifs dans un système composé d'alcènes et d'ozone a été formulée pour la première fois par **Cox et Penckett (1971)**, où ils ont observé une augmentation de la production de SO_3 (R21).

$$\cdot CH_2OO\cdot + SO_2 \rightarrow SO_3 + HCHO \qquad \text{(R21)}$$

$$R_1R_2\cdot COO\cdot + SO_2 \rightarrow SO_3 + R_1R_2CO \qquad \text{(R22)}$$

Il a cependant récemment été découvert que l'oxydation de SO_2 par les sCI (R21) était plus rapide d'un facteur 50 à 10000 (**Welz et al., 2012**) par rapport aux études cinétiques précédemment menées, mesurant $k_{R21} = (3.9 \pm 0.7).10^{-11} cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$ à 4 Torr et 293 K, rendant la formation d'acide sulfurique (R25) par cette voie réactionnelle significative dans l'atmosphère. Il n'a pas été observé de dépendance en pression de k_{R21} (**Chhantyal-Pun et al., 2015**).

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \qquad \text{(R23)}$$

3.3.5 Réaction de ·CH_2OO· avec ·CH_2OO·

Des méthodes numériques ont montré que la réaction de l'oxyde de formaldéhyde avec lui-même pouvait avoir une grande importance au vu de sa constante de vitesse (**Vereecken et al., 2014**), qui donnent une valeur supérieure à 4.10^{-11} $cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$ pour former HCHO (R24). Ce caractère extrêmement rapide a ensuite été confirmé expérimentalement à plusieurs reprises (**Buras et al., 2014 ; Ting et al., 2014 ; Chhantyal-Pun et al., 2015**), pour mener à une valeur recommandée de k_{R24} = $7.4.10^{-11}$ $cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$ à 298 K (**IUPAC, 2016**), suffisamment significative pour devoir être prise en compte par les modèles atmosphériques.

$$\cdot CH_2OO\cdot + \cdot CH_2OO\cdot \rightarrow 2\,HCHO + O_2(\,^1\Delta_G\,) \qquad \text{(R24)}$$

3.3.6 Autres réactions bimoléculaires impliquant ·CH_2OO·

La **Table 7** montre les constantes des vitesses de réactions entre l'oxyde de formaldéhyde et plusieurs piégeurs de Criegee régulièrement utilisés dans les études cinétiques, indiquant la grande réactivité de ce biradical, que ce soit envers des molécules inorganiques, des aldéhydes, des alcools ou encore des acides.

La réaction avec certains acides inorganiques, comme l'acide nitrique (HNO_3) et l'acide chlorhydrique (HCl) sont également des voies d'élimination non-négligeables dans des zones où ces espèces sont présentes au vu de leurs constantes de vitesse de réactions importantes ($k_{\cdot CH2OO\cdot+HNO3}$ = 5.4×10^{-10} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1} ; $k_{\cdot CH2OO\cdot+HCl}$ = 4.6×10^{-11} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}) (**Foreman et al., 2016**). Ces deux réactions avec HNO_3 et HCl aboutissent à la production de leurs intermédiaires hydroperoxydes respectifs, à savoir le nitrooxymethylhydroperoxyde (NMHP) et chloromethylhydroperoxide (CMHP).

Une récente étude a montré que, à pression atmosphérique, le NHMP tend essentiellement à se stabiliser par collision ou à former OH· + $CH_2(O)NO_3$, à hauteur de 79 et 21%, respectivement. Ce dernier composé se décompose thermiquement pour régénérer HNO_3 et formant HCO (**Raghunath et al., 2017**).

3.3.7 Réactivité des sCI mono et di-substitués

La nature des sCI générés par ozonolyse dépend de l'alcène réagissant initialement avec la molécule d'ozone. Cependant, plusieurs sCI peuvent être générés durant une réaction d'ozonolyse, chacun ayant une capacité différente à se décomposer ou à réagir avec un autre composé. La grande variété d'alcènes étant émis naturellement ou par les activités humaines est autant d'intermédiaires de Criegee réagissant différemment. Il est néanmoins admis que la réaction des sCI avec la vapeur

d'eau ou leur décomposition unimoléculaire demeurent leurs puits principaux d'élimination pour $\cdot CH_2OO\cdot$.

Cependant, **Huang et al. (2015)** ont montré que la réactivité de l'oxyde d'acétone, $(CH_3)_2CHOO$, envers H_2O et son dimère n'était pas suffisante pour limiter sa réaction avec SO_2, et que cette voie réactionnelle doit ainsi être prise en compte dans la production d'acide sulfurique. De manière similaire, les sCI générés lors de l'ozonolyse de monoterpènes comme l'α-pinène ou le limonène, réagissent de manière significative avec SO_2 par rapport à leurs pertes liées aux décomposition unimoléculaires et leur réaction avec la vapeur d'eau (**Sipilä et al., 2014**). Le recours à des méthodes numériques basées sur la relation entre la structure moléculaire et leur activité chimique, aussi appelée SAR (Structure-Activity Relationship) (par exemple **Vereecken et al., 2017**), apporte une aide précieuse afin de déterminer la réactivité des sCI en fonction des différents groupements qu'ils contiennent.

Toutes ces différentes réactions mono et bimoléculaires sont le sujet de nombreuses études cinétiques et mécanistiques afin de connaître leurs puits avec plus de précisions et améliorer ainsi les modèles atmosphériques. Les nombreuses réactions impliquant $\cdot CH_2OO\cdot$ montrent toute la difficulté à comprendre cette chimie, qui s'accentue encore lorsque l'on considère les sCI plus complexes. La réactivité des sCI est cependant principalement conditionnée par l'humidité relative et la température du milieu, les autres réactions ayant une importance atmosphérique uniquement si leur concentration est suffisamment haute pour entrer en compétition avec la réaction sCI + $(H_2O)_n$. Du fait de toutes ces voies réactionnelles impliquant les intermédiaires de Criegee, leurs produits de réaction sont nombreux, mais les mécanismes menant à ces produits sont relativement bien connus.

Cependant, il est aujourd'hui établi que cette chimie peut mener à la formation d'aérosols organiques secondaires (**Lee et al., 2005**), notamment par la production d'acide sulfurique jouant un rôle dans la nucléation (**Berndt et al., 2005**), ou encore après réaction avec des radicaux peroxyles formant des oligomères de plus faible volatilité (**Zhao et al., 2015**). Mais ce processus demeure complexe à comprendre dans sa globalité, et nombre de groupes de recherche s'intéressent aux sources de formation d'aérosols, affectant la qualité de l'air et le climat à l'échelle globale.

4 Aérosols atmosphériques

4.1 Aérosols primaires et secondaires

Un aérosol peut être défini comme toute particule composée de matière organique ou inorganique en suspension dans un liquide ou un gaz, et peut avoir des impacts considérables tant sur la qualité de l'air que sur le climat à l'échelle globale par son omniprésence dans l'atmosphère. Si des aérosols peuvent se retrouver dans la stratosphère, du fait notamment des émissions volcaniques, nous nous intéresserons essentiellement aux aérosols troposphériques.

Les particules recouvrent une gamme de diamètre très importante, sur plusieurs ordres de grandeur. Plusieurs modes ont ainsi été définis : le mode de nucléation (<100 nm), le mode accumulation (0.1 - 1 µm) et le mode grossier (> 1 µm). Les particules du mode de nucléation ne possèdent pas un temps de vie suffisamment long pour atteindre d'importantes concentrations en masse dans l'atmosphère, du fait de leur rapide coagulation ou de leur élimination par impaction sur des surfaces. De même, les particules de diamètre supérieur à 1 µm ont tendance à être éliminées rapidement par sédimentation en raison de leur masse importante. En revanche, les particules de taille intermédiaire possèdent un temps de vie plus long, leurs voies d'élimination étant moins efficaces, ce qui permet ainsi leur accumulation. Elles peuvent ainsi être transportées sur de plus longues distances. Leur nature extrêmement variée rend la détermination de leurs impacts délicate, ceux-ci étant fortement dépendants de leurs propriétés physiques et chimiques. En effet, le forçage radiatif dû aux aérosols en général peut être positif ou négatif en fonction du type d'aérosols considéré (**IPCC AR5, 2014**), et possède en outre une incertitude élevée, montrant toute la difficulté à conclure sur les impacts des aérosols en général.

Ceux-ci peuvent être classés selon différents critères, dont leur source d'émission, leurs propriétés, leur composition chimique, mais aussi selon leur processus d'émission dans l'atmosphère. Deux catégories peuvent être opposées : les aérosols primaires et secondaires. Dans le premier cas, ces aérosols sont émis par un processus direct. A titre d'exemple, on peut citer notamment les sels marins et les poussières désertiques émis par « arrachement » par le vent. La combustion de biomasse est également une source abondante de particules dans l'atmosphère, que ce soit des feux de végétations naturels ou anthropiques, ainsi que la combustion de combustibles fossiles. Une des sources ponctuelles les plus importantes sont les éruptions volcaniques, capables d'émettre plusieurs gigatonnes de matériaux en un cours laps de temps.

Dans le second cas, une certaine proportion de particules est produite directement dans l'atmosphère à la suite de processus physico-chimiques de conversion gaz-particules. Comprendre

avec précision le processus de formation de ces aérosols secondaires demeure un défi crucial dans l'objectif de lutter contre le changement climatique et la pollution atmosphérique.

4.2 Formation et évolution des AOS

Les aérosols organiques sont une composante majeure des aérosols à l'échelle globale, représentant de 30 à 80% de la masse totale d'aérosols mesurée (**Murphy et al., 2006**), dont la majeure partie est constituée de groupements oxygénés issues de réaction chimiques, et donc considérés comme secondaires (**Zhang et al., 2007**).

L'immense variété de composés organiques émis dans l'atmosphère, leurs devenirs et leurs propriétés propres à former des AOS complexifient énormément la compréhension de ce processus. Lorsqu'un COV réagit avec l'ozone, selon le mécanisme d'ozonolyse déjà mentionné précédemment, des produits de réaction seront formés, possédant un ou plusieurs groupements oxygénés supplémentaire, ce qui tend à diminuer la volatilité du produit et augmenter leur solubilité dans l'eau (**Hallquist et al., 2009**).

Le processus de vieillissement des AOS est un procédé crucial dans l'évolution des propriétés physico-chimiques des aérosols. Les oxydations successives ajoutent des groupements fonctionnels aux produits oxydés, augmentant ainsi leur ratio molaire O/C et diminuant leur volatilité (**Lanz et al., 2007**). Ainsi, plus une particule se situe loin de son lieu d'émission, plus elle aura subi de transformations et plus sa proportion de COV de faible volatilité sera grande. Par ailleurs, il est également observé une corrélation positive entre le rapport O/C et l'hygroscopicité (sa capacité à retenir la vapeur d'eau) de l'aérosol, impactant ainsi sa capacité à grossir ou encore à réfléchir la lumière dans un environnement humide (**Jimenez et al., 2009**). Cependant, ces réactions successives peuvent également induire une rupture du squelette carboné de la molécule, provoquant le phénomène inverse en diminuant sa masse moléculaire pour mener *in fine* à la production de CO_2. Il s'agit ainsi d'une compétition entre l'ajout de groupements fonctionnels et la génération de produits plus volatils.

Afin de saisir au mieux la formation et l'évolution de ces AOS en fonction des espèces présentes dans le milieu, des conditions d'humidité et de température notamment, il a été nécessaire de développer des outils permettant de modéliser la formation des AOS. C'est dans cette optique que les premiers modèles de formation d'AOS ont été élaborés. **Pankow (1994)** développa un modèle basé sur la volatilité des composés participant à la genèse de nouvelles particules, déterminant la capacité de ses composés à transiter de la phase gaz vers la phase particulaire et inversement en fonction des conditions de température. Cette réversibilité du processus n'était pas prise en compte dans les précédents modèles, qui supposaient donc que le processus de condensation d'un COV sur une

particule était permanent. Ce modèle a par la suite été utilisé afin de modéliser une série d'expérience en chambre de simulation, reproduisant avec succès les rendements en AOS calculés expérimentalement pour l'α-pinène notamment (**Odum et al., 1996**). Pour un COV donné, le rendement en AOS dépend également des conditions d'humidité et de température du milieu. En effet, une température plus importante aura tendance à faciliter l'évaporation des composés se condensant sur la particule et ainsi réduire le potentiel de formation d'AOS. A humidité plus importante, les particules verront leur proportion d'eau liquide augmenter, favorisant la capture des COV à sa surface et limitant leur évaporation.

Outre l'humidité relative et la température, le rendement en AOS d'un composé est également dépendant de la quantité de particules préexistantes. Ces particules de fond peuvent être des aérosols primaires, ou bien des aérosols issus d'un processus de nucléation, c'est-à-dire provenant uniquement de molécules en phase gaz s'agglomérant jusqu'à avoir un diamètre suffisamment important pour permettre la condensation d'espèces organiques qui viendront augmenter leur taille et leur masse. Le mécanisme de formation initial de ces particules est appelé nucléation ternaire, et implique la présence de molécules d'acide sulfurique H_2SO_4 se regroupant pour former des clusters moléculaires (**Kulmala et al., 2001 ; Kulmala et al., 2006 ; Sihto et al., 2006**).

Avec le développement des instruments de mesure de particules, le rôle primordial de H_2SO_4 dans le processus de nucléation a également a pu être observé en atmosphère contrôlée (**Sipilä et al., 2010**). La volatilité des composés émis dans l'atmosphère est donc un facteur clé dans la compréhension de la formation des AOS, car détermine leur capacité à se condenser autour de particules existantes, soit émis primairement soit issues de la formation de cluster de H_2SO_4. Celle-ci peut être représentée par une grandeur nommée « concentration effective de saturation », notée C* et usuellement exprimée en $\mu g.m^{-3}$ (**Robinson et al., 2007**).

Afin d'améliorer encore l'efficacité des modèles de production d'AOS, les composés émis ont été regroupés par gamme de concentration de saturation séparée d'un ordre de grandeur, sur une large gamme de valeurs, et formant un ensemble de volatilité (ou VBS pour *Volatility Basis Set*). Ainsi, la fraction F_i d'un composé i restant dans la phase condensée peut se calculer (**Donahue et al., 2006**) :

$$F_i = (1 + \frac{C_i^*}{C_{OA}})^{-1} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

C_{OA} représentant la concentration massique totale d'aérosols. De fait, si $C_{OA} = C_i^*$, alors $F_i = 0.5$, impliquant que 50% du composé se trouvera en phase particulaire. Cependant, cette grandeur seule ne permettant pas de tenir compte du processus de vieillissement de l'aérosol et de son contenu en groupements oxygénés, le ratio O/C a été intégré comme deuxième dimension en plus de C* au sein d'une base de volatilité à deux dimensions (2D-VBS pour *2-Dimensional Volatility Basis Set*) (**Jimenez**

et al., 2009 ; Donahue et al., 2011). Par conséquent, un composé subissant différents processus physiques et/ou chimiques se déplacera au sein cet espace bidimensionnel dans une direction dépendant du processus (**Figure 12**). Par exemple, la fragmentation du composé tend plutôt à augmenter la volatilité (donc augmenter C*), alors que l'ajout de groupes fonctionnels supplémentaires diminuera la volatilité.

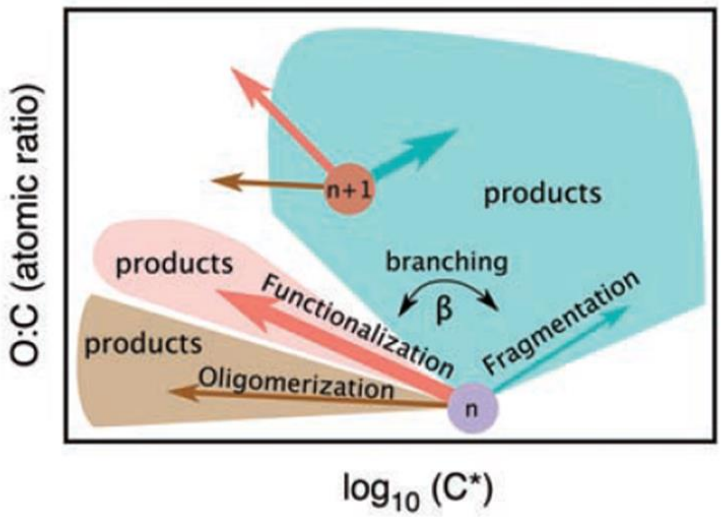


Figure 12 : Evolution du composé i au sein de l'espace 2D en fonction des transformations subies (Jimenez et al., 2009).

Cette influence des processus physico-chimiques est basée sur le travail de **Pankow et Asher (2008)**, qui assignent un certain changement de volatilité en fonction du processus subi par le composé concerné. Le rapport de branchement β, c'est-à-dire la proportion entre la fonctionnalisation et la fragmentation, est supposée dépendante du ratio O/C.

Plus récemment, **Kroll et al. (2011)** ont proposé l'utilisation de l'état d'oxydation du carbone (OS_C pour *Carbon Oxidation State*) comme paramètre indiquant l'évolution de l'aérosol (avec $\overline{OS_c} \sim 2\,O/C - H/C$, H:C étant le ratio molaire entre hydrogène et carbone). L'avantage de l'usage de OS_C sur le rapport O/C est qu'il rend compte avec plus de pertinence l'état d'oxydation du composé, O/C pouvant être affecté par des processus non-oxydatifs comme l'hydratation.

Certaines familles de composés biogéniques, selon leur structure et la position de leur double liaison notamment, peuvent donc mener à la formation de ces composés organiques de très faible volatilité (ELVOC pour *Extremely-Low Volatility Organic Compounds*). Par exemple, l'alpha-pinène produit très rapidement des ELVOC, qui impactent fortement le grossissement des AOS du fait de leur adsorption quasi-irréversible sur les particules existantes (**Ehn et al., 2014**). D'une manière plus générale, il a été démontré que les COV dits « endocyclique » (*i.e* avec une double liaison à l'intérieur du cycle) comme l'α-pinène ou le limonène produisent ces ELVOC avec un rendement supérieur aux

COV « exocyliques » (double liaison à l'extérieur du cycle) comme le β-pinène, qui eux-mêmes forment des ELVOC plus efficacement que des COV « acycliques » (structure sans cycle) tel l'isoprène (**Jökinen et al., 2015**).

La structure des alcènes réagissant avec l'ozone conditionne donc directement le rendement de formation en AOS. Le calcul du rendement en AOS pour un COV donné est défini de la façon suivante (**Seinfeld et Pankow, 2003**) :

$$Y = \frac{M_0}{\Delta M_{terpène}} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

Où M_0 représente la masse d'aérosols (µg.m^{-3}) produit par la fraction $\Delta M_{terpène}$ (µg.m^{-3}) ayant réagi avec l'ozone. D'une manière semblable au rendement de production en ELVOC, le rendement en AOS évolue dans le même sens. En effet, les espèces endoxycliques possèdent en moyenne un rendement supérieur aux espèces exocycliques, et encore supérieur aux composés acycliques (**Table 8**).

Table 8 : Rendements en AOS pour l'ozonolyse de l'α-pinène, du limonène et de l'isoprène.

COV	Température (K)	Humidité (%)	M_0 ($\mu g.m^{-3}$)	Rendement en AOS (%)	Références
α-pinène	292	4.1	417	41 ± 2	*[Lee et al., 2006]*
	293	< 10	33.7	16	*[Pathak et al., 2007]*
	295	0.2		10	*[Berndt et al., 2003]*
	295	Dry	10	10	*[Henry et al., 2012]*
	298	40	40	27	*[Shilling et al., 2008]*
	295	6.5	8	20	*[Chen et Hopke, 2009]*
limonène	296	10	33	34	*[Youssefi et Waring, 2014]*
	296	7	40	47	*[Chen et Hopke, 2010]*
	295	40	10	30	*[Saathoff et al., 2009]*
	290	90	650	77	*[Leungsakul et al., 2005]*
	298	2-10	10	40	*[Zhang et al., 2006]*
isoprène	295	< 10	17-59	1.4	*[Kleindienst et al., 2007]*
	295-300	< 10	5-50	0.18	*[Czoschke et al., 2003]*
	295-296	45-50		0.12	*[Jang et al., 2002]*

Une fois créé, le devenir de l'AOS sera différent selon sa composition et les conditions atmosphériques. Il peut ainsi grossir, en accumulant de la matière, s'agglomérer à d'autres aérosols primaires ou secondaires, subir des réactions chimiques de surface ou à l'intérieur même de son volume. Son temps de vie définira sa propension à être transporté plus ou moins loin de sa source. Plusieurs voies d'élimination sont possibles. Certains aérosols peuvent se déposer sur des surfaces végétales ou urbaines par diffusion, interception ou par sédimentation si les particules possèdent une masse assez importante pour subir la gravité terrestre : on parle alors de dépôt sec (**Petroff et al., 2008 ; Maro et al., 2014**). Le dépôt humide est également un vecteur d'élimination important des aérosols, qui peuvent se dissoudre dans un volume d'eau ou être éliminés par les précipitations lors d'évènements pluvieux.

5 Ozonolyse des COV biogéniques en présence de SO_2

Les AOS peuvent être formés de plusieurs manières. Nous avons vu précédemment que la condensation de composés peu volatils sur des particules préexistantes par transfert gaz-particule était une voie importante dans leur grossissement. Si ce procédé nécessite un « noyau de condensation » autour duquel certains composés peuvent se condenser, de nouvelles particules peuvent se former lors de la présence d'acide sulfurique H_2SO_4 dans le milieu. Dans l'atmosphère, l'ozonolyse de composés biogéniques représente une voie significative de la formation de particules. Egalement présent dans la troposphère, le dioxyde de soufre, SO_2, est principalement émis dans l'atmosphère par les activités humaines (**McLinden et al., 2016**). En effet, l'utilisation de combustibles fossiles ainsi que la combustion de biomasse contenant du soufre participent à l'émission de SO_2. Les océans et les éruptions volcaniques, sources naturelles, émettent également du SO_2 de façon non négligeable.

Les émissions globales de SO_2 dues aux activités humaines semblent décliner depuis 2010, lié notamment à la baisse d'émission en Chine, aux USA, en Europe et en Russie. Cependant, certains pays en voie de développement (e.g Inde) voient leurs émissions de SO_2 augmenter fortement ces dernières années, en raison essentiellement du secteur énergétique (**Klimont et al., 2013**). En 2010, les émissions globales de SO_2 étaient estimées à environ 100 Tg SO_2.

En France, le maximum d'émission était atteint en 1973 (3.5 Tg), valeur qui a diminué de plus de 95% pour atteindre une valeur de 0.15 Tg en 2016 (**CITEPA, 2017**), liée pour sa plus grande part à l'industrie manufacturière et au secteur énergétique. Dans la troposphère, l'oxydation du SO_2 entraine la formation de SO_3, pour former H_2SO_4 après réaction avec H_2O.

5.1 Formation de H_2SO_4

La réaction entre SO_2 et O_3 est cependant beaucoup trop inefficace pour expliquer la formation d'acide sulfurique à concentration suffisante pour induire la nucléation et la formation de particules. En effet, **Davis et al. (1974)** ont déterminé une limite supérieure pour la constante de vitesse inférieure à $2.0.10^{-22}$ $cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$, calculée ensuite en utilisant une méthode numérique *ab initio* par **Jiang et al. (2009)** pour aboutir à une valeur de $3.61.10^{-23}$ $cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$. Il doit ainsi exister une ou plusieurs voies alternatives permettant une oxydation de SO_2 suffisamment efficace pour produire H_2SO_4 en concentration significative dans l'atmosphère. Le radical hydroxyle OH· est le principal oxydant de la troposphère. Sa réaction avec SO_2 a longtemps été étudiée et considérée comme source principale d'acide sulfurique. L'oxydation de SO_2 par OH se fait par la génération d'un radical intermédiaire, $HOSO_2$:

$$OH + SO_2 \rightarrow HOSO_2 \qquad \text{(R25)}$$

$$HOSO_2 + O_2 \rightarrow SO_3 + HO_2 \qquad \text{(R26)}$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \qquad \text{(R23)}$$

Cependant, afin d'expliquer les teneurs en acide sulfurique mesurées dans une forêt boréale, la réaction des intermédiaires de Criegee avec SO_2 doit également être prise en compte (**Mauldin III et al., 2012**). Comme déjà énoncé précédemment, les biradicaux intermédiaires générés dans les réactions d'ozonolyse d'alcènes possèdent une forte réactivité, y compris envers SO_2 avec une constante de vitesse de l'ordre de 10^{-10} $cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$ (**Welz et al., 2012**) pour $CH_2{\cdot}OO{\cdot}$, valeur plusieurs ordres de grandeur au-dessus des valeurs précédemment évoquées dans la littérature.

$$R_1R_2 \cdot COO \cdot + SO_2 \rightarrow R_1R_2CO + SO_3 \qquad \text{(R22)}$$

L'acide sulfurique généré par la réaction R23, présente dans les voies de formation initiée par OH· et par les intermédiaires de Criegee va ainsi induire la nucléation et la genèse de nouvelles particules. Si l'acide sulfurique augmente la capacité à former des aérosols, il augmente également l'acidité intrinsèque des particules, pouvant mener à la production d'esters organiques sulfatés, appelés organosulfates (OS), et observés dans l'aérosol ambiant (**Romero et Oehme, 2005**).

Certains aérosols peuvent avoir un pH très faible. Par exemple, **Guo et al. (2014)** ont mesuré un pH allant de 0.5 à 2 en été, et de 1 à 3 en hiver dans le sud-est des USA. Ces OS, ayant un poids moléculaire élevé, peuvent participer au grossissement des aérosols par condensation du fait de leur faible volatilité.

5.2 Organosulfates (OS) dans l'atmosphère

La part de composés soufrés dans la phase particulaire peut être significative dans la troposphère. En effet, une proportion de 30 % parmi les PM_{10} mesurés a été observée dans un site forestier en Hongrie par **Surratt et al. (2008)** et de 5 à 10 % dans le sud-est des USA (**Tolocka et Turpin, 2012**). Des études plus récentes ont estimé la teneur en OS à environ 4.7% de la matière organique totale au sein des $PM_{2.5}$ à Centreville, AL (**Rattanavaraha et al., 2016 ; Hettiyadura et al., 2017**).

En outre, plusieurs OS et nitrooxy-organosulfates (NOS) ayant comme précurseurs des COV_B ont été mesurés au Danemark et représentent entre 0.5 et 0.8% des PM_1 (**Nguyen et al., 2014**), démontrant l'influence des émissions anthropogéniques sur les concentrations en COV biogéniques.

La présence d'OS en phase particulaire peut s'expliquer par estérification entre l'acide sulfurique et un composé oxygéné pour former R-O-HSO_3. Ce mécanisme réactionnel s'accentue avec la présence grandissante d'acide sulfurique, et donc avec une acidité plus importante, menant alors à une

production d'OS plus efficace lors de la photooxydation d'α-pinène et d'isoprène (**Surratt et al., 2007a ; Surratt et al., 2007b**), puis plus tard pour une série de monoterpènes incluant le limonène (**Surratt et al., 2008**), ou l'isoprène bien que ce composé n'a usuellement qu'un rendement en AOS faible (**Surratt et al., 2010**).

La formation des OS peut se faire par plusieurs mécanismes réactionnels. Le premier, déjà mentionné et présenté par la **Figure 13**, est l'estérification d'un composé contenant un groupement fonctionnel hydroxyle (alcool) ou carbonyle (cétone-aldéhyde) (**Liggio et Li, 2006 ; Surratt et al., 2007**).

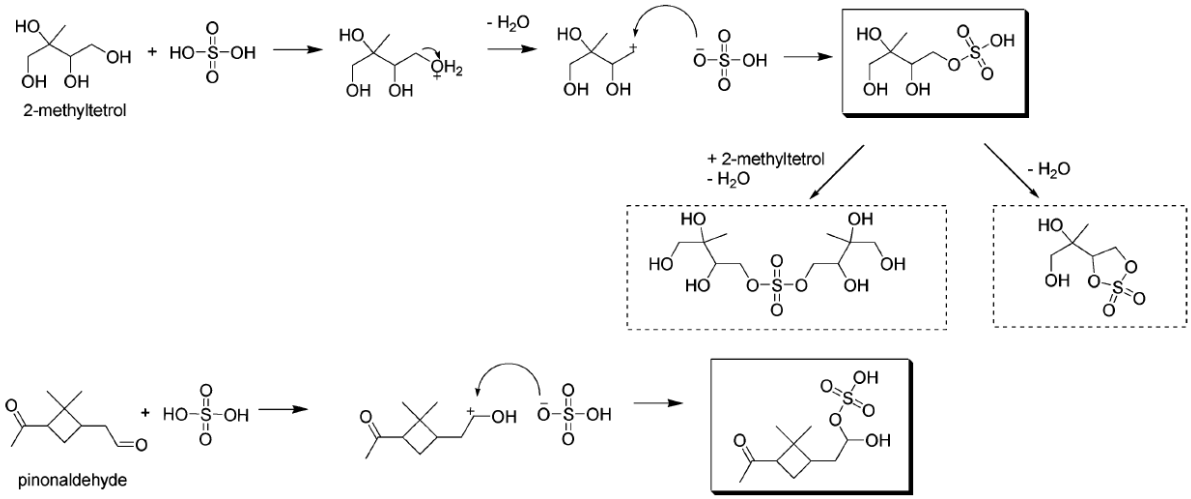


Figure 13 : Formation de composés organosulfatés par estérification pour des produits d'oxydation de l'isoprène (haut) et de l'a-pinène (bas) (d'après Surratt et al., 2007).

Cependant, la découverte d'une voie réactionnelle alternative lors de la photooxydation de l'isoprène, forme dans un premier temps un composé hydroxyhydroperoxyde dénommé ISOPOOH, qui, une fois oxydé, produira un dihydroepoxyde dénommé IEPOX (**Paulot et al., 2009**). Sur la base de ce mécanisme, **Surratt et al. (2010)** ont proposé une voie réactionnelle similaire aboutissant à la formation d'OS lors de l'oxydation d'isoprène pouvant expliquer l'augmentation de la production en AOS lors de cette réaction. Ce mécanisme de capture de composé époxyde peut également être observé pour l'oxyde d'α-pinène qui, par hydrolyse acide lors de réactions à la surface d'un aérosol acide, peut mener à la formation d'un ester sulfaté (**Iinuma et al., 2009**), phénomène également observé pour l'oxyde de limonène (**Wang et al., 2012**).

L'influence de l'humidité relative sur la production d'organosulfates peut être significative, dans la mesure où cette voie réactionnelle est en compétition directe avec la formation de diols plutôt que d'OS (**Lal et al., 2012**). Le rôle de H_2O est cependant complexe, une humidité relative plus importante augmentant la formation d'OS lors de la photooxydation de methacroléine (**Zhang et al., 2012b**), mais diminuant celle-ci lors de la réaction entre des composés dérivés de l'α-pinène et des aérosols sulfatés acides (**Duporté et al., 2016**).

Par ailleurs, la formation d'OS peut également se produire en phase aqueuse via le radical sulfate $\cdot SO_4^-$, formé par arrachement d'un atome d'hydrogène de HSO_4^- par OH· (**Nozière et al., 2010**) ou bien par oxydation hétérogène par OH· de composés organosulfatés (**Kwong et al., 2018**).

5.3 Formation d'organosulfates lors de l'ozonolyse de COV en présence de SO_2

La majorité des études citées précédemment se concentrent sur la photooxydation de composés biogéniques, et non leur ozonolyse, qui n'en demeure pas moins une voie primordiale dans la chimie de la troposphère. En présence d'aérosols acides, l'ozonolyse de l'isoprène montre une production d'OS augmentée (**Jang et al., 2002**), à nuancer cependant par le fait que la présence de piégeur de radicaux OH· tend à diminuer cette production, montrant ainsi l'importance de l'oxydation par OH· y compris dans le processus d'ozonolyse.

Néanmoins, la présence d'OS même lors de l'élimination d'OH· dans le système tend à augmenter le rendement en AOS de l'isoprène lors de sa réaction avec l'ozone, mécanisme qui doit alors être pris en compte dans les modèles de chimie troposphérique. La présence de certains des OS détectés en laboratoire lors de mesures effectués *in situ* (**Riva et al., 2016**), où environ 14 % des OS dérivés de l'isoprène provenaient de l'ozonolyse de l'isoprène dans cette étude, démontre également l'importance de ce mécanisme.

Outre l'isoprène, les composés monoterpéniques peuvent aussi générer la production d'OS. L'ozonolyse de β-pinène en présence d'aérosols acides sulfatés mène à la production d'OS, dont le précurseur serait l'oxyde de β-pinène (**Iinuma et al., 2007a**), par la voie époxyde précédemment mentionnée. De manière similaire, plusieurs OS sont détectés lors de l'ozonolyse du limonène en présence d'acide sulfurique ou d'aérosols sulfatés, augmentant le rendement en AOS (**Iinuma et al., 2007b**).

La génération de produits de haut poids moléculaire est également observée dans un système contenant des OS (**Tolocka et al., 2004 ; Surratt et al., 2008**). La présence de SO_2 lors de l'ozonolyse de monoterpènes a donc un impact prépondérant sur la chimie secondaire et la formation d'AOS, de même que la présence d'eau qui peut avoir un effet significatif sur la voie réactionnelle empruntée dans un tel système. Une étude récente en chambre et réacteur à écoulement, menée à deux conditions d'humidité relatives différentes, a démontré que la consommation en SO_2 à forte HR était plus importante qu'à faible RH (à concentration initiale en limonène égale) (**Ye et al., 2018**). Ceci serait essentiellement dû (à hauteur de 87%) à la réaction entre SO_2 et des composés peroxydes, et non à la réaction entre SO_2 et les intermédiaires de Criegee générés au cours de la réaction d'ozonolyse. Par ailleurs, des organosulfates ont bien été observés, leur nombre augmentant avec l'augmentation de SO_2 initialement ajouté dans le système. Cependant, lors de l'ajout de SO_2 au système O_3 + limonène

et malgré la formation d'OS, le spectre de masse obtenu lors de l'analyse des AOS était différent, avec plus de signal correspondant aux composés de poids moléculaires plus faibles (**Figure 14a**). Bien que les composés générés présentent un poids moléculaire moindre, qui devrait alors tendre à diminuer le rendement en AOS, l'état d'oxydation de ces composés en présence de SO_2 est toutefois plus important.

Comme déjà mentionné dans la **Section 4.2** (**Figure 12**), la formation d'AOS est normalement une combinaison entre un phénomène d'oligomérisation (allongement des chaines carbonées d'un composé) et de fonctionnalisation (ajout de groupements fonctionnels oxygénés notamment). **Ye et al. (2018)** concluent cette observation en mentionnant que, malgré des composés plus légers, et donc normalement plus volatils, leur contenu en oxygène plus important compense cet effet et tend à augmenter le rendement global en AOS en présence de SO_2 comparé au système sans SO_2. Ceci montre que le processus de fonctionnalisation est, dans ce cas, plus important que l'oligomérisation dans la formation d'AOS lors de l'ozonolyse du limonène.

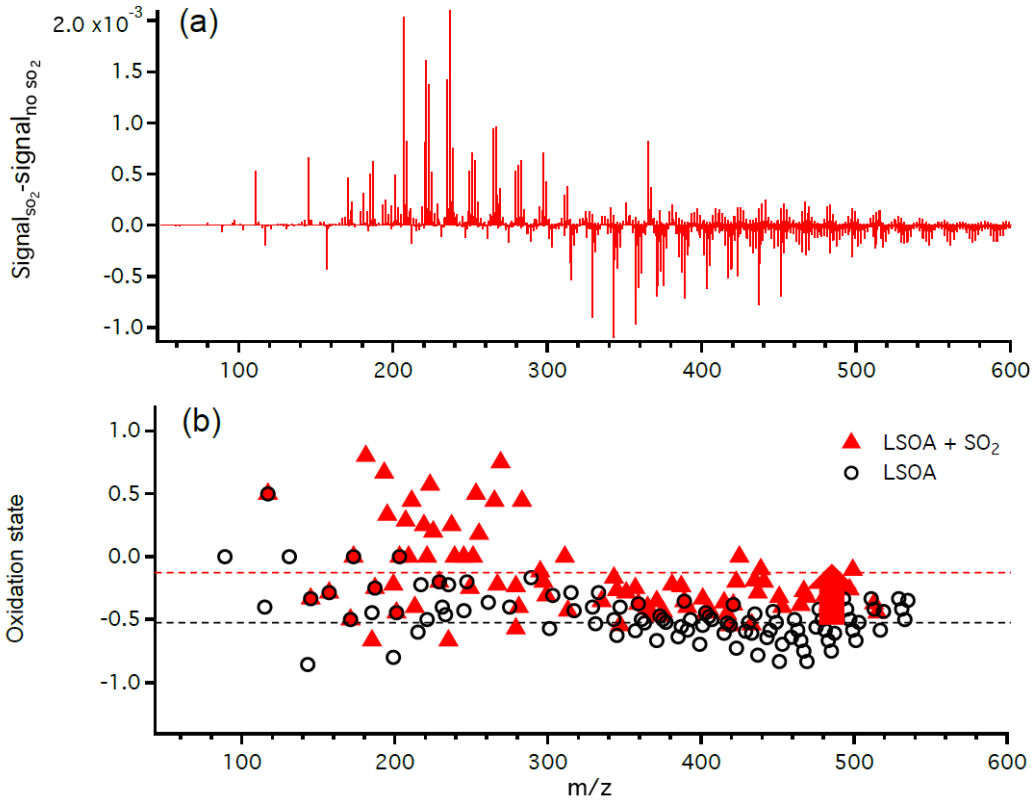


Figure 14 : Différence de spectre de masse obtenu lors de l'ozonolyse du limonène en présence et absence de SO_2 (a) - Etat d'oxydation des composés en présence (triangles rouges) et absence (cercles noirs) de SO_2 (d'après Ye et al., 2018).

Ce phénomène de fonctionnalisation est également observé lors de l'ozonolyse de l'α-pinène en présence de SO_2, effectué toujours dans le cadre de l'étude menée par Ye et al. (2018). Néanmoins, si l'état d'oxydation moyen est augmenté lors d'ajout de SO_2, et que le spectre de masse est également décalé vers les plus faibles masses, le rendement en AOS ne s'en trouve pas fondamentalement changé. Ceci est probablement dû à la structure même du COV_B. En effet, le limonène possédant deux doubles liaisons contre une seule pour l'α-pinène, il est déjà connu que son rendement en AOS est supérieur. Ainsi, dans le cas du limonène, les composés de seconde génération possèdent une double liaison leur permettant de réagir de nouveau avec l'ozone et ajouter un autre groupe fonctionnel, diminuant de fait leur volatilité, ce qui n'est pas le cas pour l'α-pinène. Le rôle du dioxyde de soufre et la génération de composés organosulfatés sont donc encore le sujet d'études.

Leur détection efficace et non ambiguë est une des clés pour mieux comprendre ce système et son impact au niveau des zones polluées présentant des concentrations importantes en COV, oxydants et SO_2.

5.4 Méthode de détection des OS

Par leur faible volatilité, et donc leur tendance à se retrouver en phase particulaire, des techniques adaptées à la mesure d'aérosols doivent être utilisées. Dans la majorité des études citées dans les sections précédentes, la détection des composés organosoufrés reposait sur la technique de spectrométrie de masse.

Liggio et Li (2006) détectait ainsi les OS générés lors de la capture de pinonaldéhyde sur des aérosols sulfatés *via* l'utilisation d'un spectromètre de masse à temps de vol pour aérosols (A-ToF-MS pour *Aerosol-Time of Flight-Mass Spectrometer*) (**Jayne et al., 2000**). Cette technique de mesure en temps réel (*online*) utilise une méthode de focalisation des aérosols au travers d'une lentille aérodynamique (**Liu et al., 1995**), ensuite guidés jusqu'à une plaque résistive chauffée. La température suffisamment élevée entraine une vaporisation des composés qui sont ensuite ionisés par impact électronique.

D'autres techniques *offline*, basées sur la collection d'échantillons sur filtre et analyse ultérieure, ont également permis la détection des OS, avec cependant une moindre résolution temporelle. Brièvement, les échantillons sont dissous dans un solvant, puis séparés par chromatographie en phase liquide (HPLC pour *High Pressure/Performance Liquid Chromatography*), usuellement couplée à un spectromètre de masse à quadripôle ou à temps de vol, dont l'ionisation se fait par electrospray (ESI pour *Electro-Spray Ionization*) en mode négatif. Les différents OS sont ainsi détectés selon leur masse $[M-H]^-$ du fait de leur perte d'un proton. Un phénomène de fragmentation étant induit, les signaux liés à l'acide sulfurique (m/Q = 97), HSO_3^- (m/Q = 81) ou SO_3^- (m/Q = 80) sont

également observés. Ces fragments fournissent des informations sur la structure du composé parent, notamment lorsque des fragmentations répétées sont induites par piège ionique (également appelé orbitrap). De la grande diversité des OS présents dans l'atmosphère découle la diversité dans les méthodes d'analyse de ces composés.

La sélectivité de ces techniques est un outil important dans la compréhension de leurs mécanismes de formation. Dans ce but, d'autres études ont ainsi utilisé différentes colonnes chromatographiques (**Hettiyadura et al., 2015**) ou d'autres modes d'ionisation (**Brüggermann et al., 2017**) afin de répondre à ces besoins. Par ailleurs, les techniques d'identification par spectroscopie infra-rouge apportent également d'importantes informations structurelles (**Lal et al., 2012**), du fait que les absorptions dans l'infra-rouge soient propres à chaque liaison covalente.

6 Objectifs du présent travail

Les processus de formation des AOS dans l'atmosphère sont très nombreux du fait de la grande diversité en COV émis de façon naturelle ou par les activités humaines, et les interactions encore plus nombreuses qui en résultent. Leur formation, leur évolution, leur transformation que ce soit *via* des réactions chimiques, des procédés physiques ou, comme souvent, une combinaison des deux, ainsi que leur élimination sont autant de questions auxquelles la communauté scientifique tente de répondre.

De fait, il apparaît nécessaire de réduire cette complexité en isolant ces phénomènes un à un afin de mieux les comprendre. L'une des solutions, largement répandue en chimie atmosphérique, est l'utilisation d'une enceinte isolée à l'intérieur de laquelle les paramètres physico-chimiques sont contrôlables. Les concentrations des réactifs peuvent ainsi être choisies en fonction des objectifs, et les produits détectés et quantifiés tout en évitant l'influence d'autres composés réactifs venant perturber le système comme ce serait le cas dans l'atmosphère libre.

Deux systèmes sont particulièrement utiles. D'une part, les chambres de simulation permettent l'introduction d'une série de réactifs afin de laisser une ou plusieurs réactions chimiques se faire durant un temps donné. Le temps de réaction est souvent limité par le volume de l'enceinte et les phénomènes de pertes, représentant la somme entre la perte aux parois et l'échantillonnage par les instruments de mesure. D'autre part, les réacteurs à écoulement, de volume en général moins important que les chambres de simulation, sont quant à eux utiles lorsque les paramètres du système doivent être changés rapidement. Néanmoins, le temps de réaction est souvent limité.

Ces deux procédés complémentaires s'avèrent donc être des outils précieux dans la détermination des mécanismes réactionnels de formation des AOS, de l'oxydation des COV au processus de vieillissement des aérosols. La maitrise des conditions initiales permet par ailleurs de pouvoir modéliser les processus chimiques afin d'évaluer les concentrations attendues par rapport à celles réellement mesurées, et ainsi évaluer le niveau de connaissance du système réactionnel étudié.

Ce travail de thèse s'articule donc autour de l'objectif d'avancer dans la compréhension du processus de formation des AOS, plus particulièrement lors de l'ozonolyse de composés organiques volatils, en présence ou en l'absence de SO_2. Pour ce faire, une série d'expériences d'ozonolyse de COV_B a été conduite en chambre de simulation atmosphérique au laboratoire ICARE. La détermination de la composition chimique de l'aérosol a été un élément prépondérant durant ce travail, avec notamment l'utilisation d'une technique de spectrométrie de masse à ionisation chimique. Par ailleurs,

l'utilisation d'un système de collecte et de mesure de l'aérosol en temps réel couplé à un spectromètre de masse à transfert de proton a également été réalisée.

6.1 Projet COGNAC

L'ozonolyse de composés insaturés, comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre précédent, se réalise via la génération d'espèces intermédiaires énergétiques (CI) pouvant soit produire des radicaux OH·, soit, par stabilisation, réagir avec d'autres espèces organiques ou inorganiques. L'impact de cette voie réactionnelle sur la génération d'aérosols et plus généralement sur la qualité de l'air dépendra des structures chimiques des composés réagissant avec l'ozone, ainsi que de la concentration des espèces réagissant avec les sCI produits. En effet, la présence d'autres composés organiques, de SO_2 ou encore de vapeur d'eau pourrait considérablement modifier le devenir chimique des intermédiaires de Criegee, les produits formés et donc les impacts sur la qualité de l'air et le climat. Les découvertes récentes sur la réactivité des sCI envers SO_2 ont relancé les débats sur leurs rôles dans la chimie de la troposphère, avec notamment une formation d'acide sulfurique favorisée, celui-ci étant un précurseur à la formation d'AOS.

Le projet « Chemistry of Organic biradicals : GeNesis of AtmospheriC aerosols » (COGNAC ; Référence projet : ANR-13-BS06-0002), regroupant le laboratoire EPOC (Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux) de Bordeaux, le laboratoire IRCELYON (Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon), le LPC2E (Laboratoire de Physique et de Chimie de l'Environnement et de l'Espace) et le laboratoire ICARE d'Orléans, s'inscrit donc dans l'optique d'apporter des éléments de réponse à cette problématique. Pour ce faire, plusieurs séries d'expériences d'ozonolyse ont été conduites au sein de la chambre de simulation HELIOS du laboratoire ICARE, avec différents COV ozonolysés, concentrations en O_3 et SO_2 proches des conditions atmosphériques. Des filtres prélevant les aérosols générés ont également été utilisés et sont en cours d'analyse par les laboratoires IRCELYON et EPOC au moment de l'écriture de ce manuscrit. Les expériences ont été réalisées à différentes humidités relatives afin de déterminer l'impact de la vapeur d'eau sur la formation en AOS et sur les produits générés. En outre, plusieurs expériences de réactions en phase hétérogène ont été conduites en présence de particules d'ensemencement acidifiées afin de déterminer les voies de formation et d'améliorer la compréhension de la formation des composés organosoufrés.

6.2 Caractérisation d'un système de prélèvement et d'analyse en temps réel des aérosols

En parallèle, plusieurs expériences ont été menées afin d'évaluer les caractéristiques d'une nouvelle méthode de détection des composés en phase particulaire, au moyen d'une collaboration

avec Markus Müller (Ionicon Analytik Gmbh, Innsbruck, Autriche) et Armin Wisthaler (Institut für Ionenphysik und Angewandte Physik, Université d'Innsbruck, Autriche). Cette étude a reçu un financement du programme de recherche et d'innovation de l'Union Européenne Horizon 2020 dans le cadre du projet MARSU (*MARine atmospheric Science Unravelled: Analytical and mass spectrometric techniques development and application* ; Numéro de projet 690958). L'objectif de cette collaboration est de comprendre le processus de fragmentation de divers composés purs en phase particulaire lors de l'échantillonnage des aérosols et de leur détection, et de l'appliquer ensuite à des réactions d'ozonolyse de COV_B en réacteur à écoulement, aidant ainsi la détermination des espèces chimiques en phase particulaire au sein de l'AOS.

7 Bibliographie

Ahmad, W.; Coeur, C.; Cuisset, A.; Coddeville, P.; Tomas, A. Effects of Scavengers of Criegee Intermediates and OH Radicals on the Formation of Secondary Organic Aerosol in the Ozonolysis of Limonene. *Journal of Aerosol Science* **2017**, *110*, 70–83.

Ahrens, J.; Carlsson, P. T. M.; Hertl, N.; Olzmann, M.; Pfeifle, M.; Wolf, J. L.; Zeuch, T. Infrared Detection of Criegee Intermediates Formed during the Ozonolysis of β-Pinene and Their Reactivity towards Sulfur Dioxide. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (3), 715–719.

Akimoto, H.; Bandow, H.; Sakamaki, F.; Inoue, G.; Hoshino, M.; Okuda, M. Photooxidation of the Propylene-NOx-Air System Studied by Long-Path Fourier Transform Infrared Spectrometry. *Environmental Science & Technology* **1980**, *14* (2), 172–179.

Alam, M. S.; Rickard, A. R.; Camredon, M.; Wyche, K. P.; Carr, T.; Hornsby, K. E.; Monks, P. S.; Bloss, W. J. Radical Product Yields from the Ozonolysis of Short Chain Alkenes under Atmospheric Boundary Layer Conditions. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117* (47), 12468–12483.

Aliwell, S. R.; Jones, R. L. Measurement of Atmospheric NO_3 2. Diurnal Variation of Stratospheric NO_3 at Midlatitude. *Geophysical Research Letters* **1996**, *23* (19), 2589–2592.

An, J.; Zhu, B.; Wang, H.; Li, Y.; Lin, X.; Yang, H. Characteristics and Source Apportionment of VOCs Measured in an Industrial Area of Nanjing, Yangtze River Delta, China. *Atmospheric Environment* **2014**, *97*, 206–214.

Arneth, A.; Niinemets, Ü.; Pressley, S.; Bäck, J.; Hari, P.; Karl, T.; Noe, S.; Prentice, I. C.; Serça, D.; Hickler, T.; et al. Process-Based Estimates of Terrestrial Ecosystem Isoprene Emissions: Incorporating the Effects of a Direct CO_2-Isoprene Interaction. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2007**, *7* (1), 31–53.

Arneth, A.; Schurgers, G.; Lathiere, J.; Duhl, T.; Beerling, D. J.; Hewitt, C. N.; Martin, M.; Guenther, A. Global Terrestrial Isoprene Emission Models: Sensitivity to Variability in Climate and Vegetation. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2011**, *11* (15), 8037–8052.

Asatryan, R.; Bozzelli, J. W. Formation of a Criegee Intermediate in the Low-Temperature Oxidation of Dimethyl Sulfoxide. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10* (13), 1769.

Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R. OH Radical Formation from the Gas-Phase Reactions of O3 with a Series of Terpenes. *Atmospheric Environment* **2002**, *36* (27), 4347–4355.

Atkinson, R. Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1997**, *26* (2), 215–290.

Atkinson, R.; Aschmann, S. M. Hydroxyl Radical Production from the Gas-Phase Reactions of Ozone with a Series of Alkenes under Atmospheric Conditions. *Environmental Science & Technology* **1993**, *27* (7), 1357–1363.

Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Arey, J.; Shorees, B. Formation of OH Radicals in the Gas Phase Reactions of O_3 with a Series of Terpenes. *Journal of Geophysical Research* **1992**, *97* (D5), 6065.

Atkinson, R.; Carter, W. P. L. Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of Ozone with Organic Compounds under Atmospheric Conditions. *Chemical Reviews* **1984**, *84* (5), 437–470.

Atkinson, R.; Hasegawa, D.; Aschmann, S. M. Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of O_3 with a Series of Monoterpenes and Related Compounds at 296 ± 2 K: GAS-PHASE REACTIONS OF O_3. *International Journal of Chemical Kinetics* **1990**, *22* (8), 871–887.

Atkinson, R.; Lloyd, A. C. Evaluation of Kinetic and Mechanistic Data for Modeling of Photochemical Smog. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1984**, *13* (2), 315–444.

Bates, D. R.; Witherspoon, A. E. The photochemistry of some minor constituents of the Earth atmosphere (CO_2, CO, CH_4, N_2O). *Geophysical Journal International* **1952**, *6*, 324–324.

Berndt, T. Rapid Formation of Sulfuric Acid Particles at Near-Atmospheric Conditions. *Science* **2005**, *307* (5710), 698–700.

Berndt, T.; Böge, O.; Stratmann, F. Gas-Phase Ozonolysis of α-Pinene: Gaseous Products and Particle Formation. *Atmospheric Environment* **2003**, *37* (28), 3933–3945.

Berndt, T.; Herrmann, H.; Kurtén, T. Direct Probing of Criegee Intermediates from Gas-Phase Ozonolysis Using Chemical Ionization Mass Spectrometry. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (38), 13387–13392.

Berndt, T.; Kaethner, R.; Voigtländer, J.; Stratmann, F.; Pfeifle, M.; Reichle, P.; Sipilä, M.; Kulmala, M.; Olzmann, M. Kinetics of the Unimolecular Reaction of CH_2OO and the Bimolecular Reactions with the Water Monomer, Acetaldehyde and Acetone under Atmospheric Conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (30), 19862–19873.

Berndt, T.; Voigtländer, J.; Stratmann, F.; Junninen, H.; Mauldin III, R. L.; Sipilä, M.; Kulmala, M.; Herrmann, H. Competing Atmospheric Reactions of CH_2OO with SO_2 and Water Vapour. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (36), 19130.

Brown, S. S.; Burkholder, J. B.; Talukdar, R. K.; Ravishankara, A. R. Reaction of Hydroxyl Radical with Nitric Acid: Insights into Its Mechanism †. *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105* (9), 1605–1614.

Brown, S. S.; Osthoff, H. D.; Stark, H.; Dubé, W. P.; Ryerson, T. B.; Warneke, C.; de Gouw, J. A.; Wollny, A. G.; Parrish, D. D.; Fehsenfeld, F. C.; et al. Aircraft Observations of Daytime NO3 and N2O5 and Their Implications for Tropospheric Chemistry. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2005**, *176* (1–3), 270–278.

Brown, S. S.; Stark, H.; Ciciora, S. J.; Ravishankara, A. R. In-Situ Measurement of Atmospheric NO_3 and N_2O_5 via Cavity Ring-down Spectroscopy. *Geophysical Research Letters* **2001**, *28* (17), 3227–3230.

Brüggemann, M.; Poulain, L.; Held, A.; Stelzer, T.; Zuth, C.; Richters, S.; Mutzel, A.; van Pinxteren, D.; Iinuma, Y.; Katkevica, S.; et al. Real-Time Detection of Highly Oxidized Organosulfates and BSOA Marker Compounds during the F-BEACh 2014 Field Study. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2017**, *17* (2), 1453–1469.

Buras, Z. J.; Elsamra, R. M. I.; Green, W. H. Direct Determination of the Simplest Criegee Intermediate (CH_2OO) Self-Reaction Rate. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5* (13), 2224–2228.

Buras, Z. J.; Elsamra, R. M. I.; Jalan, A.; Middaugh, J. E.; Green, W. H. Direct Kinetic Measurements of Reactions between the Simplest Criegee Intermediate CH_2OO and Alkenes. *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118* (11), 1997–2006.

Cai, C.; Geng, F.; Tie, X.; Yu, Q.; An, J. Characteristics and Source Apportionment of VOCs Measured in Shanghai, China. *Atmospheric Environment* **2010**, *44* (38), 5005–5014.

Calvert, J. G.; Su, F.; Bottenheim, J. W.; Strausz, O. P. Mechanism of the Homogeneous Oxidation of Sulfur Dioxide in the Troposphere. *Atmospheric Environment (1967)* **1978**, *12* (1–3), 197–226.

Cappellin, L.; Algarra Alarcon, A.; Herdlinger-Blatt, I.; Sanchez, J.; Biasioli, F.; Martin, S. T.; Loreto, F.; McKinney, K. A. Field Observations of Volatile Organic Compound (VOC) Exchange in Red Oaks. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2017**, *17* (6), 4189–4207.

Carr, S.; Shallcross, D. E.; Canosa-Mas, C. E.; Wenger, J. C.; Sidebottom, H. W.; Treacy, J. J.; Wayne, R. P. A Kinetic and Mechanistic Study of the Gas-Phase Reactions of OH Radicals and Cl Atoms with Some Halogenated Acetones and Their Atmospheric Implications. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5* (18), 3874.

Chao, W.; Hsieh, J.-T.; Chang, C.-H.; Lin, J. J.-M. Direct Kinetic Measurement of the Reaction of the Simplest Criegee Intermediate with Water Vapor. *Science* **2015**, *347* (6223), 751–754.

Chen, L.; Wang, W.; Zhou, L.; Wang, W.; Liu, F.; Li, C.; Lü, J. Role of Water Clusters in the Reaction of the Simplest Criegee Intermediate CH2OO with Water Vapour. *Theoretical Chemistry Accounts* **2016**, *135* (11).

Chen, X.; Hopke, P. K. Secondary Organic Aerosol from α-Pinene Ozonolysis in Dynamic Chamber System. *Indoor Air* **2009**, *19* (4), 335–345.

Chen, X.; Hopke, P. K. A Chamber Study of Secondary Organic Aerosol Formation by Limonene Ozonolysis: Chamber Study of Secondary Organic Aerosol Formation. *Indoor Air* **2010**, *20* (4), 320–328.

Chew, A. A.; Atkinson, R. OH Radical Formation Yields from the Gas-Phase Reactions of O_3 with Alkenes and Monoterpenes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **1996**, *101* (D22), 28649–28653.

Chhantyal-Pun, R.; Davey, A.; Shallcross, D. E.; Percival, C. J.; Orr-Ewing, A. J. A Kinetic Study of the CH_2OO Criegee Intermediate Self-Reaction, Reaction with SO_2 and Unimolecular Reaction Using Cavity Ring-down Spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (5), 3617–3626.

Chhantyal-Pun, R.; Welz, O.; Savee, J. D.; Eskola, A. J.; Lee, E. P. F.; Blacker, L.; Hill, H. R.; Ashcroft, M.; Khan, M. A. H.; Lloyd-Jones, G. C.; et al. Direct Measurements of Unimolecular and Bimolecular Reaction Kinetics of the Criegee Intermediate $(CH_3)_2COO$. *The Journal of Physical Chemistry A* **2017**, *121* (1), 4–15.

Cox, R. A.; Penkett, S. A. Oxidation of Atmospheric SO2 by Products of the Ozone–Olefin Reaction. *Nature* **1971**, *230* (5292), 321–322.

Cox, R. A.; Penkett, S. A. Aerosol Formation from Sulphur Dioxide in the Presence of Ozone and Olefinic Hydrocarbons. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1972**, *68* (0), 1735.

Creasey, D. J.; Halford-Maw, P. A.; Heard, D. E.; Pilling, M. J.; Whitaker, B. J. Implementation and Initial Deployment of a Field Instrument for Measurement of OH and HO2 in the Troposphere by Laser-Induced Fluorescence. **1997**, 7.

Cremer, D. Theoretical Determination of Molecular Structure and Conformation. 6. The Criegee Intermediate. Evidence for a Stabilization of Its Syn Form by Alkyl Substituents. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101* (24), 7199–7205.

Cremer, D.; Gauss, J.; Kraka, E.; Stanton, J. F.; Bartlett, R. J. A CCSD (T) Investigation of Carbonyl Oxide and Dioxirane. Equilibrium Geometries, Dipole Moments, Infrared Spectra, Heats of Formation and Isomerization Energies. *Chemical Physics Letters* **1993**, *209* (5–6), 547–556.

Criegee, R. Über den Verlauf der Ozonspaltung (III. Mitteilung). *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1953**, *583* (1), 1–36.

Criegee, R. Mechanism of Ozonolysis. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1975**, *14* (11), 745–752.

Criegee, R.; Wenner, G. Die Ozonisierung des 9,10-Oktalins. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1949**, *564* (1), 9–15.

Crutzen, P. A Discussion of the Chemistry of Some Minor Constituents in the Stratosphere and Troposphere. *Pure and Applied Geophysics* **1973**, *106–108* (1), 1385–1399.

Czoschke, N. Effect of Acidic Seed on Biogenic Secondary Organic Aerosol Growth. *Atmospheric Environment* **2003**, *37* (30), 4287–4299.

Dai, A. Recent Climatology, Variability, and Trends in Global Surface Humidity. *JOURNAL OF CLIMATE* **2006**, *19*, 18.

Danielsen, E. F. Stratospheric-Tropospheric Exchange Based on Radioactivity, Ozone and Potential Vorticity. *Journal of the Atmospheric Sciences* **1968**, *25* (3), 502–518.

Davis, D. D.; Prusazcyk, J.; Dwyer, M.; Kim, P. Stop-Flow Time-of-Flight Mass Spectrometry Kinetics Study. Reaction of Ozone with Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide. *The Journal of Physical Chemistry* **1974**, *78* (18), 1775–1779.

Dentener, F. J.; Crutzen, P. J. Reaction of N_2O_5 on Tropospheric Aerosols: Impact on the Global Distributions of NO_x, O_3, and OH. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **1993**, *98* (D4), 7149–7163.

Di Carlo, P. Missing OH Reactivity in a Forest: Evidence for Unknown Reactive Biogenic VOCs. *Science* **2004**, *304* (5671), 722–725.

Dignon, J. and Logan, J. Biogenic emissions of isoprene: A global inventory, EOS, Trans. AGU 1990, 71, 1260.

Donahue, N. M.; Epstein, S. A.; Pandis, S. N.; Robinson, A. L. A Two-Dimensional Volatility Basis Set: 1. Organic-Aerosol Mixing Thermodynamics. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2011**, *11* (7), 3303–3318.

Donahue, N. M.; Robinson, A. L.; Stanier, C. O.; Pandis, S. N. Coupled Partitioning, Dilution, and Chemical Aging of Semivolatile Organics. *Environmental Science & Technology* **2006**, *40* (8), 2635–2643.

Donahue, N. M.; Drozd, G. T.; Epstein, S. A.; Presto, A. A.; Kroll, J. H. Adventures in Ozoneland: Down the Rabbit-Hole. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (23), 10848.

Drozd, G. T.; Kroll, J.; Donahue, N. M. 2,3-Dimethyl-2-Butene (TME) Ozonolysis: Pressure Dependence of Stabilized Criegee Intermediates and Evidence of Stabilized Vinyl Hydroperoxides. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115* (2), 161–166.

Duhl, T. R.; Helmig, D.; Guenther, A. Sesquiterpene Emissions from Vegetation: A Review. **2008**, 17.

Duporté, G.; Flaud, P.-M.; Geneste, E.; Augagneur, S.; Pangui, E.; Lamkaddam, H.; Gratien, A.; Doussin, J.-F.; Budzinski, H.; Villenave, E.; et al. Experimental Study of the Formation of Organosulfates from α-Pinene Oxidation. Part I: Product Identification, Formation Mechanisms and Effect of Relative Humidity. *The Journal of Physical Chemistry A* **2016**, *120* (40), 7909–7923.

Dusanter, S.; Vimal, D.; Stevens, P. S.; Volkamer, R.; Molina, L. T.; Baker, A.; Meinardi, S.; Blake, D.; Sheehy, P.; Merten, A.; et al. Measurements of OH and HO2 Concentrations during the MCMA-2006 field Campaign – Part 2: Model Comparison and Radical Budget. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, 21.

Ehn, M.; Thornton, J. A.; Kleist, E.; Sipilä, M.; Junninen, H.; Pullinen, I.; Springer, M.; Rubach, F.; Tillmann, R.; Lee, B.; et al. A Large Source of Low-Volatility Secondary Organic Aerosol. *Nature* **2014**, *506* (7489), 476–479.

Eisele, F. L.; Mount, G. H.; Fehsenfeld, F. C.; Harder, J.; Marovich, E.; Parrish, D. D.; Roberts, J.; Trainer, M.; Tanner, D. Intercomparison of Tropospheric OH and Ancillary Trace Gas Measurements at Fritz Peak Observatory, Colorado. *Journal of Geophysical Research* **1994**, *99* (D9), 18605.

Emmerson, K. M.; Carslaw, N.; Carslaw, D. C.; Lee, J. D.; McFiggans, G.; Bloss, W. J.; Gravestock, T.; Heard, D. E.; Hopkins, J.; Ingham, T.; et al. Free Radical Modelling Studies during the UK TORCH Campaign in Summer 2003. *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, 15.

Emmerson, K. M.; Carslaw, N.; Carpenter, L. J.; Heard, D. E.; Lee, J. D.; Pilling, M. J. Urban Atmospheric Chemistry During the PUMA Campaign 1: Comparison of Modelled OH and HO2 Concentrations with Measurements. *Journal of Atmospheric Chemistry* **2005**, *52* (2), 143–164.

Emmerson, K. M.; Carslaw, N.; Pilling, M. J. Urban Atmospheric Chemistry During the PUMA Campaign 2: Radical Budgets for OH, HO2 and RO2. *Journal of Atmospheric Chemistry* **2005**, *52* (2), 165–183.

Emmons, L. K.; Walters, S.; Hess, P. G.; Lamarque, J.-F.; Pfister, G. G.; Fillmore, D.; Granier, C.; Guenther, A.; Kinnison, D.; Laepple, T.; et al. Description and Evaluation of the Model for Ozone and Related Chemical Tracers, Version 4 (MOZART-4). *Geoscientific Model Development* **2010**, *3* (1), 43–67.

Fels, M.; Junkermann, W. The Occurrence of Organic Peroxides in Air at a Mountain Site. *Geophysical Research Letters* **1994**, *21* (5), 341–344.

Fenske, J. D.; Hasson, A. S.; Ho, A. W.; Paulson, S. E. Measurement of Absolute Unimolecular and Bimolecular Rate Constants for CH_3CHOO Generated by the *Trans* -2-Butene Reaction with Ozone in the Gas Phase. *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104* (44), 9921–9932.

Flowers, B. A.; Angerhofer, M. E.; Simpson, W. R.; Nakayama, T.; Matsumi, Y. Nitrate Radical Quantum Yield from Peroxyacetyl Nitrate Photolysis. *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109* (11), 2552–2558.

Foreman, E. S.; Kapnas, K. M.; Murray, C. Reactions between Criegee Intermediates and the Inorganic Acids HCl and HNO_3 : Kinetics and Atmospheric Implications. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (35), 10419–10422.

Forester, C. D.; Wells, J. R. Hydroxyl Radical Yields from Reactions of Terpene Mixtures with Ozone: Hydroxyl Radical Yields from Reactions of Terpene Mixtures with Ozone. *Indoor Air* **2011**, *21* (5), 400–409.

Fowler, D.; Pilegaard, K.; Sutton, M. A.; Ambus, P.; Raivonen, M.; Duyzer, J.; Simpson, D.; Fagerli, H.; Fuzzi, S.; Schjoerring, J. K.; et al. Atmospheric Composition Change: Ecosystems–Atmosphere Interactions. *Atmospheric Environment* **2009**, *43* (33), 5193–5267.

Gäb, S.; Turner, W. V.; Wolff, S.; Becker, K. H.; Ruppert, L.; Brockmann, K. J. Formation of Alkyl and Hydroxyalkyl Hydroperoxides on Ozonolysis in Water and in Air. *Atmospheric Environment* **1995**, *29* (18), 2401–2407.

Gallagher, M. W.; Beswick, K. M.; Coe, H. Ozone Deposition to Coastal Waters. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* **2001**, *127* (572), 539–558.

Geyer, A. Direct Observations of Daytime NO_3 : Implications for Urban Boundary Layer Chemistry. *Journal of Geophysical Research* **2003**, *108* (D12).

Giorio, C.; Campbell, S. J.; Bruschi, M.; Tampieri, F.; Barbon, A.; Toffoletti, A.; Tapparo, A.; Paijens, C.; Wedlake, A. J.; Grice, P.; et al. Online Quantification of Criegee Intermediates of α-Pinene Ozonolysis by Stabilization with Spin Traps and Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry Detection. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (11), 3999–4008.

Guenther, A. B.; Jiang, X.; Heald, C. L.; Sakulyanontvittaya, T.; Duhl, T.; Emmons, L. K.; Wang, X. The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature Version 2.1 (MEGAN2.1): An Extended and Updated Framework for Modeling Biogenic Emissions. *Geoscientific Model Development* **2012**, *5* (6), 1471–1492.

Guenther, A.; Karl, T.; Harley, P.; Wiedinmyer, C.; Palmer, P. I.; Geron, C. Estimates of Global Terrestrial Isoprene Emissions Using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric Chemistry and Physics* **2006**, *6* (11), 3181–3210.

Guenther, A. B.; Zimmerman, P. R.; Harley, P. C.; Monson, R. K.; Fall, R. Isoprene and Monoterpene Emission Rate Variability: Model Evaluations and Sensitivity Analyses. *Journal of Geophysical Research* **1993**, *98* (D7), 12609.

Guenther, A.; Hewitt, C. N.; Erickson, D.; Fall, R.; Geron, C.; Graedel, T.; Harley, P.; Klinger, L.; Lerdau, M.; Mckay, W. A.; et al. A Global Model of Natural Volatile Organic Compound Emissions. *Journal of Geophysical Research* **1995**, *100* (D5), 8873.

Guo, H.; Xu, L.; Bougiatioti, A.; Cerully, K. M.; Capps, S. L.; Hite, J. R.; Carlton, A. G.; Lee, S.-H.; Bergin, M. H.; Ng, N. L.; et al. Fine-Particle Water and PH in the Southeastern United States. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2015**, *15* (9), 5211–5228.

Gutbrod, R.; Kraka, E.; Schindler, R. N.; Cremer, D. Kinetic and Theoretical Investigation of the Gas-Phase Ozonolysis of Isoprene: Carbonyl Oxides as an Important Source for OH Radicals in the Atmosphere. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119* (31), 7330–7342.

Hallquist, M.; Wenger, J. C.; Baltensperger, U.; Rudich, Y.; Simpson, D.; Claeys, M.; Dommen, J.; Donahue, N. M.; George, C.; Goldstein, A. H.; et al. The Formation, Properties and Impact of Secondary Organic Aerosol: Current and Emerging Issues. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, 82.

Hard, T. M.; Chan, C. Y.; Mehrabzadeh, A. A.; Pan, W. H.; O'Brien, R. J. Diurnal Cycle of Tropospheric OH. *Nature* **1986**, *322* (6080), 617–620.

Harley, P. C.; Monson, R. K.; Lerdau, M. T. Ecological and Evolutionary Aspects of Isoprene Emission from Plants. *Oecologia* **1999**, *118* (2), 109–123.

Harrison, R. M.; Yin, J.; Tilling, R. M.; Cai, X.; Seakins, P. W.; Hopkins, J. R.; Lansley, D. L.; Lewis, A. C.; Hunter, M. C.; Heard, D. E.; et al. Measurement and Modelling of Air Pollution and Atmospheric Chemistry in the U.K. West Midlands Conurbation: Overview of the PUMA Consortium Project. *Science of The Total Environment* **2006**, *360* (1–3), 5–25.

Hatakeyama, S.; Akimoto, H. Reactions of Criegee Intermediates in the Gas Phase. *Research on Chemical Intermediates* **1994**, *20* (3–5), 503–524.

Hatakeyama, S.; Bandow, H.; Okuda, M.; Akimoto, H. Reactions of Peroxymethylene and Methylene (1A1) with Water in the Gas Phase. *The Journal of Physical Chemistry* **1981**, *85* (15), 2249–2254.

Hatakeyama, S.; Kobayashi, H.; Akimoto, H. Gas-Phase Oxidation of Sulfur Dioxide in the Ozone-Olefin Reactions. *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88* (20), 4736–4739.

Heard, D. E. High Levels of the Hydroxyl Radical in the Winter Urban Troposphere. *Geophysical Research Letters* **2004**, *31* (18).

Hellpointner, E.; Gäb, S. Detection of Methyl, Hydroxymethyl and Hydroxyethyl Hydroperoxides in Air and Precipitation. *Nature* **1989**, *337* (6208), 631–634.

Helmig, D.; Ortega, J.; Duhl, T.; Tanner, D.; Guenther, A.; Harley, P.; Wiedinmyer, C.; Milford, J.; Sakulyanontvittaya, T. Sesquiterpene Emissions from Pine Trees − Identifications, Emission Rates and Flux Estimates for the Contiguous United States. *Environmental Science & Technology* **2007**, *41* (5), 1545–1553.

Helmig, D.; Ortega, J.; Guenther, A.; Herrick, J. D.; Geron, C. Sesquiterpene Emissions from Loblolly Pine and Their Potential Contribution to Biogenic Aerosol Formation in the Southeastern US. *Atmospheric Environment* **2006**, *40* (22), 4150–4157.

Henry, K. M.; Lohaus, T.; Donahue, N. M. Organic Aerosol Yields from α-Pinene Oxidation: Bridging the Gap between First-Generation Yields and Aging Chemistry. *Environmental Science & Technology* **2012**, *46* (22), 12347–12354.

Herrmann, F.; Winterhalter, R.; Moortgat, G. K.; Williams, J. Hydroxyl Radical (OH) Yields from the Ozonolysis of Both Double Bonds for Five Monoterpenes. *Atmospheric Environment* **2010**, *44* (28), 3458–3464.

Herron, J. T.; Martinez, R. I.; Huie, R. E. Kinetics and Energetics of the Criegee Intermediate in the Gas Phase. I. The Criegee Intermediate in Ozone-Alkene Reactions. *International Journal of Chemical Kinetics* **1982**, *14* (3), 201–224.

Hess, P.; Kinnison, D.; Tang, Q. Ensemble Simulations of the Role of the Stratosphere in the Attribution of Northern Extratropical Tropospheric Ozone Variability. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2015**, *15* (5), 2341–2365.

Hettiyadura, A. P. S.; Stone, E. A.; Kundu, S.; Baker, Z.; Geddes, E.; Richards, K.; Humphry, T. Determination of Atmospheric Organosulfates Using HILIC Chromatography with MS Detection. *Atmospheric Measurement Techniques* **2015**, *8* (6), 2347–2358.

Hettiyadura, A. P. S.; Jayarathne, T.; Baumann, K.; Goldstein, A. H.; de Gouw, J. A.; Koss, A.; Keutsch, F. N.; Skog, K.; Stone, E. A. Qualitative and Quantitative Analysis of Atmospheric

Organosulfates in Centreville, Alabama. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2017**, *17* (2), 1343–1359.

Hewitt, C. N.; Kok, G. L. Formation and Occurrence of Organic Hydroperoxides in the Troposphere: Laboratory and Field Observations. *Journal of Atmospheric Chemistry* **1991**, *12* (2), 181–194.

Hewitt, C. N.; Harrison, R. M. Tropospheric Concentrations of the Hydroxyl Radical—a Review. *Atmospheric Environment (1967)* **1985**, *19* (4), 545–554.

Horie, O.; Schäfer, C.; Moortgat, G. K. High Reactivity of Hexafluoro Acetone toward Criegee Intermediates in the Gas-Phase Ozonolysis of Simple Alkenes. *International Journal of Chemical Kinetics* **1999**, *31* (4), 261–269.

Huang, H.-L.; Chao, W.; Lin, J. J.-M. Kinetics of a Criegee Intermediate That Would Survive High Humidity and May Oxidize Atmospheric SO_2. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2015**, *112* (35), 10857–10862.

Iinuma, Y. Laboratory Chamber Studies on the Formation of Organosulfates from Reactive Uptake of Monoterpene Oxides. **2009**, 15.

Iinuma, Y.; Müller, C.; Berndt, T.; Böge, O.; Claeys, M.; Herrmann, H. Evidence for the Existence of Organosulfates from β-Pinene Ozonolysis in Ambient Secondary Organic Aerosol. *Environmental Science & Technology* **2007**, *41* (19), 6678–6683.

Iinuma, Y.; Müller, C.; Böge, O.; Gnauk, T.; Herrmann, H. The Formation of Organic Sulfate Esters in the Limonene Ozonolysis Secondary Organic Aerosol (SOA) under Acidic Conditions. *Atmospheric Environment* **2007**, *41* (27), 5571–5583.

Jacob, D. J. Global Budget of Methanol: Constraints from Atmospheric Observations. *Journal of Geophysical Research* **2005**, *110* (D8).

Jacob, D. J.; Field, B. D.; Jin, E. M.; Bey, I.; Li, Q.; Logan, J. A.; Yantosca, R. M.; Singh, H. B. Atmospheric Budget of Acetone: ATMOSPHERIC BUDGET OF ACETONE. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **2002**, *107* (D10), ACH 5-1-ACH 5-17.

Jang, M. Heterogeneous Atmospheric Aerosol Production by Acid-Catalyzed Particle-Phase Reactions. *Science* **2002**, *298* (5594), 814–817.

Jayne, J. T.; Leard, D. C.; Zhang, X.; Davidovits, P.; Smith, K. A.; Kolb, C. E.; Worsnop, D. R. Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles. *Aerosol Science and Technology* **2000**, *33* (1–2), 49–70.

Jiang, S.; Wang, Z.; Zhou, J.; Wen, Z.; Cen, K. A Quantum Chemistry Study on Reaction Mechanisms of SO2 with O3 and H2O2. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A* **2009**, *10* (9), 1327–1333.

Jimenez, J. L.; Canagaratna, M. R.; Donahue, N. M.; Prevot, A. S. H.; Zhang, Q.; Kroll, J. H.; DeCarlo, P. F.; Allan, J. D.; Coe, H.; Ng, N. L.; et al. Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science* **2009**, *326* (5959), 1525–1529.

Johnson, D.; Marston, G. The Gas-Phase Ozonolysis of Unsaturated Volatile Organic Compounds in the Troposphere. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37* (4), 699.

Jokinen, T.; Berndt, T.; Makkonen, R.; Kerminen, V.-M.; Junninen, H.; Paasonen, P.; Stratmann, F.; Herrmann, H.; Guenther, A. B.; Worsnop, D. R.; et al. Production of Extremely Low Volatile Organic Compounds from Biogenic Emissions: Measured Yields and Atmospheric Implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2015**, *112* (23), 7123–7128.

Kern, C.; Trick, S.; Rippel, B.; Platt, U. Applicability of Light-Emitting Diodes as Light Sources for Active Differential Optical Absorption Spectroscopy Measurements. *Applied Optics* **2006**, *45* (9), 2077.

Khan, M. A. H.; Cooke, M. C.; Utembe, S. R.; Archibald, A. T.; Maxwell, P.; Morris, W. C.; Xiao, P.; Derwent, R. G.; Jenkin, M. E.; Percival, C. J.; et al. A Study of Global Atmospheric Budget and Distribution of Acetone Using Global Atmospheric Model STOCHEM-CRI. *Atmospheric Environment* **2015**, *112*, 269–277.

King, M. D.; Dick, E. M.; Simpson, W. R. A New Method for the Atmospheric Detection of the Nitrate Radical (NO3). *Atmospheric Environment* **2000**, *34* (5), 685–688.

Kleindienst, T. E.; Lewandowski, M.; Offenberg, J. H.; Jaoui, M.; Edney, E. O. Ozone-Isoprene Reaction: Re-Examination of the Formation of Secondary Organic Aerosol. *Geophysical Research Letters* **2007**, *34* (1).

Kleinman, L. I. A Comparative Study of Ozone Production in Five U.S. Metropolitan Areas. *Journal of Geophysical Research* **2005**, *110* (D2).

Klimont, Z.; Smith, S. J.; Cofala, J. The Last Decade of Global Anthropogenic Sulfur Dioxide: 2000–2011 Emissions. *Environmental Research Letters* **2013**, *8* (1), 014003.

Kroll, J. H.; Clarke, J. S.; Donahue, N. M.; Anderson, J. G. Mechanism of HO_x Formation in the Gas-Phase Ozone−Alkene Reaction. 1. Direct, Pressure-Dependent Measurements of Prompt OH Yields †. *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105* (9), 1554–1560.

Kroll, J. H.; Donahue, N. M.; Cee, V. J.; Demerjian, K. L.; Anderson, J. G. Gas-Phase Ozonolysis of Alkenes: Formation of OH from Anti Carbonyl Oxides. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (29), 8518–8519.

Kroll, J. H.; Donahue, N. M.; Jimenez, J. L.; Kessler, S. H.; Canagaratna, M. R.; Wilson, K. R.; Altieri, K. E.; Mazzoleni, L. R.; Wozniak, A. S.; Bluhm, H.; et al. Carbon Oxidation State as a Metric for Describing the Chemistry of Atmospheric Organic Aerosol. *Nature Chemistry* **2011**, *3* (2), 133–139.

Kroll, J. H.; Sahay, S. R.; Anderson, J. G.; Demerjian, K. L.; Donahue, N. M. Mechanism of HO_x Formation in the Gas-Phase Ozone-Alkene Reaction. 2. Prompt versus Thermal Dissociation of Carbonyl Oxides to Form OH. *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105* (18), 4446–4457.

Kukui, A.; Ancellet, G.; Le Bras, G. Chemical Ionisation Mass Spectrometer for Measurements of OH and Peroxy Radical Concentrations in Moderately Polluted Atmospheres. *Journal of Atmospheric Chemistry* **2008**, *61* (2), 133–154.

Kulmala, M.; Hameri, K.; Aalto, P. P.; Makela, J. M.; Pirjola, L.; Nilsson, E. D.; Buzorius, G.; Rannik, U.; Maso, M. D.; Seidl, W.; et al. Overview of the International Project on Biogenic Aerosol Formation in the Boreal Forest (BIOFOR). *Tellus B* **2001**, *53* (4), 324–343.

Kulmala, M.; Lehtinen, K. E. J.; Laaksonen, A. Cluster Activation Theory as an Explanation of the Linear Dependence between Formation Rate of 3nm Particles and Sulphuric Acid Concentration. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2006**, *6* (3), 787–793.

Kwong, K. C.; Chim, M. M.; Davies, J. F.; Wilson, K. R.; Chan, M. N. Importance of Sulfate Radical Anion Formation and Chemistry in Heterogeneous OH Oxidation of Sodium Methyl Sulfate, the Smallest Organosulfate. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2018**, *18* (4), 2809–2820.

Lal, V.; Khalizov, A. F.; Lin, Y.; Galvan, M. D.; Connell, B. T.; Zhang, R. Heterogeneous Reactions of Epoxides in Acidic Media. *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116* (24), 6078–6090.

Lamarque, J.-F.; Bond, T. C.; Eyring, V.; Granier, C.; Heil, A.; Klimont, Z.; Lee, D.; Liousse, C.; Mieville, A.; Owen, B.; et al. Historical (1850–2000) Gridded Anthropogenic and Biomass Burning Emissions of Reactive Gases and Aerosols: Methodology and Application. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2010**, *10* (15), 7017–7039.

Lanz, V. A.; Alfarra, M. R.; Baltensperger, U.; Buchmann, B.; Hueglin, C.; Prévôt, A. S. H. Source Apportionment of Submicron Organic Aerosols at an Urban Site by Factor Analytical

Modelling of Aerosol Mass Spectra. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2007**, *7* (6), 1503–1522.

Lathière, J.; Hauglustaine, D. A.; Friend, A. D.; De Noblet-Ducoudré, N.; Viovy, N.; Folberth, G. A. Impact of Climate Variability and Land Use Changes on Global Biogenic Volatile Organic Compound Emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2006**, *6* (8), 2129–2146.

Lathière, J.; Hewitt, C. N.; Beerling, D. J. Sensitivity of Isoprene Emissions from the Terrestrial Biosphere to 20th Century Changes in Atmospheric CO_2 Concentration, Climate, and Land Use: TWENTIETH CENTURY BIOGENIC ISOPRENE EMISSIONS. *Global Biogeochemical Cycles* **2010**, *24* (1).

Lee, A.; Goldstein, A. H.; Keywood, M. D.; Gao, S.; Varutbangkul, V.; Bahreini, R.; Ng, N. L.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H. Gas-Phase Products and Secondary Aerosol Yields from the Ozonolysis of Ten Different Terpenes. *Journal of Geophysical Research* **2006**, *111* (D7).

Lee, S.; Kamens, R. M. Particle Nucleation from the Reaction of α-Pinene and O3. *Atmospheric Environment* **2005**, *39* (36), 6822–6832.

Leff, J. W.; Fierer, N. Volatile Organic Compound (VOC) Emissions from Soil and Litter Samples. *Soil Biology and Biochemistry* **2008**, *40* (7), 1629–1636.

Lelieveld, J.; Butler, T. M.; Crowley, J. N.; Dillon, T. J.; Fischer, H.; Ganzeveld, L.; Harder, H.; Lawrence, M. G.; Martinez, M.; Taraborrelli, D.; et al. Atmospheric Oxidation Capacity Sustained by a Tropical Forest. *Nature* **2008**, *452* (7188), 737–740.

Lelieveld, J.; Gromov, S.; Pozzer, A.; Taraborrelli, D. Global Tropospheric Hydroxyl Distribution, Budget and Reactivity. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2016**, *16* (19), 12477–12493.

Leungsakul, S.; Jaoui, M.; Kamens, R. M. Kinetic Mechanism for Predicting Secondary Organic Aerosol Formation from the Reaction of *d* -Limonene with Ozone. *Environmental Science & Technology* **2005**, *39* (24), 9583–9594.

Levis, S.; Wiedinmyer, C.; Bonan, G. B.; Guenther, A. Simulating Biogenic Volatile Organic Compound Emissions in the Community Climate System Model: SIMULATING BVOC EMISSIONS IN THE CCSM. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **2003**, *108* (D21).

Levy, H. Normal Atmosphere: Large Radical and Formaldehyde Concentrations Predicted. *Science* **1971**, *173* (3992), 141–143.

Levy, H. Photochemistry of the Lower Troposphere. *Planetary and Space Science* **1972**, *20* (6), 919–935.

Lewis, T. R.; Blitz, M. A.; Heard, D. E.; Seakins, P. W. Direct Evidence for a Substantive Reaction between the Criegee Intermediate, CH_2OO, and the Water Vapour Dimer. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (7), 4859–4863.

Li, G.; Zhang, R.; Fan, J.; Tie, X. Impacts of Biogenic Emissions on Photochemical Ozone Production in Houston, Texas: ISOPRENE EFFECT ON URBAN OZONE. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **2007**, *112* (D10).

Liggio, J.; Li, S.-M. Organosulfate Formation during the Uptake of Pinonaldehyde on Acidic Sulfate Aerosols. *Geophysical Research Letters* **2006**, *33* (13).

Litvak, M. E.; Monson, R. K. Patterns of Induced and Constitutive Monoterpene Production in Conifer Needles in Relation to Insect Herbivory. *Oecologia* **1998**, *114* (4), 531–540.

Liu, P.; Ziemann, P. J.; Kittelson, D. B.; McMurry, P. H. Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: II. Experimental Evaluation of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions. *Aerosol Science and Technology* **1995**, *22* (3), 314–324.

Long, B.; Bao, J. L.; Truhlar, D. G. Atmospheric Chemistry of Criegee Intermediates: Unimolecular Reactions and Reactions with Water. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (43), 14409–14422.

Loreto, F.; Pinelli, P.; Manes, F.; Kollist, H. Impact of Ozone on Monoterpene Emissions and Evidence for an Isoprene-like Antioxidant Action of Monoterpenes Emitted by Quercus Ilex Leaves. *Tree Physiology* **2004**, *24* (4), 361–367.

Marklund, S. Mechanisms of the Irreversible Inactivation of Horseradish Peroxidase Caused by Hydroxymethylhydroperoxide. *Archives of Biochemistry and Biophysics* **1973**, *154* (2), 614–622.

Maro, D.; Connan, O.; Flori, J. P.; Hébert, D.; Mestayer, P.; Olive, F.; Rosant, J. M.; Rozet, M.; Sini, J. F.; Solier, L. Aerosol Dry Deposition in the Urban Environment: Assessment of Deposition Velocity on Building Facades. *Journal of Aerosol Science* **2014**, *69*, 113–131.

Matyssek, R.; Wieser, G.; Calfapietra, C.; de Vries, W.; Dizengremel, P.; Ernst, D.; Jolivet, Y.; Mikkelsen, T. N.; Mohren, G. M. J.; Le Thiec, D.; et al. Forests under Climate Change and Air Pollution: Gaps in Understanding and Future Directions for Research. *Environmental Pollution* **2012**, *160*, 57–65.

Mauldin III, R. L.; Berndt, T.; Sipilä, M.; Paasonen, P.; Petäjä, T.; Kim, S.; Kurtén, T.; Stratmann, F.; Kerminen, V.-M.; Kulmala, M. A New Atmospherically Relevant Oxidant of Sulphur Dioxide. *Nature* **2012**, *488* (7410), 193–196.

Mazzuca, G. M.; Ren, X.; Loughner, C. P.; Estes, M.; Crawford, J. H.; Pickering, K. E.; Weinheimer, A. J.; Dickerson, R. R. Ozone Production and Its Sensitivity to NOX and VOCs: Results from the DISCOVER-AQ Field Experiment, Houston 2013. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2016**, *16* (22), 14463–14474.

McGill, C. D.; Rickard, A. R.; Johnson, D.; Marston, G. Product Yields in the Reactions of Ozone with Z-but-2-Ene, E-but-2-Ene and 2-Methylbut-2-Ene. *Chemosphere* **1999**, *38* (6), 1205–1212.

McGillen, M. R.; Curchod, B. F. E.; Chhantyal-Pun, R.; Beames, J. M.; Watson, N.; Khan, M. A. H.; McMahon, L.; Shallcross, D. E.; Orr-Ewing, A. J. Criegee Intermediate–Alcohol Reactions, A Potential Source of Functionalized Hydroperoxides in the Atmosphere. *ACS Earth and Space Chemistry* **2017**, *1* (10), 664–672.

McLinden, C. A.; Fioletov, V.; Shephard, M. W.; Krotkov, N.; Li, C.; Martin, R. V.; Moran, M. D.; Joiner, J. Space-Based Detection of Missing Sulfur Dioxide Sources of Global Air Pollution. *Nature Geoscience* **2016**, *9* (7), 496–500.

Michou, M.; Laville, P.; Serça, D.; Fotiadi, A.; Bouchou, P.; Peuch, V.-H. Measured and Modeled Dry Deposition Velocities over the ESCOMPTE Area. *Atmospheric Research* **2005**, *74* (1–4), 89–116.

Mogensen, D.; Smolander, S.; Sogachev, A.; Zhou, L.; Sinha, V.; Guenther, A.; Williams, J.; Nieminen, T.; Kajos, M. K.; Rinne, J.; et al. Modelling Atmospheric OH-Reactivity in a Boreal Forest Ecosystem. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2011**, *11* (18), 9709–9719.

Monks, P. S.; Archibald, A. T.; Colette, A.; Cooper, O.; Coyle, M.; Derwent, R.; Fowler, D.; Granier, C.; Law, K. S.; Mills, G. E.; et al. Tropospheric Ozone and Its Precursors from the Urban to the Global Scale from Air Quality to Short-Lived Climate Forcer. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2015**, *15* (15), 8889–8973.

Monson, R. K.; Grote, R.; Niinemets, Ü.; Schnitzler, J.-P. Modeling the Isoprene Emission Rate from Leaves: Tansley Review. *New Phytologist* **2012**, *195* (3), 541–559.

Müller, J.-F. Geographical Distribution and Seasonal Variation of Surface Emissions and Deposition Velocities of Atmospheric Trace Gases. *Journal of Geophysical Research* **1992**, *97* (D4), 3787.

Müller, J.-F.; Stavrakou, T.; Wallens, S.; De Smedt, I.; Van Roozendael, M.; Potosnak, M. J.; Rinne, J.; Munger, B.; Goldstein, A.; Guenther, A. B. Global Isoprene Emissions Estimated Using MEGAN, ECMWF Analyses and a Detailed Canopy Environment Model. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2008**, *8* (5), 1329–1341.

Mungall, E. L.; Abbatt, J. P. D.; Wentzell, J. J. B.; Lee, A. K. Y.; Thomas, J. L.; Blais, M.; Gosselin, M.; Miller, L. A.; Papakyriakou, T.; Willis, M. D.; et al. Microlayer Source of Oxygenated Volatile Organic Compounds in the Summertime Marine Arctic Boundary Layer. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2017**, *114* (24), 6203–6208.

Murphy, D. M.; Cziczo, D. J.; Froyd, K. D.; Hudson, P. K.; Matthew, B. M.; Middlebrook, A. M.; Peltier, R. E.; Sullivan, A.; Thomson, D. S.; Weber, R. J. Single-Particle Mass Spectrometry of Tropospheric Aerosol Particles: TROPOSPHERIC AEROSOL PARTICLES. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **2006**, *111* (D23).

Myhre, G., D. Shindell, F.-M. Breon, W. Collins, J. Fuglestvedt, J. Huang, D. Koch, J.-F. Lamarque, D. Lee, B. Mendoza, T. Nakajima, A. Robock, G. Stephens, T. Takemura and H. Zhang: Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment. Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, **2013**.

Nakajima, M.; Endo, Y. Observation of Hydroxymethyl Hydroperoxide in a Reaction System Containing CH_2OO and Water Vapor through Pure Rotational Spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics* **2015**, *143* (16), 164307.

Naudet, J. P.; Huguenin, D.; Rigaud, P.; Cariolle, D. Stratospheric Observations of NO3 and Its Experimental and Theoretical Distribution between 20 and 40 Km. *Planetary and Space Science* **1981**, *29* (6), 707–712.

Neeb, P.; Sauer, F.; Horie, O.; Moortgat, G. K. Formation of Hydroxymethyl Hydroperoxide and Formic Acid in Alkene Ozonolysis in the Presence of Water Vapour. *Atmospheric Environment* **1997**, *31* (10), 1417–1423.

Neuman, J. A.; Nowak, J. B.; Zheng, W.; Flocke, F.; Ryerson, T. B.; Trainer, M.; Holloway, J. S.; Parrish, D. D.; Frost, G. J.; Peischl, J.; et al. Relationship between Photochemical Ozone Production and NO_x Oxidation in Houston, Texas. *Journal of Geophysical Research* **2009**, *114*.

Nevison, C. D. Stratospheric Influences on the Tropospheric Seasonal Cycles of Nitrous Oxide and Chlorofluorocarbons. *Geophysical Research Letters* **2004**, *31* (20).

Ng, N. L., Brown, S. S., Archibald, A. T., Atlas, E., Cohen, R. C., Crowley, J. N., Day, D. A., Donahue, N. M., Fry, J. L., Fuchs, H., Griffin, R. J., Guzman, M. I., Herrmann, H., Hodzic, A., Iinuma, Y., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Lee, B. H., Luecken, D. J., Mao, J., McLaren, R., Mutzel, A., Osthoff, H. D., Ouyang, B., Picquet-Varrault, B., Platt, U., Pye, H. O. T., Rudich, Y., Schwantes, R. H., Shiraiwa, M., Stutz, J., Thornton, J. A., Tilgner, A., Williams,

B. J. and Zaveri, R. A.: Nitrate radicals and biogenic volatile organic compounds: oxidation, mechanisms, and organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2017**, 17(3), 2103–2162.

Nguyen, Q. T.; Christensen, M. K.; Cozzi, F.; Zare, A.; Hansen, A. M. K.; Kristensen, K.; Tulinius, T. E.; Madsen, H. H.; Christensen, J. H.; Brandt, J.; et al. Understanding the Anthropogenic Influence on Formation of Biogenic Secondary Organic Aerosols in Denmark via Analysis of Organosulfates and Related Oxidation Products. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2014**, *14* (17), 8961–8981.

Nguyen, T. B.; Tyndall, G. S.; Crounse, J. D.; Teng, A. P.; Bates, K. H.; Schwantes, R. H.; Coggon, M. M.; Zhang, L.; Feiner, P.; Milller, D. O.; et al. Atmospheric Fates of Criegee Intermediates in the Ozonolysis of Isoprene. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (15), 10241–10254.

Niki, H.; Maker, P. D.; Savage, C. M.; Breitenbach, L. P.; Hurley, M. D. FTIR Spectroscopic Study of the Mechanism for the Gas-Phase Reaction between Ozone and Tetramethylethylene. *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91* (4), 941–946.

Niki, H.; Maker, P. D.; Savage, C. M.; Breitenbach, L. P. Atmospheric Ozone-Olefin Reactions. *Environmental Science & Technology* **1983**, *17* (7), 312A-322A.

Novelli, A.; Hens, K.; Tatum Ernest, C.; Martinez, M.; Nölscher, A. C.; Sinha, V.; Paasonen, P.; Petäjä, T.; Sipilä, M.; Elste, T.; et al. Estimating the Atmospheric Concentration of Criegee Intermediates and Their Possible Interference in a FAGE-LIF Instrument. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2017**, *17* (12), 7807–7826.

Nozière, B.; Ekström, S.; Alsberg, T.; Holmström, S. Radical-Initiated Formation of Organosulfates and Surfactants in Atmospheric Aerosols: ORGANOSULFATES AND SURFACTANTS IN AEROSOLS. *Geophysical Research Letters* **2010**, *37* (5).

Odum, J. R.; Hoffmann, T.; Bowman, F.; Collins, D.; Flagan, R. C.; Seinfield, J. H. Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields. Environ. Sci. Technol. **1996**, 30, 2580-2585.

Osthoff, H. D.; Pilling, M. J.; Ravishankara, A. R.; Brown, S. S. Temperature Dependence of the NO3 Absorption Cross-Section above 298 K and Determination of the Equilibrium Constant for NO3 + NO2↔ N2O5 at Atmospherically Relevant Conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9* (43), 5785.

Ouyang, B.; McLeod, M. W.; Jones, R. L.; Bloss, W. J. NO3 Radical Production from the Reaction between the Criegee Intermediate CH2OO and NO2. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15* (40), 17070.

Pacifico, F.; Harrison, S. P.; Jones, C. D.; Arneth, A.; Sitch, S.; Weedon, G. P.; Barkley, M. P.; Palmer, P. I.; Serça, D.; Potosnak, M.; et al. Evaluation of a Photosynthesis-Based Biogenic Isoprene Emission Scheme in JULES and Simulation of Isoprene Emissions under Present-Day Climate Conditions. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2011**, *11* (9), 4371–4389.

Paldus, B. A.; Zare, R. N. Historical Overview of Spectral Studies: From Sunlight to Lasers. In *Cavity-Ringdown Spectroscopy*; Busch, K. W., Busch, M. A., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, **1999**; Vol. 720, pp 1–6.

Pankow, J. F.; Asher, W. E. SIMPOL.1: A Simple Group Contribution Method for Predicting Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization of Multifunctional Organic Compounds. *Atmos. Chem. Phys.* **2008**, 24.

Pankow, J. F. An Absorption Model of the Gas/Aerosol Partitioning Involved in the Formation of Secondary Organic Aerosol. *Atmospheric Environment* **1994**, *28* (2), 189–193.

Pathak, R. K.; Stanier, C. O.; Donahue, N. M.; Pandis, S. N. Ozonolysis of α -Pinene at Atmospherically Relevant Concentrations: Temperature Dependence of Aerosol Mass Fractions (Yields). *Journal of Geophysical Research* **2007**, *112* (D3).

Paulot, F.; Crounse, J. D.; Kjaergaard, H. G.; Kurten, A.; St. Clair, J. M.; Seinfeld, J. H.; Wennberg, P. O. Unexpected Epoxide Formation in the Gas-Phase Photooxidation of Isoprene. *Science* **2009**, *325* (5941), 730–733.

Paulot, F.; Henze, D. K.; Wennberg, P. O. Impact of the Isoprene Photochemical Cascade on Tropical Ozone. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2012**, *12* (3), 1307–1325.

Paulson, S. E.; Chung, M.; Sen, A. D.; Orzechowska, G. Measurement of OH Radical Formation from the Reaction of Ozone with Several Biogenic Alkenes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **1998**, *103* (D19), 25533–25539.

Paulson, S. E.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H. Atmospheric Photooxidation of Isoprene Part II: The Ozone-Isoprene Reaction. *International Journal of Chemical Kinetics* **1992**, *24* (1), 103–125.

Petroff, A.; Mailliat, A.; Amielh, M.; Anselmet, F. Aerosol Dry Deposition on Vegetative Canopies. Part I: Review of Present Knowledge. *Atmospheric Environment* **2008**, *42* (16), 3625–3653.

Pfister, G. G.; Emmons, L. K.; Hess, P. G.; Lamarque, J.-F.; Orlando, J. J.; Walters, S.; Guenther, A.; Palmer, P. I.; Lawrence, P. J. Contribution of Isoprene to Chemical Budgets: A Model Tracer Study with the NCAR CTM MOZART-4: ISOPRENE IN MOZART-4. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **2008**, *113* (D5).

Poupkou, A.; Giannaros, T.; Markakis, K.; Kioutsioukis, I.; Curci, G.; Melas, D.; Zerefos, C. A Model for European Biogenic Volatile Organic Compound Emissions: Software Development and First Validation. *Environmental Modelling & Software* **2010**, *25* (12), 1845–1856.

Potter, C. S.; Alexander, S. E.; Coughlan, J. C.; Klooster, S. A. Modeling Biogenic Emissions of Isoprene: Exploration of Model Drivers, Climate Control Algorithms, and Use of Global Satellite Observations. *Atmospheric Environment* **2001**, *35* (35), 6151–6165.

Radziuk, D.; Möhwald, H. Ultrasonically Treated Liquid Interfaces for Progress in Cleaning and Separation Processes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (1), 21–46.

Raghunath, P.; Lee, Y.-P.; Lin, M. C. Computational Chemical Kinetics for the Reaction of Criegee Intermediate CH_2OO with HNO_3 and Its Catalytic Conversion to OH and HCO. *The Journal of Physical Chemistry A* **2017**, *121* (20), 3871–3878.

Ran, L.; Zhao, C. S.; Xu, W. Y.; Lu, X. Q.; Han, M.; Lin, W. L.; Yan, P.; Xu, X. B.; Deng, Z. Z.; Ma, N.; et al. VOC Reactivity and Its Effect on Ozone Production during the HaChi Summer Campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2011**, *11* (10), 4657–4667.

Rantala, P.; Aalto, J.; Taipale, R.; Ruuskanen, T. M.; Rinne, J. Annual Cycle of Volatile Organic Compound Exchange between a Boreal Pine Forest and the Atmosphere. *Biogeosciences* **2015**, *12* (19), 5753–5770.

Rasmussen, R. A.; Khalil, M. A. K. Isoprene over the Amazon Basin. *Journal of Geophysical Research* **1988**, *93* (D2), 1417.

Rathman, W. C. D.; Claxton, T. A.; Rickard, A. R.; Marston, G. A Theoretical Investigation of OH Formation in the Gas-Phase Ozonolysis of E-but-2-Ene and Z-but-2-Ene. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1* (17), 3981–3985.

Rattanavaraha, W.; Chu, K.; Budisulistiorini, S. H.; Riva, M.; Lin, Y.-H.; Edgerton, E. S.; Baumann, K.; Shaw, S. L.; Guo, H.; King, L.; et al. Assessing the Impact of Anthropogenic Pollution on Isoprene-Derived Secondary Organic Aerosol Formation in PM2.5; Collected from the Birmingham, Alabama, Ground Site during the 2013 Southern Oxidant and Aerosol Study. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2016**, *16* (8), 4897–4914.

Ren, X. OH and HO2 Chemistry in the Urban Atmosphere of New York City. *Atmospheric Environment* **2003**, *37* (26), 3639–3651.

Rickard, A. R.; Johnson, D.; McGill, C. D.; Marston, G. OH Yields in the Gas-Phase Reactions of Ozone with Alkenes. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103* (38), 7656–7664.

Riva, M.; Budisulistiorini, S. H.; Zhang, Z.; Gold, A.; Surratt, J. D. Chemical Characterization of Secondary Organic Aerosol Constituents from Isoprene Ozonolysis in the Presence of Acidic Aerosol. *Atmospheric Environment* **2016**, *130*, 5–13.

Robinson, A. L.; Donahue, N. M.; Shrivastava, M. K.; Weitkamp, E. A.; Sage, A. M.; Grieshop, A. P.; Lane, T. E.; Pierce, J. R.; Pandis, S. N. Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging. *Science* **2007**, *315* (5816), 1259–1262.

Romero, F.; Oehme, M. Organosulfates – A New Component of Humic-Like Substances in Atmospheric Aerosols? *Journal of Atmospheric Chemistry* **2005**, *52* (3), 283–294.

Ruuskanen, T. M.; Müller, M.; Schnitzhofer, R.; Karl, T.; Graus, M.; Bamberger, I.; Hörtnagl, L.; Brilli, F.; Wohlfahrt, G.; Hansel, A. Eddy Covariance VOC Emission and Deposition Fluxes above Grassland Using PTR-TOF. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2011**, *11* (2), 611–625.

Ryzhkov, A. B.; Ariya, P. A. A Theoretical Study of the Reactions of Carbonyl Oxide with Water in Atmosphere: The Role of Water Dimer. *Chemical Physics Letters* **2003**, *367* (3–4), 423–429.

Saathoff, H.; Tillmann, R.; Schurath, U. Temperature Dependence of Yields of Secondary Organic Aerosols from the Ozonolysis of α-Pinene and Limonene. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, 27.

Sander, W. Carbonyl Oxides: Zwitterions or Diradicals? *Angewandte Chemie International Edition in English* **1990**, *29* (4), 344–354.

Schurgers, G.; Arneth, A.; Holzinger, R.; Goldstein, A. H. Process-Based Modelling of Biogenic Monoterpene Emissions Combining Production and Release from Storage. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2009**, *9* (10), 3409–3423.

Seinfeld, J. H.; Pankow, J. F. Organic Atmospheric Particulate Material. *Annual Review of Physical Chemistry* **2003**, *54* (1), 121–140.

Sharkey, T. D.; Monson, R. K. The Future of Isoprene Emission from Leaves, Canopies and Landscapes: The Future of Isoprene Emission. *Plant, Cell & Environment* **2014**, *37* (8), 1727–1740.

Sharma, S.; Goel, A.; Gupta, D.; Kumar, A.; Mishra, A.; Kundu, S.; Chatani, S.; Klimont, Z. Emission Inventory of Non-Methane Volatile Organic Compounds from Anthropogenic Sources in India. *Atmospheric Environment* **2015**, *102*, 209–219.

Schurgers, G.; Arneth, A.; Holzinger, R.; Goldstein, A. H. Process-Based Modelling of Biogenic Monoterpene Emissions Combining Production and Release from Storage. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2009**, *9* (10), 3409–3423.

Sheps, L.; Rotavera, B.; Eskola, A. J.; Osborn, D. L.; Taatjes, C. A.; Au, K.; Shallcross, D. E.; Khan, M. A. H.; Percival, C. J. The Reaction of Criegee Intermediate CH_2OO with Water Dimer: Primary Products and Atmospheric Impact. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19* (33), 21970–21979.

Shilling, J. E.; Chen, Q.; King, S. M.; Rosenoern, T.; Kroll, J. H.; Worsnop, D. R.; McKinney, K. A.; Martin, S. T. Particle Mass Yield in Secondary Organic Aerosol Formed by the Dark Ozonolysis of α-Pinene. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2008**, *8* (7), 2073–2088.

Shim, C.; Wang, Y.; Choi, Y.; Palmer, P. I.; Abbot, D. S.; Chance, K. Constraining Global Isoprene Emissions with Global Ozone Monitoring Experiment (GOME) Formaldehyde Column Measurements. *Journal of Geophysical Research* **2005**, *110* (D24).

Sihto, S.-L.; Kulmala, M.; Kerminen, V.-M.; Dal Maso, M.; Petäjä, T.; Riipinen, I.; Korhonen, H.; Arnold, F.; Janson, R.; Boy, M.; et al. Atmospheric Sulphuric Acid and Aerosol Formation: Implications from Atmospheric Measurements for Nucleation and Early Growth Mechanisms. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2006**, *6* (12), 4079–4091.

Sillman, S. The Relation between Ozone, NOx and Hydrocarbons in Urban and Polluted Rural Environments. *Atmospheric Environment* **1999**, *33* (12), 1821–1845.

Sindelarova, K.; Granier, C.; Bouarar, I.; Guenther, A.; Tilmes, S.; Stavrakou, T.; Müller, J.-F.; Kuhn, U.; Stefani, P.; Knorr, W. Global Data Set of Biogenic VOC Emissions Calculated by the MEGAN Model over the Last 30 Years. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2014**, *14* (17), 9317–9341.

Sipila, M.; Berndt, T.; Petaja, T.; Brus, D.; Vanhanen, J.; Stratmann, F.; Patokoski, J.; Mauldin, R. L.; Hyvarinen, A.-P.; Lihavainen, H.; et al. The Role of Sulfuric Acid in Atmospheric Nucleation. *Science* **2010**, *327* (5970), 1243–1246.

Sipilä, M.; Jokinen, T.; Berndt, T.; Richters, S.; Makkonen, R.; Donahue, N. M.; Mauldin III, R. L.; Kurtén, T.; Paasonen, P.; Sarnela, N.; et al. Reactivity of Stabilized Criegee Intermediates (SCIs) from Isoprene and Monoterpene Ozonolysis toward SO2 and Organic Acids. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2014**, *14* (22), 12143–12153.

Sinha, V.; Williams, J.; Lelieveld, J.; Ruuskanen, T. M.; Kajos, M. K.; Patokoski, J.; Hellen, H.; Hakola, H.; Mogensen, D.; Boy, M.; et al. OH Reactivity Measurements within a Boreal Forest: Evidence for Unknown Reactive Emissions. *Environmental Science & Technology* **2010**, *44* (17), 6614–6620.

Slusher, D. L. A Thermal Dissociation–Chemical Ionization Mass Spectrometry (TD-CIMS) Technique for the Simultaneous Measurement of Peroxyacyl Nitrates and Dinitrogen Pentoxide. *Journal of Geophysical Research* **2004**, *109* (D19).

Smith, M. C.; Chang, C.-H.; Chao, W.; Lin, L.-C.; Takahashi, K.; Boering, K. A.; Lin, J. J.-M. Strong Negative Temperature Dependence of the Simplest Criegee Intermediate CH_2OO Reaction with Water Dimer. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6* (14), 2708–2713.

Stavrakou, T.; Müller, J.-F.; Bauwens, M.; De Smedt, I.; Van Roozendael, M.; Guenther, A.; Wild, M.; Xia, X. Isoprene Emissions over Asia 1979&Ndash;2012: Impact of Climate and Land-Use Changes. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2014**, *14* (9), 4587–4605.

Stevenson, D. S.; Dentener, F. J.; Schultz, M. G.; Ellingsen, K.; van Noije, T. P. C.; Wild, O.; Zeng, G.; Amann, M.; Atherton, C. S.; Bell, N.; et al. Multimodel Ensemble Simulations of Present-Day and near-Future Tropospheric Ozone. *Journal of Geophysical Research* **2006**, *111* (D8).

Stokes, N. J.; Tabner, B. J.; Hewitt, C. N. The Determination of Hydroxyl Radical Concentration in Environmental Chambers Using Electron Spin Resonance. *Chemosphere* **1994**, *28*, 999–108.

Stone, D.; Blitz, M.; Daubney, L.; Howes, N. U. M.; Seakins, P. Kinetics of CH_2OO Reactions with SO_2, NO_2, NO, H_2O and CH_3CHO as a Function of Pressure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (3), 1139–1149.

Stone, D.; Whalley, L. K.; Heard, D. E. Tropospheric OH and HO2 Radicals: Field Measurements and Model Comparisons. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (19), 6348.

Stavrakou, T.; Müller, J.-F.; De Smedt, I.; Van Roozendael, M.; van der Werf, G. R.; Giglio, L.; Guenther, A. Global Emissions of Non-Methane Hydrocarbons Deduced from SCIAMACHY Formaldehyde Columns through 2003–2006. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2009**, *9* (11), 3663–3679.

Su, F.; Calvert, J. G.; Shaw, J. H. A FT IR Spectroscopic Study of the Ozone-Ethene Reaction Mechanism in Oxygen-Rich Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry* **1980**, *84* (3), 239–246.

Su, Y.-T.; Huang, Y.-H.; Witek, H. A.; Lee, Y.-P. Infrared Absorption Spectrum of the Simplest Criegee Intermediate CH2OO. *Science* **2013**, *340* (6129), 174–176.

Sugawara, T.; Iwamura, H.; Hayashi, H.; Sekigushi, A.; Ando, W.; Liu, M. T. H.; Time-resolved absorption spectroscopic detection of 10,10-Dimethyl-10-Silaanthracen-9(10H)-one oxide. *Chemistry Letters* **1983**, 1261-1262.

Surratt, J. D.; Chan, A. W. H.; Eddingsaas, N. C.; Chan, M.; Loza, C. L.; Kwan, A. J.; Hersey, S. P.; Flagan, R. C.; Wennberg, P. O.; Seinfeld, J. H. Reactive Intermediates Revealed in

Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2010**, *107* (15), 6640–6645.

Surratt, J. D.; Gómez-González, Y.; Chan, A. W. H.; Vermeylen, R.; Shahgholi, M.; Kleindienst, T. E.; Edney, E. O.; Offenberg, J. H.; Lewandowski, M.; Jaoui, M.; et al. Organosulfate Formation in Biogenic Secondary Organic Aerosol. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112* (36), 8345–8378.

Surratt, J. D.; Kroll, J. H.; Kleindienst, T. E.; Edney, E. O.; Claeys, M.; Sorooshian, A.; Ng, N. L.; Offenberg, J. H.; Lewandowski, M.; Jaoui, M.; et al. Evidence for Organosulfates in Secondary Organic Aerosol. *Environmental Science & Technology* **2007**, *41* (2), 517–527.

Surratt, J. D.; Lewandowski, M.; Offenberg, J. H.; Jaoui, M.; Kleindienst, T. E.; Edney, E. O.; Seinfeld, J. H. Effect of Acidity on Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene. *Environmental Science & Technology* **2007**, *41* (15), 5363–5369.

Taatjes, C. A.; Welz, O.; Eskola, A. J.; Savee, J. D.; Scheer, A. M.; Shallcross, D. E.; Rotavera, B.; Lee, E. P. F.; Dyke, J. M.; Mok, D. K. W.; et al. Direct Measurements of Conformer-Dependent Reactivity of the Criegee Intermediate CH3CHOO. *Science* **2013**, *340* (6129), 177–180.

Taatjes, C. A.; Meloni, G.; Selby, T. M.; Trevitt, A. J.; Osborn, D. L.; Percival, C. J.; Shallcross, D. E. Direct Observation of the Gas-Phase Criegee Intermediate (CH_2OO). *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (36), 11883–11885.

Taatjes, C. A.; Welz, O.; Eskola, A. J.; Savee, J. D.; Osborn, D. L.; Lee, E. P. F.; Dyke, J. M.; Mok, D. W. K.; Shallcross, D. E.; Percival, C. J. Direct Measurement of Criegee Intermediate (CH2OO) Reactions with Acetone, Acetaldehyde, and Hexafluoroacetone. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14* (30), 10391.

Tan, D.; Faloona, I.; Simpas, J. B.; Brune, W.; Shepson, P. B.; Couch, T. L.; Sumner, A. L.; Carroll, M. A.; Thornberry, T.; Apel, E.; et al. HO_x Budgets in a Deciduous Forest: Results from the PROPHET Summer 1998 Campaign. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **2001**, *106* (D20), 24407–24427.

Tang, Q.; Hess, P. G.; Brown-Steiner, B.; Kinnison, D. E. Tropospheric Ozone Decrease Due to the Mount Pinatubo Eruption: Reduced Stratospheric Influx: PINATUBO AND STRATOSPHERIC OZONE INFLUX. *Geophysical Research Letters* **2013**, *40* (20), 5553–5558.

Tao, Z.; Jain, A. K. Modeling of Global Biogenic Emissions for Key Indirect Greenhouse Gases and Their Response to Atmospheric CO_2 Increases and Changes in Land Cover and Climate. *Journal of Geophysical Research* **2005**, *110* (D21).

Tassi, F.; Capaccioni, B.; Capecchiacci, F.; Vaselli, O. Non-Methane Volatile Organic Compounds (VOCs) at El Chichón Volcano (Chiapas, México): Geochemical Features, Origin and Behavior. *Geofis. Int.* **2009**, 11.

Ting, W.-L.; Chang, C.-H.; Lee, Y.-F.; Matsui, H.; Lee, Y.-P.; Lin, J. J.-M. Detailed Mechanism of the $CH_2I + O_2$ Reaction: Yield and Self-Reaction of the Simplest Criegee Intermediate CH_2OO. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *141* (10), 104308.

Tolocka, M. P.; Jang, M.; Ginter, J. M.; Cox, F. J.; Kamens, R. M.; Johnston, M. V. Formation of Oligomers in Secondary Organic Aerosol. *Environmental Science & Technology* **2004**, *38* (5), 1428–1434.

Tolocka, M. P.; Turpin, B. Contribution of Organosulfur Compounds to Organic Aerosol Mass. *Environmental Science & Technology* **2012**, *46* (15), 7978–7983.

Turner, D. P., A. G. Wones, D. Pross, and D. L. Phillips, Climate change and global isoprene emissions, Paper 91 – 126. 3, Global Climate Change: Papers from the 84th Annual General Meeting of the Air and Waste Management Association, June 16 – 21, Vancouver, 1991.

Velasco, E. Flux Measurements of Volatile Organic Compounds from an Urban Landscape. *Geophysical Research Letters* **2005**, *32* (20).

Vereecken, L.; Harder, H.; Novelli, A. The Reactions of Criegee Intermediates with Alkenes, Ozone, and Carbonyl Oxides. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (9), 4039.

Vereecken, L.; Novelli, A.; Taraborrelli, D. Unimolecular Decay Strongly Limits the Atmospheric Impact of Criegee Intermediates. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19* (47), 31599–31612.

von Engeln, A.; Teixeira, J. A Planetary Boundary Layer Height Climatology Derived from ECMWF Reanalysis Data. *Journal of Climate* **2013**, *26* (17), 6575–6590.

Wahner, A.; Mentel, T. F.; Sohn, M. Gas-Phase Reaction of N_2O_5 with Water Vapor: Importance of Heterogeneous Hydrolysis of N_2O_5 and Surface Desorption of HNO_3 in a Large Teflon Chamber. *Geophysical Research Letters* **1998**, *25* (12), 2169–2172.

Wang, T. H.; Liu, Z.; Wang, W. G.; Ge, M. F.; Heterogeneous Uptake Kinetics of Limonene and Limonene Oxide by Sulfuric Acid Solutions. *Acta Physico-chimica Sinica* **2012**, 28 (7), 1608-1614.

Wang, C.; Shi, H.; Jin, L.; Chen, H.; Wen, H. Measuring Boundary-Layer Height under Clear and Cloudy Conditions Using Three Instruments. *Particuology* **2016**, *28*, 15–21.

Wang, C.; Shi, H.; Jin, L.; Chen, H.; Wen, H. Measuring Boundary-Layer Height under Clear and Cloudy Conditions Using Three Instruments. *Particuology* **2016**, *28*, 15–21.

Wang, G.; Cheng, S.; Wei, W.; Zhou, Y.; Yao, S.; Zhang, H. Characteristics and Source Apportionment of VOCs in the Suburban Area of Beijing, China. *Atmospheric Pollution Research* **2016**, *7* (4), 711–724.

Wei, W.; Wang, S.; Hao, J.; Cheng, S. Projection of Anthropogenic Volatile Organic Compounds (VOCs) Emissions in China for the Period 2010–2020. *Atmospheric Environment* **2011**, *45* (38), 6863–6871.

Welz, O.; Savee, J. D.; Osborn, D. L.; Vasu, S. S.; Percival, C. J.; Shallcross, D. E.; Taatjes, C. A. Direct Kinetic Measurements of Criegee Intermediate (CH2OO) Formed by Reaction of CH2I with O2. *Science* **2012**, *335* (6065), 204–207.

Welz, O.; Eskola, A. J.; Sheps, L.; Rotavera, B.; Savee, J. D.; Scheer, A. M.; Osborn, D. L.; Lowe, D.; Murray Booth, A.; Xiao, P.; et al. Rate Coefficients of C1 and C2 Criegee Intermediate Reactions with Formic and Acetic Acid Near the Collision Limit: Direct Kinetics Measurements and Atmospheric Implications. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (18), 4547–4550.

Wiedinmyer, C., Tie, X., Guenther, A., Neilson, R., Granier, C. Future changes in biogenic isoprene emissions: how might they affect regional and global atmospheric chemistry?. Earth Interactions 2006, 10(3): 1-19

Womack, C. C.; Martin-Drumel, M.-A.; Brown, G. G.; Field, R. W.; McCarthy, M. C. Observation of the Simplest Criegee Intermediate CH2OO in the Gas-Phase Ozonolysis of Ethylene. *Science Advances* **2015**, *1* (2), e1400105–e1400105.

Ye, J.; Abbatt, J. P. D.; Chan, A. W. H. Novel Pathway of SO2; Oxidation in the Atmosphere: Reactions with Monoterpene Ozonolysis Intermediates and Secondary Organic Aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2018**, *18* (8), 5549–5565.

Young, P. J.; Arneth, A.; Schurgers, G.; Zeng, G.; Pyle, J. A. The CO_2 Inhibition of Terrestrial Isoprene Emission Significantly Affects Future Ozone Projections. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2009**, *9* (8), 2793–2803.

Youssefi, S.; Waring, M. S. Transient Secondary Organic Aerosol Formation from Limonene Ozonolysis in Indoor Environments: Impacts of Air Exchange Rates and Initial Concentration Ratios. *Environmental Science & Technology* **2014**, *48* (14), 7899–7908.

Zhang, H.; Worton, D. R.; Lewandowski, M.; Ortega, J.; Rubitschun, C. L.; Park, J.-H.; Kristensen, K.; Campuzano-Jost, P.; Day, D. A.; Jimenez, J. L.; et al. Organosulfates as Tracers for Secondary Organic Aerosol (SOA) Formation from 2-Methyl-3-Buten-2-Ol (MBO) in the Atmosphere. *Environmental Science & Technology* **2012**, *46* (17), 9437–9446.

Zhang, J.; Huff Hartz, K. E.; Pandis, S. N.; Donahue, N. M. Secondary Organic Aerosol Formation from Limonene Ozonolysis: Homogeneous and Heterogeneous Influences as a Function of NO_X . *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110* (38), 11053–11063.

Zhang, Q.; Jimenez, J. L.; Canagaratna, M. R.; Allan, J. D.; Coe, H.; Ulbrich, I.; Alfarra, M. R.; Takami, A.; Middlebrook, A. M.; Sun, Y. L.; et al. Ubiquity and Dominance of Oxygenated Species in Organic Aerosols in Anthropogenically-Influenced Northern Hemisphere Midlatitudes: Ubiquity and dominance of oxygenated OA. *Geophysical Research Letters* **2007**, *34* (13).

Zhao, Y.; Wingen, L. M.; Perraud, V.; Greaves, J.; Finlayson-Pitts, B. J. Role of the Reaction of Stabilized Criegee Intermediates with Peroxy Radicals in Particle Formation and Growth in Air. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (19), 12500–12514.

Zheng, C.; Shen, J.; Zhang, Y.; Huang, W.; Zhu, X.; Wu, X.; Chen, L.; Gao, X.; Cen, K. Quantitative Assessment of Industrial VOC Emissions in China: Historical Trend, Spatial Distribution, Uncertainties, and Projection. *Atmospheric Environment* **2017**, *150*, 116–125.

Zimmermann, P. R.; Determination of Emission Rates of Hydrocarbons from Indigenous Species of vegetation in the Tampa/St-Petersburg, Florida Area. United States Environmental Protection Agency **1979**, final report.

CHAPITRE II

Chapitre II : Matériel et méthodes

1 COGNAC: Chemistry of Organic biradicals: GeNesis of AtmospheriC aerosols

Dans ce chapitre seront présentés les différents dispositifs instrumentaux utilisés dans le cadre du projet COGNAC. La chambre de simulation utilisée lors de cette campagne de mesure ainsi que les différents instruments spécifiques à la mesure des espèces gazeuses et particulaires seront détaillés, en particulier les méthodes d'analyses relatives au spectromètre de masse à ionisation chimique.

1.1 Chambre de simulation HELIOS

La chambre de simulation atmosphérique à irradiation naturelle d'Orléans (HELIOS) est une demi-sphère de 90m^3, dont les parois en Fluorène-Ethène-Propène (FEP) d'épaisseur 250 µm (Vector Foiltec GmBh, Bremen, Allemagne) sont prévues pour transmettre entre 88 et 95% de la lumière solaire. Le même revêtement est utilisé sur le sol de la chambre, assurant les mêmes propriétés à l'ensemble de l'enceinte.

Installée sur le toit du laboratoire ICARE, HELIOS permet d'effectuer des expériences de photolyse en utilisant la lumière naturelle du soleil pour s'approcher des conditions atmosphériques (**Figure 15**). Le rapport surface/volume de 1.2 m^{-1} limite les pertes aux parois des composés et des aérosols qui doivent être prises en compte lors des calculs cinétiques par exemple, diminuant ainsi les erreurs associées et augmentant la durée des expériences réalisées. La structure est maintenue par un squelette rigide résistant à des vents de 25 km.h^{-1}.

La chambre est protégée par un abri métallique mobile de 11 tonnes monté sur deux rails, dans l'objectif de protéger la structure mais aussi de réaliser des expériences dans l'obscurité, comme c'est le cas dans le cadre de ce travail de thèse. Le recul de l'abri se faisant en moins de deux minutes grâce à deux moteurs, des expériences peuvent être initiées dans l'obscurité puis rapidement poursuivies à la lumière solaire sans réelle transition entre les deux conditions.

Afin de réduire les vibrations causées par le mouvement de l'abri métallique au minimum, la chambre est installée directement sur le toit du bâtiment et donc désolidarisée de l'abri. Les vibrations pouvant tout de même être transmises du bâtiment vers la chambre sont absorbées par la structure métallique sur laquelle elle repose.

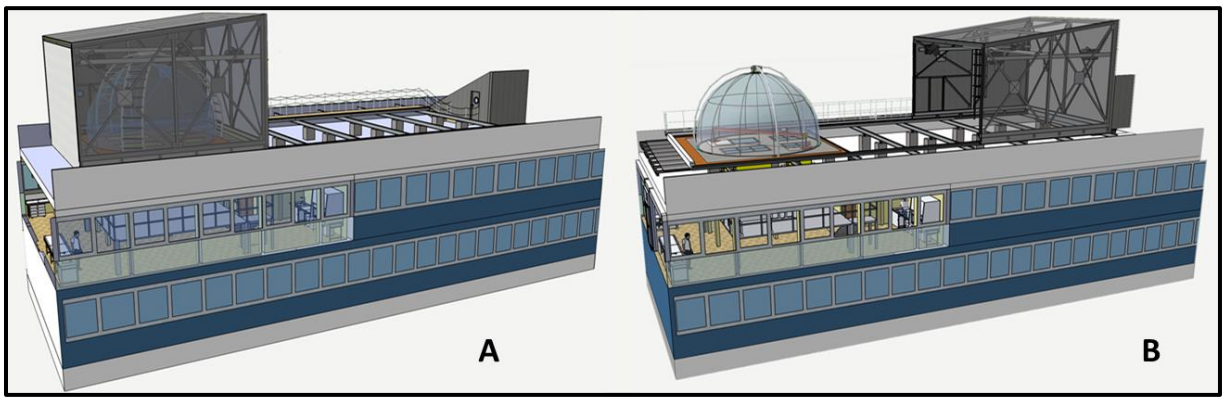


Figure 15 : Schéma de la chambre de simulation HELIOS en position fermée (A) et ouverte (B).

Sous la chambre se trouve un laboratoire de 110 m^2 où les instruments sont surélevés sur une plateforme afin de réduire la longueur des lignes de prélèvement et donc réduire les pertes dues à l'adsorption des composés sur les parois de ces lignes. Ils prélèvent ainsi directement à l'intérieur de l'enceinte *via* des ouvertures effectuées dans le sol, dont des unions en Téflon ou en acier inoxydable assurent l'étanchéité. L'enceinte étant en légère surpression, une vanne proportionnelle au sommet de la structure permet d'évacuer l'excédent d'air. Afin de compenser le prélèvement de l'ensemble des instruments, un flux constant d'air purifié est injecté dans l'enceinte, le débit dépendant de la somme des débits de prélèvement des instruments. L'air est généré par un compresseur sans huile de 45 kW (GrassAir Compressoren B.V, Oss, Pays Bas / Worthington Creyssensac, Méru, France), puis séché et enfin purifié par un purificateur d'air AADCO 737-19C (AADCO Instruments Inc., USA). L'air sortant du système compresseur-sécheur-purificateur contient moins de 1 ppb en O_3, SO_2, H_2S, oxysulfure de carbone (COS) et NO_X et moins de 1 ppb en hydrocarbures, méthane (CH_4) et monoxyde de carbone (CO). Le CO_2 est quant à lui estimé à moins de 300 ppb.

Durant la nuit précédant chaque expérience, la chambre est nettoyée avec 500 $L.min^{-1}$ d'air purifié afin d'éviter les effets mémoire dû aux expériences précédentes. La température du système joue un rôle fondamental en chimie atmosphérique, certaines réactions pouvant être largement affectées par la température. Afin de prendre cet effet en compte, la température est mesurée en temps réel à plusieurs endroits de l'enceinte. De même, l'humidité relative est mesurée tout au long des expériences.

Le système d'injection est conçu pour introduire dans la chambre des composés liquides ou gazeux. Pour les composés liquides, un volume déterminé correspondant à une certaine concentration est injecté dans un bulleur en verre et volatilisé par de l'air pur pour être introduit directement dans l'enceinte. Dans le but de réduire au maximum la durée d'injection, le bulleur et la ligne d'injection peuvent être chauffés au pistolet thermique. Les composés gazeux sont dans un premier temps injectés avec une pression connue dans un cylindre d'acier inoxydable de 4.87 L, permettant de

connaître leur concentration finale, puis introduits dans l'enceinte. S'assurer que les espèces sont correctement réparties au sein de la chambre est également crucial. Ceci est garanti par deux ventilateurs se faisant face dont la fréquence de rotation est réglée à 20 Hz pour garantir un rapide mélange de l'air intérieur en moins de 90 secondes.

1.2 Instrumentation utilisée

1.2.1 Spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF)

La chambre de simulation HELIOS est équipée d'un IRTF Bruker Vertex 70 (Bruker Optik GmBh, Allemagne) dont les miroirs sont placés directement à l'intérieur de l'enceinte, et alignés pour donner un chemin optique d'une longueur totale de 302 m. Brièvement, un faisceau infra-rouge (IR) est généré et passe au travers du premier miroir. Le faisceau est ensuite reflété par les miroirs qui, grâce à leur grande réflectivité, lui permettent d'effectuer de très nombreux aller et retours, augmentant ainsi le chemin optique et donc la sensibilité. Quand un faisceau IR rencontre une molécule, celle-ci va l'absorber ou non selon sa structure. La longueur d'onde du faisceau IR étant variable, le détecteur fournit *in fine* un spectre représentant le signal en fonction du nombre d'onde en cm^{-1} (inverse de la longueur d'onde), dont chaque raie apparente correspond à l'empreinte d'une molécule donnée. L'IRTF utilisé lors de ce travail possède une gamme spectrale dans l'IR moyen (4000-700 cm^{-1}). Les spectres IR obtenus sont ensuite traités en utilisant le logiciel OPUS (Bruker Optik GmBh, Allemagne).

1.2.2 Analyseurs gazeux

Plusieurs analyseurs équipent la plateforme HELIOS afin de mesurer en temps réel plusieurs espèces chimiques. Dans le cadre de ces études, les moniteurs utilisés et leurs caractéristiques sont listés dans la **Table 9**.

Table 9 : Analyseurs gazeux utilisés pendant la campagne de mesure COGNAC.

Composé	Marque	Modèle	Technologie	Limite de détection (ppt)	Résolution temporelle (s)
O_3	Horiba	APOA 370	absorption UV	500	1
		APOA 360	absorption UV	500	1
SO_2	Teledyne	T100U	fluorescence UV	50	1
NO_2	Aerodyne Inc.	CAPS	absorption visible	10	1
HCHO	Aerolaser	AL 4021	fluorescence visible	100	90

Les analyseurs sont connectés à la chambre via un collecteur multiple relié à une pompe permettant d'atteindre un débit légèrement supérieur à la somme des débits de prélèvement de chaque instrument (**Figure 16**).

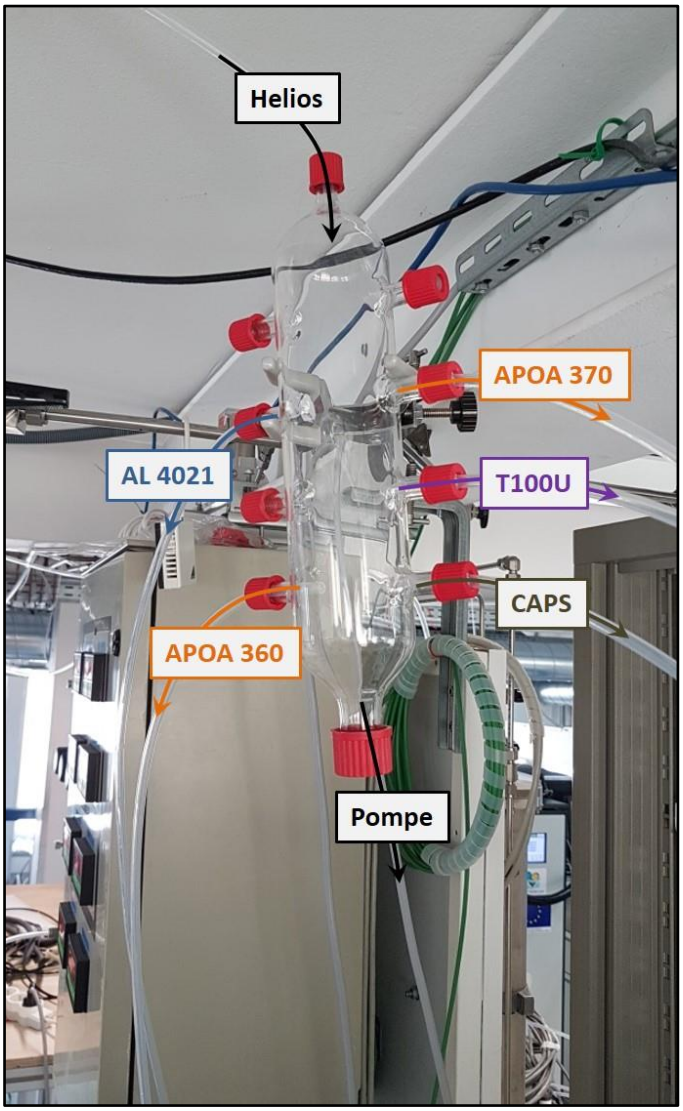


Figure 16 : Connexion des analyseurs gazeux à HELIOS.

Bien que les expériences soient conduites en l'absence de NO_X, un moniteur CAPS NO_2 est utilisé pour vérifier toute contamination du mélange réactionnel. Dans un système d'ozonolyse de composés organiques insaturés, le formaldéhyde HCHO est un des produits de réaction attendus. En effet, la décomposition de l'ozonide primaire mène à la formation d'intermédiaires de Criegee à l'état excité, et également un composé carbonylé dont le formaldéhyde. Un analyseur Aerolaser est utilisé pour la mesure de sa concentration, basée sur la réaction de Hantzsch (**Nash, 1953 ; Figure 17**).

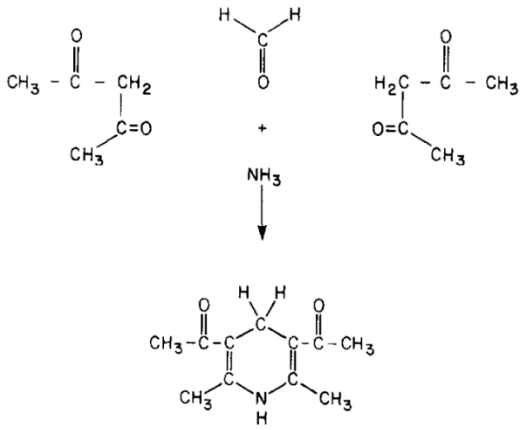


Figure 17 : Mécanisme de la réaction de Hantzsch utilisée pour la détection de formaldéhyde (Cinti et al., 1977).

Pour les analyses de HCHO en phase gaz, une première étape de transfert en phase aqueuse à basse température (10°C) est d'abord nécessaire, par l'intermédiaire d'une solution « stripper » de H_2SO_4 dilué dans de l'eau ultrapure (**Figure 18**). Le formaldéhyde contenu dans la phase gaz va ainsi se solubiliser dans la solution, puis entrer dans le réacteur chauffé. La réaction entre le formaldéhyde et le réactif de Hantzsch (composé de deux molécules d'acetylacétone (2,4-pentadione) et ammoniac NH_3) permet la synthèse de 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine (DDL). Ce composé possède un maximum d'absorption à 410 nm. Son excitation par une LED UV à cette longueur d'onde induit une fluorescence à 510 nm qu'un fluorimètre couplé à un photo-multiplieur va pouvoir détecter et quantifier.

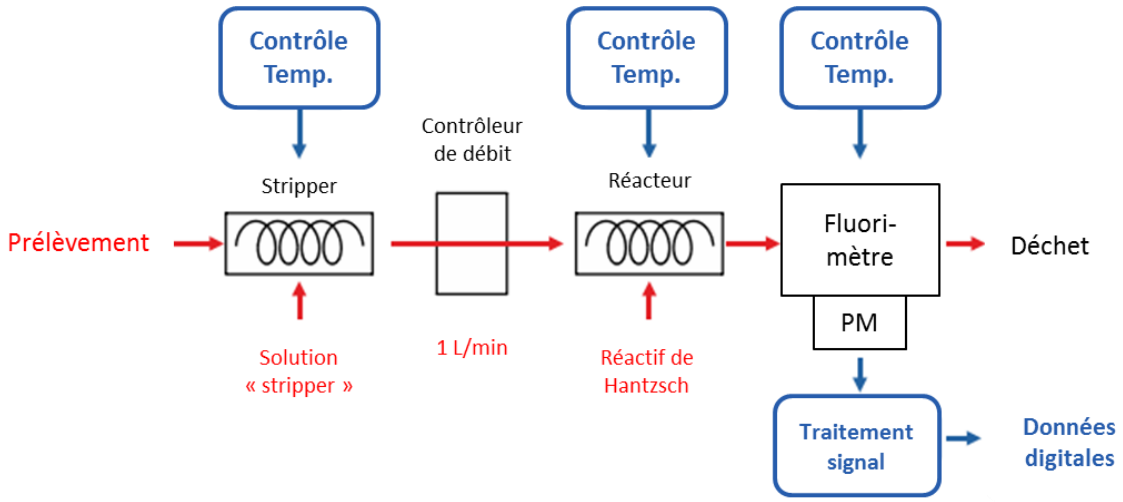


Figure 18 : Principe de fonctionnement du moniteur de HCHO AL 4021.

La méthode présente l'avantage de fournir la concentration en HCHO avec une importante précision sans interférence significative de la part d'autres composés carbonylés.

1.2.3 Spectromètre de mobilité électrique

Un des objectifs du projet COGNAC étant de déterminer l'impact de la chimie de Criegee sur la formation d'AOS, la détermination de la distribution en aérosols et son évolution au cours du temps sont primordiaux. Pour ce faire, un SMPS (pour *Scanning Mobility Particle Sizer*, modèle TSI 3080 ; **Figure 19**) couplant un compteur de noyaux de condensations à eau (CNC, modèle TSI 3788) et un analyseur différentiel à mobilité électrique (DMA pour Differential Mobility Analyzer) a été utilisé.

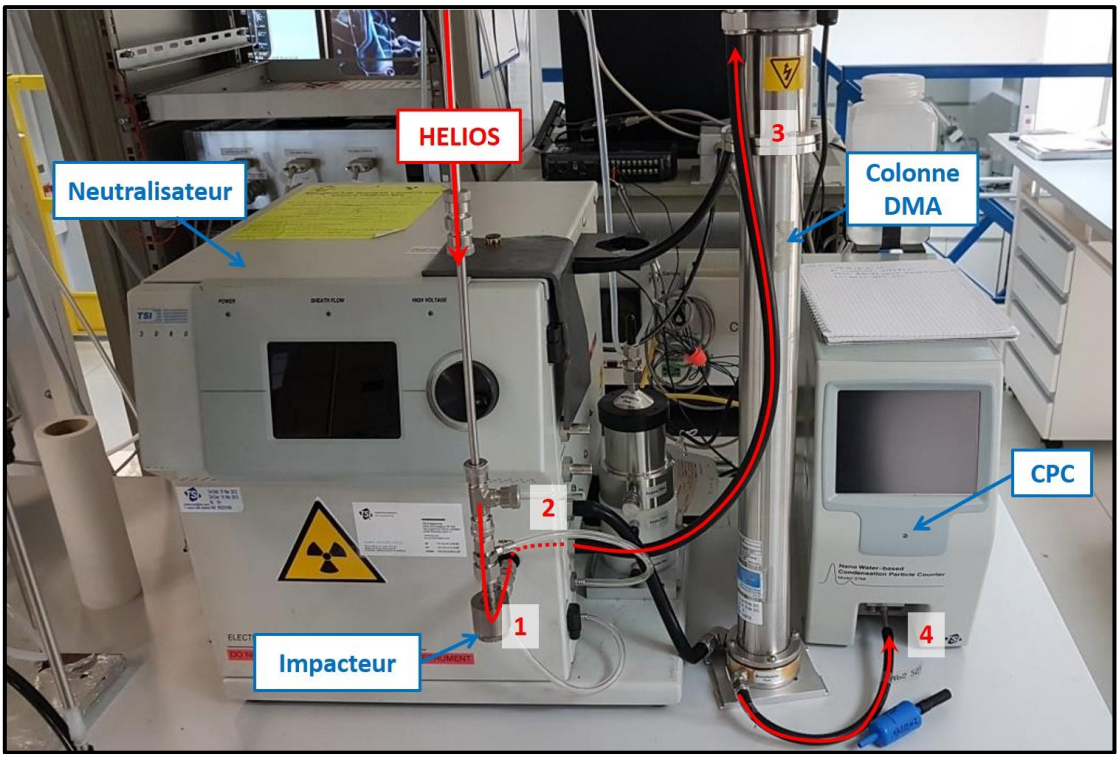


Figure 19 : Spectromètre de mobilité électrique (SMPS), modèle TSI 3080. Le chemin des particules mesurées est représenté par les flèches rouges.

Deux modèles de DMA sont utilisés afin de recouvrir une gamme de diamètre des particules maximale. Ainsi, lors de l'initiation de la réaction d'ozonolyse et les premières étapes de grossissement de l'aérosol, une colonne DMA (modèle TSI 3085) permettant la mesure des particules allant de 10 à 478 nm est utilisée. A mesure que la distribution en taille se déplace vers de plus grands diamètres, une colonne DMA de plus grande taille (modèle TSI 3081) est installée pour suivre les particules de diamètre allant de 15 à 670 nm.

1.2.3.1 *Differential Mobility Analyzer* (DMA)

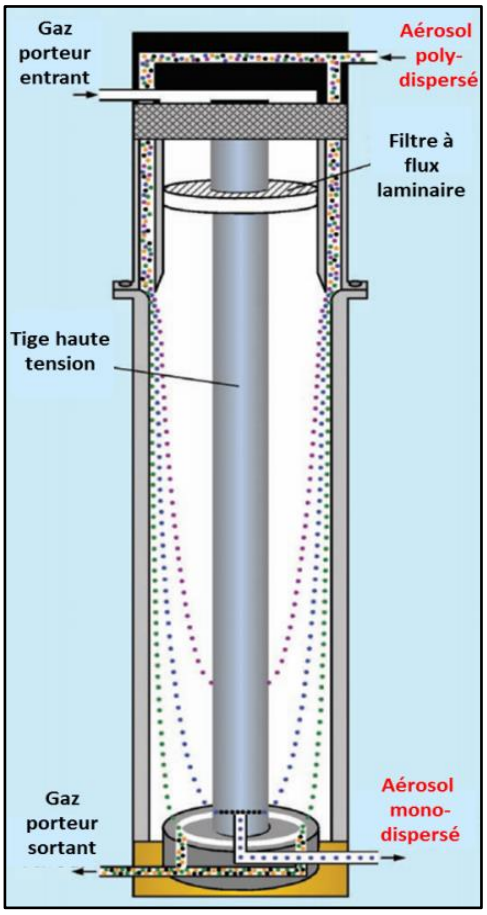


Figure 20 : Schéma de fonctionnement d'une colonne DMA.

Comme schématisé dans la **Figure 20**, l'échantillon contenant les particules à mesurer passe dans un premier temps au travers d'un impacteur éliminant les plus grosses particules pouvant induire un biais dans la détermination de la taille des particules (**Figure 19**, étape 1). L'aérosol est ensuite neutralisé par une source radioactive de ^{85}Kr, produisant une distribution en charges négatives et positives (**Figure 19**, étape 2). Cette étape leur permet d'être sensibles au champ électrique généré par la colonne DMA. Cette sensibilité sera intégralement dépendante de la taille de la particule. L'aérosol, dont les particules qu'il contient couvrent toute une gamme de tailles différentes (distribution polydispersée), va ensuite passer au travers de la colonne DMA (**Figure 19**, étape 3). Ainsi, pour un voltage donné, des particules ayant un certain diamètre auront la capacité de sortir de la colonne DMA (distribution monodispersée), les autres particules étant évacuées. En modulant le voltage, toute une gamme de diamètres pourra être balayée. Il sera ainsi possible de les compter avec le compteur de particules (**Figure 19**, étape 4) pour obtenir une distribution en taille, c'est-à-dire un nombre de particule pour chaque gamme de diamètre.

1.2.3.2 Compteur à Noyaux de Condensation (CNC)

Une fois les particules contenues dans l'aérosol triées selon leur taille par la colonne DMA, celles-ci vont pouvoir être détectées par le CNC, jusqu'à un diamètre minimum de 2.5 nm pour ce modèle. Ce type d'instrument utilise les particules à compter comme noyaux de condensation afin d'augmenter leur taille et de les rendre plus facilement détectables. Les particules sont injectées dans un tube chauffé en condition de supersaturation. L'eau va ainsi condenser autour des particules qui seront ensuite comptées par méthode optique, chaque particule renvoyant un signal lumineux converti en signal électrique. Le couplage d'une colonne DMA et d'un CNC va donc pouvoir nous renseigner sur l'évolution de la distribution de l'aérosol issu des réactions étudiées.

1.2.4 SPectromètre Infra-Rouge In-situ Toute altitude (SPIRIT)

La présence abondante de monoxyde de carbone (CO) dans des milieux naturels et urbanisés (**Vereecken et al., 2014**) en fait une espèce importante dans l'étude de la chimie atmosphérique. Il est estimé que la moitié de la réactivité du radical OH· est impliquée dans l'oxydation de CO (**Crutzen and Zimmermann, 1991**), affectant directement l'oxydation et donc le temps de vie d'autres composés organiques, si bien que CO est parfois utilisé en tant que piégeur de OH·.

Bien que la réaction directe du monoxyde de carbone avec les intermédiaires de Criegee n'est pas suffisamment efficace pour rivaliser avec d'autres réactions (H_2O et SO_2 par exemple) (**Kumar et al., 2014**), sa mesure est utile pour évaluer son impact sur la chimie secondaire initiée par le radical hydroxyle. Elle est assurée par SPIRIT, un instrument optique récemment développé et décrit en détail dans la littérature (**Catoire et al., 2017**).

Jusqu'à trois composés peuvent être mesurés simultanément, par l'intermédiaire de trois lasers à cascade quantique dont la longueur d'onde est spécifique au spectre d'absorption du composé cible. Dans le cas de CO, le domaine spectral s'étend de 2179.6 à 2179.9 cm^{-1}. La cellule optique cylindrique, en verre, et d'un volume de 2.77 L provoque la réflexion du faisceau laser par deux miroirs situés de part et d'autre de la cellule assurant un trajet optique de 167.78 m. Un actuateur piézo-électrique aligne les miroirs de façon automatique et itérative avec une fréquence déterminée par l'utilisateur (ici, 10 minutes). Le rapport de mélange est obtenu par la dérivée seconde du spectre de transmission de l'espèce considérée avec une limite de détection de 0.6 ppbv.

1.2.5 Chemical Ionization Mass Spectrometer (CIMS) pour la mesure de H_2SO_4

L'un des objectifs du projet COGNAC est de déterminer le rôle du dioxyde de soufre dans la génération des AOS. L'impact de SO_2 sur la génération de particules intervient lorsqu'il est oxydé en phase gazeuse, par le radical OH· ou les intermédiaires de Criegee, avant de produire de l'acide sulfurique. La mesure sensible de H_2SO_4 est donc primordiale dans cette étude, et est assurée par spectrométrie de masse à ionisation chimique (CIMS).

Figure 21 : CIMS utilisé pour la détection de l'acide sulfurique H_2SO_4.

Une description rapide sera donnée dans ce manuscrit, la description détaillée de l'instrument utilisé pour cette campagne étant disponible dans la littérature (**Kukui et al., 2008**). H_2SO_4 réagit au sein du réacteur ion-molécule avec NO_3^- précédemment ionisé par décharge corona.

$$H_2SO_4 + NO_3^- \rightarrow HSO_4^- + HNO_3 \qquad \text{(R27)}$$

Les ions sulfate générés par la réaction R27 sont ensuite dirigés vers une section en entonnoir afin de les focaliser et de détruire les clusters pouvant s'être formés dans l'IMR (Réacteur Ion-Molécule), avant d'être filtrés par un analyseur quadripolaire. Un détecteur à multiplicateur d'électrons (DeTech) est utilisé à l'intérieur de la chambre en acier inoxydable maintenue sous vide par deux pompes turbomoléculaires (1800 $m^3.hr^{-1}$, Pfeiffer and 1080 $m^3.hr^{-1}$, Varian) pour la détection des ions HSO_4^-. Le spectromètre de masse est contrôlé via le logiciel Merlin (Extrel CMS LLC, USA), tandis que les pressions, potentiels et débits sont contrôlés par interface LabView (National Instruments Inc., USA). Dans le but de limiter au maximum les pertes sur les parois des tubes de prélèvement, le spectromètre est placé sur une table élévatrice afin d'introduire son prélèvement directement dans l'enceinte d'Hélios (**Figure 21**). Du fait de la sélectivité importante de l'ion nitrate envers l'acide sulfurique et de la transmission efficace des ions vers le détecteur, l'acide sulfurique est mesuré avec une limite de détection de l'ordre de 10^5 molécules.cm^{-3} pour une intégration sur 10 minutes, à la masse unitaire m/Q = 97 Th.

1.2.6 Proton Transfer Reaction Time of Flight Mass Spectrometer (PTR-ToF-MS)

La formation des particules, et en particulier des AOS, se fait notamment par condensation des espèces en phase gaz qui se transfèrent en phase particulaire. La détection non-ambiguë de ces composés est donc fondamentale. La spectrométrie de masse est un puissant outil lorsqu'il s'agit de mesurer plusieurs composés contenus dans un mélange. En effet, cette technique utilise la différence de masse entre des composés au préalable ionisés pour les séparer. La masse d'un composé est en réalité le rapport entre sa masse et sa charge (m/Q) et exprimé en Thomson (1 Th = $1.036.10^{-8}$ kg.C^{-1}).

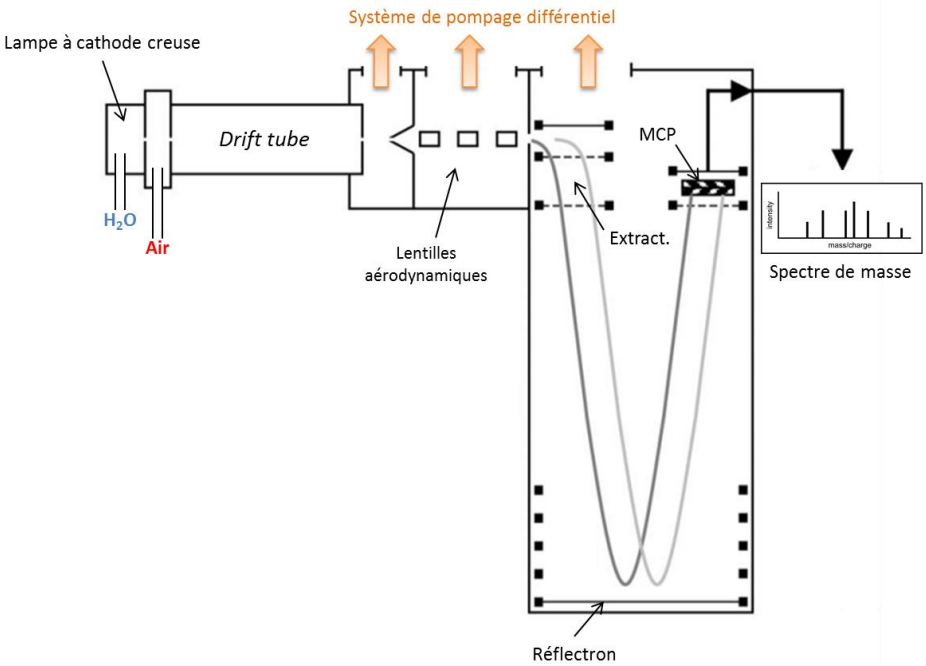


Figure 22 : Représentation schématique d'un PTR-ToF-MS (d'après Graus et al., 2010).

L'ionisation est impérative dans un tel système, afin d'être capable de transporter les composés ionisés jusqu'au détecteur grâce à l'application de champs électromagnétiques. Si le principe de spectrométrie de masse demeure identique d'un instrument à l'autre, les techniques d'ionisation et de sélection sont nombreuses, donnant naissance à un grand nombre d'instruments différents, utilisés en fonction des objectifs.

1.2.6.1 Ionisation par transfert de charge à partir de l'ion primaire hydronium (H_3O^+)

Les premiers spectromètres de masse utilisaient des décharges électriques ou l'impact électronique comme sources d'ionisation et permettaient de mesurer des changements rapides en concentration de COV, alors que les chromatographes en phase gaz conventionnels ne possédaient pas la résolution temporelle suffisante. Cependant, ces techniques d'ionisation induisent une importante fragmentation des composés, compliquant de fait l'interprétation des spectres de masse

obtenus. Sans pour autant l'éliminer complètement, le recours à des modes d'ionisations plus « doux » a permis de limiter ce phénomène, le signal correspondant au composé parent devenant prédominant.

La méthode d'ionisation chimique, mentionnée en premier lieu par **Munson et Field (1966)**, repose sur le principe de transfert de charge vers le composé-cible par un gaz ionisant. Le choix de l'ion primaire est choisi en fonction des composés ciblés. C'est sur ce principe qu'a été développé le PTR-MS à l'université d'Innsbruck (Autriche) par **Lindinger et al. (1998)**, utilisant l'eau comme gaz ionisant qui, sous sa forme ionisée H_3O^+ (hydronium), présente l'intérêt majeur de ne pas réagir avec les principaux gaz constitutifs de l'air, mais réagit avec un grand nombre d'espèces **(Hansel et al., 1995)**. En effet, le processus de transfert de charge aura lieu pour tous les composés ayant une affinité protonique supérieure à celle de l'eau (égale à 7.22 eV soit 166.5 kcal.mol^{-1}), soit une grande majorité des COV présents dans l'air mais excluant N_2, O_2, CO_2, Ar et évitant ainsi toute saturation du détecteur.

Dans le cas du PTR-MS (**Figure 22**), le composé-cible R va réagir avec l'ion hydronium H_3O^+ généré par la décharge d'une lampe à cathode creuse :

$$R + H_3O^+ \rightarrow RH^+ + H_2O \qquad \text{(R28)}$$

Le transfert de charge s'effectue au sein d'un réacteur appelé « *drift tube* ». Une tension électrique est appliquée afin de guider les ions vers le détecteur, dont la valeur détermine le potentiel de fragmentation, quantifié par le rapport E/N et exprimé en Townsend (1 Td = 10^{-17} V.cm²) ; E étant la force du champ électrique appliqué, et N le nombre de molécules par unité de volume dans le *drift tube*. Cette valeur peut être changée en temps réel en modifiant l'un ou l'autre des paramètres, en changeant le voltage ou bien la pression appliquée au *drift tube*. Le choix du rapport E/N a donc une influence importante sur la fragmentation des composés, une valeur plus grande augmentant l'énergie de collision moyenne entre les ions et les composés-cible, ce qui résulte en une augmentation de l'intensité des fragments générés. Une valeur comprise entre 100 et 120 Td est usuellement appliquée, tandis qu'une valeur trop faible augmente la production d'adduits entre le composé et l'eau, compliquant ainsi l'interprétation des spectres de masse :

$$R + H_3O^+.(H_2O)_n \rightarrow R.H_3O^+.(H_2O)_{n-1} + H_2O \qquad \text{(R29)}$$

Avec n = 1, 2, 3, etc.

Du fait de leur conception, les premières générations de PTR-MS ne permettaient pas de distinguer les composés isobariques, c'est-à-dire les composés ayant le même nombre de nucléons, donc la même masse unitaire. Il était donc en effet nécessaire d'avoir une idée *a priori* du système étudié, là où les systèmes chromatographiques fournissaient davantage d'informations. Cependant,

moduler le phénomène de fragmentation en changeant le rapport E/N peut être utile pour discriminer les composés isobariques, car il sera différent suivant la structure du composé.

Une seconde méthode consiste à regarder les rapports isotopiques qui seront différents si les composés ont la même masse unitaire, mais une formule brute différente. Ces spectromètres utilisaient des analyseurs type quadripôles. En appliquant une tension oscillante entre chacun des quatre colonnes des analyseurs quadripolaires, les composés ayant une certaine masse unitaire ont la capacité de sortir de l'analyseur, alors que les autres sont évacués avant d'atteindre le détecteur. Il a fallu attendre l'amélioration d'autres analyseurs, comme ceux basés sur le temps de vol, pour pouvoir séparer les composés isobariques avec plus de certitudes.

1.2.6.2 Spectrométrie à temps de vol

L'énergie cinétique d'un corps en mouvement est liée à sa vélocité mais également à sa masse par l'équation :

$$E_{cin} = \frac{1}{2} m.v^2 \qquad \text{(Eq. 3)}$$

La vitesse d'un corps est donc inversement proportionnelle à sa masse : plus un objet est lourd, plus il mettra du temps à parcourir une distance donnée. Ce principe s'applique aux objets macroscopiques mais également aux ions, et fournit la base du développement des premiers analyseurs à temps de vol (**Cameron et al., 1948)**.

Développée dans les années 2000 (**Blake et al., 2004 ; Ennis et al., 2005 ; Jordan et al., 2009 ; Graus et al., 2010**), les avantages de la spectrométrie à temps de vol (ToF pour *Time of Flight*) sont doubles. D'une part, il augmente la résolution en masse (R = Δm/m) de manière significative. Celle-ci, définie comme la largeur de pic à mi-hauteur (FWHM pour *Full Witdh Half Maximum*), est une grandeur primordiale lorsqu'il s'agit d'interpréter des spectres de masse et d'associer des formules brutes à des pics mesurés. D'autre part, une meilleure résolution induit une plus grande sensibilité, et la possibilité de suivre l'évolution d'un système dynamique. Une fois les composés-cible ionisés, ceux-ci vont entrer dans l'analyseur après avoir été focalisés par un système de lentilles aérodynamiques. Les ions sont alors accélérés de façon orthogonale au niveau de l'extracteur et seront séparés selon leur ratio masse/charge (m/Q) dans la colonne ToF. Chaque extraction fournit un spectre de masse complet, dont la gamme dépendra de la fréquence d'extraction. En effet, plus la fréquence d'extraction est grande, plus des ions de m/Q important auront le temps de traverser la colonne ToF et d'atteindre le détecteur. Ceci rend théoriquement possible l'analyse de composés jusqu'à 10^5 amu (*atomic mass unit* = unité de masse atomique) (**Jordan et al., 2009**) bien que l'analyse des composés en chimie atmosphérique ne nécessite cependant pas la détection de composés aussi lourds.

Outre la résolution, la sensibilité est également un facteur crucial, permettant de détecter des composés à très basse concentration lorsqu'elle est suffisamment élevée. La sensibilité d'un PTR-ToF-MS dépend de plusieurs facteurs : l'efficacité de transmission d'un composé RH^+ du *drift tube* au détecteur, sa propension à fragmenter dans le système, sa constante de réaction avec l'ion H_3O^+, et le temps de réaction entre R et H_3O^+ au sein du *drift tube*.

$$Sensibilité = N.10^{-3}.\Delta t \frac{T_{RH^+}}{T_{H_3O^+}} F_{RH^+}.k_{R+H_3O^+} \qquad \text{(Eq. 4)}$$

Avec N la densité du gaz présent dans le drift tube, Δt le temps de réaction, T_{RH^+} et $T_{H_3O^+}$ les facteurs de transmission du composé RH^+ et H_3O^+ respectivement, F_{RH^+} le facteur de fragmentation du composé RH^+ ($0 \leq F_{RH^+} \leq 1$) et $k_{R+H_3O^+}$ la constante de vitesse entre le composé neutre R et l'ion primaire.

Un spectre de masse représente un signal en nombre de coups par seconde (cps) en fonction du ratio m/Q. Cependant, le transfert de charge de l'ion hydronium vers le composé R a pour effet de diminuer $[H_3O^+]$ dans le système, diminuant en conséquence la probabilité de collision entre R et H_3O^+. Cet effet peut être limité en ayant une concentration en ion hydronium suffisamment grande pour que la baisse de sa concentration du fait du transfert de charge soit négligeable, soit $[H_3O^+] >> [R]$. L'essentiel du signal obtenu dans le spectre de masse d'un PTR-MS est donc la masse correspondant à l'ion hydronium, soit m/Q = 19 Th. Néanmoins, afin de s'affranchir de toute variation temporelle de $[H_3O^+]$, il convient de normaliser le signal du spectre de masse vis-à-vis du signal de l'ion primaire. La sensibilité telle que calculée dans l'équation 4 s'exprime en ncps/ppb (nombre de coups normalisés par ppb).

Le facteur de fragmentation F_{RH^+} dépend de la famille chimique à laquelle le composé R appartient. Il peut être facilement déterminé en injectant un composé pur dans une enceinte (chambre de simulation ou réacteur à écoulement), et en changeant le rapport E/N si nécessaire. Les hydrocarbures sont connus pour être sensibles à la fragmentation, si bien que le composé parent ne représente qu'une faible proportion du signal total (**Tani et al., 2004 ; Gueneron et al., 2015**), alors que les composés oxygénés tendent à moins fragmenter, ou bien à perdre une molécule H_2O lorsque l'énergie d'ionisation est suffisante pour induire une fragmentation (**Spanel et Smith, 1997 ; Warneke et al., 2003 ; Baasandorj et al., 2015**). La majorité du signal (80%) correspondant à l'isoprène (m/Q = 68 Th) est constituée de l'ion parent l'isoprène (m/Q = 69 Th), alors que les 20 % restant sont détectables à la masse m/Q = 41 Th ($C_3H_5^+$) (**Kalogridis et al., 2014**) (**Table 10**).

L'augmentation drastique de la résolution avec le développement des analyseurs à temps de vol ne permet cependant pas de distinguer les isomères (composés de même formule brute) qui, de fait, ont une masse identique. Ainsi, lors de mesures de terrain, les monoterpènes sont mesurés

comme étant la somme de tous les monoterpènes de m/Q = 136 Th. Le fragment principal des monoterpènes se situe au rapport m/Q = 81 Th ($C_6H_9^+$), et une plus faible contribution du rapport m/Q = 93 Th aux conditions d'utilisation usuelles (E/N = 120 Td), mais tous les monoterpènes ne fragmentent cependant pas dans les mêmes proportions.

Table 10 : Modèle de fragmentation et affinité protonique de différents COV_B. Les pourcentages représentent l'abondance relative de chaque fragment au signal total du COV_B initial.

COV_B	$[R-H]^+$ (Th)	$[F-H]^+$ (Th)	Référence	PA (kcal/mol)
Isoprène	69 - 80 %	41 - 20 %	*[Kalogridis et al., 2014]*	198.9
α-pinène	137 - 61 %	93 -7 % ; 81 - 31 %	*[Warneke et al., 2003]*	215.0
Limonène	137 - 80%	81 - 20 %	*[Warneke et al., 2003]*	209.1

La présence de vapeur d'eau a également une influence sur la formation de clusters. En effet, plus l'humidité relative est élevée, plus la concentration en clusters $H_3O^+\cdot(H_2O)_n$, et donc en $RH^+\cdot(H_2O)_n$ seront importantes. Dans des conditions d'utilisations dites normales (E/N = 120 Td), la vapeur d'eau affecte le modèle de fragmentation de tous les monoterpènes à l'exception du β-pinène (**Tani et al., 2004**).

Lors de la campagne de mesure COGNAC, un PTR-ToF-MS 8000 (Ionicon Analytik GmBh, Innsbruck, Autriche) a été utilisé pour détecter la concentration des réactifs et de certains produits en phase gaz, mais aussi des différents piégeurs en radicaux OH· et sCI, dont les spécifications et caractéristiques sont résumées dans la **Table 11**.

Table 11 : Spécifications du PTR-ToF-MS utilisé pour la campagne de mesure COGNAC.

Ionicon PTR-ToF-MS 8000	
Analyseur	H-ToF (Tofwerk AG, Thun, Suisse)
Résolution en masse (Δm/m)	5000 (FWHM)
Temps de réponse (ms)	100
Temps d'intégration (s)	5
Limite de détection (ppt)	< 10 (intégration sur 1 minute)
Sensibilité (cps/ppbv)	30
Gamme de linéarité (ppt)	10 - 10^6

La technique par transfert de proton présente l'avantage d'être effective pour beaucoup de composés organiques en phase gazeuse. Bien que très utile dans des systèmes connus et relativement

simples, elle peut néanmoins devenir un inconvénient dans les systèmes où beaucoup de composés sont produits, car complique l'interprétation du spectre de masse.

1.3 Focus sur le Filter Inlet for Gases and AEROsol (FIGAERO) couplé à un spectromètre de masse à ionisation chimique et à analyseur temps de vol (ToF-CIMS)

1.3.1 Choix du réactif ionisant

La possibilité d'utiliser différents réactifs ionisants rend la technique d'ionisation chimique polyvalente, et augmente la sélectivité envers une classe de composés. La sensibilité d'un réactif ionisant envers un composé ou une famille de composés abaisse les limites de détection de manière significative. L'ionisation par transfert de proton est, dans le cas des PTR-MS, une ionisation dite positive. Cependant, en inversant les potentiels appliqués, il est possible de guider des ions négatifs jusqu'au détecteur.

Motivés initialement pour la détection de composés azotés réactifs, plusieurs groupes de recherche ont utilisé des réactifs ionisants variés tels SiF_5^- (**Huey et Lovejoy, 1996**), HSO_4^- (**Mauldin et al., 1998**) ou encore $CH_3SO_3^-$ (**Zondlo et al., 2003**) pour la détection d'acide nitrique (voir la revue de **Huey, 2007** pour plus de détails). Tout comme les PTR-MS, le couplage à des analyseurs à temps de vol a grandement amélioré la résolution et donc la séparation des composés isobariques (**Bertram et al., 2011**). L'ionisation négative est utile notamment pour la détection d'acides organiques ou inorganiques (**Veres et al., 2008**). La production d'acides organiques a été observée lors de l'oxydation de COV_B et peuvent jouer un rôle dans la formation d'AOS par condensation (**Kavouras et al., 1998 ; Carlton et al., 2006 ; Walser et al., 2007**), mais peuvent aussi être produits directement par des activités humaines (**Liggio et al., 2017**).

Les acides organiques peuvent notamment être détectés par utilisation de réactifs ionisants acides, comme l'acide acétique (AA) (**Roberts et al., 2010**). De façon similaire à un PTR-MS, H_2O peut également être utilisé afin d'ioniser positivement les composés d'intérêt moins oxydés. Le ciblage des composés plus oxydés est possible par l'emploi de l'acide acétique ou de l'iode, ce dernier étant plus sélectif envers les composés multifonctionnels (**Aljawhary et al., 2013**). L'utilisation de l'acide acétique permet donc de suivre les composés acides, mais également de détecter un plus grand nombre de composés. Dans ce cas, l'ionisation des composés d'intérêt se fait par transfert de proton du composé-cible vers l'ion acétate, provenant de l'acide acétique au préalable ionisé. L'ion acétate aura tendance à capturer le proton de tous les acides plus forts que l'acide acétique. A l'instar de la protonation par H_3O^+ qui dépend de l'affinité protonique du composé à ioniser, la déprotonation du composé-cible (RH dans les réactions suivantes) dépend de sa capacité à retenir le proton. Cette capacité, appelée acidité

en phase gaz ΔG, est liée à la notion d'enthalpie libre, et exprimée, comme l'affinité protonique, en unité d'énergie par unité de quantité de matière (kcal.mol^{-1}). Ainsi, tout composé organique ou inorganique ayant une valeur de ΔG supérieure à celle de l'acide acétique (ΔG_{AA} = 341.5 kcal.mol^{-1}) pourra lui transmettre un proton et ainsi être ionisé (R30a).

$$CH_3COO^- + RH \rightarrow CH_3COOH + R^- \qquad \text{(R30a)}$$

L'ionisation par l'ion acétate peut néanmoins intervenir par formation d'adduit (aussi appelés « *clusters* » dans la littérature), avec fixation de l'ion acétate sur le composé (R30b) (**Graul et al., 1990**).

$$CH_3COO^- + RH \rightarrow RH \cdot CH_3COO^- \qquad \text{(R30b)}$$

Le rapport de branchement entre ces deux réactions dépend des conditions de température et de pression dans le réacteur ion-molécule (IMR pour *Ion-Molecule Reactor*), où s'effectue la réaction d'ionisation, et également des potentiels appliqués. Plus généralement, une molécule d'intérêt R soumise à une ionisation négative par l'intermédiaire de l'ion A^- peut subir différents processus au sein de l'IMR :

- Transfert de charge par échange de proton $RH + A^- \rightarrow \boldsymbol{R^-} + AH$ (R31)
- Formation d'adduit avec l'ion réactif $RH + A^- \rightarrow \boldsymbol{RH \cdot A^-}$ (R32)
- Formation d'adduits avec la vapeur d'eau $RH + (H_2O)_n \cdot A^- \rightarrow \boldsymbol{RH \cdot (H_2O)_n \cdot A^-}$ (R33)

Les espèces en gras dans les réactions R31 à R33 sont détectables par spectrométrie de masse. L'importance de la réaction R33 dépend non seulement de la présence d'eau dans le système, mais également de l'ion réactif choisi. Ainsi, l'humidité relative a un impact plus marqué sur les ions ayant une faible capacité à former des dimères, *i.e* I^-, Br^-, CF_3O^-, $CF_3C(O)O^-$ (**Hyttinen et al., 2018**).

Lors de la transmission des ions au sein des étages suivants du spectromètre de masse, les potentiels appliqués permettront de moduler la déclusterisation, c'est-à-dire de casser plus ou moins efficacement la liaison entre l'ion réactif, la molécule d'intérêt et la vapeur d'eau si présente, donc de favoriser le rapport de branchement vers la réaction R33. Un potentiel faible favorisera la formation d'adduits tandis qu'un potentiel élevé induira à l'inverse la cassure de la liaison entre l'acétate et le composé-cible (**Bertram et al., 2011**).

Afin de réduire au maximum la complexité des spectres de masse obtenus, il est nécessaire de limiter la réaction R30b ou d'assurer une déclusterisation efficace. En effet, la formation de clusters entre des composés contenus dans l'air à analyser et l'acétate rend la détermination des signaux plus difficile car augmente le nombre de solutions pour une masse donnée, même à haute résolution.

1.3.2 Génération d'ions primaires

La stabilité dans la production des ions primaires est un paramètre crucial en spectrométrie de masse à ionisation chimique. En effet, une variation dans le nombre d'ions atteignant le réacteur IMR engendrerait des variations importantes de sensibilité. Le recours à des contrôleurs de débit massique (CDM) garantit une source d'ions la plus stable possible. Dans le cas d'un système d'ionisation basé sur l'acétate (**Figure 23**), un flux primaire de diazote (N_2) provenant d'une bouteille sous pression (N_2 Alphagaz 2, pureté 99.9999%, Air Liquide, France) est divisé en deux flux contrôlés par deux CDM (MKS Series G50A, MKS Instruments Inc., USA). De l'acétique anhydride ($CH_3C(O)OC(O)CH_3$ pureté > 99%, Merck KGaA, Allemagne) est balayé par un premier flux fixé à 50 ± 0.5 mL/min dans le but de créer un flux saturé qui sera ensuite ionisé. L'acétique anhydride est préféré car la présence de la liaison OH contenue dans le groupement carboxyle de l'acide acétique aurait pour effet de générer des ions H_3O^+ en plus des ions acétates.

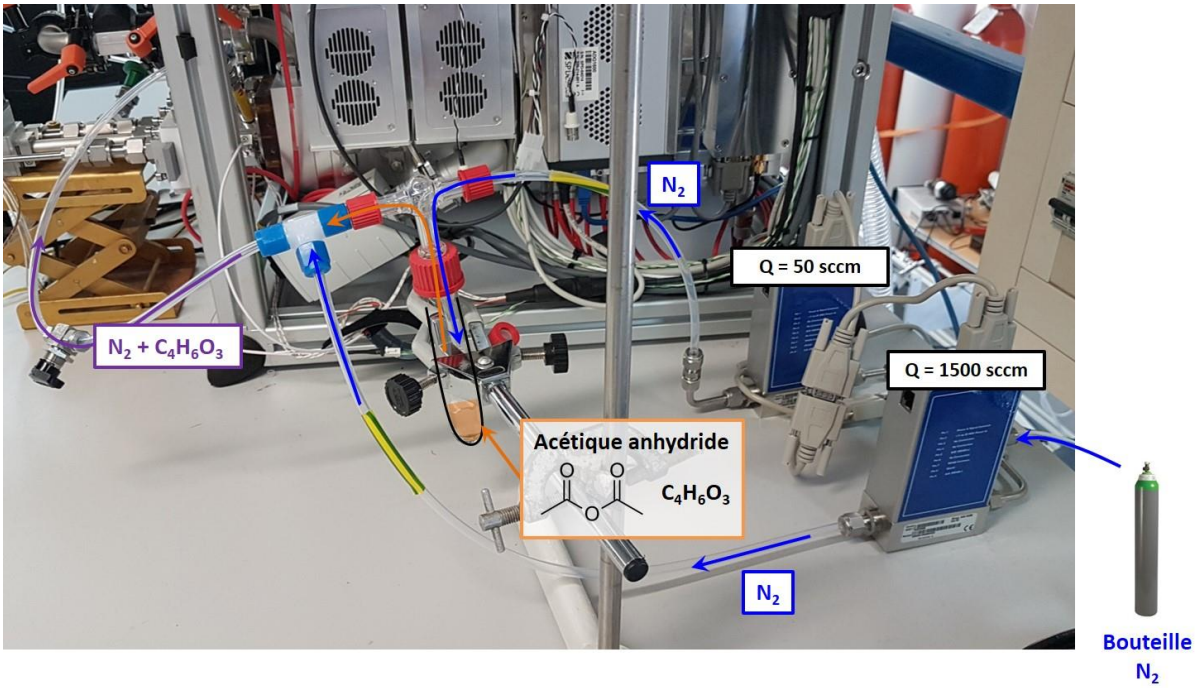


Figure 23 : Schéma de la production d'ions acétate à partir d'une solution d'acétique anhydride.

Ensuite, 1500 ± 15 mL/min de N_2 sont utilisés pour diluer le premier flux d'acétique anhydride. Le flux total passe au travers d'une source radioactive de Polonium-210 (modèle p-2021, NRD, USA) ionisant ainsi l'acétique anhydride par bombardement alpha en ions acétate $CH_3C(O)O^-$. La concentration en ions acétate étant en large excès, la majorité du signal obtenu après détection se situera au ratio m/Q = 59 Th. Selon les potentiels appliqués et l'efficacité de la déclusterisation, le signal correspondant au dimer d'acétate (m/Q = 119 Th) sera plus ou moins important.

1.3.3 Fonctionnement du Chemical Ionization-Time of Flight-Mass Spectrometer (CIMS)

Le principe de fonctionnement du CI-ToF-MS est schématisé sur la **Figure 24**. Tout d'abord, l'air à échantillonner entre dans le réacteur ion-molécule, maintenu à 60°C par un bloc chauffant de 45 W pour éviter la condensation des composés peu volatils sur les parois de l'IMR, et dont la pression de fonctionnement est d'environ 100 mbar. Cette pression est atteinte à l'aide d'une pompe SH-112 de débit 6.12 $m^3.hr^{-1}$ (Agilent technologies, USA) et une vanne de régulation, assurant un temps réactionnel moyen de 0.1 s dans des conditions normales de fonctionnement (**Bertram et al., 2011**).

Comme expliqué dans la **Section 1.3.1**, l'ion acétate généré par la source ^{210}Po va capturer le proton des produits dont l'acidité en phase gazeuse est supérieure, ionisant ainsi négativement les composés de l'échantillon. Un orifice critique de diamètre 0.5 mm maintient un différentiel de pression entre l'IMR et le quadripôle de l'étage suivant (SSQ pour *Small Segmented Quadrupole*), dont le vide de 2 mbar en fonctionnement est assuré par une pompe TriScroll 600 de débit 24.12 $m^3.hr^{-1}$ (Agilent technologies, USA). L'application d'un potentiel électrique sur ce quadripôle focalise d'une part les ions et améliore leur transmission au sein du spectromètre, mais favorise également la déclusterisation d'autre part.

Le faisceau d'ions focalisés entre ensuite dans un second quadripôle polarisé (BSQ pour *Big Segmented Quadrupole*), utilisé afin d'améliorer encore la transmission des ions. Une série de lentilles ioniques accélère ensuite les ions jusqu'à l'extracteur orthogonal de l'analyseur à temps de vol (HToF, Tofwerk AG, Suisse). Le BSQ, le système de lentilles et l'analyseur sont respectivement maintenus sous vide de 10^{-2}, 10^{-5} et 10^{-6} mbar en fonctionnement par une pompe turbomoléculaire SplitFlow 310 (Pfeiffer Vacuum GmBh, Allemagne) à triple étages indépendants ayant un débit de 72, 936 et 756 $m^3.hr^{-1}$, respectivement. Une pompe primaire à membrane MD1 (Vacuubrand GmBh, Allemagne) est utilisée afin de générer un vide primaire et préserver la pompe turbomoléculaire.

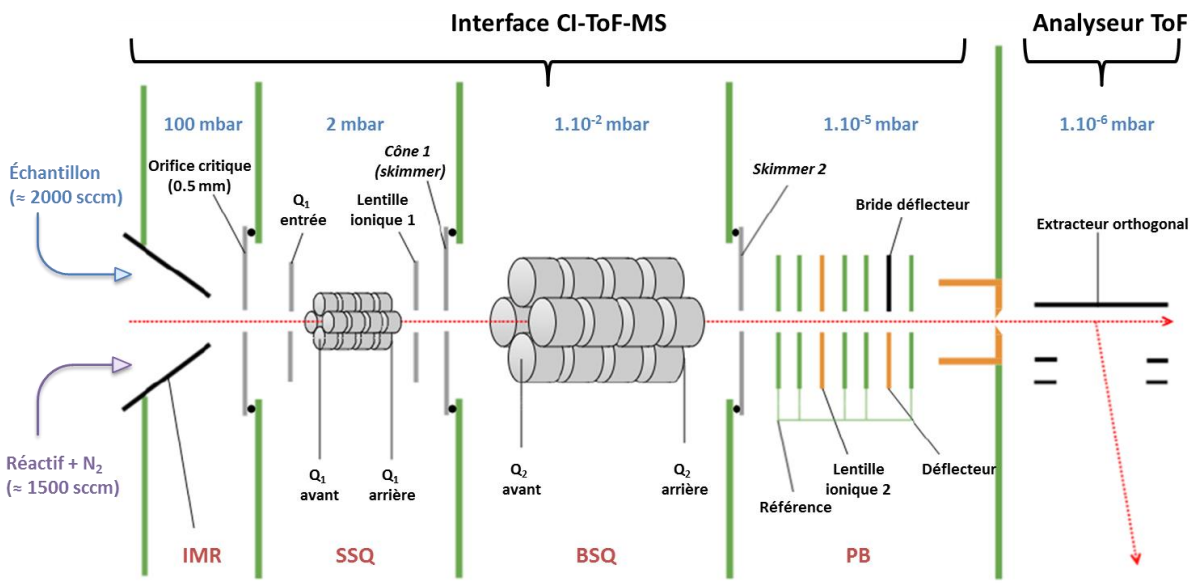


Figure 24 : Schéma des différentes parties du CI-ToF-MS avec pressions associées en conditions de fonctionnement.

La fréquence d'extraction a été fixée à 20 kHz, assurant la détection de composés allant jusqu'à m/Q = 776 Th. Dans un tel système où le flux d'ions est continu, tout ion passant au niveau de l'extracteur sera analysé, chaque extraction fournissant un spectre de masse entier dans la gamme définie par la fréquence d'extraction. Les ions passant au niveau de l'extracteur entre deux périodes d'extraction ne sont en revanche pas analysés. Les ions extraits parcourent la colonne à temps de vol avant d'atteindre le détecteur à micro-canaux (MCP pour *Micro Channel Plate*) (Photonis technologies, France). Il est ainsi possible de modifier la gamme de masses détectées en changeant la fréquence d'extraction, une fréquence plus haute restreignant la gamme mesurée.

Les ions arrivant au niveau du détecteur vont entrainer la production par cascade électronique d'un courant proportionnel au nombre d'ions et fournissant ainsi une intensité en nombre d'ions par seconde. Le temps de parcours d'un ion étant proportionnel à son ratio m/Q, cela permet de retrouver une intensité en fonction de la masse des ions mesurés.

Le signal digital généré par le détecteur est ensuite amplifié et converti en signal analogique par un convertisseur ADQ1600 (Agilent technologies, USA) puis enregistré sur un ordinateur intégré. Le paramétrage et l'acquisition sont contrôlés par le logiciel TofDAQ (v1.2.99) fourni par Tofwerk, et les données sont stockées sur l'ordinateur sous le format HDF5 (*Hierarchical Data Format Version 5,* HDF Group, Champaign, IL, www.hdfgroup.org). L'utilisateur peut donc accéder aux paramètres de l'instrument. Lors de l'acquisition, les données sont moyennées sur 3 secondes, et une calibration en masse peut être effectuée entre deux acquisitions successives.

1.3.3.1 Normalisation du signal

Le flux d'ions primaires arrivant au niveau de l'IMR après avoir été ionisé peut varier pour différentes raisons. Par ailleurs, lorsqu'un ion primaire, ici CH_3COO^-, capture le proton d'un composé, le nombre d'ions disponibles pour l'ionisation diminue d'une unité. Plus le nombre de composés ionisés est grand, plus la consommation d'ions primaires est importante. Il en résulte ainsi un appauvrissement en ions primaires, et donc une probabilité de collision avec des composés à analyser plus faible. La normalisation par rapport aux ions primaires est donc cruciale pour contrebalancer ce phénomène de variations de concentrations. Dans le cas du système d'ionisation chimique par l'ion acétate, deux ions primaires sont en réalité créés : l'ion acétate CH_3COO^-, détecté au ratio m/Q 59 et le plus abondant dans le spectre de masse, et son adduit $CH_3COOH{\cdot}CH_3COO^-$, détecté quant à lui au ratio m/Q 119.

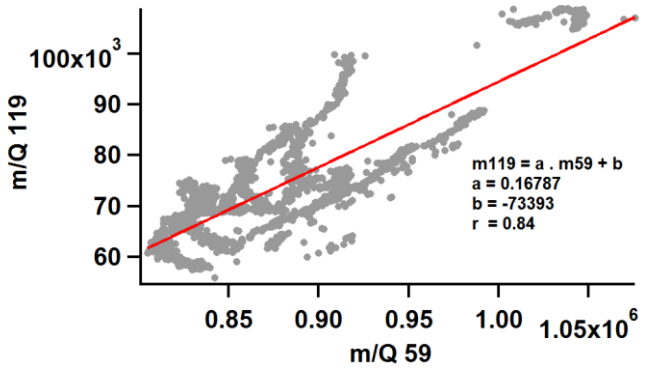


Figure 25 : Signal correspondant à l'adduit $CH_3COOH{\cdot}CH_3COO^-$ en fonction de l'ion acétate CH_3COO^-. La droite en rouge correspond à la droite de régression linéaire.

Leur abondance relative, liée au processus de déclusterisation, peut être modulée en variant les potentiels appliqués au niveau des étages quadripolaires précédant l'analyseur. Le ratio entre l'adduit et l'ion acétate est ici d'environ 16.7 % en moyenne. Comme ces deux ions peuvent transférer leur charge aux composés cibles, la normalisation se fait par rapport à la somme de ces deux signaux.

1.3.3.2 Calibration en masse

L'objectif d'une calibration en masse est de s'assurer que le ratio m/Q d'un composé mesuré est le plus proche possible du ratio m/Q réel de ce composé. La spectrométrie de masse utilisant un analyseur à temps de vol détermine la masse d'un composé par son temps de vol. La calibration en masse est donc l'étape permettant d'établir et d'extrapoler cette relation à tout le spectre de masse. Pour ce faire, plusieurs composés de formule brute et donc de masse connue sont utilisés.

L'instrument mesurant le temps de vol de façon discrète, une interpolation est nécessaire. La fonction utilisée pour l'interpolation est la suivante :

$$ToF = p_1.\sqrt{m/Q} + p_2 \qquad \text{(Eq. 5)}$$

Dans cette équation, ToF correspond au temps de vol mesuré, et p_1 et p_2 sont les paramètres ajustables de l'interpolation. Les signaux doivent être isolés, c'est-à-dire qu'un seul pic doit être visible afin de s'assurer que l'interpolation soit correcte. En règle générale, l'ion primaire et ses fragments ou adduits sont choisis car son présents en quantité importante dans le système. Dans cette expérience, les composés suivants sont sélectionnés :

- O_2^- ; m/Q = 31.9904 Th
- $HCOO^-$; m/Q = 44.9982 Th (ion formate)
- CH_3COO^- ; m/Q = 59.0139 Th (ion acétate)
- $CH_3COOH{\cdot}CH_3COO^-$; m/Q = 119.0350 Th (adduit acide acétique-acétate)

Dans l'idéal, les calibrants utilisés pour la calibration en masse doivent couvrir tout ou une partie importante du spectre de masse. Néanmoins, cela nécessite l'introduction continue d'un composé dans l'IMR ayant un ratio m/Q important. Bien que cela n'ait pu être mis en place pour ce projet, une injection stable par tube à perméation est en cours de développement. La précision de l'interpolation est donnée pour chaque calibrant, et moyennée pour donner une précision résiduelle moyenne. La précision est, dans le cas de cette expérience, de 3 ppm en moyenne, ce qui est une valeur acceptable pour l'identification de pics (**Figure 26**).

La qualité de la calibration est déterminée par sa précision par rapport à un composé i (notée δM_i) :

$$\delta M_i = \frac{(M_i)_{mesure} - (M_i)_{réelle}}{(M_i)_{réelle}} * 10^6 \qquad \text{(Eq. 6)}$$

avec $(M_i)_{mesure}$ et $(M_i)_{réelle}$ représentant les masses mesurées et réelles du calibrant i, respectivement. Le résultat de l'équation 6 donne ainsi une valeur de δM exprimée en partie par million (1 ppm = $\mu Th.Th^{-1}$). L'application de cette équation à tous les calibrants choisis permet d'obtenir une précision moyenne, dont une valeur inférieure à 20 ppm sur plus de trois calibrants est estimée comme étant acceptable.

Il se peut, du fait de changements de conditions dans l'instrument comme des variations de pressions ou de flux d'ions primaires, que la calibration en masse soit insuffisante lors de ces changements de conditions. La série temporelle de la précision est un outil d'évaluation de la qualité des données au cours d'une expérience (**Figure 27**).

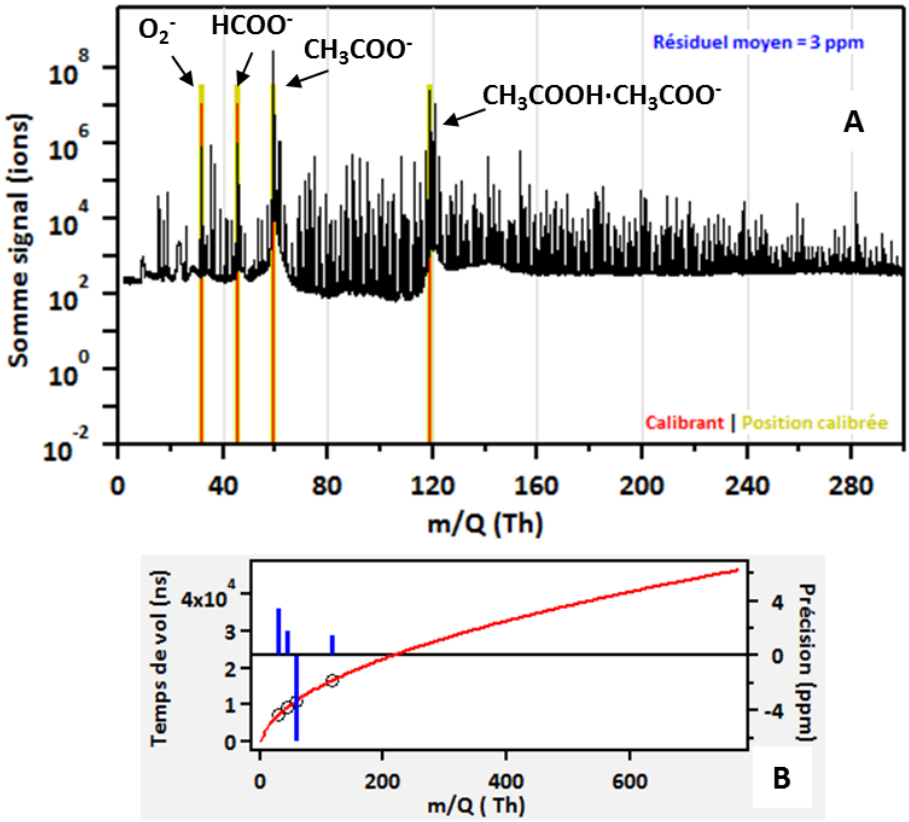


Figure 26 : (A) Somme des spectres de masse montrant les composés utilisés pour la calibration en masse. (B) Relation entre temps de vol et masse (cercles noirs), et interpolation donnée par l'équation 1 (courbe rouge). L'écart entre les valeurs mesurées et l'interpolation pour chacun des calibrants fournit la précision, en ppm (barres bleues).

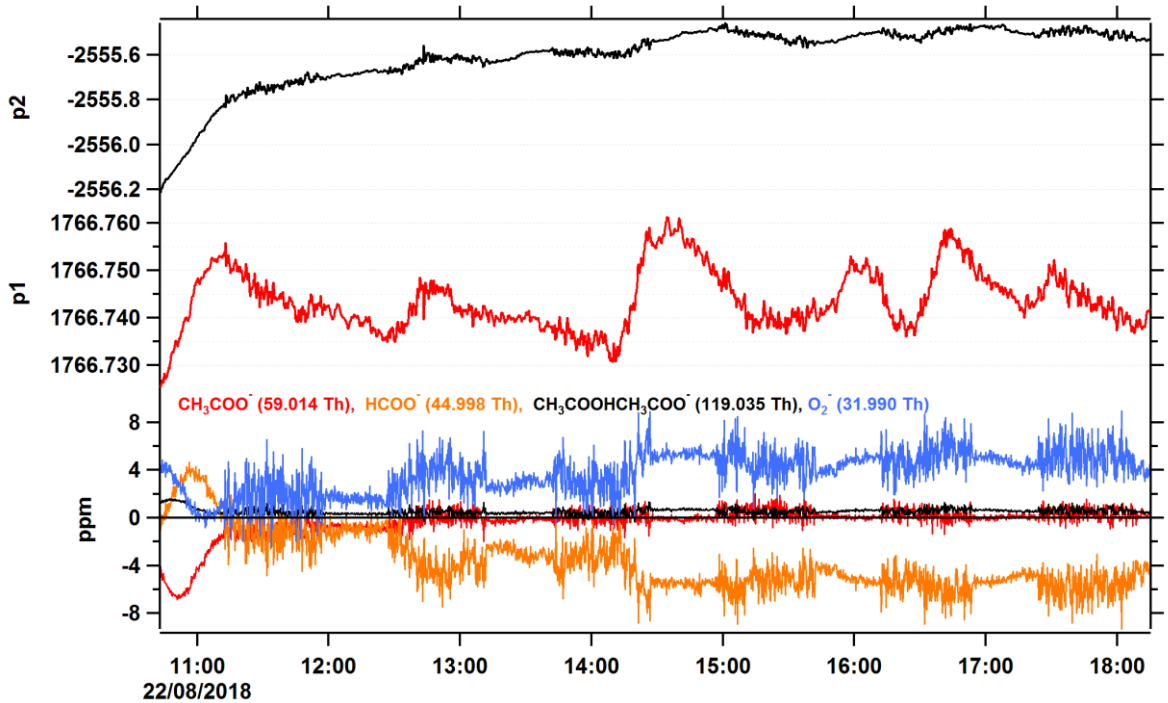


Figure 27 : Série temporelle des paramètres p1 (courbe rouge) et p2 (courbe noire) utilisés pour l'interpolation de l'équation 1. Le graphique du bas montre l'évolution temporelle de la précision au cours de l'expérience.

Les paramètres p_1 et p_2 ne sont pas constants durant toute l'expérience. On remarque en effet des variations périodiques, n'impactant toutefois pas la précision de manière significative. L'une des raisons peut être la modification du flux d'ions primaires, mais l'utilisation de contrôleurs de débit massique exclut cette possibilité. Les conditions de pression et température du milieu dans lequel se trouve l'instrument peut avoir un impact sur son fonctionnement.

Bien que thermo-régulé, le laboratoire contenant l'instrument peut être soumis à des variations thermiques. L'analyseur à temps de vol possède un thermocouple fournissant sa température en temps réel durant l'expérience, qui est fortement corrélée au paramètre d'interpolation p_2 (**Figure 28-A**). Par ailleurs, la série temporelle de la température avec le paramètre p_1 montre également une corrélation, ce dernier augmentant de façon importante lorsque la température commence à augmenter (**Figure 28-B**).

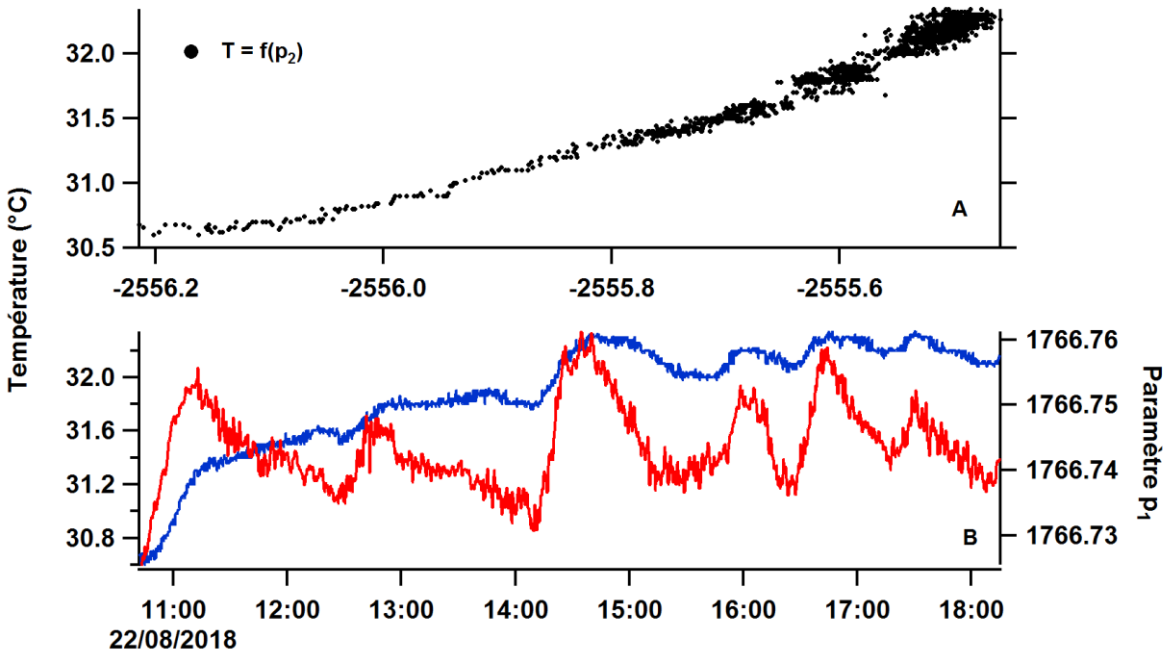


Figure 28 : (A) Température de l'analyseur à temps de vol en fonction du paramètre d'interpolation p2. (B) Séries temporelles de la température et du paramètre p1.

Ceci montre l'influence de la température de l'environnement sur la mesure, qui peut être importante lors de variations de grande amplitude. Une enceinte ou une salle thermorégulée est un facteur clé dans l'obtention de mesures de bonne qualité avec un spectromètre de masse. Pour notre instrument, une amplitude de la température de l'analyseur de 2°C est estimée comme étant acceptable et n'influence que peu le signal mesuré. Au-delà, des variations significatives de pressions induisent une variation du signal d'ions primaires trop important pour être compensée par la normalisation.

1.3.3.3 Détermination des paramètres d'ajustement du signal

Le détecteur MCP enregistre le signal sous forme d'impulsions électriques. Puisque cet enregistrement ne se fait pas de façon continue, le temps de vol et donc le ratio m/Q est également enregistré de façon discontinue. Par ailleurs, étant donné que plusieurs composés peuvent avoir une même masse nominale, dont la différence n'est que de quelques mTh, la résolution spectrale de ce type d'analyseur n'est pas suffisante pour permettre de les séparer sans ambiguïté, surtout pour des composés de grandes masses moléculaires. Ainsi, le nombre de composés correspondant à une masse nominale donnée augmente à mesure que la masse nominale est importante.

Il en résulte une superposition de pics qu'il est nécessaire de déconvoluer afin d'identifier chaque pic de façon correcte, procédure appelée analyse haute résolution. Il convient ainsi d'ajuster une fonction commune au signal de chacun des pics, dont les paramètres doivent être déterminés par l'utilisateur.

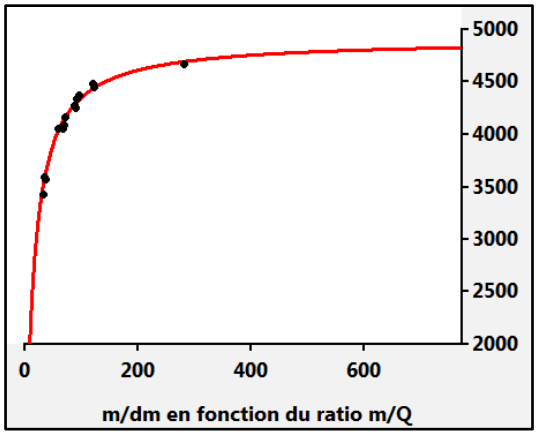


Figure 29 : Résolution en masse en fonction du ratio m/Q. Les pics sélectionnés pour la paramétrisation de la fonction sont symbolisés par des disques noirs, qui doivent s'aligner sur la fonction tracée en rouge.

La première étape consiste à déterminer la largeur de pic à mi-hauteur (LPMH) en fonction du ratio m/Q et d'éliminer les pics qui ne représentent pas un pic isolé. En effet, la LPMH pour des pics agglomérés sera forcément plus importante que celle pour des pics isolés. Les pics sélectionnés pour la paramétrisation de la fonction d'ajustement doivent se situer le plus près possible de la courbe visible sur la **Figure 29**.

En fonctionnement normal, le détecteur à temps de vol permet d'atteindre une résolution allant jusqu'à 5000 m/Δm (résolution à mi-hauteur). On remarque ici que l'évolution de la résolution en masse n'est pas linéaire avec le ratio m/Q, mais atteint une valeur asymptotique d'environ m/Δm = 4820 pour les masses les plus importantes. La diminution de la résolution pour les composés plus légers est due à la durée d'extraction des ions vers le détecteur (**Coles et Guilhaus, 1994**).

Une fois la LPMH déterminée, la forme des pics isolés doit être déterminée. Le signal enregistré par le détecteur est censé observer une distribution gaussienne. Ainsi, tous les pics du spectre de masse sont comparés à une courbe gaussienne parfaite, et les pics n'observant pas cette loi, par exemple du fait qu'il s'agisse de pics superposés, doivent être retirés de la sélection. Cette étape sera utilisée dans la déconvolution des pics lors de l'analyse haute résolution.

1.3.3.4 Identification par analyse haute résolution

Tout l'intérêt des analyseurs à temps de vol est de pouvoir séparer les composés isobariques, c'est-à-dire les composés ayant la même masse nominale, mais différant de quelques mTh. Les analyseurs quadripolaires n'ayant pas la résolution en masse suffisante, leur séparation n'est pas possible.

La détermination d'une formule brute correspondant à un pic donné se fait en plusieurs étapes, la détermination de la LPMH et de la forme des pics ayant été effectuées lors des étapes de pré-analyse. Lors de l'étude de systèmes impliquant des composés organiques, et à plus forte raison lors de l'analyse d'aérosols organiques pouvant contenir un grand nombre d'espèces chimiques différentes, plusieurs composés peuvent avoir la même masse nominale, formant alors un agglomérat de pics. La paramétrisation de la LPMH et de la forme des pics permet ainsi la déconvolution de cet ensemble, une masse exacte correspondant à chacun des pics (**Figure 30**), pour ensuite leur attribuer une formule brute possible.

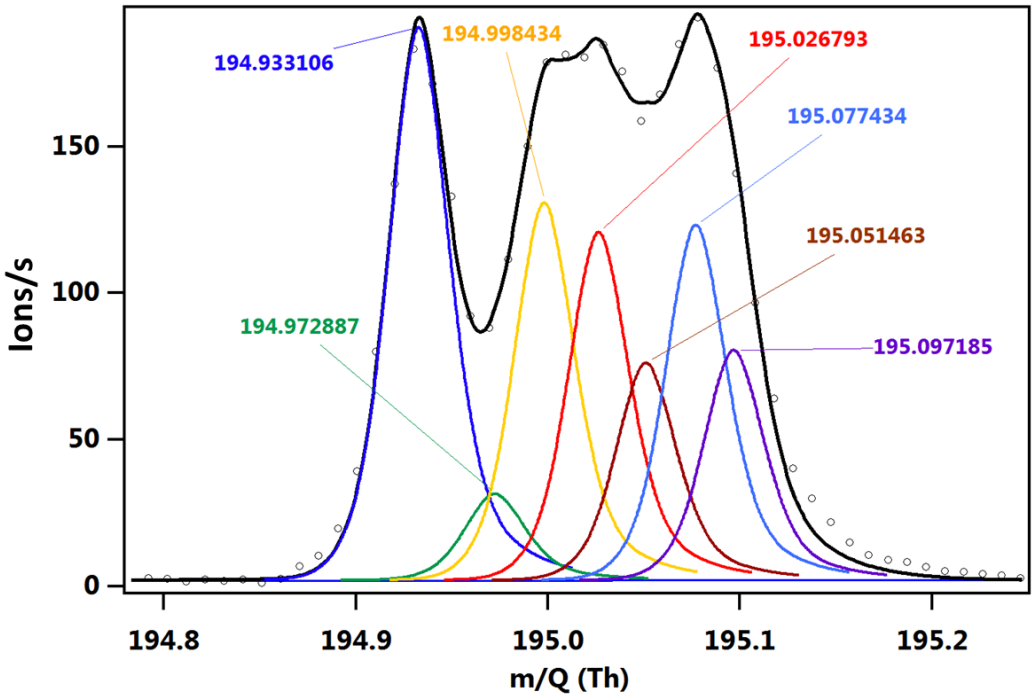


Figure 30 : Exemple de déconvolution d'un agglomérat de pics pour le ratio m/Q = 195 Th. Le signal mesuré est symbolisé par des cercles noirs. La paramétrisation de la LPMH et de la forme des pics permet l'ajustement d'une fonction (courbe noire) étant la somme de plusieurs pics correspondant potentiellement à un composé.

Outre la déconvolution, l'attribution d'une formule brute à un pic donné requiert l'utilisation de sa composition isotopique. En effet, chaque composé existe sous sa forme isotopique selon une abondance relative connue, et visibles aux masses $(m/Q) + n$ sur le spectre de masse, n dépendant de l'élément considéré. Ainsi, si un pic auquel une formule brute est attribuée possède des isotopes dont l'abondance et la position concordent avec les signaux mesurés sur le spectre de masse, cette formule brute peut être considérée comme potentiellement correcte. La **Figure 31** montre un exemple d'utilisation de la méthode d'abondance isotopique relative. L'acide sulfurique déprotoné, HSO_4^-, est détecté au ratio m/Q = 97 Th.

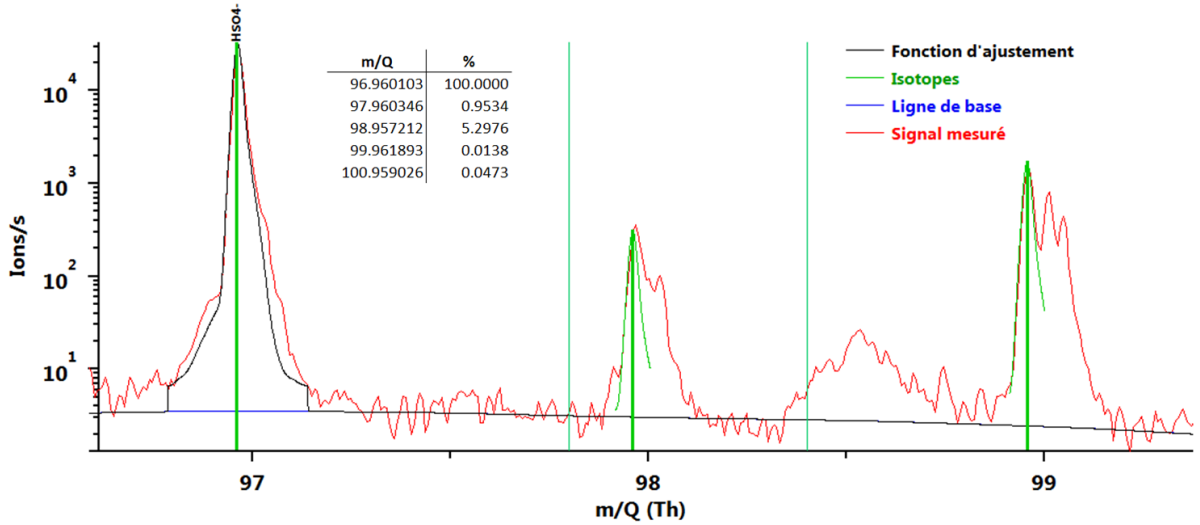


Figure 31 : Exemple d'utilisation de l'abondance isotopique relative dans l'attribution de la formule brute de l'acide sulfurique. La table à l'intérieur du graphique correspond aux rapports d'abondances des principaux isotopes de l'acide sulfurique.

Du fait de sa composition chimique, HSO_4^- possède plusieurs isotopes plus ou moins abondants. Sur la **Figure 31** ne sont représentés que les deux isotopes les plus courants hormis HSO_4^- lui-même, les isotopes des ratios m/Q = 99 et 101 Th représentant trop peu de signal pour être démarqués du bruit de fond de l'instrument. Les barres verticales épaisses de couleur verte montrent la position et l'abondance relative de ces différents isotopes par rapport à l'isotope parent, qui concordent de manière très satisfaisante avec le signal mesuré, confirmant ainsi que le pic mesuré au m/Q 97 correspond bien à l'acide sulfurique déprotoné.

Ce travail est donc à réaliser pour tous les pics susceptibles de correspondre à une espèce chimique impliquée dans le système étudié. La limite de la méthode isotopique réside dans le fait que chaque composé du spectre de masse possède un voire plusieurs isotopes qui peuvent venir s'ajouter au signal, si bien que l'abondance isotopique attendue peut ne pas correspondre au signal mesuré et demande ainsi une connaissance *a priori* du système.

1.3.4 Mesure de la composition des aérosols par le Filter Inlet for Gases and AEROsols (FIGAERO)

De nombreux instruments dédiés à la détection de composés gazeux à l'état de trace dans l'atmosphère ont été développés par le passé, la méthode de spectrométrie de masse tenant une place centrale dans ce domaine.

Néanmoins, la mesure de la composition chimique des particules présente un intérêt majeur par les différents impacts qu'elles peuvent avoir sur la santé et le climat suivant leur composition qui peut être de nature très variée. L'introduction directe de particules dans un spectromètre de masse à

décharge corona a permis notamment la détection d'acide carboxyliques bifonctionnels dans des aérosols issus de l'ozonolyse de l'α-pinène (**Hoffmann et al., 1998**).

Une des principales percées dans la détermination de la composition chimique de l'aérosol a été le développement d'un spectromètre de masse à aérosols (AMS pour *Aerosol Mass Spectrometer*, Aerodyne Inc., USA), couplé dans un premier temps avec un analyseur quadripolaire (**Jayne et al., 2000**), puis un analyseur à temps de vol (**Drewnick et al., 2005 ; DeCarlo et al., 2006**). Les particules à analyser sont d'abord échantillonnées et focalisées à l'aide de lentilles aérodynamiques, puis transmises vers une chambre d'évaporation. Celle-ci consiste en une plaque de molybdène chauffée par résistance de 250 à 1000°C avec une température de fonctionnement usuelle de 600°C. Au contact de cette plaque, les particules s'évaporent rapidement (50-100 µs) avant que les produits d'évaporation ne soient ionisés par impact électronique et détectés. Cependant, l'évaporation des particules à des températures allant jusqu'à plusieurs centaines de degrés impliquent une modification structurelle des particules et un changement de leur équilibre chimique pouvant biaiser la mesure, ou engendrer la fragmentation thermique de composés thermolabiles (**Canagaratna et al., 2007**). Les composés gazeux ayant un important rapport de mélange dans l'atmosphère (N_2, O_2, H_2O, CO_2, etc.) peuvent également provoquer des artefacts sur les spectres de masses obtenus par AMS (**Aiken et al., 2008**). De plus, comme déjà cité précédemment, l'ionisation par impact électronique entraîne une forte fragmentation des composés, rendant la détermination des espèces chimiques plus complexe. L'analyse des échantillons analysés par AMS repose donc essentiellement sur l'analyse des fragments issus de la technique elle-même (par exemple H^2O^+ et CO^{2+}) (**Allan et al., 2004**). Un des avantages de cette technique repose sur sa capacité à fournir des informations sur la composition des particules en temps réel, là où les techniques antérieures impliquaient la collecte de particules sur filtre, résultant en une résolution temporelle de plusieurs heures.

L'association de l'ionisation chimique, plus douce que l'impact électronique, avec un système de collecte des particules, améliore la détermination des composés qui les constituent en limitant la fragmentation. La désorption thermique des aérosols est largement utilisée pour déterminer leur composition chimique, pouvant de fait être couplée avec un spectromètre de masse à ionisation chimique (**Hearn et Smith, 2004**).

Un instrument basé sur ce principe a été développé en utilisant un gaz tampon ionisé par bombardement alpha pour à son tour ioniser les composés issus de la volatilisation de particules (**Voisin et al., 2003**). Ce TD-CIMS (pour *Thermo-Desorption Chemical Ionization Mass Spectrometer*) ne permettait cependant l'analyse que de particules de diamètre allant jusqu'à 20 nm, soit en dehors de la gamme de diamètre ayant un impact significatif sur le climat et la santé. Plus récemment, un système de collecte par impaction a été développé et couplé à un analyseur quadripolaire par **Yatavelli et**

Thornton (2010), puis à un analyseur à temps de vol (**Yatavelli et al., 2012**) pour des mesures de la phase particulaire semi-continues, mais la collecte par impaction pose le problème de l'efficacité de collection, pouvant être diminuée pour les particules de faible diamètre, ou altérée par le rebond des particules sur la surface. L'humidification de la surface d'impaction réduit ce phénomène de rebond (**Williams et al., 2006**) mais peut changer les caractéristiques physico-chimiques de l'aérosol. La collecte de particules sur un filtre limite leur perte et l'altération de leurs propriétés tout en fournissant des informations sur la composition chimique des aérosols avec une résolution temporelle compatible avec les phénomènes chimiques présents dans l'atmosphère.

Le système de collecte FIGAERO (*Filter Inlet for Gases and AEROsols*, Aerodyne Inc., USA) utilise deux tubes d'échantillonnage séparés, l'un pour la phase gaz et l'autre pour la collecte des particules sur un filtre Téflon (Figure 32) (**Lopez-Hilfiker et al., 2014**).

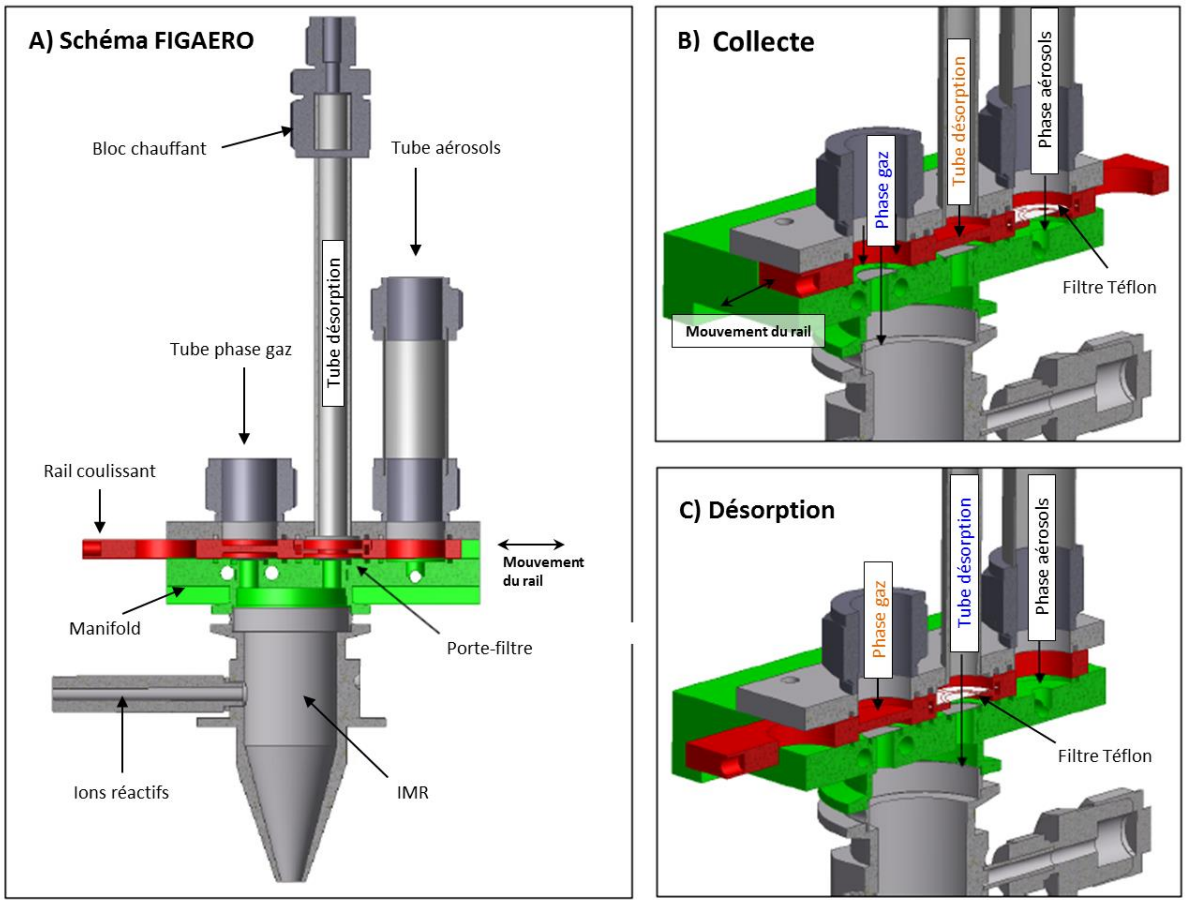


Figure 32 : A) Représentation schématique du Filter Inlet for Gases and AEROsols (FIGAERO). B) FIGAERO en position collecte (mesure phase gaz + collecte particules sur filtre Téflon). C) FIGAERO en position désorption. Bleu : orifice ouvert ; Orange : Orifice fermé. (d'après Lopez-Hilfiker et al., 2014).

Le système consiste en 3 tubes connectés au réacteur ion-molécule par un manifold en Téflon (partie verte sur la Figure 32). Un rail coulissant également en téflon (partie rouge) coulisse de façon linéaire en fonction de la position choisie. Trois positions sont possibles :

- Position collecte : Le rail coulissant (ou actuateur) est placé de façon à ce que le tube d'échantillonnage de la phase gaz soit connecté au manifold par un orifice de 0.5 mm pour la mesure des composés gazeux. Dans le même temps, le tube aérosol est relié à un filtre Téflon de 24 mm (ZeFluor, Pall corp., USA) sur lequel les particules s'adsorbent, avec une efficacité de collection supérieure à 99.997% (**Lopez-Hilfiker et al., 2014**).
- Position désorption : Le rail coulisse jusqu'à ce que le tube de désorption communique avec le manifold du FIGAERO, séparé par le filtre Téflon précédemment chargé en particules à analyser. Un flux de N_2 ultra pur est chauffé au niveau du bloc chauffant à une température programmable par l'utilisateur. La température du gaz, chauffé par deux résistances de 150 W, est mesurée par un thermocouple placé au sein même du bloc. L'air chauffé traverse ensuite le filtre et volatilise les particules qui y sont fixées, donc les produits se trouvant alors en phase gazeuse sont ensuite ionisés dans l'IMR et analysés par le spectromètre de masse.
- Position échange : Cette position permet d'accéder au porte-filtre afin d'échanger le filtre Téflon si nécessaire.

La pression de fonctionnement de l'IMR étant d'environ 100 mbar, le contrôle de la pression lors des changements de position de l'actuateur est crucial afin de limiter la fluctuation du signal. En effet, une modification de la pression dans l'IMR entraîne une modification de l'efficacité d'ionisation des composés par l'ion réactif, générant une altération conséquente du signal. Une valve servo-contrôlée pouvant ajuster son ouverture en fonction de la pression est utilisée et assure une stabilité de la pression à ± 1 mbar.

Le système FIGAERO (position de l'actuateur, débit du gaz utilisé pour la désorption, température du bloc) est contrôlé par le logiciel EyeON (v 2.1.3.13, Aerodyne inc.) afin de créer des méthodes de travail suivant les besoins de l'utilisateur. Ainsi, des cycles de désorption peuvent être demandés en modulant la position de l'actuateur et la température de désorption (**Figure 33**). Dans le but de limiter au maximum les contaminations pouvant avoir lieu lors du stockage des filtres, ceux-ci sont nettoyés avant utilisation en les soumettant à un flux d'air à 200°C pendant 30 minutes (correspondant à une température du bloc chauffant de 320°C). Il est nécessaire de s'assurer de la totale vaporisation des composés adsorbés sur le filtre avant la collecte de nouvelles particules afin d'éviter tout effet mémoire provenant du cycle précédent. La possibilité d'établir une rampe de désorption plus ou moins marquée permet aussi de séparer les composés selon leur volatilité. En effet, les composés seront volatilisés à différents moments au cours de la phase de désorption, donc à une certaine température. Plus un composé s'évapore tardivement, moins sa volatilité est importante, et inversement.

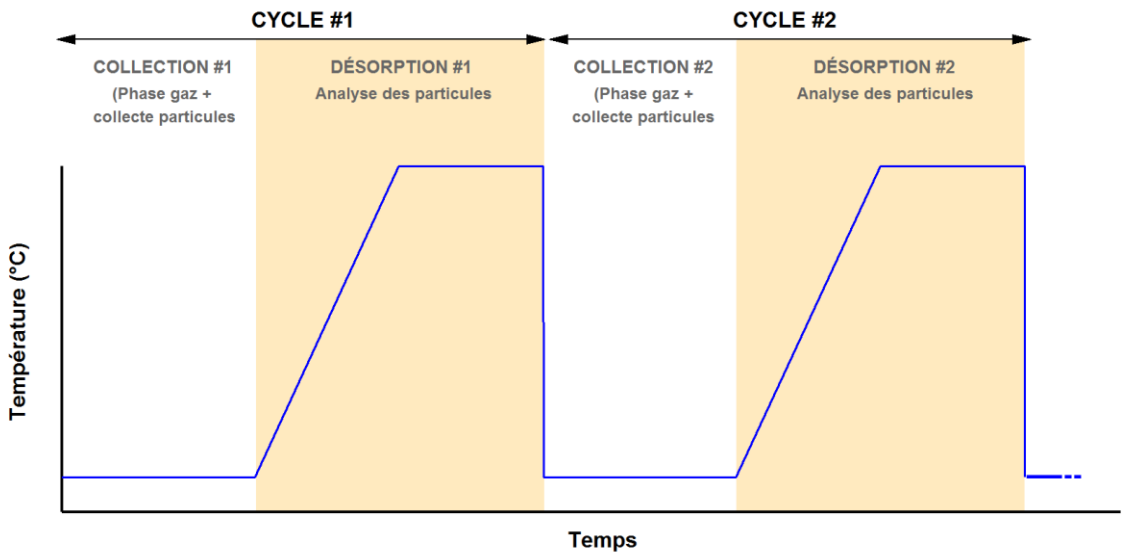


Figure 33 : Exemple de cycle collecte/désorption programmé sur le logiciel EyeON.

Ce phénomène de volatilisation étant reproductible, il peut ainsi fournir des informations sur la composition chimique de l'aérosol lors de différentes phases de désorption successives, la température de volatilisation d'un composé donné étant constante. Cette approche est cependant partiellement biaisée par le fait que des composés de volatilité très faible auront tendance à se fractionner thermiquement avant de se volatiliser, induisant une surestimation du signal pour les composés de plus faible volatilité (**Lopez-Hilfiker et al., 2015**), mais demeure néanmoins une technique utile pour évaluer la composition chimique des aérosols organiques.

2 Caractérisation de l'inlet CHARON (Chemical Analysis of aeRosol ONline) couplé à un PTR-ToF-MS

2.1 Fonctionnement du système CHARON-PTR-ToF-MS

La mesure en temps réel de la phase particulaire représente un défi majeur en chimie atmosphérique. Là où la plupart des instruments existants utilisent une surface de collection ou de désorption, des techniques de mesure directes augmentent sensiblement la résolution temporelle et présentent ainsi un intérêt majeur dans la compréhension des phénomènes chimiques présents dans l'atmosphère.

Les spectromètres de masse dédiés à la mesure des aérosols, déjà mentionnés dans la **Section 1.3.4**, assurent la mesure en temps réel de la composition chimique des aérosols mais leur température de fonctionnement ainsi que leur méthode d'ionisation induisent une importante fragmentation. Le recours à une haute température est cependant nécessaire afin de transférer les composés de la phase particulaire vers la phase gazeuse pour pouvoir être analysés.

Le développement d'une interface de collecte et de volatilisation des particules, couplée à un PTR-ToF-MS, a ainsi pour objectif d'augmenter la résolution temporelle de l'analyse des composés contenus en phase condensée tout en préservant au maximum leur intégrité structurelle. Tout d'abord, un tube dénudeur NovaCarb F (Mast Carbon International Ltd., UK) composé de charbon actif en structure nid d'abeille monté à l'intérieur d'un cylindre en acier inoxydable garantit l'élimination de 99.999% des composés gazeux, ozone et vapeur d'eau compris, et pouvant être facilement régénéré par incubation. La génération d'aérosols à partir de sulfate et de nitrate d'ammonium, de methyglyoxal et d'acide glutarique a permis d'établir que l'efficacité de transmission du tube dénudeur était maximale pour des particules de diamètre aérodynamique supérieur à 100 nm, et diminue fortement en dessous de ce diamètre du fait de l'adsorption des particules les plus fines sur les parois du tube, quelle que soit la composition chimique des particules (**Eichler et al., 2015**).

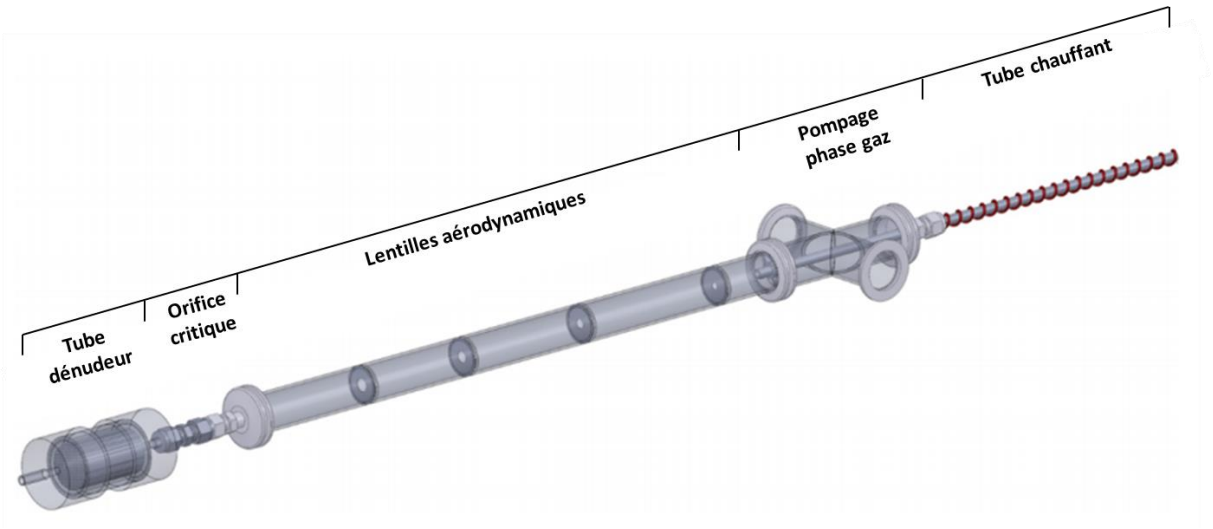


Figure 34 : Schéma de l'interface CHARON utilisée pour la collecte et la désorption des particules (d'après Eichler et al., 2015).

Séparé du tube dénudeur par un orifice critique de 300 µm établissant un différentiel de pression, un système de lentille aérodynamique est placé directement en aval. Une pompe TriScroll 600 retire la phase gaz du flux total, induisant un enrichissement d'un facteur 40 du flux en particules, guidées ensuite vers l'unité de thermodésorption. Cette unité consiste en un tube d'acier inoxydable passivé, isolé thermiquement, et chauffé à une température de fonctionnement d'environ 140°C.

Les composés évaporés sont ensuite dirigés vers le PTR-ToF-MS, permettant leur mesure à des limites de détection dépendante du type de spectromètre de masse utilisé. Dans le cadre de ce travail, l'interface CHARON (**Figure 34**) a été couplée avec un PTR-ToF-MS 8000 (Ionicon GmBh, Autriche).

La résolution temporelle de la mesure de la composition chimique des aérosols dépend du temps de réponse de l'ensemble du système de collecte et d'analyse. Les composés volatils auront donc tendance à atteindre plus rapidement le détecteur que les composés de faible pression de vapeur saturante. Typiquement, le temps de réponse s'étend de quelques secondes pour les composés plus volatils, jusqu'à une minute pour les composés très peu volatils, donc plus sujets au phénomène d'adsorption sur les surfaces.

Afin de tenir compte de toute dérive instrumentale ou contamination, une seconde ligne de prélèvement contenant un filtre à particule (HEPA-CAP 75, GE Healthcare UK Ltd, UK) a été installée en parallèle. Une vanne contrôlée électroniquement assure la commutation entre la ligne de prélèvement et la ligne dédiée à la mesure du bruit de fond. L'ensemble des paramètres de l'interface CHARON et du spectromètre de masse est contrôlé par le logiciel PTR-Manager (Ionicon Analytik GmbH), et les données sont traitées par un programme développé spécifiquement et dont l'utilisation sera brièvement décrite dans la **Section 1.1** du chapitre IV.

2.2 Etude de la fragmentation de composés purs en phase particulaire

Le principe de fragmentation des composés liés à la détection en elle-même a déjà été mentionné. Si la technique PTR présente l'avantage d'être une méthode d'ionisation douce, et donc de limiter grandement ce phénomène de fragmentation par rapport aux instruments à ionisation par bombardement électronique, il n'est toutefois pas totalement éliminé et dépend fortement de la structure de la molécule parente. La fragmentation induite par l'analyse est également présente lors de la mesure de la composition chimique des particules, composées de molécules souvent plus fonctionnalisées. La fonctionnalisation, particulièrement pour des composés portant des fonctions oxygénées (alcools, aldéhydes, acides etc.), est une source de fragmentation plus importante que les hydrocarbures (**Müller et al., 2017**).

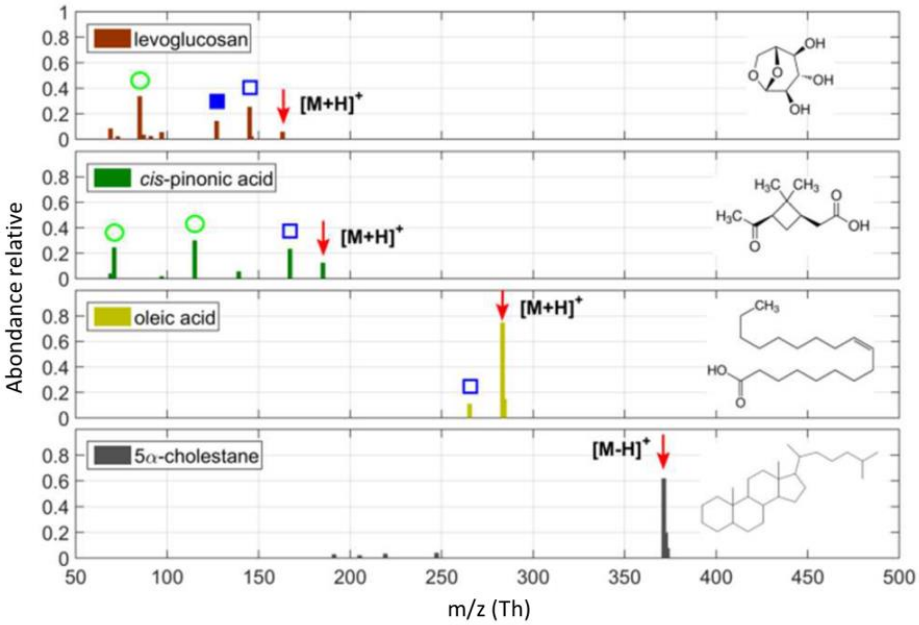


Figure 35 : Spectres de masses relatifs de plusieurs particules composées de lévoglucosan, acide *cis*-pinonique, acide oléique et 5α-cholestane (d'après Müller et al., 2017).

La **Figure 35** présente les spectres de masses de plusieurs composés analysés en phase particulaire après atomisation par CHARON-PTR-ToF-MS. Les composés parents protonés (symbolisés par la notation $[M-H]^+$) ne représentent pas toujours les signaux les plus importants dans un spectre de masse. On remarque que l'augmentation du nombre de fonctionnalisation entraine une diminution du signal du composé $[M-H]^+$ concomitant avec l'augmentation du nombre et de l'intensité des signaux correspondants à ses fragments.

L'avantage de l'ionisation par l'ion H_3O^+ est que la fragmentation des composés oxygénés se traduit le plus souvent par la perte d'une ou plusieurs molécules H_2O (respectivement les symboles

carrés vides et pleins de couleur bleue dans la **Figure 35**), ou parfois par rupture du squelette carboné (cercles verts).

Si la fragmentation par déshydratation n'affecte pas la quantité $\overline{OSc}$ (représentant le degré d'oxydation d'un composé), la rupture du squelette carboné tend à déplacer cette métrique vers de plus faible valeurs, biaisant ainsi l'interprétation des mesures de composés atmosphériques mesurés par de telles techniques.

La mesure des spectres de fragmentation pour des particules de composés purs présentant différentes structures chimiques présente donc un intérêt certain dans l'objectif de faciliter l'interprétation des spectres de masses obtenus en laboratoire ou sur le terrain. De même, une détermination plus précise de la composition élémentaire des aérosols organiques permettrait de fait d'améliorer l'attribution des sources de ces aérosols.

2.2.1 Méthode d'analyse

Pour ce faire, la méthode décrite par **Canagaratna et al. (2015)** pour la mesure par AMS et par **Müller et al. (2017)** pour le système CHARON-PTR a été utilisée (**Figure 36**).

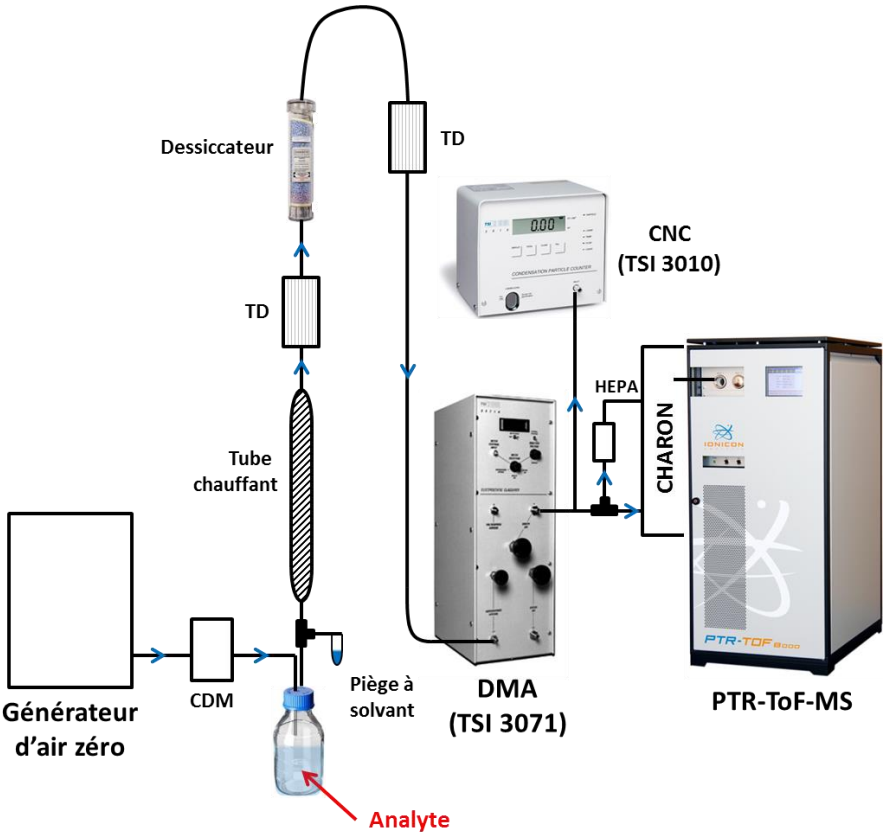


Figure 36 : Dispositif expérimental utilisé pour la génération et la détection de composés purs en phase particulaire par CHARON-PTR-ToF-MS.

L'air produit par un générateur d'air sec (Parker-Balston, NY, USA) passe au travers d'un filtre de charbon actif et d'un catalyseur Pt/Pd permettant l'élimination de contaminants volatils, et enfin d'un filtre à oxydes d'azote. Un débit d'environ 3 à 4 L/min de cet air est utilisé pour nébuliser le composé à analyser, dissous au préalable dans un solvant, usuellement de l'eau ou de l'isopropanol.

Les particules contenant le mélange solvant-composé passent ensuite à travers un tube chauffé à 80°C pour vaporiser au maximum le solvant et limiter sa détection pouvant entraîner des erreurs de quantification. La phase gaz et la vapeur d'eau sont ensuite filtrées par deux tubes dénudeurs et un dessiccateur.

La nébulisation générant une distribution polydispersée d'aérosols, une colonne DMA (3071, TSI Inc. MN, USA) est utilisée afin de sélectionner un diamètre de 300 nm, diamètre pour lequel la transmission au sein de l'interface CHARON est maximale. Le principe de sélection par colonne DMA repose sur l'application d'une charge électrique aux particules. Cependant, certaines particules

peuvent porter plusieurs charges augmentant ainsi leur mobilité électrique au sein de la colonne. Deux particules de diamètre différent pourront être sélectionnées si elles possèdent un nombre de charge différent. Un impacteur a donc été placé en amont de la colonne DMA afin de tenir compte de ce phénomène pouvant sélectionner des particules de taille supérieure à 300 nm. Ce phénomène de charges multiples pouvant tout de même avoir lieu, un programme calculant un facteur de correction à apporter au nombre de particules est utilisé. Ainsi, pour chaque composé, la concentration en particules est mesurée à l'aide d'un compteur de noyaux de condensation (3010, TSI Inc., MN, USA) pour des diamètres de 100, 300, 500 et 790 nm, cette dernière valeur correspondant au potentiel maximum applicable à la colonne DMA.

Une fois le diamètre fixé à 300 nm, le CNC prélève 1000 mL/min de ce flux afin de fournir la concentration en particules par cm^3. L'interface CHARON prélève quant à elle 500 mL/min, le reste du flux étant évacué. Afin d'éviter toute contamination du fait de la saturation du charbon actif, les tubes dénudeurs ont été régulièrement placés dans un four maintenu à 160°C et balayés par de l'air pur durant une nuit.

2.2.2 Choix des composés

Afin d'évaluer l'impact de la force d'ionisation sur le nombre et l'intensité des fragments générés par l'analyse, chaque composé a été mesuré à 100 et 60 Td en faisant varier le potentiel appliqué au sein du *drift tube*. Un total de 26 composés a été analysé, et un résumé est présenté dans la **Table 12**. Les paramètres réduits théoriques ont également été calculés à partir de leur formule brute afin de pouvoir les comparer à la mesure et ainsi évaluer l'impact de la fragmentation sur ces quantités.

Table 12 : Composés purs analysés par le système CHARON-PTR-ToF-MS. Les composés sont dissous dans de l'eau. ‡ : Solvant = isopropanol. Chaque composé a été mesuré à 100 et 60 Td.

Composés	Formule	Masse molaire	n_C	n_H	n_O	$H:C$	$O:C$	$\overline{OSc}$
Acides organiques								
Acide lactique	$C_3H_6O_3$	90.080	3	6	3	2.00	1.00	0.00
Acide 2-ketobutyrique	$C_4H_6O_3$	102.089	4	6	3	1.50	0.75	0.00
Acide 3-hydroxybutyrique	$C_4H_8O_3$	104.110	4	8	3	2.00	0.75	-0.50
Acide maléique	$C_4H_4O_4$	116.070	4	4	4	1.00	1.00	1.00
Acide oxaloacétique	$C_4H_4O_5$	132.072	4	4	5	1.00	1.25	1.50
Acide glutarique	$C_5H_8O_4$	132.120	5	8	4	1.60	0.80	0.00
Acide malique	$C_4H_6O_5$	134.090	4	6	5	1.50	1.25	1.00
Acide diglycolique	$C_4H_6O_5$	134.090	4	6	5	1.50	1.25	1.00
Acide 1,3-acetonedicarboxylique	$C_5H_6O_5$	146.098	5	6	5	1.20	1.00	0.80
Acide α-cétoglutarique	$C_5H_6O_5$	146.110	5	6	5	1.20	1.00	0.80
Acide adipique	$C_6H_{10}O_4$	146.141	6	10	4	1.67	0.67	-0.33
Acide tartarique	$C_4H_6O_6$	150.087	4	6	6	1.50	1.50	1.50
Acide térébique	$C_7H_{10}O_4$	158.153	7	10	4	1.43	0.57	-0.29
Acide phtalique	$C_8H_6O_4$	166.131	8	6	4	0.75	0.50	0.25
Acide terpénylique	$C_8H_{12}O_4$	172.074	8	12	4	1.50	0.50	-0.50
Acide *cis*-pinonique	$C_{10}H_{16}O_3$	184.110	10	16	3	1.60	0.30	-1.00
Acide zélaïque	$C_9H_{16}O_4$	188.220	9	16	4	1.78	0.44	-0.89
Acide citrique	$C_6H_8O_7$	192.124	6	8	7	1.33	1.17	1.00
MBTCA	$C_8H_{12}O_6$	204.063	8	12	6	1.50	0.75	0.00
Saccharides								
Xylose	$C_5H_{10}O_5$	150.130	5	10	5	2.00	1.00	0.00
Levoglucosan‡	$C_6H_{10}O_5$	162.140	6	10	5	1.67	0.83	0.00
Methyl-b-D-arabinopyranoside	$C_6H_{12}O_5$	164.068	6	12	5	2.00	0.83	-0.33
D-(-)-Fructose	$C_6H_{12}O_6$	180.156	6	12	6	2.00	1.00	0.00
Polyols								
Erythritol	$C_4H_{10}O_4$	122.120	4	10	4	2.50	1.00	-0.50
Xylitol	$C_5H_{12}O_5$	152.150	5	12	5	2.40	1.00	-0.40
Hydrocarbures								
5-α-cholestane	$C_{27}H_{46}$	372.376	27	46	0	1.70	-	-

Plusieurs familles de composés ont été mesurées afin d'évaluer l'impact du phénomène de fragmentation sur leur structure chimique. Leur masse moléculaire couvre une large gamme allant de 90 à 342 g.mol^{-1}, impliquant une différence de volatilité. Dans l'atmosphère, la plupart des espèces chimiques mesurées en phase gaz et particulaire présente un $\overline{OSc}$ entre -2 et +1 (**Kroll et al., 2011**). Les composés chimiques mesurés dans cette étude possèdent un état d'oxydation de -1.00 à +1.50, couvrant donc une part importante des composés mesurés dans l'atmosphère.

Ce travail sera par ailleurs utile pour la communauté d'utilisateurs de l'interface CHARON couplée à un PTR-MS, facilitant l'identification des signaux obtenus dans les spectres de masse, ainsi que leur quantification.

2.3 Ozonolyse et étude de la volatilité de COV_B en réacteur à écoulement

L'ozonolyse de trois COV biogéniques, α-pinène, limonène et 3-carène a été effectuée dans un réacteur à écoulement laminaire (AFT pour *Aerosol Flow Tube*). L'objectif de cette étude est d'une part d'évaluer la réponse de l'interface CHARON dans un système d'ozonolyse d'alcènes et sa capacité à mesurer la composition chimique des AOS générés par ces réactions. D'autre part, le travail précédent de mesure des spectres de fragmentation des composés purs en phase particulaire permettant de corriger l'identification des masses détectées de même que leur quantification a été appliqué à cette série d'expériences d'ozonolyse, afin de vérifier l'application de ces corrections sur un système largement étudié.

2.3.1 Réacteur à écoulement laminaire pour l'étude de la formation d'AOS lors de l'ozonolyse de COV_B

Les expériences ont été réalisées dans un AFT cylindrique à double paroi en verre et refroidissement liquide dont le dispositif est schématisé dans la **Figure 37**. L'enceinte possède une longueur de 3 mètres et un volume total de 30.6 L. Le réacteur est contenu dans une enceinte en acier inoxydable munie de 6 lampes UV_A de 180 W (λ = 360 nm) et 6 lampes UV_B de 40 W (λ = 300 nm) pour l'étude de systèmes photochimiques. L'eau circulant entre les deux parois du réacteur assure le refroidissement de l'enceinte lors de l'utilisation des lampes UV, mais également de modifier la température à l'intérieur du réacteur. Les lampes UV n'étaient utilisées ici que pour le nettoyage de l'AFT avant une expérience.

Un temps de résidence allant de 30 à 60 minutes peut être obtenu en fonction du débit d'air entrant dans l'AFT. Des particules d'ensemencement de 300 nm de sulfate d'ammonium ($(NH_4)_2SO_4$) étaient également injectées avant l'initiation de la réaction.

La génération d'ozone est assurée par une lampe UVP SOG-2 (Analytik Jena GmBh, Allemagne) photolysant le dioxygène contenu dans l'air pur passant au travers de la cellule. Le système de production-purification d'air, de même que la colonne DMA sélectionnant les particules suivant la taille désirée et le CNC permettant de calculer la concentration massique en particules sont les mêmes que ceux décrits dans la Section **2.2.1**. La mesure de la concentration en ozone introduite dans l'AFT est fournie par un moniteur 49C (Thermo Fischer Scientific, MA, USA) tandis qu'un moniteur T200U (Teledyne Technologies Inc., CA, USA) contrôle l'absence d'oxydes d'azote dans le système.

Pour générer une concentration constante de COV_B, un canister Silcocan (Restek Corp., Pa, USA) est au préalable rempli par 600 mL de COV à analyser, prélevé dans le volume mort d'un récipient contenant le COV sous forme liquide. Le canister est ensuite rempli sous pression jusqu'à 2.5 bars avec de l'azote pur, et un contrôleur de débit massique assure un débit continu et constant. Après chaque expérience, le canister est pompé durant la nuit afin d'évacuer son contenu et limiter toute contamination.

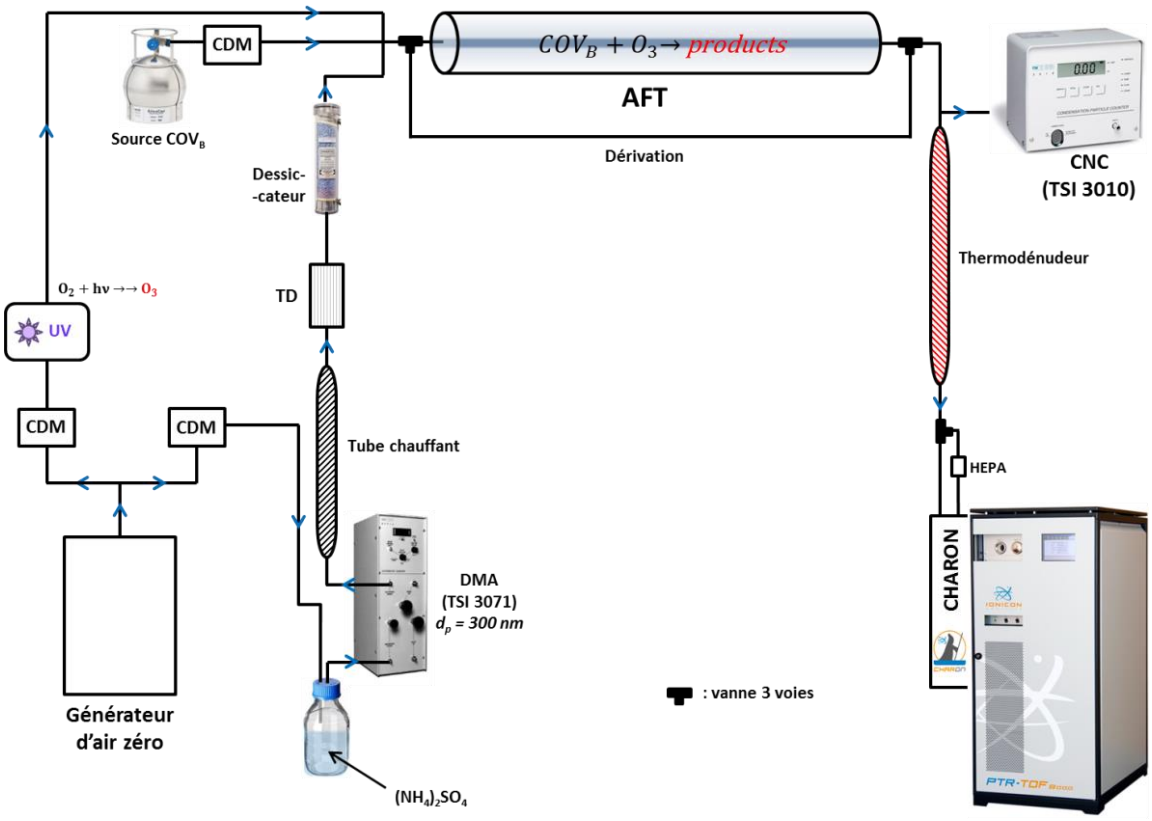


Figure 37 : Dispositif expérimental utilisé pour la mesure de la composition chimique d'AOS produits par ozonolyse de COV_B.

2.3.2 Détermination de la volatilité de l'aérosol

La détermination de la volatilité d'un aérosol à partir d'un tube chauffé suivi d'un tube dénudeur (ci-après nommé « thermodénudeur ») a été décrite par **Burtscher et al. (2001)**. Afin d'évaluer la volatilité de l'aérosol lors des expériences d'ozonolyse de COV_B effectuées, un thermodénudeur dont la température est réglable est placé en aval du réacteur à écoulement. Une fois la réaction stabilisée et la production en AOS constante, la température du thermodénudeur est augmentée par incrémentation régulière jusqu'à 105°C.

Le thermogramme d'un aérosol donné peut alors être construit en calculant la masse restante dans l'aérosol en fonction de la température du thermodénudeur. Dans le principe, plus un aérosol est constitué de composés volatils, plus ces composés auront tendance à s'évaporer rapidement, diminuant ainsi la masse restante en phase particulaire. La perte de masse au sein de l'aérosol est en réalité la somme de deux processus en compétition : l'évaporation et la condensation des composés. Plus la température augmente, plus l'équilibre est déplacé vers le processus d'évaporation. Cependant, le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre peut parfois atteindre plusieurs jours en fonction de la viscosité de l'aérosol (**Virtanen et al., 2010 ; Vaden et al., 2011**).

Ce temps nécessaire à l'équilibre dépend, outre la température du milieu, du diamètre des particules. En effet, pour une concentration massique donnée, des particules plus petites ayant un rapport surface/volume plus important, l'équilibre sera atteint plus rapidement car plus de surface est disponible pour l'évaporation. Ainsi, un temps d'équilibre de quelques minutes sera nécessaire dans ces conditions (**Saleh et al., 2013**).

Cette étude apporte notamment des éléments de réponse à la problématique du vieillissement des aérosols, qui peuvent rencontrer des masses d'air de températures variables au cours de leur transport. De même, connaître la volatilité d'un aérosol avec plus de précision contribue à l'amélioration des connaissances sur les effets des processus analytiques eux-mêmes sur la composition chimique des aérosols étudiés et les biais qu'ils peuvent apporter.

3 Conclusion

Dans le cadre du projet COGNAC, qui a pour but d'évaluer l'impact de SO_2 sur la production d'acide sulfurique et d'aérosols organiques secondaires en chambre de simulation, un nombre important d'instruments ont été déployés pour mesurer à la fois la phase gazeuse et la phase particulaire. Plus particulièrement, un PTR-ToF-MS 8000 (Ionicon Analytik GmbH) utilisant la technique de transfert de proton comme méthode d'ionisation chimique est utilisé pour détecter les COV ozonolysés et une partie des produits de réaction. En parallèle, un spectromètre de masse à ionisation chimique par NO_3^- est utilisé pour mesurer spécifiquement l'acide sulfurique en temps réel. De plus, un CI-ToF-MS (Aerodyne Inc.) ionisant les composés cible par l'intermédiaire d'acide acétique, plus sélectif envers les acides organiques, a été utilisé. Cet instrument, couplé à une interface mesurant la phase gazeuse tout en collectant les particules sur un filtre Téflon (FIGAERO), rend possible l'analyse de la composition chimique de l'aérosol par désorption thermique des particules accumulées sur le filtre.

Par ailleurs, dans le cadre d'une collaboration avec l'université d'Innsbruck et Ionicon Analytik, plusieurs expériences ont été effectuées afin de caractériser une interface récemment développée (CHARON) pour l'analyse en temps réel de la composition chimique des aérosols. Les spectres de fragmentation de plusieurs composés purs de nature diverse introduits sous forme particulaire ont été obtenus grâce à ce dispositif afin d'évaluer la réponse de l'interface CHARON-PTR, tant sur le plan qualitatif que quantitatif. La correction de cette fragmentation liée à l'analyse elle-même a ensuite été appliquée sur des réactions d'ozonolyse de COV biogéniques en réacteur à écoulement.

Le chapitre III est dédié à l'analyse et l'interprétation des résultats obtenus lors des expériences du projet COGNAC, tandis que le chapitre IV présentera les résultats obtenus dans le cadre de l'étude de la fragmentation des composés et de l'ozonolyse de COV par l'intermédiaire du système CHARON-PTR-ToF-MS.

4 Bibliographie

Aiken, A. C.; DeCarlo, P. F.; Kroll, J. H.; Worsnop, D. R.; Huffman, J. A.; Docherty, K. S.; Ulbrich, I. M.; Mohr, C.; Kimmel, J. R.; Sueper, D.; et al. O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology* **2008**, *42* (12), 4478–4485.

Aljawhary, D.; Lee, A. K. Y.; Abbatt, J. P. D. High-Resolution Chemical Ionization Mass Spectrometry (ToF-CIMS): Application to Study SOA Composition and Processing. *Atmospheric Measurement Techniques* **2013**, *6* (11), 3211–3224.

Allan, J. D.; Delia, A. E.; Coe, H.; Bower, K. N.; Alfarra, M. R.; Jimenez, J. L.; Middlebrook, A. M.; Drewnick, F.; Onasch, T. B.; Canagaratna, M. R.; et al. A Generalised Method for the Extraction of Chemically Resolved Mass Spectra from Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer Data. *Journal of Aerosol Science* **2004**, *35* (7), 909–922.

Baasandorj, M.; Millet, D. B.; Hu, L.; Mitroo, D.; Williams, B. J. Measuring Acetic and Formic Acid by Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry: Sensitivity, Humidity Dependence, and Quantifying Interferences. *Atmospheric Measurement Techniques* **2015**, *8* (3), 1303–1321.

Bertram, T. H.; Kimmel, J. R.; Crisp, T. A.; Ryder, O. S.; Yatavelli, R. L. N.; Thornton, J. A.; Cubison, M. J.; Gonin, M.; Worsnop, D. R. A Field-Deployable, Chemical Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer. *Atmospheric Measurement Techniques* **2011**, *4* (7), 1471–1479.

Blake, R. S.; Whyte, C.; Hughes, C. O.; Ellis, A. M.; Monks, P. S. Demonstration of Proton-Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometry for Real-Time Analysis of Trace Volatile Organic Compounds. *Analytical Chemistry* **2004**, *76* (13), 3841–3845.

Burtscher, H.; Baltensperger, U.; Bukowiecki, N.; Cohn, P.; Hüglin, C.; Mohr, M.; Matter, U.; Nyeki, S.; Schmatloch, V.; Streit, N.; et al. Separation of Volatile and Non-Volatile Aerosol Fractions by Thermodesorption: Instrumental Development and Applications. *Journal of Aerosol Science* **2001**, *32* (4), 427–442.

Cameron, A. E.; Eggers, D. F. An Ion “Velocitron”. *Review of Scientific Instruments* **1948**, *19* (9), 605–607.

Canagaratna, M. R.; Jimenez, J. L.; Kroll, J. H.; Chen, Q.; Kessler, S. H.; Massoli, P.; Hildebrandt Ruiz, L.; Fortner, E.; Williams, L. R.; Wilson, K. R.; et al. Elemental Ratio Measurements of Organic Compounds Using Aerosol Mass Spectrometry: Characterization, Improved Calibration, and Implications. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2015**, *15* (1), 253–272.

Canagaratna, M. R.; Jayne, J. T.; Jimenez, J. L.; Allan, J. D.; Alfarra, M. R.; Zhang, Q.; Onasch, T. B.; Drewnick, F.; Coe, H.; Middlebrook, A.; et al. Chemical and Microphysical Characterization of Ambient Aerosols with the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Mass Spectrometry Reviews* **2007**, *26* (2), 185–222.

Carlton, A. G.; Turpin, B. J.; Lim, H.-J.; Altieri, K. E.; Seitzinger, S. Link between Isoprene and Secondary Organic Aerosol (SOA): Pyruvic Acid Oxidation Yields Low Volatility Organic Acids in Clouds. *Geophysical Research Letters* **2006**, *33* (6).

Catoire, V.; Robert, C.; Chartier, M.; Jacquet, P.; Guimbaud, C.; Krysztofiak, G. The SPIRIT Airborne Instrument: A Three-Channel Infrared Absorption Spectrometer with Quantum Cascade Lasers for in Situ Atmospheric Trace-Gas Measurements. *Applied Physics B* **2017**, *123* (9).

Cinti, D. L.; Thal, S. E. Determination of Formaldehyde by the Hantzsch Reaction: Interference by Naturally Occurring Compounds. *Analytical Biochemistry* **1977**, *83* (1), 91–98.

Coles, J. N.; Guilhaus, M. Resolution Limitations from Detector Pulse Width and Jitter in a Linear Orthogonal-Acceleration Time-of-Flight Mass Spectrometer. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **1994**, *5* (8), 772–778.

Crutzen, P. J.; Zimmermann, P. H. The Changing Photochemistry of the Troposphere. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* **1991**, *43* (4), 136–151.

DeCarlo, P. F.; Kimmel, J. R.; Trimborn, A.; Northway, M. J.; Jayne, J. T.; Aiken, A. C.; Gonin, M.; Fuhrer, K.; Horvath, T.; Docherty, K. S.; et al. Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer. *Analytical Chemistry* **2006**, *78* (24), 8281–8289.

Drewnick, F.; Hings, S. S.; DeCarlo, P.; Jayne, J. T.; Gonin, M.; Fuhrer, K.; Weimer, S.; Jimenez, J. L.; Demerjian, K. L.; Borrmann, S.; et al. A New Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (TOF-AMS)—Instrument Description and First Field Deployment. *Aerosol Science and Technology* **2005**, *39* (7), 637–658.

Eichler, P.; Müller, M.; D'Anna, B.; Wisthaler, A. A Novel Inlet System for Online Chemical Analysis of Semi-Volatile Submicron Particulate Matter. *Atmospheric Measurement Techniques* **2015**, *8* (3), 1353–1360.

Ennis, C. J.; Reynolds, J. C.; Keely, B. J.; Carpenter, L. J. A Hollow Cathode Proton Transfer Reaction Time of Flight Mass Spectrometer. *International Journal of Mass Spectrometry* **2005**, *247* (1–3), 72–80.

Graul, S. T.; Schnute, M. E.; Squires, R. R. Gas-Phase Acidities of Carboxylic Acids and Alcohols from Collision-Induced Dissociation of Dimer Cluster Ions. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1990**, *96* (2), 181–198.

Graus, M.; Müller, M.; Hansel, A. High Resolution PTR-TOF: Quantification and Formula Confirmation of VOC in Real Time. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2010**, *21* (6), 1037–1044.

Gueneron, M.; Erickson, M. H.; VanderSchelden, G. S.; Jobson, B. T. PTR-MS Fragmentation Patterns of Gasoline Hydrocarbons. *International Journal of Mass Spectrometry* **2015**, *379*, 97–109.

Hansel, A.; Jordan, A.; Holzinger, R.; Prazeller, P.; Vogel, W.; Lindinger, W. Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry: On-Line Trace Gas Analysis at the Ppb Level. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1995**, *149–150*, 609–619.

Hearn, J. D.; Smith, G. D. A Chemical Ionization Mass Spectrometry Method for the Online Analysis of Organic Aerosols. *Analytical Chemistry* **2004**, *76* (10), 2820–2826.

Hoffmann, T.; Bandur, R.; Marggraf, U.; Linscheid, M. Molecular Composition of Organic Aerosols Formed in the α-Pinene/O_3 Reaction: Implications for New Particle Formation Processes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **1998**, *103* (D19), 25569–25578.

Huey, L. G. Measurement of Trace Atmospheric Species by Chemical Ionization Mass Spectrometry: Speciation of Reactive Nitrogen and Future Directions. *Mass Spectrometry Reviews* **2007**, *26* (2), 166–184.

Huey, L. G.; Lovejoy, E. R. Reactions of SiF5− with Atmospheric Trace Gases: Ion Chemistry for Chemical Ionization Detection of HNO3 in the Troposphere. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1996**, *155* (3), 133–140.

Hyttinen, N.; Otkjær, R. V.; Iyer, S.; Kjaergaard, H. G.; Rissanen, M. P.; Wennberg, P. O.; Kurtén, T. Computational Comparison of Different Reagent Ions in the Chemical Ionization of Oxidized Multifunctional Compounds. *The Journal of Physical Chemistry A* **2018**, *122* (1), 269–279.

Jayne, J. T.; Leard, D. C.; Zhang, X.; Davidovits, P.; Smith, K. A.; Kolb, C. E.; Worsnop, D. R. Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles. *Aerosol Science and Technology* **2000**, *33* (1–2), 49–70.

Jordan, A.; Haidacher, S.; Hanel, G.; Hartungen, E.; Märk, L.; Seehauser, H.; Schottkowsky, R.; Sulzer, P.; Märk, T. D. A High Resolution and High Sensitivity Proton-Transfer-Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometer (PTR-TOF-MS). *International Journal of Mass Spectrometry* **2009**, *286* (2–3), 122–128.

Kalogridis, C.; Gros, V.; Sarda-Esteve, R.; Langford, B.; Loubet, B.; Bonsang, B.; Bonnaire, N.; Nemitz, E.; Genard, A.-C.; Boissard, C.; et al. Concentrations and Fluxes of Isoprene and

Oxygenated VOCs at a French Mediterranean Oak Forest. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2014**, *14* (18), 10085–10102.

Kavouras, I. G.; Mihalopoulos, N.; Stephanou, E. G. Formation of Atmospheric Particles from Organic Acids Produced by Forests. *Nature* **1998**, *395* (6703), 683–686.

Kroll, J. H.; Donahue, N. M.; Jimenez, J. L.; Kessler, S. H.; Canagaratna, M. R.; Wilson, K. R.; Altieri, K. E.; Mazzoleni, L. R.; Wozniak, A. S.; Bluhm, H.; et al. Carbon Oxidation State as a Metric for Describing the Chemistry of Atmospheric Organic Aerosol. *Nature Chemistry* **2011**, *3* (2), 133–139.

Kukui, A.; Ancellet, G.; Le Bras, G. Chemical Ionisation Mass Spectrometer for Measurements of OH and Peroxy Radical Concentrations in Moderately Polluted Atmospheres. *Journal of Atmospheric Chemistry* **2008**, *61* (2), 133–154.

Kumar, M.; Busch, D. H.; Subramaniam, B.; Thompson, W. H. Criegee Intermediate Reaction with CO: Mechanism, Barriers, Conformer-Dependence, and Implications for Ozonolysis Chemistry. *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118* (10), 1887–1894.

Liggio, J.; Moussa, S. G.; Wentzell, J.; Darlington, A.; Liu, P.; Leithead, A.; Hayden, K.; O'Brien, J.; Mittermeier, R. L.; Staebler, R.; et al. Understanding the Primary Emissions and Secondary Formation of Gaseous Organic Acids in the Oil Sands Region of Alberta, Canada. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2017**, *17* (13), 8411–8427.

Lindinger, W.; Hansel, A.; Jordan, A. On-Line Monitoring of Volatile Organic Compounds at Pptv Levels by Means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) Medical Applications, Food Control and Environmental Research. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1998**, *173* (3), 191–241.

Lopez-Hilfiker, F. D.; Mohr, C.; Ehn, M.; Rubach, F.; Kleist, E.; Wildt, J.; Mentel, T. F.; Lutz, A.; Hallquist, M.; Worsnop, D.; et al. A Novel Method for Online Analysis of Gas and Particle Composition: Description and Evaluation of a Filter Inlet for Gases and AEROsols (FIGAERO). *Atmospheric Measurement Techniques* **2014**, *7* (4), 983–1001.

Lopez-Hilfiker, F. D.; Mohr, C.; Ehn, M.; Rubach, F.; Kleist, E.; Wildt, J.; Mentel, T. F.; Carrasquillo, A. J.; Daumit, K. E.; Hunter, J. F.; et al. Phase Partitioning and Volatility of Secondary Organic Aerosol Components Formed from α-Pinene Ozonolysis and OH Oxidation: The Importance of Accretion Products and Other Low Volatility Compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2015**, *15* (14), 7765–7776.

Mauldin, R. L.; Tanner, D. J.; Eisele, F. L. A New Chemical Ionization Mass Spectrometer Technique for the Fast Measurement of Gas Phase Nitric Acid in the Atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **1998**, *103* (D3), 3361–3367.

Müller, M.; Eichler, P.; D'Anna, B.; Tan, W.; Wisthaler, A. Direct Sampling and Analysis of Atmospheric Particulate Organic Matter by Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **2017**, *89* (20), 10889–10897.

Munson, M. S. B.; Field, F. H. Chemical Ionization Mass Spectrometry. I. General Introduction. *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88* (12), 2621–2630.

Nash, T. The Colorimetric Estimation of Formaldehyde by Means of the Hantzsch Reaction. *Biochemical Journal* **1953**, *55* (3), 416–421.

Roberts, J. M.; Veres, P.; Warneke, C.; Neuman, J. A.; Washenfelder, R. A.; Brown, S. S.; Baasandorj, M.; Burkholder, J. B.; Burling, I. R.; Johnson, T. J.; et al. Measurement of HONO, HNCO, and Other Inorganic Acids by Negative-Ion Proton-Transfer Chemical-Ionization Mass Spectrometry (NI-PT-CIMS): Application to Biomass Burning Emissions. *Atmospheric Measurement Techniques* **2010**, *3* (4), 981–990.

Saleh, R.; Donahue, N. M.; Robinson, A. L. Time Scales for Gas-Particle Partitioning Equilibration of Secondary Organic Aerosol Formed from Alpha-Pinene Ozonolysis. *Environmental Science & Technology* **2013**, *47* (11), 5588–5594.

Spanel, P.; Smith, D. SIFT Studies of the Reactions of H3O+, NO+ and O2+ with a Series of Alcohols. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1997**, *167–168*, 375–388.

Tani, A.; Hayward, S.; Hansel, A.; Hewitt, C. N. Effect of Water Vapour Pressure on Monoterpene Measurements Using Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry (PTR-MS). *International Journal of Mass Spectrometry* **2004**, *239* (2–3), 161–169.

Vaden, T. D.; Imre, D.; Beranek, J.; Shrivastava, M.; Zelenyuk, A. Evaporation Kinetics and Phase of Laboratory and Ambient Secondary Organic Aerosol. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2011**, *108* (6), 2190–2195.

Vereecken, L.; Harder, H.; Novelli, A. The Reactions of Criegee Intermediates with Alkenes, Ozone, and Carbonyl Oxides. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (9), 4039.

Veres, P.; Roberts, J. M.; Warneke, C.; Welsh-Bon, D.; Zahniser, M.; Herndon, S.; Fall, R.; de Gouw, J. Development of Negative-Ion Proton-Transfer Chemical-Ionization Mass Spectrometry (NI-PT-CIMS) for the Measurement of Gas-Phase Organic Acids in the Atmosphere. *International Journal of Mass Spectrometry* **2008**, *274* (1–3), 48–55.

Virtanen, A.; Joutsensaari, J.; Koop, T.; Kannosto, J.; Yli-Pirilä, P.; Leskinen, J.; Mäkelä, J. M.; Holopainen, J. K.; Pöschl, U.; Kulmala, M.; et al. An Amorphous Solid State of Biogenic Secondary Organic Aerosol Particles. *Nature* **2010**, *467* (7317), 824–827.

Voisin, D.; Smith, J. N.; Sakurai, H.; McMurry, P. H.; Eisele, F. L. Thermal Desorption Chemical Ionization Mass Spectrometer for Ultrafine Particle Chemical Composition. *Aerosol Science and Technology* **2003**, *37* (6), 471–475.

Walser, M. L.; Park, J.; Gomez, A. L.; Russell, A. R.; Nizkorodov, S. A. Photochemical Aging of Secondary Organic Aerosol Particles Generated from the Oxidation of D-Limonene. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111* (10), 1907–1913.

Warneke, C.; de Gouw, J. A.; Kuster, W. C.; Goldan, P. D.; Fall, R. Validation of Atmospheric VOC Measurements by Proton-Transfer- Reaction Mass Spectrometry Using a Gas-Chromatographic Preseparation Method. *Environmental Science & Technology* **2003**, *37* (11), 2494–2501.

Williams, B. J.; Goldstein, A. H.; Kreisberg, N. M.; Hering, S. V. An In-Situ Instrument for Speciated Organic Composition of Atmospheric Aerosols: Thermal Desorption Aerosol GC/MS-FID (TAG). *Aerosol Science and Technology* **2006**, *40* (8), 627–638.

Yatavelli, R. L. N.; Lopez-Hilfiker, F.; Wargo, J. D.; Kimmel, J. R.; Cubison, M. J.; Bertram, T. H.; Jimenez, J. L.; Gonin, M.; Worsnop, D. R.; Thornton, J. A. A Chemical Ionization High-Resolution Time-of-Flight Mass Spectrometer Coupled to a Micro Orifice Volatilization Impactor (MOVI-HRToF-CIMS) for Analysis of Gas and Particle-Phase Organic Species. *Aerosol Science and Technology* **2012**, *46* (12), 1313–1327.

Yatavelli, R. L. N.; Thornton, J. A. Particulate Organic Matter Detection Using a Micro-Orifice Volatilization Impactor Coupled to a Chemical Ionization Mass Spectrometer (MOVI-CIMS). *Aerosol Science and Technology* **2010**, *44* (1), 61–74.

Zondlo, M. A. Development and Characterization of an Airborne-Based Instrument Used to Measure Nitric Acid during the NASA Transport and Chemical Evolution over the Pacific Field Experiment. *Journal of Geophysical Research* **2003**, *108* (D20).

CHAPITRE III

Chapitre III : Etude de l'ozonolyse de composés insaturés en chambre de simulation atmosphérique et formation d'organosulfates

La réaction d'ozonolyse d'alcènes influe de manière importante sur la chimie de l'atmosphère, car induit notamment la production d'espèces radicalaires comme les radicaux OH· et les biradicaux de Criegee. La structure de ces biradicaux dépend de celle de l'alcène qui est oxydé par la molécule d'ozone, sachant qu'un alcène donné peut parfois mener à la production de biradicaux de Criegee différents, complexifiant de fait la chimie qui en découle. Une fois le biradical stabilisé (on parle alors de sCI) et en présence de SO_2, l'un des chemins réactionnels aboutit à la production d'acide sulfurique H_2SO_4, précurseur d'aérosols. Le rendement de cette voie dépend de la structure du sCI, mais également de la compétition avec d'autres réactions, notamment sa décomposition unimoléculaire, sa réaction avec la vapeur d'eau ou encore avec d'autres acides organiques.

Dans l'objectif de caractériser le système réactionnel, la première approche a consisté à réaliser l'ozonolyse d'un alcène simple, le 2,3-diméthyl-2-butène (TME, $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$), qui présente l'avantage de ne produire qu'un seul type de sCI, l'oxyde d'acétone $(CH_3)_2C{\cdot}OO{\cdot}$. Un système plus complexe a ensuite été étudié, l'ozonolyse du limonène, connu pour avoir un rendement de production en AOS plus élevé. L'influence de la teneur en vapeur d'eau sur la génération de produits a été étudiée.

En outre, le rôle des particules acides sur la formation de composés soufrés est également évalué, et plusieurs voies mécanistiques sont étudiées.

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats de ces différentes expériences conduites en chambre de simulation atmosphérique HELIOS.

1 Optimisations et tests de détection par CI-ToF-MS acétate

1.1 Optimisation du signal

La majeure partie de ce travail repose sur l'exploitation des données par le système CI-ToF-MS. L'assurance d'obtenir des données fiables est donc primordiale. Outre la procédure de traitement de données décrite précédemment, un effort important a été fourni sur la génération stable d'ions primaires. En cours d'acquisition, les composants électroniques du spectromètre génèrent de la chaleur qui, à terme, peut influer sur le trajet des ions à l'intérieur du système au cours du temps.

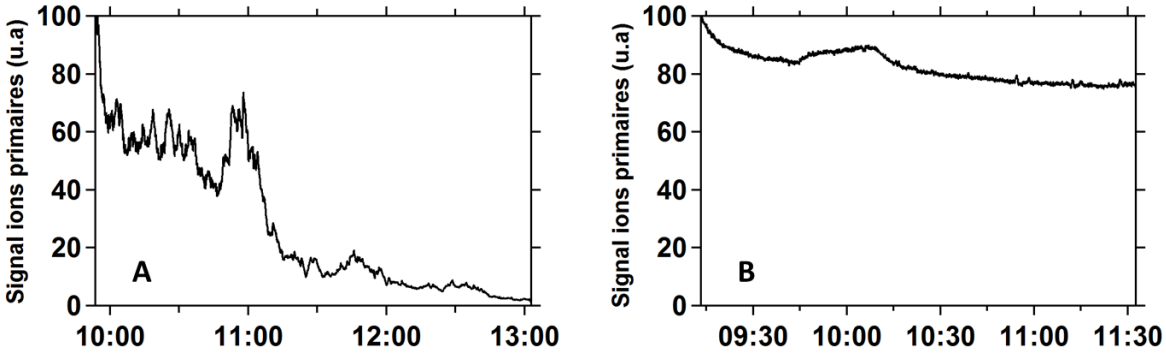


Figure 38 : A - Série temporelle de l'ion primaire acétate obtenue lors de la mesure en enceinte fermée alimentée uniquement par de l'air pur. B - Mêmes conditions après optimisation des potentiels électriques.

La Figure 38-A montre l'intensité du signal en ions acétate lors de mesures effectuées dans une enceinte fermée alimentée par un générateur d'air pur. On remarque une baisse nette du signal après 3h de prélèvement, et ne pouvant pas être corrigée par la normalisation effectuée lors du traitement de données. L'intégralité des paramètres de l'instrument étant stockée en même temps que les données, leur analyse n'a pas révélé de variations importantes en pression ou dans les potentiels appliqués aux différentes parties du spectromètre de masse. De plus, ces tests ayant été conduits dans un environnement thermorégulé, les variations de température de l'air ambiant ne peuvent expliquer une telle baisse de signal, probablement due à une perturbation du trajet des ions au cours du temps. Ce phénomène peut être corrigé en optimisant les potentiels électriques, soit manuellement, soit *via* le logiciel *Thuner* qui balaye plusieurs combinaisons de manière itérative. La Figure 38-B montre l'intensité du signal en ions acétate après l'optimisation des potentiels, soulignant l'importance d'une telle procédure, à répéter régulièrement lorsque l'instrument change d'environnement ou de source d'ions primaires. La baisse d'environ 20 % du signal et les faibles variations observées peuvent néanmoins être aisément compensées par normalisation.

Outre la stabilité, l'intensité du signal en ions primaires est également un facteur essentiel pour maximiser la sensibilité d'un spectromètre de masse à ionisation chimique. En effet, plus d'ions primaires disponibles signifie une efficacité d'ionisation et donc une détection accrue. La **Figure 39** présente les séries temporelles de l'ion acétate (m/Q = 59 Th) et de l'adduits acide acétique-acétate (m/Q = 119 Th) lors de mesures en enceinte fermée par collecte avec l'interface FIGAERO. On observe que, lors de la mise à la terre de l'interface, le signal en ions primaire augmente de 57 %. La mise à la terre évite tout phénomène d'accumulation de charges électriques pouvant altérer le chemin des ions à l'intérieur du système provoquant une perte significative d'ions.

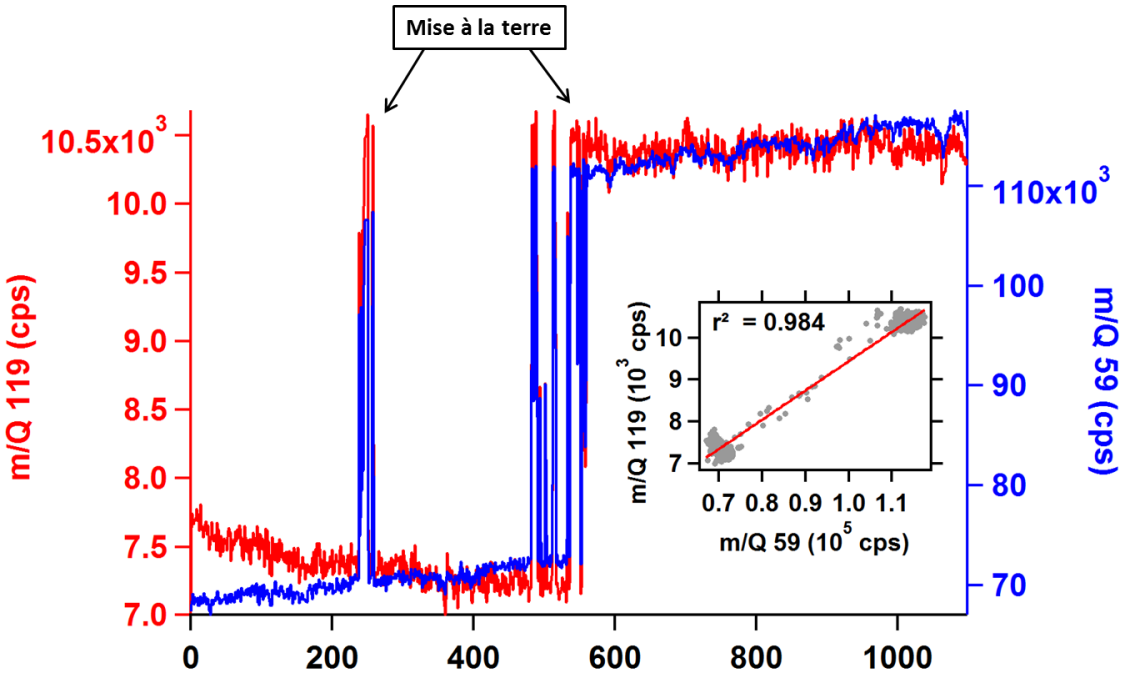


Figure 39 : Séries temporelles de l'ion acétate et de son adduits acide acétique-acétate lors de mesures en chambre effectuées avec l'interface FIGAERO. L'encadré montre le maintien du ratio m119/m59.

L'encadré de la **Figure 39** montre le maintien du rapport d'intensité entre l'ion acétate et son adduit (l'intensité de l'adduit représentant ici 6.9 ± 0.05 % de celle de l'acétate en moyenne).

Enfin, ce type d'instrument étant fortement sensible aux variations thermiques, il est impératif de le maintenir dans un environnement thermorégulé. Les variations de température peuvent entraîner des variations de pression ayant un impact notable sur l'efficacité de détection des ions, comme cela a été mentionné dans la **Section 1.3.3.2** du chapitre II. Le laboratoire dans lequel ont été conduites les expériences décrites dans ce travail a subi des modifications de son système de climatisation afin de limiter les amplitudes thermiques à ± 2°C. Depuis, il n'a pas été observé de variations de signal liée à la température ambiante.

Ainsi, l'obtention d'un signal stable passe par l'optimisation régulière des potentiels électriques appliqués au spectromètre de masse, pouvant être altérés par un changement d'environnement ou de système de génération d'ions primaires. De plus, la mise à la terre de l'interface FIGAERO a engendré une augmentation significative du signal assurant une meilleure sensibilité sur les composés à analyser, sans pour autant modifier la chimie dans le réacteur ion-molécule. Enfin, un environnement thermiquement stable limitera l'impact de la température sur l'instrument.

1.2 Détection de composés soufrés

Un des objectifs de ce travail est notamment la détection de composés soufrés. Afin de s'assurer de la faisabilité de cet objectif, la détection de plusieurs espèces soufrées a été testée par injection directe sur le spectromètre de masse.

1.2.1 Acide sulfurique

La faisabilité de la détection d'acide sulfurique peut s'évaluer en déposant un volume donné d'une solution d'acide sulfurique de concentration connue sur le filtre PTFE de l'interface FIGAERO, puis en le désorbant thermiquement. Pour ce faire, 20 µL d'acide sulfurique (pureté > 99%, Sigma-Aldrich) ont été dissout dans 1 mL d'isopropanol. La solution mère a ensuite été diluée 50 fois afin de donner une solution de concentration 0.74 g/L qui servira de standard à la détection de H_2SO_4. 10 µL de cette solution ont été appliqués sur le filtre Téflon, et désorbés durant 30 minutes selon la méthode décrite par la **Figure 40**.

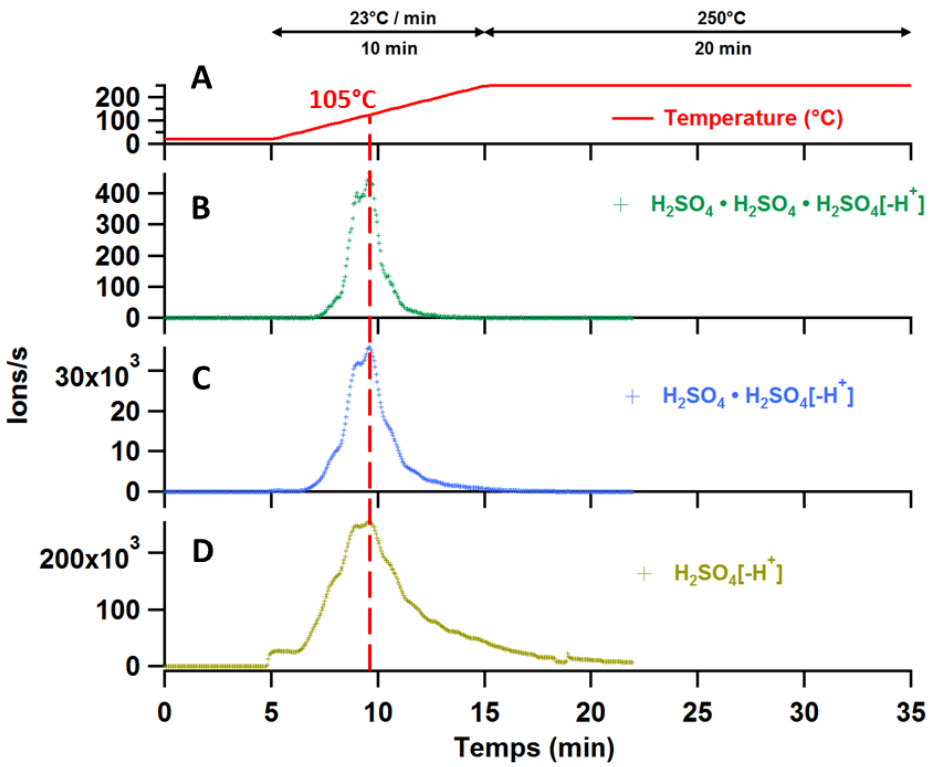


Figure 40 : (A) Méthode de désorption thermique utilisée, et profils temporels des ions correspondant au trimer (B), dimer (C) et monomère d'acide sulfurique (D). Le repère vertical rouge représente la température correspondant au maximum de signal détecté.

L'acide sulfurique est détecté sous sa forme déprotonée, au ratio m/Q = 97 Th. Par ailleurs, son dimère $(H_2SO_4)_2$ et trimère $(H_2SO_4)_3$ sont également détectables aux masses m/Q = 195 et 293 Th, respectivement. La méthode d'identification des pics correspondants à ces espèces est décrite dans la Section 1.3.3.4 du chapitre II. Le maximum de signal détecté pour l'acide sulfurique et ses clusters a été mesuré à une température du bloc chauffant de 105°C. On remarque que cette température de désorption maximale est identique pour les trois composés, et donc à un temps de désorption identique. Si ces composés correspondaient en réalité à d'autres espèces, leur température de désorption maximale serait différente du fait de leur différence de volatilité. Ceci indique que la formation de ces clusters d'acide sulfurique se fait au niveau du réacteur ion-molécule. La présence de ces clusters, ainsi que la température de désorption maximale de l'acide sulfurique apportent des indications supplémentaires à la détection non-ambiguë de l'acide sulfurique par CI-ToF-MS utilisant l'acétate comme réactif ionisant.

1.2.2 Acide 10-camphorsulfonique (ACS)

De manière analogue à la mesure de l'acide sulfurique mentionnée dans la section ci-dessus, des tests de détection de composés organosoufrés ont été réalisés. L'acide camphorsulfonique possède une acidité supérieure à l'acide acétique (pk_A = 1.2) du fait de sa fonction acide sulfonique, et

est donc potentiellement détectable par acétate CI-ToF-MS. Afin de s'en assurer, de l'ACS (pureté > 99%, Sigma-Aldrich) a été dissous dans une solution d'isopropanol puis injecté sur le filtre PTFE de l'interface FIGAERO avant d'être désorbé (**Figure 41**). Le panel B montre la série temporelle de l'ACS désorbé thermiquement par la rampe thermique décrite par le panel A. Son dimère est également détectable mais ne représente que 0.15 ‰ du signal du monomère.

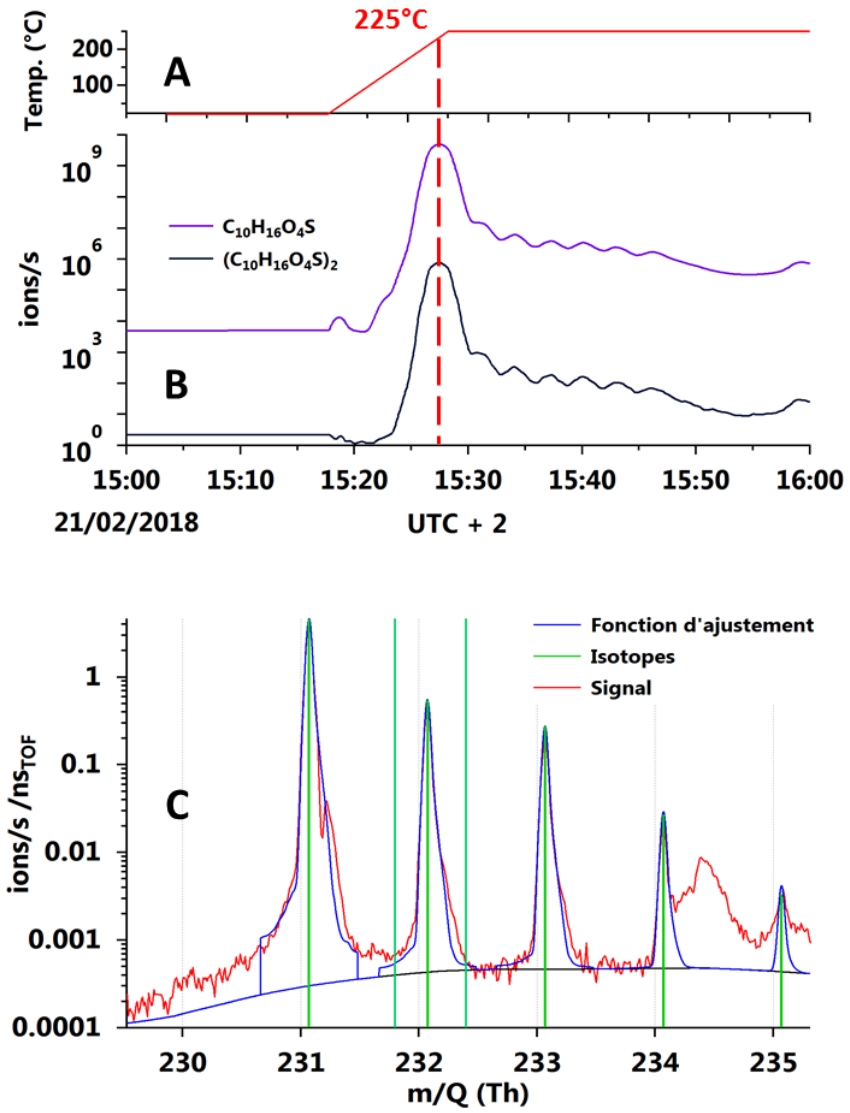


Figure 41 : A - Profil de température de la méthode utilisée pour la désorption d'acide 10-camphorsulfonique (ACS). B - Série temporelle de l'ACS et de son dimère. C - Spectre de masse obtenu au maximum d'intensité mesuré. La courbe rouge représente le signal et la courbe bleue est la fonction ajustée au signal. Les barres verticales vertes correspondent aux différents isotopes de l'ACS.

De plus, le maximum d'intensité a été mesuré pour une température du bloc chauffant de 225°C. Ceci est cohérent par rapport à la volatilité de l'ACS estimée à $1.65.10^{-8}$ Torr lorsque celle de l'acide sulfurique a été mesurée à 1.10^{-3} Torr. Les oscillations observées sont dues à des variations de régulation du système de contrôle de la température des résistances du FIGAERO. Le panel C

représente le spectre de masse obtenu au moment du maximum d'intensité mesuré. Une analyse de l'abondance isotopique de l'ACS a été effectuée afin de s'assurer de sa détection. Les barres vertes verticales représentent l'abondance isotopique relative de l'ACS, dont la position et l'intensité correspondent parfaitement au signal mesuré d'ACS, confirmant ainsi sa bonne détection avec ce système.

2 Ozonolyse de composés insaturés en présence de SO_2

2.1 Description expérimentale et calibrations

Afin de déterminer les composés effectivement produits lors des réactions d'ozonolyse en présence de SO_2, deux expériences distinctes d'ozonolyse de TME et limonène sont étudiées, nommées « TME-2208 » et « LIM-2108 », respectivement. Pour ces deux expériences, la réaction a été initiée en l'absence de SO_2, qui a été ensuite ajouté aux mélanges réactionnels au cours des réactions, le système contenant toujours à la fois le COV et l'ozone. La comparaison des spectres de masse obtenus dans les deux conditions expérimentales, avant et après ajout de SO_2, permet de confirmer la présence de composés organosoufrés. Les conditions expérimentales ainsi que les séquences d'injections des réactifs dans la chambre de simulation sont résumées dans la **Table 13**.

Table 13 : Conditions expérimentales des études « TME-2208 » et « LIM-2108 ». L'humidité reportée dans le tableau correspond au maximum d'humidité après injection de H_2O. La médiane de la moyenne des valeurs fournies par les thermocouples de la chambre de simulation.

Expérience	RH /%	Temp. /K	COV /ppb	O_3 /ppb	SO_2 /ppb	Heure d'injection
TME-2208	1.0 ± 0.01	304.7 ± 8.6	33			11h38
			33			11h45
			33			11h50
				90		**11h56**
			100			13h03
				60		14h23
					30	14h29
			22			18h37
LIM-2108	1.2 ± 0.02	300.9 ± 9.1	9.7			10h23
			9.7			10h30
			9.7			10h37
				30		**11h07**
					30	13h11

2.1.1 TME-2208

La concentration en TME, mesurée par PTR-ToF-MS, est déterminée par calibration au sein de la chambre de simulation (**Figure 42**). Plusieurs volumes connus de TME sont injectés successivement, correspondant à une certaine concentration, afin de déterminer la relation linéaire entre le volume injecté et le signal mesuré par le spectromètre de masse. Le PTR-ToF-MS 8000 utilisé lors de ces expériences fonctionnait à une force d'ionisation de 106 Td. A ces valeurs, le TME est connu pour produire deux fragments principaux détectables aux ratios m/Q 27 et 43 Th. Les pics observés avant la stabilisation du signal sont dus au temps nécessaire à la bonne homogénéisation de la chambre de simulation. Le début de la décroissance du signal est dû à l'initiation de la réaction.

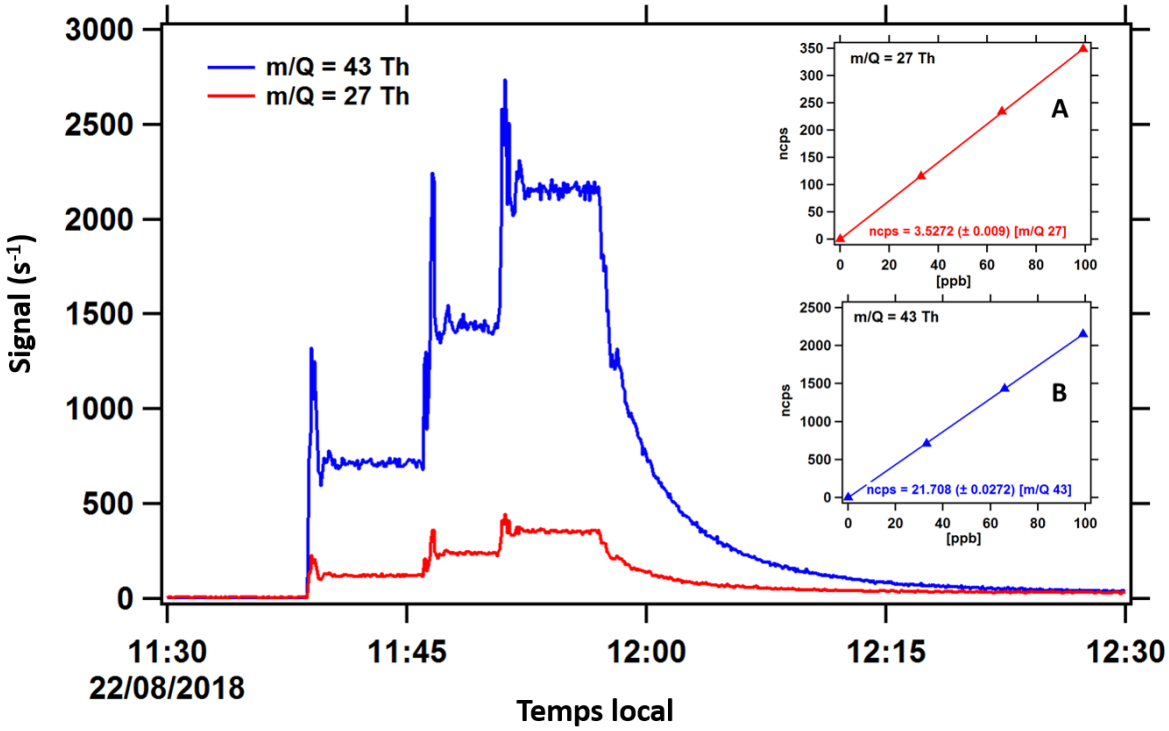


Figure 42 : Série temporelle des composés issus de la fragmentation du TME lors de l'étape de calibration. Droites de calibration obtenues par mesure PTR-ToF-MS pour l'expérience "TME-2208" pour les fragments correspondant aux ratios m/Q = 27 (A) et 43 Th (B). Le signal mesuré et reporté sur l'axe des ordonnées a été normalisé par rapport à l'ion primaire.

2.1.2 LIM-2108

Dans le cas de l'expérience « LIM-2108 », la masse 137 est utilisée pour la calibration du limonène. Sa série temporelle ainsi que sa droite de calibration sont données dans la **Figure 43**.

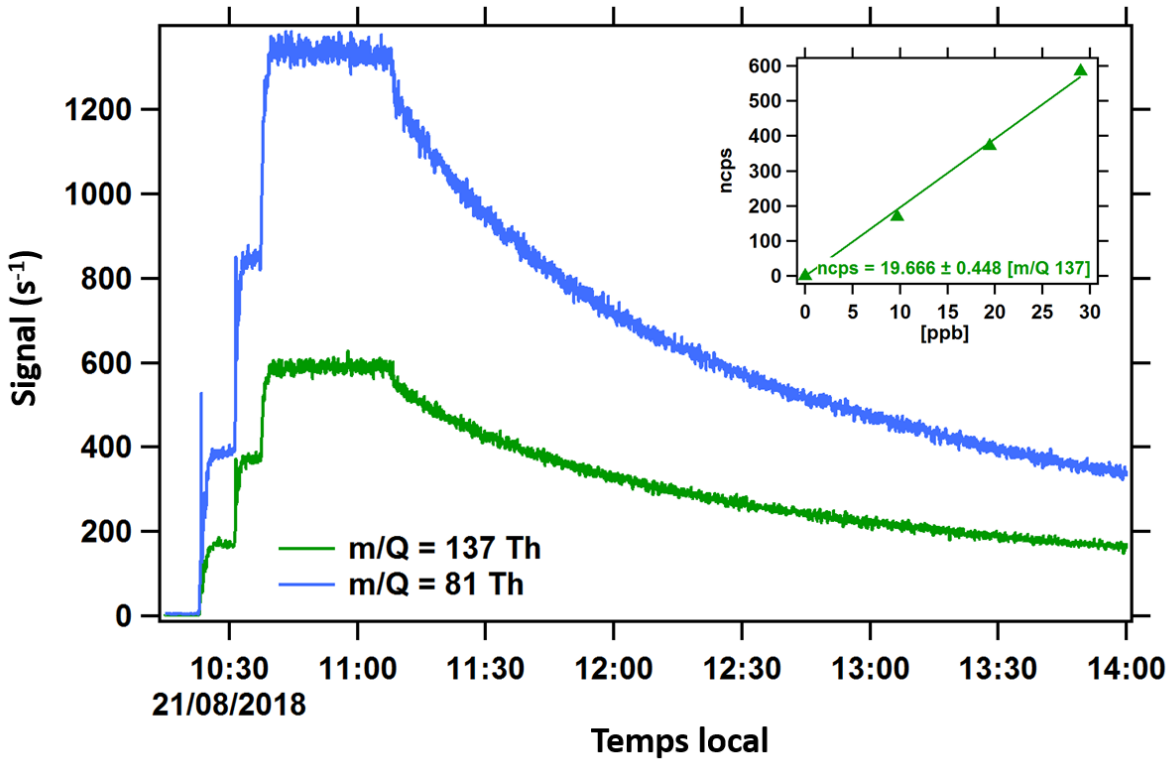


Figure 43 : Série temporelle des rapports m/Q = 137 Th et 81 Th correspondant respectivement au limonène protoné et à son principal fragment. Dans l'encadré est présentée la droite de calibration obtenue.

2.2 Méthode de désorption thermique par CI-ToF-MS

Un élément central de ce travail a été la mesure des composés en phases gazeuse et particulaire par un CI-ToF-MS. Les expériences réalisées dans cette étude ont utilisé l'acétate comme ion primaire. Le traitement des données brutes est effectué sur le module Tofware (v2.5.11, Tofwerk AG, Suisse) programmé sur le logiciel IGOR Pro (v6.37, Wavemetrics Inc., OR, USA). Les données brutes possèdent une résolution temporelle de 3 secondes, paramètre spécifié par l'utilisateur avant l'acquisition. Afin de réduire les temps de calculs nécessaires, les fichiers sont ensuite moyennés sur 9 secondes. Une série d'étapes de pré-analyse est essentielle afin de s'assurer de la qualité des données, décrite dans la Section **1.3.3 du chapitre II**.

Lors de l'utilisation de l'inlet FIGAERO, une première phase de mesure de la phase gazeuse assure également la collecte des particules sur un filtre Téflon préalablement nettoyé par désorption. L'ozonolyse du TME ne générant que peu d'AOS aux concentrations utilisées dans cette expérience,

une durée de collecte de 30 minutes a été appliquée afin de collecter une quantité suffisante d'aérosols. Une fois cette étape terminée, la phase de désorption débute par une rampe de 8.5°C par minute pour atteindre une température de 320°C et qui sera maintenue pendant 15 minutes pour garantir la désorption totale des particules sur le filtre et ainsi limiter tout effet mémoire sur le cycle suivant (Figure 44). Les températures indiquées sont les températures du bloc chauffant ; celle de l'air sera ainsi inférieure pour atteindre un maximum de 200°C à la fin du cycle de désorption.

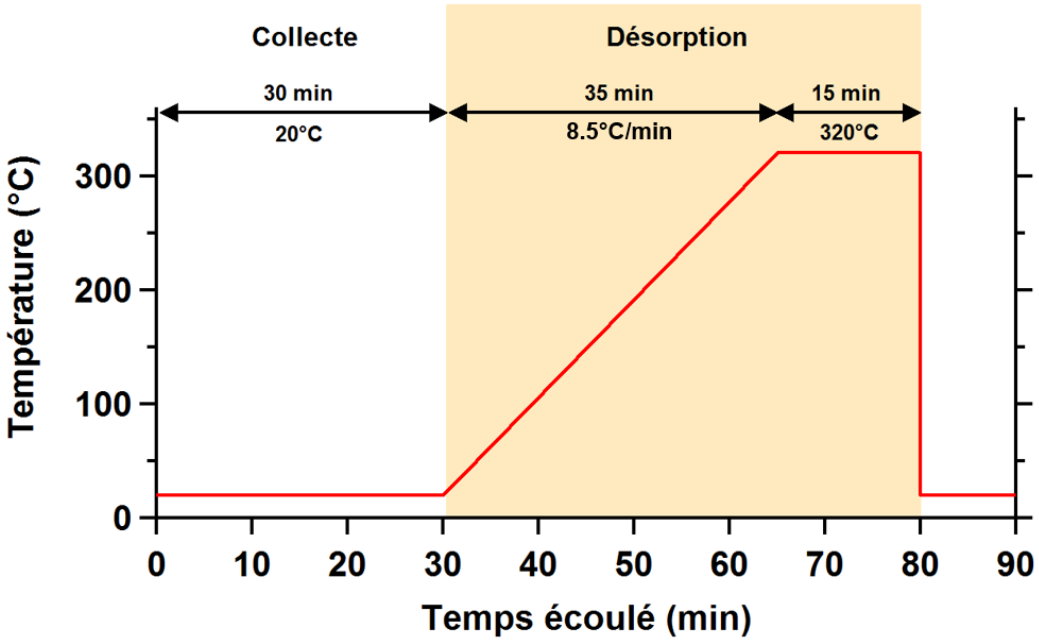


Figure 44 : Méthode de désorption thermique utilisée pour l'expérience « TME-2208 ». La température indiquée est celle du bloc chauffant.

Ainsi, pour cette expérience, la durée totale d'un cycle collecte-désorption est de 80 minutes. Au début de chaque expérience et avant toute introduction dans la chambre de simulation, un blanc du filtre Téflon est réalisé en utilisant cette même méthode de désorption. En effet, l'injection d'air chauffé à l'intérieur de l'IMR peut induire une désorption des composés adsorbés sur ses parois qu'il est nécessaire d'identifier. Par ailleurs, lors de la phase de collecte, un blanc est régulièrement effectué en injectant de l'air venant du même générateur que celui utilisé pour compenser les phénomènes de perte à l'intérieur de la chambre de simulation, *via* une vanne 3 voies installée à l'entrée de l'inlet FIGAERO.

2.3 Détection de produits réactionnels en phases gazeuse et particulaire lors de l'ozonolyse du TME en présence de SO_2

L'objectif principal de l'expérience « TME-2208 » était de déterminer la faisabilité de la détection de composés soufrés générés lors d'une réaction d'ozonolyse en présence de SO_2 dans un système relativement simple comparé à l'ozonolyse de monoterpènes. Outre la production de radical OH· et du fait de la structure symétrique du TME, cette réaction produit un intermédiaire de Criegee unique : l'oxyde d'acétone $(CH_3)_2C{\cdot}OO{\cdot}$. La réaction secondaire entre SO_2 et le radical OH· d'une part, et l'intermédiaire de Criegee stabilisé d'autre part, génère de l'acide sulfurique H_2SO_4, détectable sous sa forme déprotonée HSO_4^- au ratio m/Q de 96.9601 Th. Sa série temporelle est présentée dans la **Figure 45**, où des repères temporels montrant l'initiation de la réaction et l'injection de SO_2 sont également représentés.

Le panel bas présente l'évolution de la masse totale d'aérosols mesurée par SMPS, en µg/m^3. Le rendement en AOS de l'ozonolyse de TME étant très faible, les concentrations impliquées ici ne permettent pas la formation d'AOS jusqu'à ajout de SO_2, ou la masse maximale observée est de 0.97 µg/m^3. La détection d'un signal avant l'initiation de la réaction, c'est-à-dire lorsque la masse d'aérosols est nulle, est dû au bruit de fond de l'instrument En effet, l'acide sulfurique étant peu volatil, il est possible qu'il soit désorbé lors de la montée en température. La présence de SO_2 augmente sensiblement la formation d'AOS, du fait de la formation d'acide sulfurique participant à la nucléation et au grossissement des aérosols.

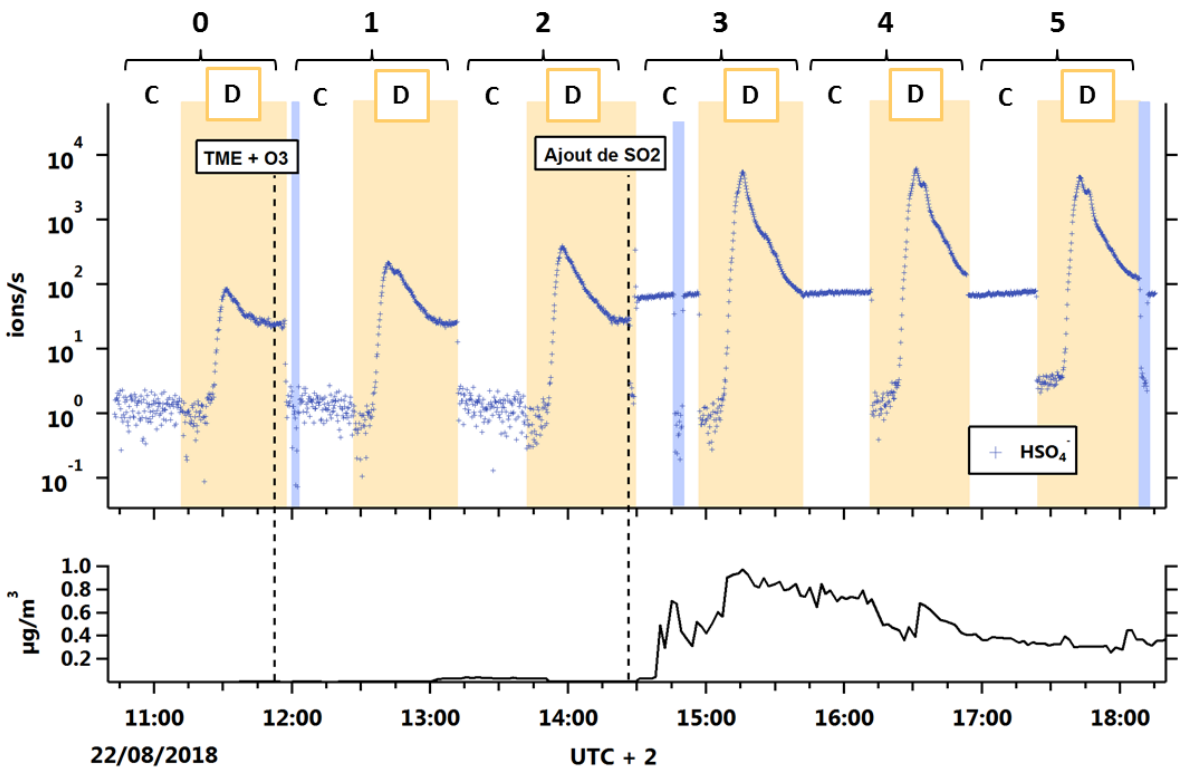


Figure 45 : Haut - Série temporelle de l'acide sulfurique déprotoné HSO_4^-. Les zones blanches représentent les phases de collecte/phase gaz (C), tandis que les zones orange représentent les phases de désorption thermique (D), C et D formant un cycle complet. Le cycle #0 correspond aux mesures de bruit de fond. Les zones bleues correspondent aux blancs effectués durant la phase de collecte/phase gaz. Bas - Série temporelle de la masse d'aérosols totale mesurée par SMPS, en µg/m³.

La comparaison des spectres de masses en phase gaz d'une part, et en phase particulaire d'autre part, permettra de vérifier la détection de composés soufrés. Une comparaison directe est possible du fait de la normalisation de tous les spectres de masses par rapport à la somme des signaux de l'ion acétate et de l'adduit acide acétique-acétate.

2.3.1 Phase gazeuse

Plusieurs blancs ont été effectués lors de l'analyse de la phase gaz durant cette expérience afin d'évaluer le bruit de fond de l'instrument pouvant être affecté par l'adsorption de composés de faible volatilité sur ses surfaces. Pour ce faire, les spectres de masse moyens correspondant aux phases C3 et au blanc effectué durant cette même phase, nommé B3, sont comparés (**Figure 46-A**). Par souci de clarté, les signaux correspondant aux ions primaires ne sont pas montrés. Les signaux qui présentent les variations les plus importantes entre la phase de collecte/phase gaz et le blanc sont labélisés et étudiés plus en détail par la procédure haute résolution développée précédemment. Les masses présentant le plus de variations de signal entre les périodes C5 et C0 sont présentées en **Annexe**. La **Figure 46-B** montre les séries temporelles de plusieurs composés dont la formule brute a été attribuée.

L'apparition des signaux de ces composés coïncide avec l'ajout de SO_2 dans le système, indiquant qu'il s'agit effectivement de composés soufrés. En particulier, le composé dont la formule brute attribuée est $C_2H_2O_7S^-$ ne semble être présent uniquement en phase gaz, malgré la faible volatilité des composés organosoufrés, et qui devraient donc partitionner plus facilement vers la phase particulaire. Les séries temporelles de SO_2^-, SO_3^- et SO_5^- montrent cependant une forte corrélation avec le signal de $C_2H_2O_7S^-$, indiquant ainsi une source commune. **Möhler et al. (1992)** ont démontré que SO_5^- peut être formé par réaction de SO_3^- (ou de son hydrate) avec O_2 (R34a-b) :

$$SO_3^- + O_2 + N_2 \rightarrow SO_5^- + N_2 \qquad k = 2.10^{-12}\ cm^3.s^{-1} \qquad R34a$$

$$SO_3^- \cdot H_2O + O_2 \rightarrow SO_5^- + H_2O \qquad k = 5.10^{-11}\ cm^3.s^{-1} \qquad R34b$$

Salcedo et al., (2004) ont reporté la mesure de SO_5^- en condition de faible humidité et l'ont attribué à la présence de SO_2, confirmant ainsi l'utilisation de l'ion SO_5^- comme proxy pour la mesure de SO_2 par spectrométrie de masse (**Seeley et al., 1997 ; Hanke et al., 2003**). Ainsi, la mesure de $C_2H_2O_7S^-$ ne correspond pas à un produit de réaction, mais à une mesure indirecte de SO_2. Le même phénomène est observé pour la mesure de $C_2H_2O_5S^-$ (m/Q = 137.96 Th). Il est ainsi important de prendre ces phénomènes de complexation à l'intérieur du réacteur IMR en compte lors de l'étude de systèmes contenant des composés soufrés par spectrométrie de masse à ionisation par l'ion acétate.

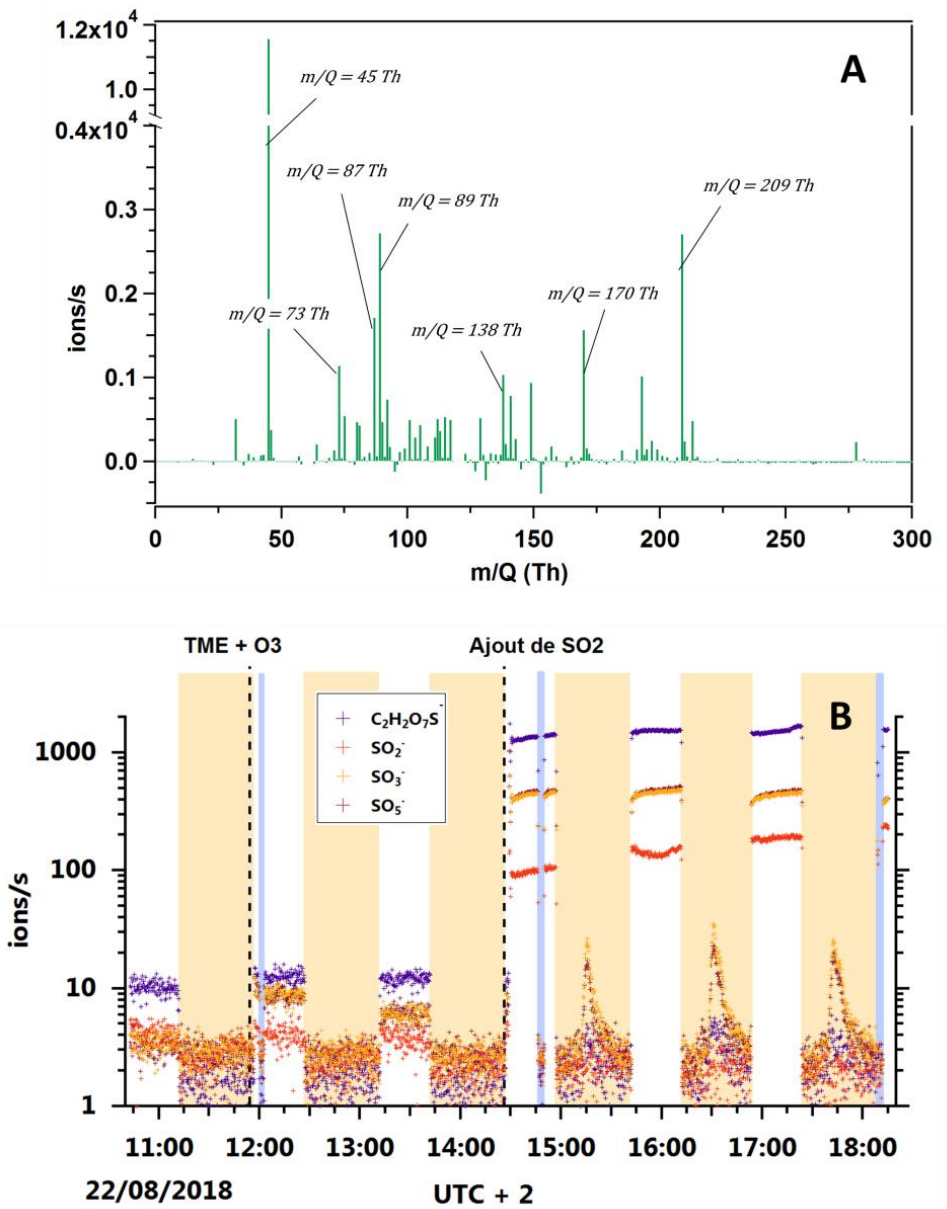


Figure 46 : (A) Différence entre le spectre de masse de la phase de collecte #3 et du blanc effectué lors de cette phase. (B) Séries temporelles de plusieurs ions soufrés apparaissant directement après ajout de SO_2.

On remarque que, parmi les masses les plus importantes en terme de variation de signal par rapport au blanc effectué dans la chambre de simulation avant réaction, le signal du ratio m/Q = 45 Th est celui ayant la plus grande différence (environ 8.10^3 ions.s^{-1}). Cette masse, ici attribuée à l'acide formique au vue de sa masse exacte et de son abondance isotopique, est inattendue dans un système d'ozonolyse du TME, et n'est actuellement pas prédite par les modèles chimiques (**Figure 47**). Le matériel dont est composé la chambre de simulation atmosphérique peut être une source de l'acide formique mesuré (**Schnitzhofer et al., 2014**). Néanmoins, cet acide formique peut également avoir une origine liée à la réaction d'ozonolyse elle-même.

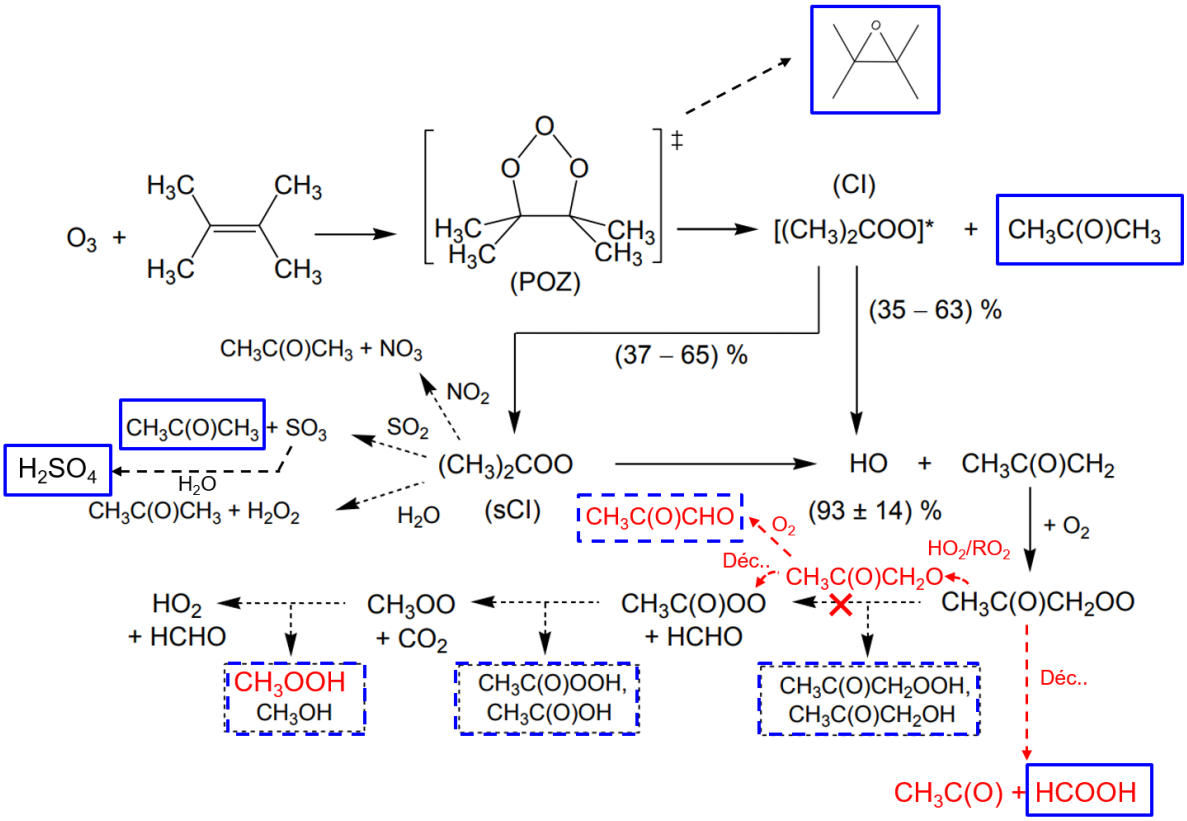


Figure 47 : Mécanisme réactionnel de l'ozonolyse du TME (modifié d'après la version disponible sur le site IUPAC pour inclure la formation d'acide sulfurique). En rouge sont indiquées les voies réactionnelles possibles. Les encadrés bleus en pointillé représentent les composés détectés par spectrométrie de masse, tandis que les encadrés en trait plein représentent les composés quantifiés.

La réaction d'ozonolyse du TME a été étudiée de nombreuses fois pour aboutir à un mécanisme chimique généralement accepté. Le mécanisme présenté sur la **Figure 47**, complété avec la voie de formation de l'acide sulfurique H_2SO_4, indique également la voie possible de formation d'acide formique par décomposition du radical péroxyacétonyle $CH_3C(O)CH_2OO$.

2.3.2 Phase particulaire

Le premier cycle de désorption correspond au blanc de filtre effectué avant que toute réaction chimique n'ait eu lieu. On remarque une augmentation du signal même lorsque SO_2 n'est pas censé être présent. Ceci peut être dû au fait que de l'acide sulfurique, ou des composés soufrés soient toujours présents dans l'IMR ou dans les lignes de prélèvement, et que la mise sous vide et le chauffage de l'IMR n'ont pas permis d'évacuer. Néanmoins, le signal de H_2SO_4 augmente largement après ajout de SO_2, que ce soit en phase gaz ou en phase particulaire.

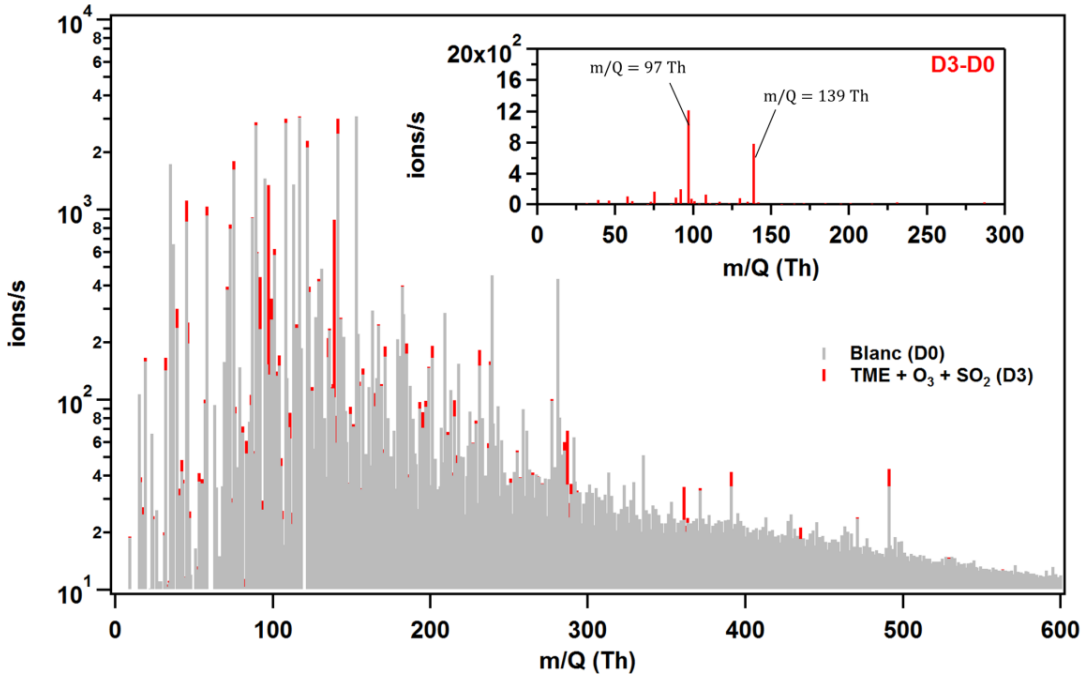


Figure 48 : Spectre de masse mesuré lors de la désorption du filtre blanc (D0), et après réaction d'ozonolyse de TME en présence de SO_2 (D3). L'encadré représente la soustraction des spectres de masses des phases de désorption D3 et D0.

Afin de pouvoir comparer directement les deux phases de désorption, les spectres de masse correspondant au blanc de filtre (D0) et à la réaction d'ozonolyse de TME en présence de SO_2 (D3) ont été moyennés sur toute la durée de la phase de désorption (**Figure 48**). Du fait de sa forte concentration dans le système, l'ion acétate et ses principaux isotopes (m/Q = 59, 60, 61 Th), ainsi que l'adduit acétate-acide acétique (m/Q = 119 Th) ont été supprimés afin de faciliter la lecture du graphique. Outre les ions primaires, plusieurs artefacts potentiellement dus à des contaminations internes de l'instrument ont été retirés. On observe l'augmentation du signal de plusieurs pics lorsque le système contient à la fois de l'ozone, du TME et du SO_2. La soustraction des spectres de masses D3 et D0, présentée dans l'encadré de la **Figure 48**, montre que le signal augmentant le plus correspond au ratio m/Q = 96.9618 Th, pic attribué à l'acide sulfurique déprotoné. Si l'acide sulfurique constitue le signal le plus important dans cette expérience, d'autres composés sont également visibles en phase particulaire, comme le composé détecté au ratio m/Q = 138.9707 Th, attribué à l'ion $C_2H_3O_5S^-$ selon l'analyse haute résolution. Néanmoins, les séries temporelles de l'acide sulfurique et de l'ion $C_2H_3O_5S^-$ semblent évoluer de la même manière après injection de SO_2, avec un temps de désorption maximal similaire (**Figure 49**). Cet OS détecté serait donc en réalité issu de la formation d'un adduit entre l'ion primaire acétate et l'acide sulfurique.

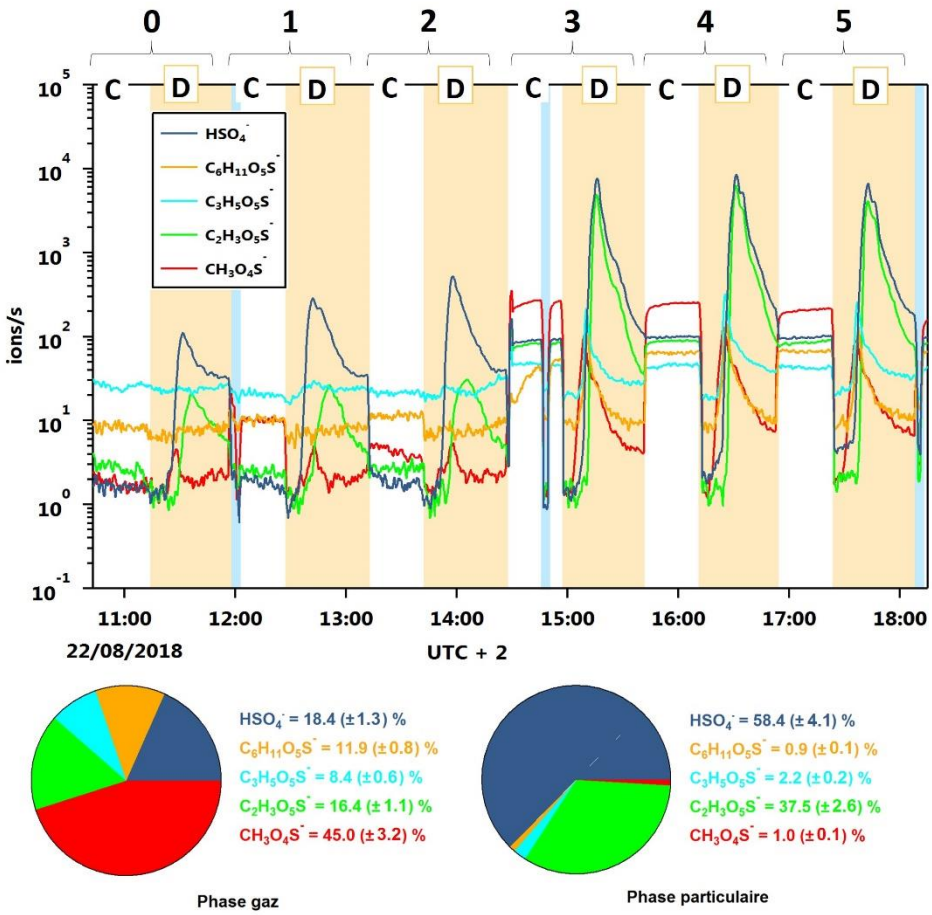
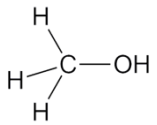
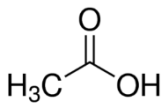
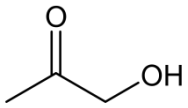


Figure 49 : Séries temporelles des OS détectés en phase particulaire pour l'expérience "TME-2208". Les zones orange et bleues correspondent aux phases de désorption et de blanc, respectivement. Diagrammes circulaires de la contribution relative des OS mesurés en phase gaz (gauche) et particulaire (droite).

Les profils temporels mettent en évidence la présence de deux OS en quantité importante comparativement aux autres OS détectés. Les diagrammes circulaires de la **Figure 49** montrent l'abondance relative de ces OS en phase gaz et particulaire. Le diagramme en phase gaz est moyenné sur l'ensemble de la période C4 tandis que le diagramme en phase particulaire correspond à la période D3. En phase gaz, le composé le plus abondant est l'ion $CH_3O_4S^-$ (45.0 ± 3.2%) tandis que l'acide sulfurique déprotoné contribue quant à lui à environ 58.4 ± 4.1 % au signal total mesuré pour la phase particulaire. Les incertitudes présentées ici correspondent ici à l'écart-type de la valeur des ions mesurés sur la période de blanc. L'importante contribution de l'ion $CH_3O_4S^-$ au signal total des composés organosoufrés peut potentiellement s'expliquer par sa volatilité plus importante que celle de l'acide sulfurique. Même si sa formation s'effectue en phase particulaire, sa plus grande volatilité par rapport aux autres OS peut induire un déplacement de l'équilibre gaz/particule vers la phase gaz. Lorsque les pressions de vapeur saturante de ces composés n'étaient pas déterminées expérimentalement dans la littérature, elles ont été calculées à l'aide du modèle MPBPWIN (**US EPA.,**

2018. Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.11, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.).

Table 14 : OS détectés par acétate CI-ToF-MS. La précision à laquelle les composés ont été mesurés est également reportée, de même que leurs possibles précurseurs.

Composé	m/Q (Th)	Précision (ppm)	V_p (Pa)	Précurseur possible	
HSO_4^-	96.9601	17.4	$7.91.10^{-3}$	SO_2	
$CH_3O_4S^-$	110.9758	15.1	3.56	CH_3OH	
$C_2H_5O_4S^-$	124.9909	-14.4	89.32	CH_3OH (x2)	
$C_2H_3O_5S^-$	138.9707	15.5	$6.96.10^{-4}$	$CH_3C(O)OH$	
$C_3H_5O_5S^-$	152.9863	-3.95	$1.34.10^{-4}$	$CH_3C(O)CH_2OH$	
$C_6H_{11}O_5S^-$	195.0333	-11.7	$8.80.10^{-4}$	*Non identifié ($C_6H_{12}O_2$?)*	

La formation de ces composés soufrés peut s'expliquer par l'estérification de groupements hydroxyles ou aldéhydes contenu par leur précurseur en milieu acide et en phase particulaire. **Surratt et al. (2007)** ont en effet proposé un mécanisme par substitution nucléophile où l'acide sulfurique protone le groupement hydroxyle dans le cas d'un alcool, en éjectant une molécule d'eau. Il en résulte alors la formation d'un produit sulfaté, comme le montre le **Schéma 1** dans le cas d'un précurseur contenant un groupement hydroxyle comme c'est le cas pour ceux identifiés lors de cette expérience (**Table 14**). Dans le cas d'un aldéhyde, la paire d'électrons du groupement carbonyle capture un proton de l'acide sulfurique et forme un ion oxonium où une attaque nucléophile d'un des atomes d'oxygène de l'ion sulfate est alors possible.

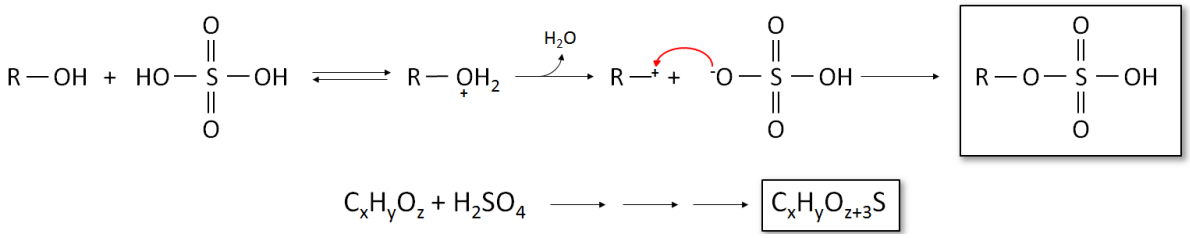


Schéma 1 : Formation d'un produit sulfaté à partir d'un composé contenant un groupement hydroxyle (adapté de Surratt et al., 2007).

Ce mécanisme d'estérification, s'effectuant à partir d'un composé de formule littérale $C_xH_yO_z$ mène ainsi à la formation d'un OS de formule $C_xH_yO_{z+3}S$. S'il est soumis à cette même voie de formation, l'OS détecté au ratio m/Q = 195 Th, ayant pour formule proposée $C_6H_{11}O_5S^-$, aurait comme précurseur un composé de formule $C_6H_{12}O_2$ (m = 116 u), qui n'a cependant été détecté ni par PTR-ToF-MS, ni par acétate-CI-ToF-MS. Une explication possible est l'implication d'un autre mécanisme responsable de la formation de cet OS, ou bien, de façon moins probable du fait de la sélectivité importante de ces deux méthodes d'ionisation complémentaires, que son précurseur n'est pas détectable par ces instruments.

Par ailleurs, le composé de formule $C_2H_5O_4S^-$ (correspondant au sulfate de diméthyle) a également été mesuré en faible proportion, et représente moins de 1 % du signal total des OS détectés. Ce composé peut être issu de la réaction du méthanol en phase gazeuse avec le sulfate de méthyle ($CH_3O_4S^-$) se trouvant, lui, en phase particulaire :

$$CH_3OH + H_2SO_4 \rightarrow CH_3O_4S \qquad \text{(R35)}$$

$$CH_3O_4S + CH_3OH \rightarrow CH_3(O)SO_2(O)CH_3 \qquad \text{(R36)}$$

Cependant, le sulfate de diméthyle n'est pas un donneur de proton du fait qu'il ne possède pas de groupement acide. Sa détection par CI-ToF-MS-acétate serait donc surprenante et d'autres mesures sont nécessaires afin de s'assurer de sa détection réelle.

Cette expérience « TME-2208 », durant laquelle SO_2 a été injecté en cours de réaction d'ozonolyse, a permis de valider l'utilisation de l'ion acétate comme réactif d'ionisation pour la détection non ambiguë de composés organosoufrés en phase gaz ou dans l'aérosol. D'autre part, la formation de ces composés, auxquels une formule brute a été attribuée, pourrait s'expliquer par un mécanisme d'estérification d'un groupement hydroxyle en phase particulaire et en milieu acide. Excepté pour l'OS détecté au ratio m/Q = 195.0333 Th, leur précurseur possible a également été mesuré par PTR-ToF-MS et/ou par acétate CI-ToF-MS. Néanmoins, peu d'OS ont effectivement été détectés dans ce mélange réactionnel contenant uniquement du SO_2.

Si l'ozonolyse du TME représente un système relativement simple, l'oxydation du limonène en présence de SO_2 introduit une complexité accrue du fait des nombreux produits de réaction que l'on peut trouver, en phase gaz ainsi qu'en phase particulaire. Ainsi le travail effectué pour l'expérience « TME-2208 » sera appliquée de manière similaire à l'expérience « LIM-2108 », dont les conditions sont résumées dans la **Table 13**.

2.4 Analyse de la phase particulaire lors de l'ozonolyse du limonène en présence de SO_2 par acétate CI-ToF-MS

2.4.1 Définition des périodes étudiées et formation d'AOS

Lors de cette expérience dédiée à l'ozonolyse du limonène, SO_2 a été ajouté dans le mélange réactionnel après initiation de la réaction, lorsque les réactifs (ozone et limonène) étaient toujours présents. Ce mécanisme d'ozonolyse est bien plus complexe que celui du TME, du fait des nombreux produits formés à la suite de la décomposition des deux principaux intermédiaires de Criegee, et qui peuvent réagir de manière secondaire avec O_3 puisque la structure chimique du limonène comporte deux doubles liaisons. Par ailleurs, il est important de noter que cette expérience a été réalisée en l'absence de piégeur de radicaux OH·. Le taux de production de radicaux hydroxyles issu de la réaction de O_3 avec le limonène, a été évaluée à environ 66 ± 4% (**Atkinson et al., 1992; Aschmann et al., 2002 ; Herrmann et al., 2010; Forester and Wells, 2011**), pouvant ainsi réagir avec le limonène et ses produits, complexifiant le mécanisme réactionnel. Dans cette étude, l'oxydation du limonène par le radical OH· est estimée à environ 43.5 ± 0.4 % d'après la modélisation du système chimique par le Master Chemical Mechanism (MCM - http://mcm.leeds.ac.uk/MCM). De plus, le rendement plus important en AOS de cette réaction induit une chimie en phase particulaire plus importante, encore complexifiée par la diversité des produits réactionnels. De la même manière que pour l'expérience « TME-2208 » précédente, les spectres de masses moyens de plusieurs périodes ont été directement comparés afin d'identifier les principaux pics responsables du signal mesuré, tant en phase gaz qu'en

phase particulaire, la période 0 correspondant aux blancs effectués en phase gaz et particulaire (Figure 50, panel haut).

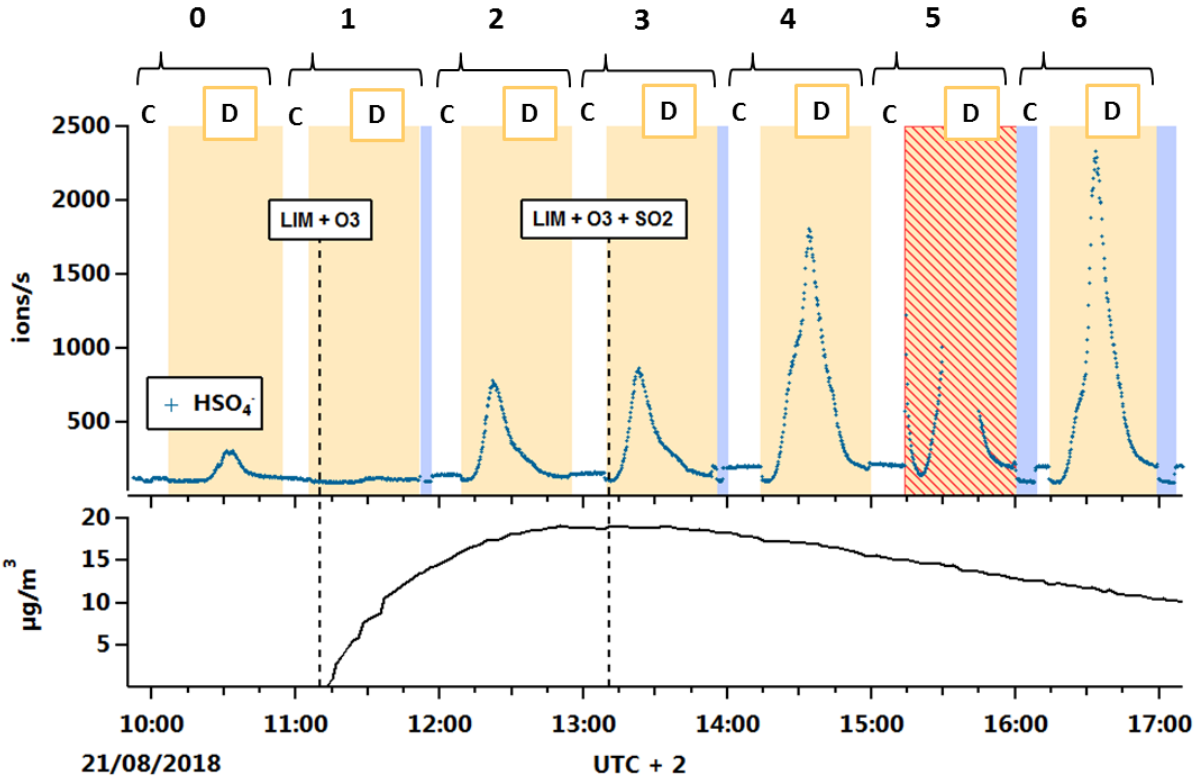


Figure 50 : Séries temporelles de la masse correspondant à l'acide sulfurique déprotoné (haut) et à la masse d'aérosols mesurée par SMPS (bas) pour l'expérience « LIM-2108 ». La zone hachurée en rouge (D5) a été retirée de l'analyse pour cause de problèmes liés à l'acquisition.

Le panel bas de la Figure 50 montre l'augmentation de la concentration en particules à partir de l'injection d'ozone dans le système. En revanche, l'influence de l'ajout de SO_2 est ici négligeable. La concentration maximale s'élève à environ 19.1 µg/m^3, aboutissant à un taux de production d'aérosols de 31.0 ± 0.8 % (± 2 σ) après correction des phénomènes de dilution et de perte aux parois. Récemment, **Ye et al. (2018)** ont étudié les réactions d'ozonolyse du limonène et de l'α-pinène en présence de SO_2 en réacteur à écoulement et en chambre de simulation de volume V = 1 m^3 afin de déterminer la voie de formation des produits d'oxydation. Ces auteurs ont conduit plusieurs expériences à différentes humidités relatives. Dans des conditions « sèches » (RH = 11 ± 1 %) et proches de celles de ce travail, une production d'AOS de 54.0 ± 2.5 % a été calculée. Bien qu'important, cet écart peut se justifier d'une part par la teneur en vapeur d'eau différente. En effet, lors de l'expérience LIM-2108, l'humidité relative moyenne était inférieure à 1 %. D'autre part, ces auteurs ont utilisé des particules d'ensemencement de sulfate d'ammonium favorisant ainsi la production d'AOS par condensation (**Iinuma et al., 2007**). Toutefois, l'ajout de SO_2 lors de faibles teneurs en humidité relative n'a pas d'impact significatif sur la production d'AOS (**Ye et al., 2018**). Enfin, la Figure 50 définit les

différentes périodes qui seront utilisées par la suite, la période 0 correspondant au blanc de la chambre.

2.4.2 Analyse élémentaire des produits d'oxydation issus de l'ozonolyse du limonène

L'oxydation de COV peut mener à la production d'espèces chimiques pouvant notamment réagir avec l'oxydant restant, aboutissant *in fine* à la génération de nombreux produits de formule chimique et structures pouvant être différentes. Même si l'étude de ces réactions d'oxydation en chambre de simulation fournit un environnement contrôlé et limite ainsi le nombre d'espèces présentes, les spectres de masses résultant peuvent tout de même être complexes, en particulier lorsque l'on considère la phase particulaire pouvant contenir des composés couvrant une large gamme de masses moléculaires, et donc de structures chimiques possibles. L'analyse élémentaire, méthode développée au préalable pour l'analyse de données acquises par AMS, permet de visualiser ces données complexes au sein d'un espace bidimensionnel, dont les dimensions sont issues des formules brutes attribuées aux composés mesurés. Employée également afin de comparer les domaines d'utilisation de plusieurs spectromètres de masses haute résolution (**Isaacman-VanWertz et al., 2017**), cette analyse dite en « paramètres réduits » a été faite pour cette expérience d'ozonolyse du limonène. Un total de 383 pics présente une évolution temporelle significative, jusqu'au ratio m/Q = 461 Th où la résolution massique de l'instrument et la calibration en masse utilisée ne sont plus suffisantes pour déconvoluer correctement les pics observés. Parmi ces 383 pics, 171 formules brutes ont pu être attribuées avec une précision inférieure à 15 ppm et constituent la base de données sur laquelle est basée l'analyse élémentaire. Il est important de noter que les formules brutes attribuées sont des formules brutes probables, basée sur la précision et également sur l'abondance isotopique, mais pouvant toutefois ne pas être exactes, notamment pour des composés de poids moléculaire élevés pour les raisons évoquées précédemment.

Les formules et masses correspondant aux ions primaires et leurs isotopes (m/Q = 59, 60, 119, 120 Th) ont été retirées de l'analyse élémentaire de même que celles ne présentant pas de variations temporelles cohérentes et donc attribuées à de potentiels artefacts. Parmi ces contaminations à prendre en compte se trouvent notamment l'ion nitrate et son isotope (m/Q = 62, 63 Th), l'acide lactique (m/Q = 89 Th), et en moindre mesure l'ion chlorure et son isotope (m/Q = 35, 37 Th). Une contamination mesurée au ratio m/Q = 121 Th n'a pas pu être identifiée à ce jour, mais pourrait provenir du système de prélèvement ou de la chambre elle-même. Néanmoins, le fait qu'il soit toujours détecté lors des blancs effectués laisse penser qu'il s'agit d'une contamination interne à l'instrument. Cette étape de vérification est primordiale lors des analyses élémentaires afin d'éviter tout biais induit par ces contaminations.

La comparaison de l'analyse élémentaire effectuée pour la période C5 et D6, donc en phase gaz et particulaire respectivement, montre un décalage de la formule moyenne vers des composés plus lourds et donc de plus faible volatilité, dont le résumé est donné dans la **Table 15**.

Table 15 : Composition chimique et volatilité moyennes des périodes C5 et D6 ainsi que de leur période de mesure de blanc respective.

Période	Phase	Système	Formule moyenne	$log_{10}C_0$ ($\mu g.m^{-3}$)
C0	Gaz	Blanc	$C_{4.17}H_{6.25}O_{3.26}$	5.74
C5	Gaz	LIM + O_3 (+ SO_2)	$C_{4.25}H_{6.43}O_{3.28}$	5.70
D0	Particule	Blanc	$C_{4.09}H_{6.06}O_{3.29}$	5.71
D6	Particule	LIM + O_3 (+ SO_2)	$C_{6.79}H_{10.1}O_{4.26}$	4.15

A partir de la formule moyenne de chacune des périodes mentionnées dans la **Table 15**, une concentration massique de saturation $log_{10}C_0$ (en $\mu g.m^{-3}$) moyenne peut être calculée au moyen d'une formule empirique (**Li et al., 2016**) :

$$log_{10}C_0 = (n_C^0 - n_c)b_c - n_O b_O - 2\frac{n_C n_O}{n_C + n_O} b_{CO} - n_N b_N - n_S b_S \qquad \text{(Eq. 7)}$$

Où n_C^0 est le nombre d'atomes de carbone de référence. n_C, n_O, n_N et n_S représentent respectivement le nombre d'atomes de carbone, oxygène, azote et soufre. b_C, b_O, b_N et b_S sont des paramètres constants indiquant la contribution de chacun des atomes à la concentration massique de saturation calculée. b_{CO} réfère quant à lui au caractère non-idéal des interactions oxygène - carbone (**Donahue et al., 2011**). Outre le nombre d'atomes propres à chaque molécule, les paramètres de l'équation 7 sont disponibles dans la littérature (**Li et al., 2016**) et dépendent de la famille considérée (C_xH_y, $C_xH_yO_z$, etc.). La concentration massique de saturation a ainsi pu être calculée pour les formules moyennes des périodes C5 et D6, et montre une volatilité moyenne plus faible pour la période D6, caractéristique de la phase particulaire. Les aérosols organiques pouvant être classées par gamme de volatilité (**Donahue et al., 2011 ; Murphy et al., 2014**), la volatilité moyenne calculée pour la période D6 serait caractéristique de composés dits semi-volatils (SVOC pour *Semi Volatile Organic Compound*).

Il est cependant important de noter que cette grandeur est moyennée sur l'ensemble des espèces dont une formule brute a été attribuée. Un nombre important de pics, notamment de hauts poids moléculaires, n'a pas pu être identifié de manière certaine, impliquant que la volatilité moyenne calculée est une limite haute. L'analyse élémentaire permet donc d'évaluer l'état du système chimique que l'on mesure. Le diagramme de Van Krevelen place chaque composé identifié dans un espace bidimensionnel représentant le rapport H/C en fonction du rapport O/C (**Figure 51-A**).

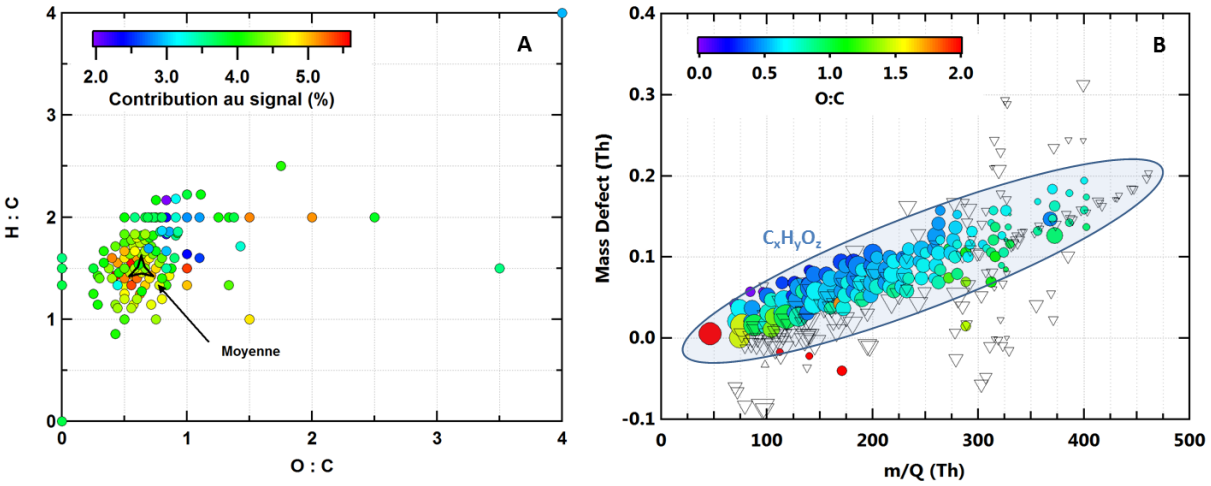


Figure 51 : A - Diagramme de Van Krevelen de la période D6. Le code couleur correspond à la contribution de chaque pic intégré par rapport au signal total. La valeur moyenne est également représentée (H:C = 1.5 ; O:C = 0.63). B - *Mass defect* (Th) en fonction du ratio m/Q (Th). Le code couleur représente le rapport O/C et le diamètre des cercles est proportionnel à l'abondance du pic. L'ellipse englobe 90% des pics répertoriés.

La valeur moyenne des rapports H/C et O/C est d'ici 1.5 et 0.63, respectivement. **Walser et al. (2008)** ont évalué les rapports H/C et O/C moyens à respectivement 1.6 et 0.5, confirmant le caractère très oxydé des produits réactionnels d'un tel système. Une autre façon de décrire les données obtenues par spectrométrie de masse haute résolution est de tracer la déviation par rapport à la masse nominale de chaque pic ayant été ajusté (nommé *mass defect* ou MD) en fonction du ratio m/Q (**Figure 51-B**). On remarque clairement l'augmentation du MD en fonction du ratio m/Q. Ceci s'explique aisément par le fait que l'atome d'hydrogène, qui possède un *mass defect* positif, est présent en plus grand nombre que les atomes de carbone et d'oxygène induisant ainsi une augmentation du MD global à mesure que les composés possèdent un poids moléculaire plus important. L'avantage de cette représentation graphique est qu'elle ne nécessite pas l'attribution d'une formule brute. L'affichage du rapport O/C permet toutefois de distinguer les masses de formule brute identifiées de celles qui sont inconnues, symbolisées par des triangles transparents dans la **Figure 51-B**.

Dans un système contenant uniquement des composés de formule $C_xH_yO_z$ respectant le principe de covalence, le *mass defect* ne peut dévier de la tendance observée ici. Cependant, l'ajout de SO_2 dans le système rend possible la formation d'espèces soufrées. Sachant que l'atome de soufre possède un MD négatif (m_S = 31.972 u.a), les composés soufrés peuvent potentiellement présenter un MD différent de la tendance observée pour les composés de type $C_xH_yO_z$, avec une augmentation du *mass defect* moins importante en fonction du ratio m/Q. Le diagramme de la **Figure 51-B** met en évidence plusieurs pics s'écartant de la tendance générale observée, et pouvant potentiellement correspondre à des composés soufrés. En effet, plusieurs de ces composés ont été identifiés en phase particulaire et présentent une abondance plus ou moins importante (**Table 16**).

Table 16 : Liste des potentiels composés soufrés détectés en phase particulaire et leur abondance relative à l'ion HSO_4^- mesurée sur la période D6.

m/Q mesuré (Th)	m/Q exact (Th)	MD (Th)	Formule proposée	Précision (ppm)	Abondance relative - Période D6 (%)
96.9610	96.9601	-0.0399	HSO_4^-	9.76	100
110.9773	110.9758	-0.0242	$CH_3O_4S^-$	14.32	1.84
138.9705	138.9707	-0.0293	$C_2H_3O_5S^-$	-0.96	12.6
152.9848	152.9858	-0.0142	$C_3H_5O_5S^-$	6.53	16.27
287.0065	287.0078	0.0078	$C_7H_{11}O_{10}S^-$	-4.67	2.17

La majorité de ces composés ont également été mesurés lors de l'ozonolyse du TME et leur précurseur potentiellement identifié. Le composé mesuré au ratio m/Q = 287 Th présente toutefois un état d'oxydation très important, et des études complémentaires sont nécessaires afin d'établir sa ou ses voies possibles de formation. Les composés soufrés identifiés, excepté l'acide sulfurique déprotoné HSO_4^-, sont effectivement situés à la frontière voire en dehors de l'ellipse de confiance à 90% de la **Figure 51-B**. On remarque la présence de pics non identifiés dans la région susceptible de correspondre aux espèces organosoufrées. Leur série temporelle ne montre toutefois pas de différence notable entre les désorptions effectuées avant et après introduction de SO_2.

Il a déjà été montré par plusieurs études que l'oxydation du limonène pouvait mener à la production de composés organosoufrés (**Ye et al., 2018 ; Surratt et al., 2008 ; Iinuma et al., 2007 ; Nozière et al., 2010 ; Wang et al., 2012**). Néanmoins, ces études ont également montré que la formation d'OS était fortement catalysée en milieu acide (**Iinuma et al., 2004 ; Gao et al., 2004 ; Surratt et al., 2007 ; Lal et al., 2012**), dont l'acidité est assurée par les particules d'ensemencement sulfatées. La faible présence de composés soufrés dans cette expérience peut être expliquée par l'absence de ces particules d'ensemencement, qui ne peuvent donc pas fournir le media acide nécessaire à la formation d'OS en quantité suffisante. De plus, la concentration relativement faible en réactifs peut également être une raison de la non-détection d'OS. Ceci peut montrer que SO_2 seul n'est pas suffisant à la formation de composés organosoufrés et des études complémentaires en présence de particules acidifiées ont été conduites et seront décrites dans la **Section 4** de ce chapitre.

2.4.3 Détection d'acides carboxyliques organiques

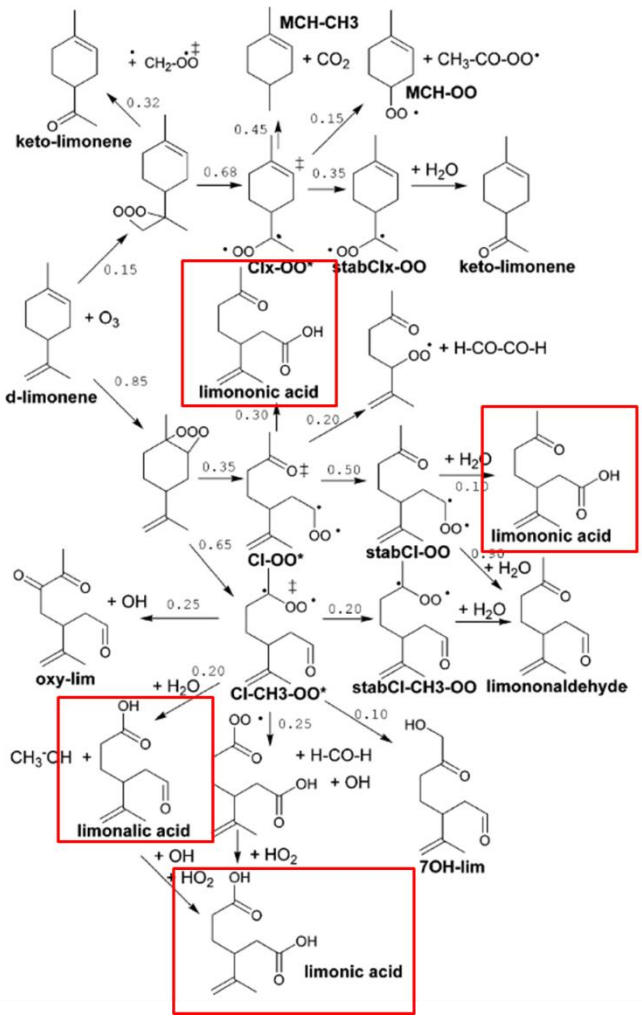


Figure 52 : Mécanisme semi-explicite proposé pour l'ozonolyse du limonène (d'après Leungsakul et al., 2005). Les composés encadrés en rouge ont été détectés par FIGAERO-CI-ToF-MS acétate.

La technique de mesure par spectrométrie de masse couplée à une méthode d'ionisation par l'ion acétate est particulièrement utile pour la détection d'acides organiques, du fait de la faible acidité de l'acide acétique. La réaction d'ozonolyse du limonène est connue pour produire de nombreux composés différents, y compris des acides organiques (**Glasius et al., 2000**) jouant un rôle dans la formation d'aérosols organiques (**Salo et al., 2010**). La compréhension de cette réaction d'oxydation représente un défi auquel les techniques de mesure plus sensibles et sélectives tentent de répondre.

Un mécanisme couplant les réactions en phase gazeuse avec les phénomènes de partition en phase particulaire a été proposé (**Leungsakul et al., 2005**) et permet de visualiser cette complexité (**Figure 52**). L'ozonolyse du limonène se fait principalement sur la double liaison endocylique (**Leungsakul et al., 2005**) menant à la formation de deux types d'intermédiaires de Criegee énergétiques pouvant se décomposer ou se stabiliser. Plusieurs produits sont issus de ces processus, dont des acides carboxyliques ayant été détectés en phase gaz et particulaire dans ce travail de thèse par FIGAERO-CI-ToF-MS. Cependant, plusieurs autres acides organiques ont pu être mesurés expérimentalement. **Glasius et al., (2000)** ont également reporté la production d'acide en C_8-C_{10}. Récemment, il a été montré la présence d'oligomères en C_{18}-C_{20} suivant l'ozonolyse du limonène par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse à piège ionique (**Witkowski et Gierczak, 2017**). Lorsqu'ils sont présents, ces composés de haut poids moléculaire jouent assurément un rôle dans la production et le grossissement des AOS du fait de leur très faible volatilité et de leur capacité à partitionner préférentiellement en phase particulaire. La présence de ces oligomères a été confirmée par FIGAERO-

CI-ToF-MS, de même que la mesure d'autres acides carboxyliques de poids moléculaire inférieur (**Hammes et al., 2018**).

Concernant la phase gaz, les spectres de masses moyens des périodes C5 et C0 ont été comparés, alors que pour la phase particulaire, la comparaison porte sur les périodes D6 et D0. La différence des spectres de masse de ces périodes est montrée dans la **Figure 53**, après retrait des signaux des ions primaires et des artefacts mentionnés précédemment.

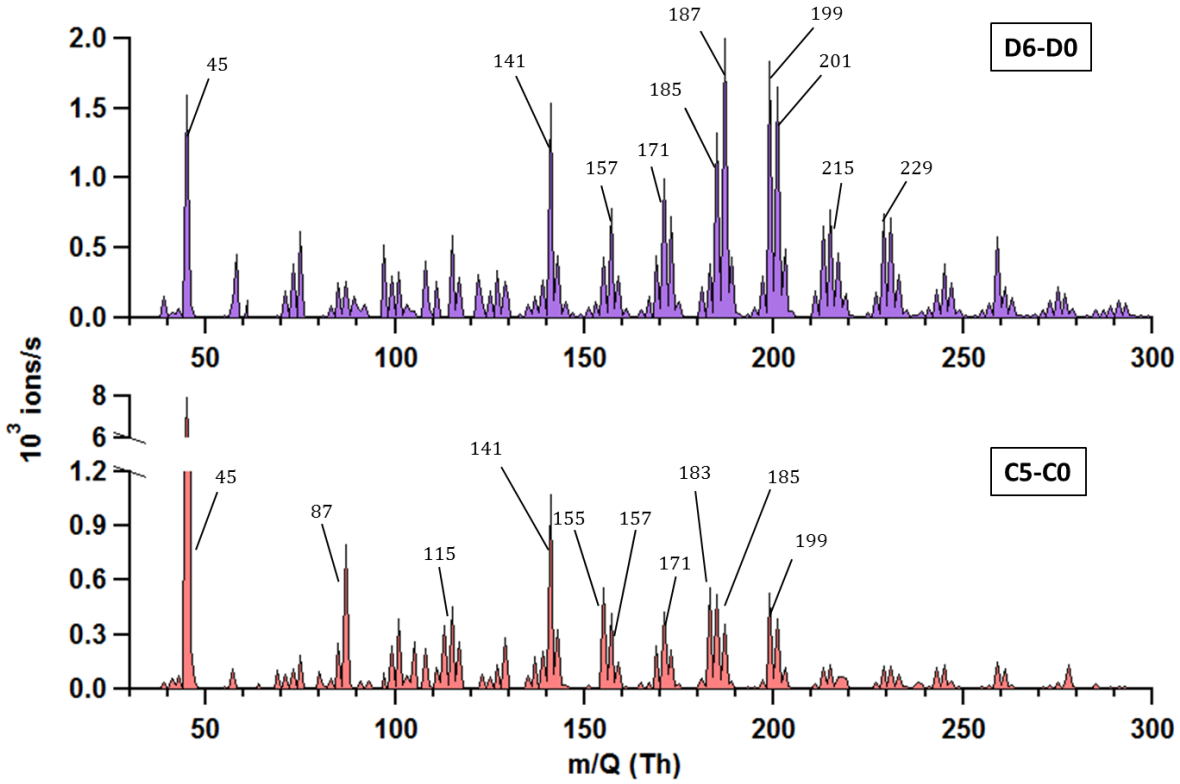


Figure 53 : Différence de spectres de masses obtenus par CI-ToF-MS acétate pour les périodes D6 et D0 pour la phase particulaire (haut), et C5 et C0 pour la phase gaz (bas). Les 10 principaux pics pour chaque phase sont reportés.

On remarque d'une part le nombre conséquent de signaux apparaissant après réaction, plus particulièrement concernant la phase particulaire, sachant que les spectres de masses utilisés ont été mesurés environ 4 et 5h après l'initiation de la réaction pour les périodes C5 et D6, respectivement. D'autre part, pour la phase particulaire, les signaux montrant la plus grande différence sont visibles pour des ratios m/Q plus élevés que lorsque la phase gaz est considérée, concordant avec le fait que des produits de plus haut poids moléculaire sont présents dans l'aérosol. Les dix pics les plus intenses pour chaque phase sont labélisés, et sont en accord avec les masses principales retrouvées dans la littérature. Le PTR-ToF-MS utilisé pour mesurer la phase gaz lors de cette expérience montre une augmentation des signaux jusqu'au ratio m/Q = 171 Th, mais présente un faible rapport signal/bruit. Ceci peut notamment s'expliquer par la moindre sélectivité de l'ionisation par l'ion hydronium envers les acides organiques par rapport à l'ion acétate. Les différents composés acides mesurés par les

auteurs cités précédemment sont reportés dans la **Table 17**. Pour chaque composé, la précision associée à leur détection lors de ce travail est également indiquée, de même que leur signal relatif.

Table 17 : Acides carboxyliques reportés dans la littérature pour l'ozonolyse du limonène. Les formules données ainsi que leurs masses correspondent à leur forme déprotonée. La précision indiquée est moyennée sur l'ensemble des périodes C5 et D6. Les intensités relatives sont calculées par rapport à l'espèce la plus abondante pour chaque phase.

Composé	Formule brute [M-H]$^-$	O/C	m/Q exacte (Th)	Précision (ppm)	Signal relatif (%)		Référence
					Phase gaz (C5)	Phase particulaire (D6)	
Acide limonalique	$C_9H_{13}O_3^-$	0.333	169.0865	3.1	22.04	21.44	*[Glasius et al., 2000 ; Leungsakul et al., 2005]*
Acide norlimononique	$C_9H_{13}O_3^-$	0.375	169.0865				*[Glasius et al., 2000]*
Acide céto-limonalique	$C_8H_{11}O_4^-$	0.5	171.0657	3.3	39.52	47.60	*[Glasius et al., 2000]*
Acide norlimonique	$C_8H_{11}O_4^-$	0.5	171.0657				*[Glasius et al., 2000]*
Acide limononique	$C_{10}H_{15}O_3^-$	0.3	183.1021	3.6	52.34	18.60	*[Glasius et al., 2000 ; Leungsakul et al., 2005 ; Witkowski et Gierczak, 2017]*
Acide céto-limononique	$C_9H_{13}O_4^-$	0.444	185.0814	1.1	48.77	63.44	*[Glasius et al., 2000 ; Witkowski et Gierczak, 2017]*
Acide limonique	$C_9H_{13}O_4^-$	0.444	185.0814				*[Glasius et al., 2000 ; Leungsakul et al., 2005]*
Acide céto-limonique	$C_8H_{11}O_5^-$	0.625	187.0607	2.9	33.36	100	*[Glasius et al., 2000]*
Acide n-hydroxy-limononique	$C_{10}H_{15}O_4^-$	0.4	199.097	3.7	49.38	87.74	*[Glasius et al., 2000 ; Witkowski et Gierczak, 2017]*

Acide n-hydroxycéto-limononique	$C_9H_{13}O_5^-$	0.556	201.0763	-3.4	35.92	79.24	*[Glasius et al., 2000]*
	$C_7H_9O_2^-$	0.286	125.0603	1.5	6.43	9.20	*[Hammes et al., 2018]*
	$C_7H_9O_2^-$	0.286	125.0603				*[Hammes et al., 2018]*
	$C_7H_9O_3^-$	0.429	141.0552	2.0	100	73.74	
	$C_7H_9O_3^-$	0.429	141.0552				
	$C_7H_{11}O_3^-$	0.429	143.0708	2.5	30.69	21.18	
	$C_7H_{11}O_3^-$	0.429	143.0708				
	$C_8H_9O_2^-$	0.250	137.0603	1.8	16.50	7.56	
	$C_8H_{11}O_3^-$	0.375	155.0708	0.4	52.47	21.03	
	$C_9H_{11}O_3^-$	0.333	167.0708	-3.5	3.53	7.43	
	$C_9H_{13}O_6^-$	0.667	217.0712	-1.4	6.37	21.97	
	$C_{10}H_{13}O_5^-$	0.500	213.0763	-2.6	11.06	31.67	
Acide n-hydroperoxylimononique	$C_{10}H_{15}O_5^-$	0.5	215.0920	3.2	36.97	9	*[Gallimore et al., 2017 ; Witkowski et Gierczak, 2017]*

Ce signal est basé sur la différence calculée entre les spectres de masses des périodes C5 et D6 et de leur blanc respectif (**Figure 53**). D'autres composés ont été détectés lors de cette étude et qui ne sont pas mentionnés dans la littérature. Par exemple, l'acide formique (m/Q = 45 Th) a été mesuré par PTR-ToF-MS en phase gaz et CI-ToF-MS en phase gaz et particulaire. La présence d'acide formique dans le système peut être dû au bruit de fond non-nul mesuré dans la chambre de simulation. En effet, une concentration initiale de 1.5 ± 0.3 ppb a été mesurée par PTR-ToF-MS avant initiation de la réaction. Une autre hypothèse à l'augmentation du signal d'acide formique en cours de réaction est que le composé mesuré au ratio m/Q = 45 Th (CI-ToF-MS) et m/Q = 47 Th (PTR-ToF-MS) soit en réalité le fragment d'un composé parent de plus haut poids moléculaire, mais aucune corrélation avec d'autres composés ne permet d'étayer cette hypothèse. D'un point de vue chimique, la formation d'acide formique lors de l'ozonolyse du limonène pourrait s'expliquer par la décomposition de l'intermédiaire de Criegee $\cdot CH_2OO\cdot$ qui s'isomérise en acide formique (**Nguyen et al., 2015 ; Chen et al. 2016**). L'oxyde de formaldéhyde est formé si l'oxydation du limonène s'effectue sur son insaturation exocyclique, présentant un faible rapport de branchement entre 5 et 15 % par rapport à l'oxydation endocyclique (**Leungsakul et al., 2005**).

D'autres composés présents en proportion significative en phase particulaire sont également observés dans ce travail, et listés dans la **Table 18**.

Table 18 : Liste des composés détectés en phase particulaire au cours de l'expérience « LIM-2108 », présentant les 8 à 12ème plus importante intensité relative et mesurés lors de la période D6. Les intensités relatives sont calculées par rapport au pic le plus abondant du spectre de masse lors de la période D6 (m/Q = 187 Th).

Formule brute $[M-H]^-$	m/Q (Th)	O/C	Précision (ppm)	Intensité relative (%)	Classement d'abondance
$C_7H_9O_4^-$	157.0501	0.571	0.1	37.26	8
$C_7H_9O_5^-$	173.0450	0.714	0.7	34.90	11
$C_{10}H_{13}O_6^-$	229.0712	0.6	1.1	35.53	10
$C_{10}H_{15}O_6^-$	231.0869	0.6	-1.4	34.27	12

On remarque que les composés observés et résumés dans la **Table 18** présentent un degré d'oxydation avancé, avec un rapport O/C supérieur à 0.5. La détection de ces composés pourrait en principe découler de la formation d'un adduit entre un composé et l'acide acétique. Dans le cas des espèces présentées dans la **Table 18**, cette hypothèse est à exclure étant donné le ratio trop élevé qui existe entre ces composés M et $M+CH_3COOH$. En effet, le ratio entre l'adduit $CH_3COOH\cdot CH_3COO^-$ et l'ion primaire CH_3COO^- n'est que d'environ 7%. Etant donné le nombre important de produits formés,

l'analyse élémentaire présentée dans la **Section 2.4.2** de ce chapitre permet d'évaluer le type de relation structurale pouvant exister entre plusieurs composés. La masse de Kendrick est un outil élaboré dans l'objectif de visualiser ces relations suivant un motif structural qui se répète d'un composé à un autre. Le *mass defect* présenté dans la **Figure 51-B** est basé sur l'atome de carbone comme référence, qui a une masse exacte de 12 Th. Il est possible de représenter ce *mass defect* en prenant un autre élément ou fonctionnalité chimique comme référence, et pouvant ainsi aider à connaître l'origine d'un composé. Par exemple, dans le cas d'un *Kendrick mass defect* prenant le groupe $-CH_2$ comme référence, tous les composés de type $C_xH_yO_z(CH_2)_n$ avec x, y et z fixes, seront alignés sur une même droite horizontale. Il se calcule de la manière suivante :

$$Kendrick\ MD\ (CH_2, Th) = m/Q_{nominale} - m/Q_{exacte}\frac{14}{14.01565} \qquad \text{(Eq. 8)}$$

La grandeur $m/Q_{nominale}$ représente la valeur unitaire de la masse du composé considéré, m/Q_{exacte} sa masse mesurée, 14 la masse unitaire du groupement $-CH_2$, et 14.01565 sa masse exacte, en Th. La **Figure 54** montre ce type de graphique, avec les composés $C_7H_9O_4^-$ (m/Q = 157 Th) et $C_8H_{11}O_4^-$ (acide céto-limonalique) en rouge. Etant donné qu'ils sont alignés sur une droite horizontale, leur formule brute diffère de n groupements CH_2. Dans ce cas, un seul groupement CH_2 les sépare, laissant penser que le composé $C_7H_9O_4^-$ peut être issu de l'acide céto-limonalique ayant perdu un groupement CH_2. Ceci est possible s'il y a scission d'une liaison C-C au niveau du carbone α et β du groupement aldéhyde (**Walser et al., 2008**).

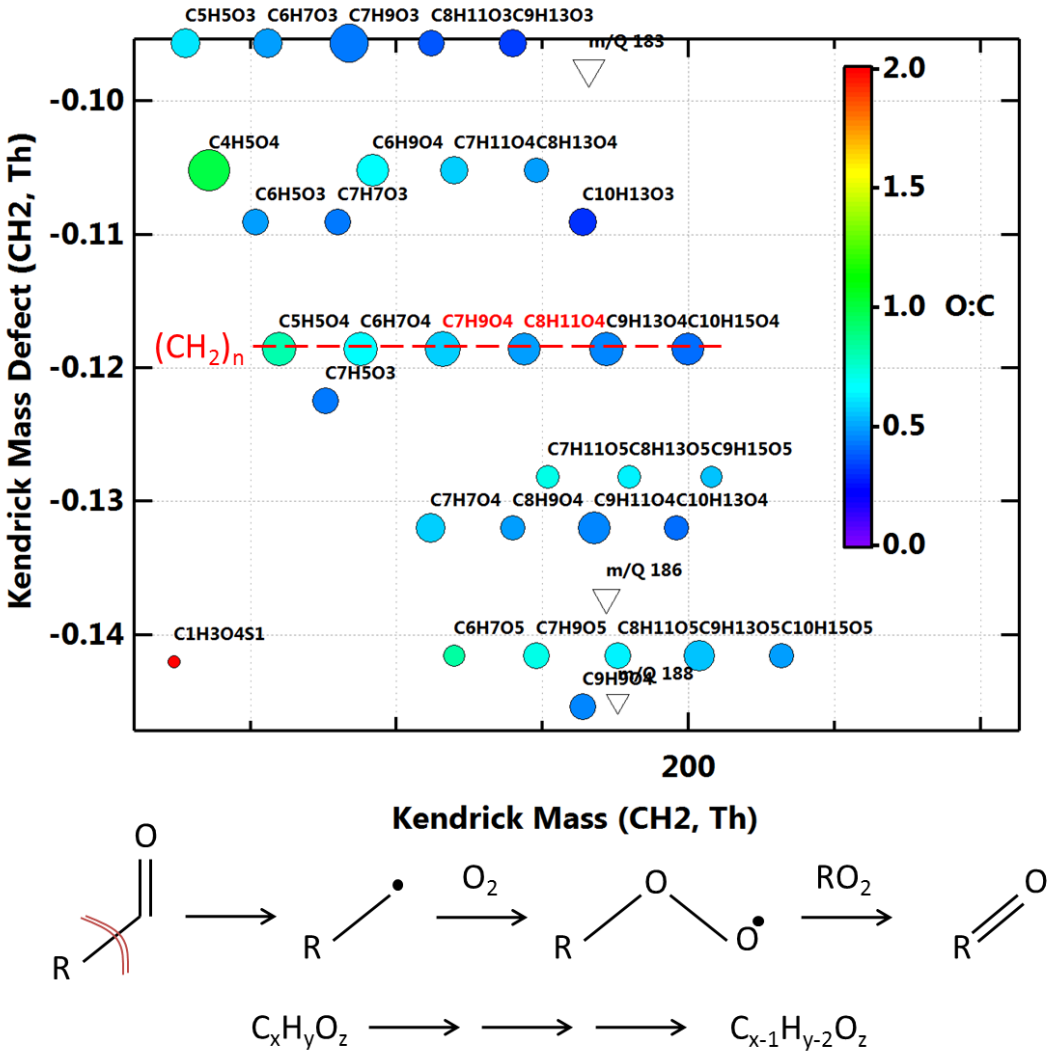


Figure 54 : *Kendrick mass defect* en fonction de la masse de Kendrick basée sur le groupement CH_2. Tous les composés dont les formules brutes sont séparées par n groupements CH_2 sont alignés au sein d'une droite horizontale. Le mécanisme de perte de groupement CH_2 est indiqué sous le graphique. Par souci de clarté, les composés non identifiés présentant une abondance relative simple ne sont pas affichés. Le code couleur représente le rapport O/C, tandis que le diamètre des points est proportionnel à l'abondance de chaque composé.

La perte du groupement CH_2 de l'acide céto-limonalique produirait ainsi le composé $C_7H_9O_4^-$ qui, portant toujours une fonction acide, est détectable par acétate-CI-ToF-MS. Ce mécanisme mène donc à la formation d'un produit ayant le même nombre d'atomes d'oxygène, mais un nombre inférieur d'atomes de carbone, augmentant ainsi le ratio O/C du composé final. Le même mécanisme réactionnel pourrait être à l'origine de la formation du composé $C_7H_9O_5^-$ à partir de l'acide céto-limonique ($C_8H_{11}O_5^-$).

Cette méthode, basée cette fois sur la masse de Kendrick prenant l'oxygène comme référence, permet de voir que le composé $C_{10}H_{15}O_6^-$ (m/Q = 231 Th) pourrait provenir d'un composé précurseur possédant le même nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène, mais un nombre différent d'atomes

d'oxygène. Un composé de formule brute $C_{10}H_{16}O_6$ a été reporté par **Kundu et al. (2012)**, mais la structure proposée n'incluant pas de fonction acide carboxylique, sa détection par acétate-CI-ToF-MS est peu probable. La présence d'un isomère acide de l'espèce reportée dans cette étude est possible, et pourrait se former par oxydation d'un groupement aldéhyde (Voie A - **Figure 55**) (**Walser et al., 2008**).

L'expérience « LIM-2108 » a été conduite en l'absence de piégeur de radicaux OH·, la réactivité du limonène vis-à-vis de ce radical et le mécanisme en découlant est aussi à prendre en compte (**Hammes et al., 2018**). L'abstraction d'un atome d'hydrogène par OH· produisant un radical alkyle et réagissant de manière très rapide avec O_2 peut également conduire à la formation d'un composé ayant le même nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène, mais un nombre plus important d'atomes d'oxygène (Voie B - **Figure 55**) (**Enami et Sakamoto, 2016**). Ce mécanisme peut également avoir lieu de façon intramoléculaire par auto-oxydation lorsque le composé contient un radical RO_2, induisant alors une abstraction d'un atome d'hydrogène avec addition d'O_2 (**Jökinen et al., 2014**). Les deux voies réactionnelles mentionnées précédemment conduisent à l'ajout d'un ou plusieurs atomes d'oxygène sans pour autant changer le nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène, ce qui a pour conséquence l'augmentation du rapport O/C.

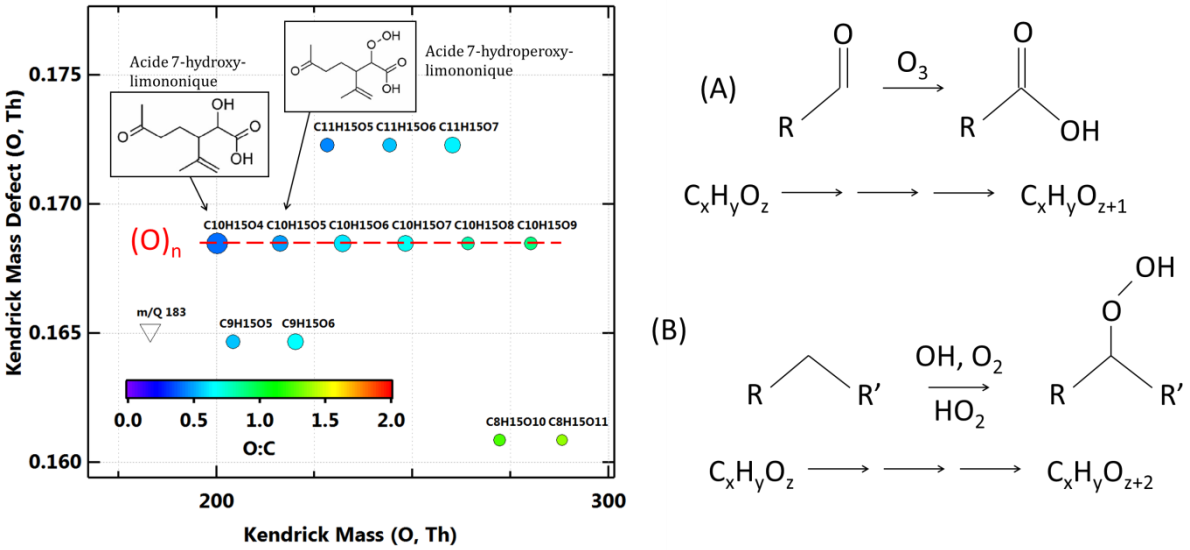


Figure 55 : Kendrick mass defect en fonction de la masse de Kendrick basée sur le groupement O. Tous les composés dont les formules brutes sont séparées par n groupements O sont alignés au sein d'une droite horizontale. (A) Mécanisme d'oxydation entrainant l'ajout d'un atome d'oxygène. (B) - Mécanisme d'oxydation entrainant l'ajout de deux atomes d'oxygène. Le code couleur représente le rapport O/C, tandis que le diamètre des points est proportionnel à l'abondance de chaque composé.

Enfin, le même travail de corrélation a été effectué pour le composé $C_{10}H_{13}O_6^-$ (m/Q = 229 Th), pouvant également être expliqué par les voies mécanistiques présentées précédemment (**Figure 54** et **Figure 55**).

2.4.4 Détection de composés de haut poids moléculaire

La détection de composés oligomériques lors de l'ozonolyse du limonène constitue un défi, dans la mesure où ces composés très peu volatils peuvent se perdre par adsorption sur les surfaces. Plusieurs preuves de leur présence en laboratoire ont été collectées par différentes techniques, et semblent montrer que la formation de ces oligomères se fait sur des périodes courtes n'impliquant de fait que quelques étapes chimiques successives (**Heaton et al., 2007 ; Nørgaard et al., 2013**). Ces voies de formation demeurent difficiles à élucider, bien que plusieurs études montrent l'importance de réactions hémi-acétales (**Bateman et al., 2009 ; Kundu et al., 2012 ; Wang et al., 2016**) ou d'estérification (**Witkowski et Gierczak, 2017**). Un total de 35 composés allant de C_{16} à C_{22} a été détecté lors de cette expérience, allant du ratio m/Q = 367 à 491 Th uniquement en phase particulaire du fait de leur très faible pression de vapeur saturante. La liste des 5 composés les plus abondants est disponible dans la **Table 19**. On remarque que la précision est moins bonne que pour les composés plus légers, pouvant s'expliquer par l'absence de calibrant en masse dans cette région du spectre. Leur intensité relative demeure toutefois faible par rapport à leurs précurseurs, notamment du fait que cette voie d'oligomérisation n'est pas le seul devenir possible de ces composés précurseurs, mais également de l'efficacité de prélèvement moins importante à cause de leur plus faible volatilité.

Table 19 : Liste des composés détectés en phase particulaire au cours de l'expérience « LIM-2108 » les plus abondants, mesurés lors de la période D6. Les intensités relatives sont calculées par rapport au pic le plus abondant du spectre de masse lors de la période D6 (m/Q = 187 Th).

Formule brute $[M-H]^-$	m/Q (Th)	O/C	Précision (ppm)	Intensité relative (%)
$C_{18}H_{27}O_8^-$	371.171	0.444	-12.4	1.23
$C_{18}H_{25}O_9^-$	385.149	0.500	-20.0	1.20
$C_{19}H_{27}O_9^-$	399.166	0.474	-15.4	1.10
$C_{20}H_{29}O_9^-$	413.181	0.450	-20.0	0.90
$C_{17}H_{25}O_9^-$	373.149	0.529	-14.3	0.84

Jökinen et al. (2014) ont reporté la présence de composés hautement oxydés contenant jusqu'à 16 atomes d'oxygène lors de l'ozonolyse du limonène qui n'ont cependant pas été mesurés ici. La spectrométrie de masse ne permettant pas d'obtenir d'informations structurelles, la non-détection de ces composés peut être due à leur caractère non-acide ou à leur perte sur les surfaces du système.

En effet, ces auteurs ont utilisé un spectromètre de masse à ionisation chimique par l'ion nitrate, habituellement utilisé pour sa sélectivité envers les composés hautement oxydés. Les composés de formule brute $C_{18}H_{27}O_8^-$ (m/Q = 371.171 Th) et $C_{18}H_{25}O_9^-$ (m/Q = 385.149 Th) ont été récemment reportés par **Hammes et al. (2018)**. Ces auteurs ont expliqué la production du premier par réaction entre l'acide céto-limonique et un intermédiaire de Criegee stabilisé consécutif à l'oxydation du limonène sur sa double liaison endocyclique. Les composés listés dans la **Table 19** ont également été détectés par ultra-haute résolution, et leurs voies de formation ont été identifiées comme étant une combinaison de plusieurs mécanismes : la voie Criegee mentionnée précédemment, la voie hydroperoxyde, la voie hémi-acétale et la voie de condensation aldol (**Kundu et al., 2012**), confirmant que la plupart des composés de haut poids moléculaire peuvent se former par combinaison de plusieurs routes mécanistiques.

2.4.5 Influence de la présence initiale de SO_2 sur la composition chimique de l'aérosol

Afin d'évaluer l'impact de SO_2 sur la composition chimique de l'aérosol généré par ozonolyse du limonène, il est nécessaire de comparer l'expérience « LIM-2108 » avec un système présentant les mêmes conditions expérimentales à l'exception de la présence de SO_2 avant l'initiation de la réaction. Une telle expérience a été réalisée, labélisée « LIM-0208 », et dont les conditions sont résumées dans la **Table 20**. Lors de cette expérience, 30 ppb de SO_2 ont été introduits dans le système avant le début de la réaction d'ozonolyse.

Table 20 : Caractéristiques moyennes de l'aérosol pour les expériences "LIM-0208" et "LIM-2108".

Expérience	LIM-0208	LIM-2108
Période	D1	D5
RH /%	0.8	1.2
Composition moyenne	$C_{4.66}H_{6.96}O_{3.66}$	$C_{6.99}H_{10.5}O_{4.33}$
m/Q moyen	121.496	163.72
O/C	0.78	0.62
H/C	1.5	1.5
OSC	0.071	-0.269

La méthode de collecte-désorption utilisée est la même pour les deux expériences, en termes de temps de collecte et de température. De plus, les périodes comparées ici sont les premières désorptions après initiation de la réaction, afin de s'affranchir de l'effet du vieillissement des aérosols et pouvoir comparer l'aérosol à des temps de réaction similaires. L'expérience « LIM-2108 » a par

ailleurs été réalisée sans piégeur de radicaux OH·, tandis que lors de la période de l'expérience « LIM-0208 » considérée ici (D1), le piégeur de radicaux OH· n'était pas encore présent dans le mélange réactionnel. On remarque que lorsque SO_2 est présent dans le système au moment de l'initiation de la réaction (« LIM-0208 »), l'aérosol comporte des composés plus légers en moyenne. Ceci souligne d'une part l'importance du rôle de SO_2 réagissant avec les intermédiaires de Criegee générés par l'ozonolyse d'un alcène, et confortant les études récentes sur la réactivité des sCI envers SO_2. D'autre part, les intermédiaires de Criegee réagissant ici de manière préférentielle avec SO_2, ils ne sont par conséquent plus disponibles pour réagir *via* des voies réactionnelles différentes pouvant produire des composés de plus faible volatilité. Outre le rôle de SO_2, cette comparaison met donc en avant l'importance des intermédiaires de Criegee dans la génération de composés lourds, et donc leur rôle dans la production et le grossissement des aérosols organiques secondaires.

3 Influence de l'humidité sur la composition chimique de l'aérosol lors de l'ozonolyse du limonène

3.1 Conditions expérimentales

Dans l'objectif d'évaluer l'impact de l'humidité relative sur le système d'ozonolyse du limonène, trois expériences ont été conduites à différentes teneurs en vapeur d'eau et en présence de SO_2. Les conditions expérimentales sont résumées dans la **Table 21**. Les expériences « LIM-0608 » et « LIM-0808 » ont été réalisées à des humidités relatives de 12.6 et 58.3 %, respectivement. L'expérience « LIM-0208 » a quant à elle été conduite dans des conditions sèches (RH < 1.0 %).

Table 21 : Conditions expérimentales des expériences « LIM-0208 », « LIM-0608 » et « LIM-0808 ». L'humidité reportée dans le tableau correspond au maximum d'humidité après injection d'eau, tandis que la température correspond à la médiane de la moyenne des 6 thermocouples qui équipent la chambre de simulation. L'initiation de la réaction est reportée en gras.

Expérience	RH /%	Temp. /K	COV /ppb	O_3 /ppb	SO_2 /ppb	Piégeur OH /ppm	Piégeur sCI /ppm	Heure d'injection
LIM-0208	0.8 ± 0.02	306 ± 8.5	30	30	30	5	8.38	11h22 11h38 **11h59** 12h19 13h22 14h15
LIM-0608	12.6 ± 0.2	308 ± 7.7	30	30	30 930	4	5.52	16h15 16h27 **16h54** 17h41 18h00 18h38
LIM-0808	58.3 ± 0.6	299 ± 5.8	30	30	30 930	4	8.68	14h14 14h23 **14h44** 15h35 15h51 16h35

La réaction des sCI avec H_2O (et son dimère) peut produire des intermédiaires hydroperoxydes instables qui, par décomposition, mènent à la formation de produits acides participant à la formation d'AOS (**Jonsson et al., 2006 ; Gong et al., 2018)**. Par ailleurs, la présence d'eau dans un système d'ozonolyse du limonène provoquerait une augmentation de la masse ainsi que du nombre d'AOS formés, impliquant l'existence de processus en phase gazeuse conduisant à des produits de plus faible volatilité (**Jonsson et al., 2006**). Le rendement en AOS mesuré lors de l'expérience à faible humidité relative (« LIM-0208 ») est de 45.6 ± 0.8 %. Cette valeur est en bon accord avec ce qui est reporté dans la littérature aux mêmes masses d'aérosols (40 - 50%, **Saathoff et al., 2009 ; Chen et Hopke, 2010**).

3.2 Caractéristiques de l'aérosol à différentes humidités relatives

L'analyse élémentaire est une méthode utilisée pour comparer deux types d'aérosols issus de systèmes différents. En effet, les expériences décrites dans la **Table 22** ont été initiées dans les mêmes conditions à l'exception de la teneur en vapeur d'eau. En outre, les données acquises par CI-ToF-MS ont été normalisées par rapport au même signal d'ions primaires ce qui permet l'intercomparaison de ces expériences. De manière similaire, les expériences ont été divisées en plusieurs périodes et les périodes acquises dans les mêmes conditions, c'est-à-dire entre l'initiation de la réaction et l'injection de piégeur de radicaux afin de s'assurer de mesurer un système similaire.

Table 22 : Caractéristiques de l'aérosol issu des expériences « LIM-0208 », « LIM-0608 » et « LIM-0808 ».

Expérience	LIM-0208	LIM-0608	LIM-0808
RH /%	< 1.0	12.6	58.3
Masse AOS /µg.m^{-3}	26 ± 4	24 ± 4	32 ± 5
Composition moyenne	$C_{4.66}H_{6.96}O_{3.66}$	$C_{5.37}H_{7.95}O_{3.67}$	$C_{5.37}H_{8.04}O_{3.83}$
m/Q moyen	121.496	131.153	133.803
O/C	0.78	0.68	0.71
H/C	1.5	1.5	1.5
OSC	0.071	-0.112	-0.071

La **Table 22** présente les caractéristiques principales de l'aérosol moyen et les périodes utilisées pour cette comparaison. On remarque que plus l'humidité relative du système augmente, plus le ratio m/Q moyen augmente. Cette observation est en accord avec la littérature qui prévoit la production de composés moins volatils en présence d'eau, et est surtout visible entre les expériences à faible et moyenne humidité relative (« LIM-0208 » et « LIM-0608 », respectivement). En effet,

augmenter la teneur en H_2O ne semble pas impacter de manière significative la composition chimique moyenne de l'aérosol lorsque l'on s'intéresse aux expériences à moyenne et haute HR (« LIM-0608 » et « LIM-0808 », respectivement), exceptée la présence de composés plus oxygénés, comme en témoigne la formule moyenne de ces deux expériences. Nous avons vu dans la **Section 2.4.3** de ce chapitre la formation d'une série d'acides carboxyliques présentant un nombre d'atomes de carbone entre C_7 et C_{10} en quantité significative. La grande sélectivité d'un acétate-CI-ToF-MS envers les acides implique que la majeure partie du signal enregistré provient de composés acides. Ainsi, il est raisonnable de supposer que la somme des composés $C_{7\text{-}10}H_yO_z$ correspond à la somme des composés acides formés durant la réaction. Afin d'évaluer l'effet de l'humidité relative sur la formation de ces acides en phase particulaire, la somme des signaux des composés $C_{7\text{-}10}H_yO_z$ durant une phase de désorption (**Figure 56-A**) a été faite pour les trois expériences reportées dans la **Table 22**. Par ailleurs, la somme des composés de haut poids moléculaire (C_{16}-C_{22}) est également comparée (**Figure 56-B**).

Les périodes de désorptions utilisées correspondent à des périodes en l'absence de piégeurs de radicaux OH· pour les trois expériences, et la méthode de désorption utilisée est également la même. La diminution du signal au début de la phase de désorption est due au mouvement de l'actuateur passant de la position de mesure en phase gaz à la position de désorption qui ne se fait pas de façon instantanée. De plus, certains composés peuvent se retrouver adsorbés aux parois de l'interface FIGAERO ou de l'IMR et seront donc mesurés lors de la phase suivante. Les pics abrupts mesurés à des temps supérieurs à 30 min ne représentent pas une réalité chimique, mais plutôt un artefact lié au traitement des données. Enfin, comme expliqué précédemment, les oscillations mesurées sont dues à des variations de température induites par le système de régulation thermique du FIGAERO.

Néanmoins, on remarque clairement l'augmentation du signal total avec l'humidité relative du système, en accord avec une production accrue d'acides organiques en présence de vapeur d'eau via la réaction entre H_2O et l'intermédiaire de Criegee, menant à la formation d'acides carboxyliques :

$$RHC \cdot OO \cdot + H_2O \rightarrow \mathrm{RHC(OH)OOH} \rightarrow RCO(O)H + H_2O \qquad \text{(R20b)}$$

Le temps de désorption maximale, c'est-à-dire le temps auquel le signal mesuré est maximal est identique pour les trois expériences (environ 13 min), soulignant une bonne répétabilité de la mesure. Cependant, une observation intéressante est visible pour l'expérience à forte humidité relative.

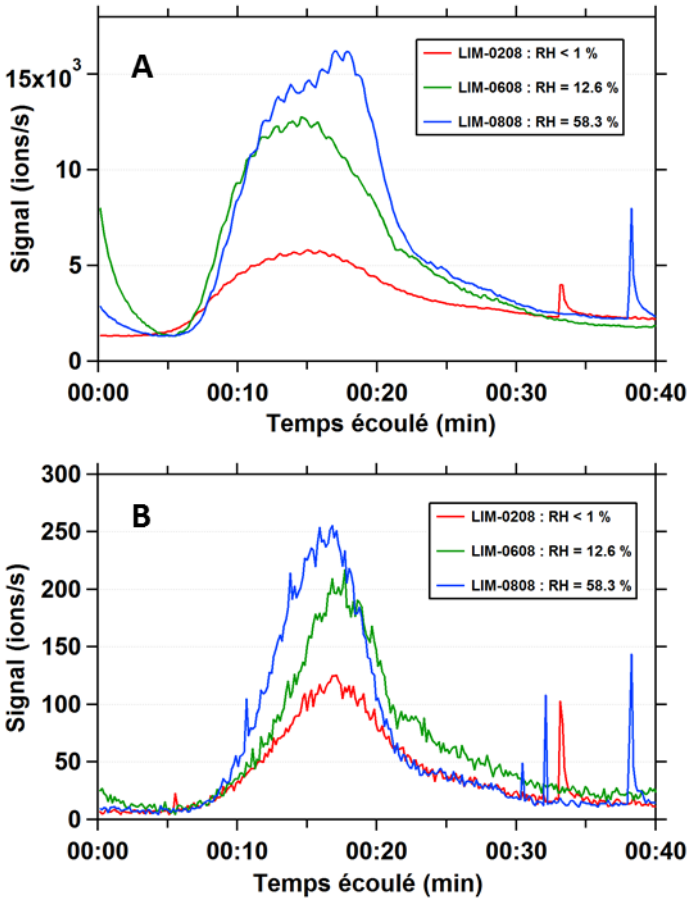


Figure 56 : A - Somme des signaux des composés acides de formule $C_{7\text{-}10}H_yO_z$ pour les expériences « LIM-0208 », « LIM-0608 » et « LIM-0808 ». B - Somme des signaux des composés acides de formule $C_{16\text{-}22}H_yO_z$ correspondant aux dimères de haut poids moléculaire. Le signal est normalisé par rapport à la même valeur de référence.

En effet, un double pic est mesuré et posséde un maximum de désorption plus tardif, témoignant d'une volatilité plus faible et qui n'est pas visible pour les deux autres expériences. Ce deuxième pic est probablement une mesure de dimères ayant été dissociés thermiquement lors de la désorption et étant donc mesurés à des ratios m/Q correspondant aux monomères (**Lopez-Hilfiker et al., 2015**). Les composés dimériques étant moins volatils, leur détection se fait par conséquent plus tardivement. Ceci est visible sur la **Figure 56-B** présentant la somme des signaux des composés C_{16} à C_{22} dont le maximum est mesuré à environ 17 min après le début de la phase de désorption. De même que pour les monomères, l'abondance des dimères est plus importante à mesure que l'on augmente l'humidité relative du système.

Ceci confirme l'importance de l'humidité relative lors d'une réaction d'ozonolyse de monoterpènes pouvant modifier les voies réactionnelles préférentielles, bien que la réactivité des intermédiaires de Criegee envers H_2O soit moins importante que pour d'autres composés. Cependant, la présence de H_2O en très grandes proportions, plusieurs pourcents, rend cette voie réactionnelle significative dans la troposphère.

4 Réaction hétérogène de COV en milieu aqueux acide et formation d'organosulfates

4.1 Objectifs et conditions expérimentales

Les différentes expériences conduites précédemment ont permis d'identifier quelques composés organiques soufrés légers mais les conditions expérimentales n'étant pas optimales à leur formation, d'autres expériences ont été réalisées dans le but de confirmer ou infirmer les voies de formation des OS ($R\text{-}OSO_3H$) à partir des composés effectivement mesurés en phase gazeuse. Pour ce faire, plusieurs COV ont été injectés dans la chambre de simulation en présence de particules d'ensemencement de sulfate d'ammonium acidifiées. Les particules enrichies en H_2SO_4 ont été introduites dans la chambre de simulation atmosphérique en nébulisant une solution de sulfate d'ammonium acidifiée avec de l'acide sulfurique à l'aide d'un générateur d'aérosols (Modèle 3076, TSI instrument, USA). La phase particulaire a été mesurée par FIGAERO-CI-ToF-MS utilisant l'acétate comme réactif d'ionisation. L'humidité relative du système a également été contrôlée afin de fournir un medium aqueux pour que la réaction puisse avoir lieu. L'objectif de ces expériences est donc de déterminer les voies de formation des organosulfates en phase particulaire. Trois types d'expériences ont été menés dans la chambre de simulation HELIOS avec introduction au préalable de particules d'ensemencement acidifiées :

1) Réaction d'estérification de composés alcools
2) Hydrolyse de composés époxydes
3) Réaction d'ozonolyse de COV (TME et limonène)

Chaque type d'expérience correspond à une voie identifiée de formation d'organosulfates. Plusieurs études portant sur la formation d'OS issus de l'oxydation de COV en laboratoire ont été menées pour des composés tels que l'α-pinène (**Iinuma et al., 2004 ; Surratt et al., 2007 ; Surratt et al., 2008 ; Duporté et al., 2016**), l'isoprène (**Jang et al., 2002 ; Czoschke et al., 2003 ; Gomez-González et al., 2007 ; Riva et al., 2016**) ou le limonène (**Iinuma et al., 2007**). Afin de déterminer les voies précises de formation des OS, la réaction hétérogène de certains produits réactionnels issus de l'oxydation de COV a également été étudiée comme des composés contenant des groupements hydroxyles (**Surratt et al., 2007 ; Minerath et al., 2008**), aldéhydes (**Liggio et Li, 2006**) et époxydes (**Minerath et al., 2009**). Les Table 23 et Table 24 présentent respectivement le détail des conditions expérimentales pour l'étude de formation des organosulfates.

Table 23 : Conditions expérimentales des réactions hétérogènes de composés alcools et époxydes.

Expérience	[COV]	$[(NH_4)_2SO_4.H_2SO_4]$	RH ± 2σ	T ± 2σ
	ppb	*µm³ cm⁻³*	*%*	*K*
MeOH-2011	50.7	21.9	61.3 ± 1.7	281 ± 1.7
MeOH-2211	50.5	14.3	76.0 ± 0.8	281 ± 3.3
OHacétone-2111	50.0	23.4	62.8 ± 0.8	283 ± 6.0
Pinacol-2911	≈ 200	21.1	66.9 ± 0.7	288 ± 3.5
LIX-0312	155.5	16.4	68.0 ± 1.1	288 ± 1.6

Table 24 : Conditions expérimentales des réactions d'ozonolyse du TME et du limonène.

Expérience	[COV]	$[O_3]$	$[(NH_4)_2SO_4.H_2SO_4]$	[Piégeur de OH·]	$[SO_2]$	RH ± 2σ	T ± 2σ
	ppb	*ppb*	*µm³ cm⁻³*	*ppm*	*ppb*	*%*	*K*
TME-2311	106	240	24.0	145	0	72 ± 0.9	281 ± 2.6
TME-2811	433	310	23.6	0	0	55 ± 1.0	286 ± 1.9
TME-3011	490	270	22.7	503	0	77 ± 1.3	288 ± 2.8
LIM-0412	43	50/280	12.7/12.5	50	0	74 ± 1.0	288 ± 2.6
LIM-0512	43	84/300	15.5/33.6	37	340	77 ± 1.1	287 ± 2.6
LIM-0612	43	140/290	21.6/16.4	37	0	14 ± 0.2	288 ± 0.7

4.2 Formation d'organosulfates à partir de la réaction d'estérification sur groupement hydroxyle

Cette partie se concentre sur la formation d'OS provenant de l'estérification de groupements alcools avec l'acide sulfurique :

$$R - OH + H_2SO_4 \rightarrow R - OSO_3H + H_2O \qquad \text{(R37)}$$

Le méthanol et l'hydroxyacétone sont des composés ayant été observés lors des expériences précédentes d'ozonolyse du TME. L'ensemble du spectre de masse a été étudié lors de ces réactions, et le profil temporel de l'OS attendu lors de la réaction hétérogène du méthanol avec l'acide sulfurique est présenté dans la **Figure 57**. Ce composé correspond au sulfate de méthyle et mesuré au ratio m/Q = 110.975 Th.

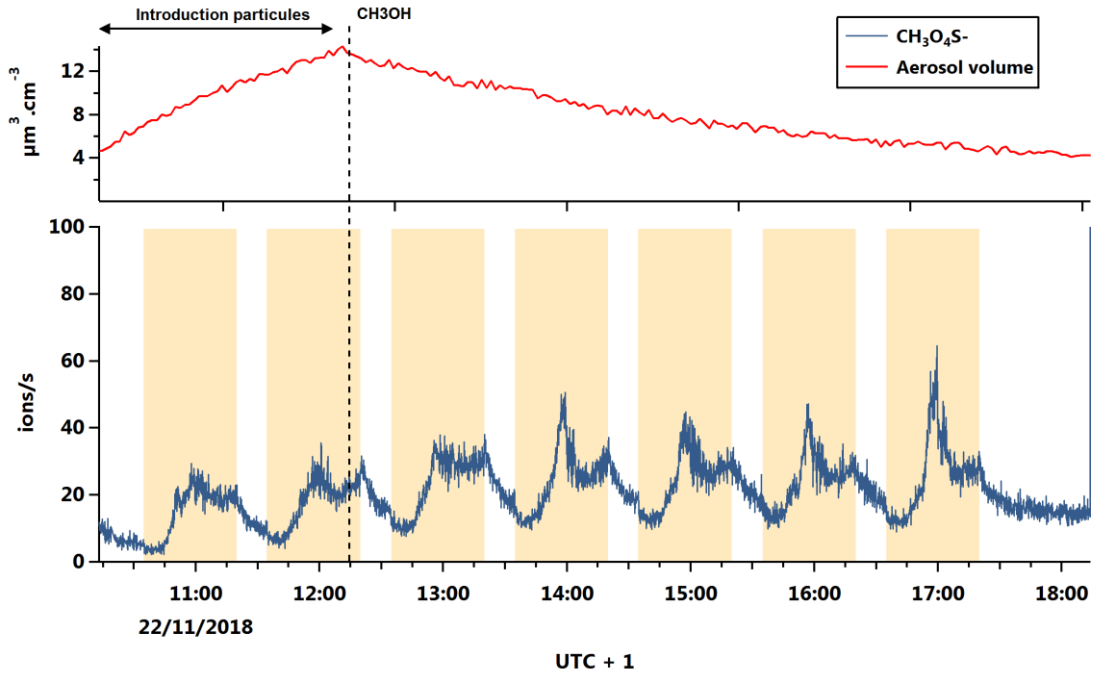


Figure 57 : Haut - Profil temporel de la concentration volumique en aérosols lors de l'expérience « MeOH-2211 ». Bas - Profil temporel du sulfate de méthyle issu de la réaction en phase hétérogène du méthanol avec l'acide sulfurique. Les périodes blanches sont celles correspondant aux périodes de mesure de la phase gaz et de la collecte des aérosols sur le filtre Téflon. Les périodes orange correspondent à la désorption des filtres et donc à la composition chimique de la phase particulaire.

La série temporelle du sulfate de méthyle ne montre qu'une légère augmentation après ajout de méthanol dans le système. La détection de signal avant son ajout peut être liée à des contaminations à l'intérieur de la chambre de simulation ou de l'instrument, ou encore à des interférences provenant des particules d'ensemencement. Cette faible augmentation du signal détecté en phase particulaire est potentiellement due à la forte dépendance en température et donc

à la cinétique lente de cette voie de formation des organosulfates, même pour des aérosols présentant une forte acidité (**Minerath et al., 2008**).

En ce qui concerne la réaction de l'hydroxyacétone, le composé correspondant à l'OS attendu, de formule $C_3H_6O_5S$ (m/Q = 153.994 Th) et correspondant à l'estérification de l'acide sulfurique sur son groupement hydroxyle, n'a été observé qu'en phase gazeuse, ce qui est à ce jour inexpliqué et peut être en réalité un artefact. En effet, la faible pression de vapeur saturante de ce composé devrait provoquer sa perte irréversible sur les parois ou les particules préexistantes et donc empêcher son existence en phase gazeuse. D'autres expériences concernant l'hydroxyacétone sont à prévoir afin de vérifier ce comportement.

Le pinacol est un diol issu de l'ouverture du cycle époxyde du TME-oxyde et présente donc deux groupements hydroxyles susceptibles d'être impliqués dans la formation d'OS par estérification. De même que pour l'hydroxyacétone, l'OS correspondant au pinacol n'a pas été détecté. Néanmoins, un composé présentant une augmentation de signal significative après ajout de pinacol a été mesuré au ratio m/Q = 255.054 Th, mais dont la formule brute n'a pu être clairement identifiée. Outre la température faible et donc peu favorable à la formation d'OS par cette voie réactionnelle, la faible solubilité du pinacol dans l'eau à cette température est également un facteur limitant dans la formation d'OS. Ces différentes expériences ont donc montré que certains OS provenant de l'estérification des alcools avec l'acide sulfurique peuvent être observés. Néanmoins, les faibles températures rencontrées lors de ces expériences ne sont pas favorables à leur formation ce qui limite leur détection, confirmant l'inefficacité de cette voie de formation aux températures habituellement rencontrés dans la troposphère. Ainsi, d'autres voies de formation sont à explorer.

4.3 Formation d'organosulfates par hydrolyse du limonène-oxyde en milieu acide

Plusieurs études antérieures se sont focalisées sur la production d'OS provenant de la réaction hétérogène de certains époxydes. Ces études ont montré la faisabilité de cette voie réactionnelle et son importance dans l'atmosphère. En effet, le rendement en OS dépend de façon linéaire de la concentration en sulfate totale pour des époxydes structurellement simples (**Minerath et al., 2008**) et pour l'α-pinène-oxyde (**Lal et al., 2012 ; Iinuma et al., 2009**), ce dernier étant considéré comme une source d'OS importante (**Duporté et al., 2016**). L'implication du limonène-oxyde dans la formation des OS n'est que peu documentée dans la littérature à ce jour. **Wang et al. (2012)** ont étudié le rôle du limonène-oxyde dans la formation d'OS au moyen d'une solution de limonène-oxyde et H_2SO_4. Ils indiquent la plus forte réactivité envers H_2SO_4 du limonène-oxyde par rapport au limonène. Ces auteurs proposent qu'à l'instar de l'α-pinène-oxyde, la formation d'OS s'effectue par catalyse acide provoquant l'ouverture du cycle époxyde et l'attachement de l'ion HSO_4^- au carbocation produit par

substitution nucléophile. Aucune autre étude en chambre de simulation et présentant des conditions plus proches de celles rencontrées dans l'atmosphère n'a été réalisée.

Dans ce travail, nous avons donc réalisé la réaction d'hydrolyse du limonène-oxyde ($C_{10}H_{16}O$) en présence de sel d'ammonium enrichie en acide sulfurique. La **Figure 58** montre la formation du composé organosulfate $C_{10}H_{18}O_5S$ (m/Q = 250 Th).

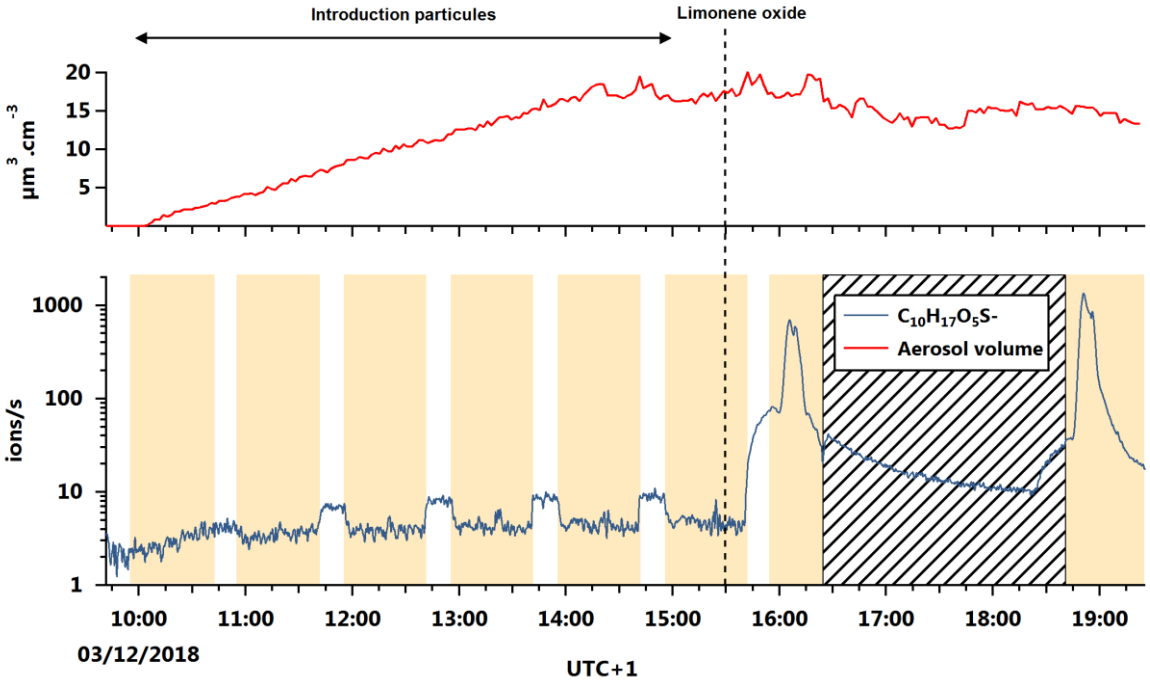


Figure 58 : Haut - Profil temporel de la concentration volumique en aérosols. Bas - Profil temporel de l'OS de formule $C_{10}H_{17}O_5S^-$ lors de l'expérience « LIX-0312 ». La période hachurée en noir a été exclue de l'analyse du fait d'un problème d'acquisition.

La formation de l'organosulfate $C_{10}H_{18}O_5S$ semble être importante, avec un signal supérieur de deux ordres de grandeur après introduction du limonène-oxyde. De plus, il est observé que la décroissance de la concentration volumique en aérosol est ralentie, potentiellement due à la formation d'une fraction organique en phase particulaire liée à l'hydrolyse du limonène-oxyde. De plus, la formation du disulfate $C_{10}H_{18}O_8S_2$ (m/Q = 330 Th) est également observée, bien que moins importante que celle de $C_{10}H_{18}O_5S$ (**Figure 59**). En effet, la production de $C_{10}H_{18}O_8S_2$ pourrait provenir de la réaction de $C_{10}H_{18}O_5S$ avec les ions sulfates pour former le disulfate correspondant par estérification. Le profil temporel du $C_{10}H_{18}O_8S_2$ sur la **Figure 59** montre un signal très faible en phase gazeuse qui, associé à un signal de désorption maximal plus tardif pourrait indiquer une pression de vapeur saturante nettement plus basse que celle de $C_{10}H_{18}O_5S$ et confirmerait donc la présence de deux groupements sulfates au sein de la molécule.

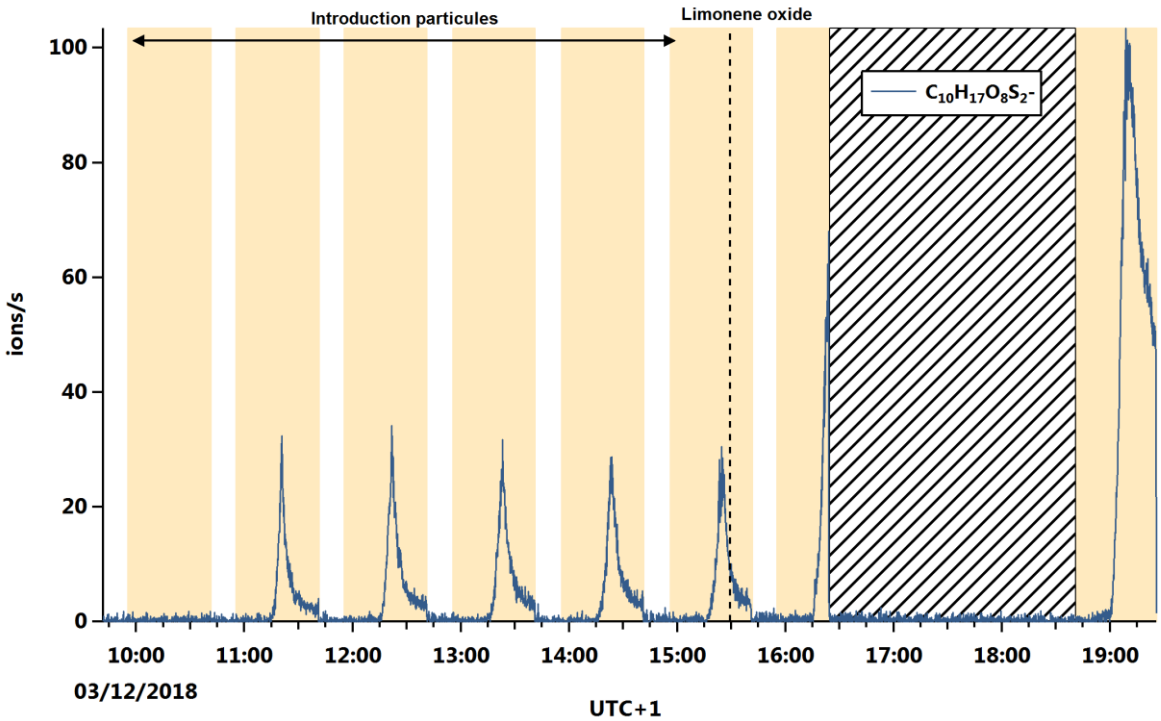


Figure 59 : Profil temporel de l'OS de formule $C_{10}H_{17}O_8S_2^-$ lors de l'expérience « LIX-0312 ». La période hachurée en noir a été exclue de l'analyse du fait d'un problème d'acquisition.

Ainsi, d'après cette expérience, la formation d'OS issus de la catalyse acide du limonène-oxyde semble être une voie viable dans ces conditions expérimentales. De manière analogique aux études précédemment menées sur les composés époxydes (**Lal et al., 2012** pour l'α-pinène-oxyde), un schéma de formation peut en être déduit (**Schéma 2**).

La première étape de ce mécanisme consiste en l'ajout d'un proton disponible du fait de l'acidité du milieu sur l'oxygène du groupement époxyde, formant ainsi un époxyde protoné (1). Celui-ci peut ensuite subir une rupture du cycle époxyde menant à la formation d'un groupement hydroxyle et d'un carbocation en position α par rapport à ce groupement *via* une substitution nucléophile de type 1 (SN1) (2-a). HSO_4^- étant une espèce nucléophile, il va ainsi attaquer le carbocation pour former le produit (3-a).

Le composé (1) peut également subir une substitution nucléophile de type 2 (SN2). Dans un milieu contenant de l'acide sulfurique, la substitution se fera par l'ion HSO_4^- pour aboutir à la formation de l'organosulfate (3-b). Dans un milieu faiblement acide, la substitution se fera par ajout de l'ion OH^- pour former le diol correspondant (3-c) pouvant ensuite former les composés (3-a) ou (3-b) par estérification du groupement alcool. Le composé (3-c) n'a logiquement pas été observé en phase particulaire par acétate-CI-ToF-MS du fait de sa faible acidité et donc de sa faible capacité à être ionisé par l'ion acétate. De plus, comme vu dans la section précédente et dans la littérature, cette voie réactionnelle étant peu favorable, il s'agit ici d'une voie mineure. Avec une technique de spectrométrie

de masse à temps de vol conventionnelle, sans séparation préalable à l'analyse, la séparation des isomères n'est pas possible, et donc les composés (3-a) et (3-b) ne peuvent pas être identifiés de manière distincte. Enfin, l'estérification sur les groupements alcools des espèces (3-a) et (3-b) conduisent à la formation du disulfate (4) qui lui a été observé bien qu'en faible quantité, confirmant la faible efficacité de cette voie réactionnelle.

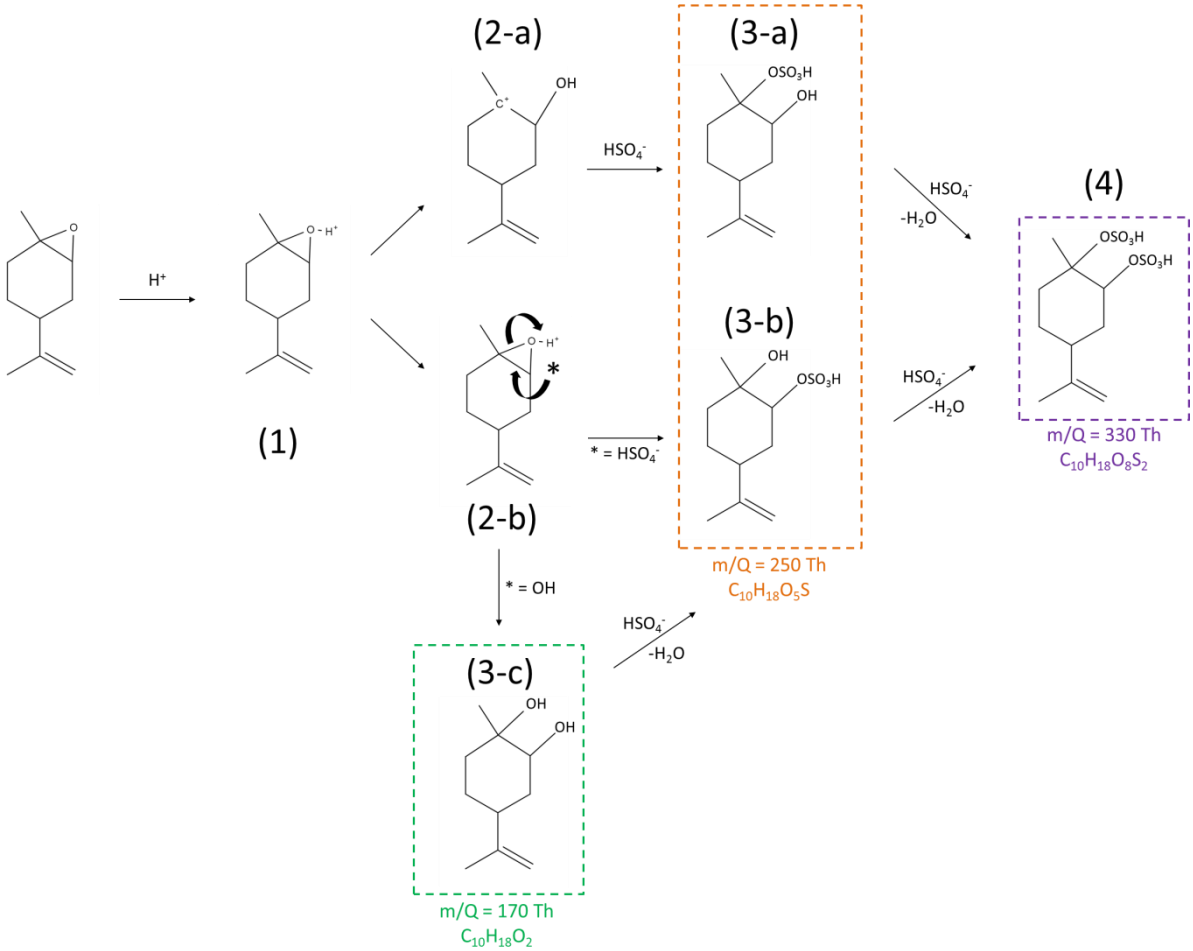


Schéma 2 : Mécanisme proposé pour la formation d'organosulfates par catalyse acide du limonène-oxyde.

4.4 Formation hétérogène d'organosulfates à partir de la réaction d'ozonolyse de COV

4.4.1 Ozonolyse du 2,3-diméthyl-2-butène (TME) en présence de particules acidifiées

Si l'ozonolyse du TME est une réaction d'oxydation relativement bien documentée, sa capacité à former des composés soufrés n'a pas été étudiée à ce jour et ce travail constitue la première observation en conditions de laboratoire. D'après les réactions hétérogènes en milieu aqueux décrites dans les **Sections 4.2 et 4.3** de ce chapitre, un certain nombre d'OS doivent ainsi se former que ce soit par estérification d'un groupement alcool, bien que cette réaction soit limitante dans nos conditions expérimentales, soit par hydrolyse du TME-oxyde pouvant être généré par la voie dioxirane de l'ozonolyse du TME. Le profil temporel du composé ayant pour précurseur le TME-oxyde, de formule $C_6H_{14}O_5S$ (m/Q = 198.056 Th), aussi appelé 2-hydroxy-2,3-dimethyl-3-sulfatobutane, est présenté dans la **Figure 60**, en parallèle de l'évolution de la concentration volumique en aérosols. Après introduction de l'ozone et initiation de la réaction, le signal de l'ion $C_6H_{13}O_5S^-$ augmente de façon significative en phase particulaire. Le panel C de la **Figure 60** montre la superposition des périodes de désorption obtenues pour ce composé et montre clairement l'augmentation du signal par rapport à une période de référence prise avant réaction. Le deuxième pic de désorption semble correspondre à une interférence présente lors de l'ajout des particules d'ensemencement diminuant avec le temps du fait de la perte des aérosols par dilution et sur les parois de la chambre de simulation. De même, le signal de l'ion $C_6H_{13}O_5S^-$ diminue avec le temps du fait de cette perte en aérosols. Ceci montre donc la présence de l'OS issu de l'hydrolyse du TME-oxyde. En effet, bien que les rendements de ces composés soient faibles, les composés époxydes sont très réactifs.

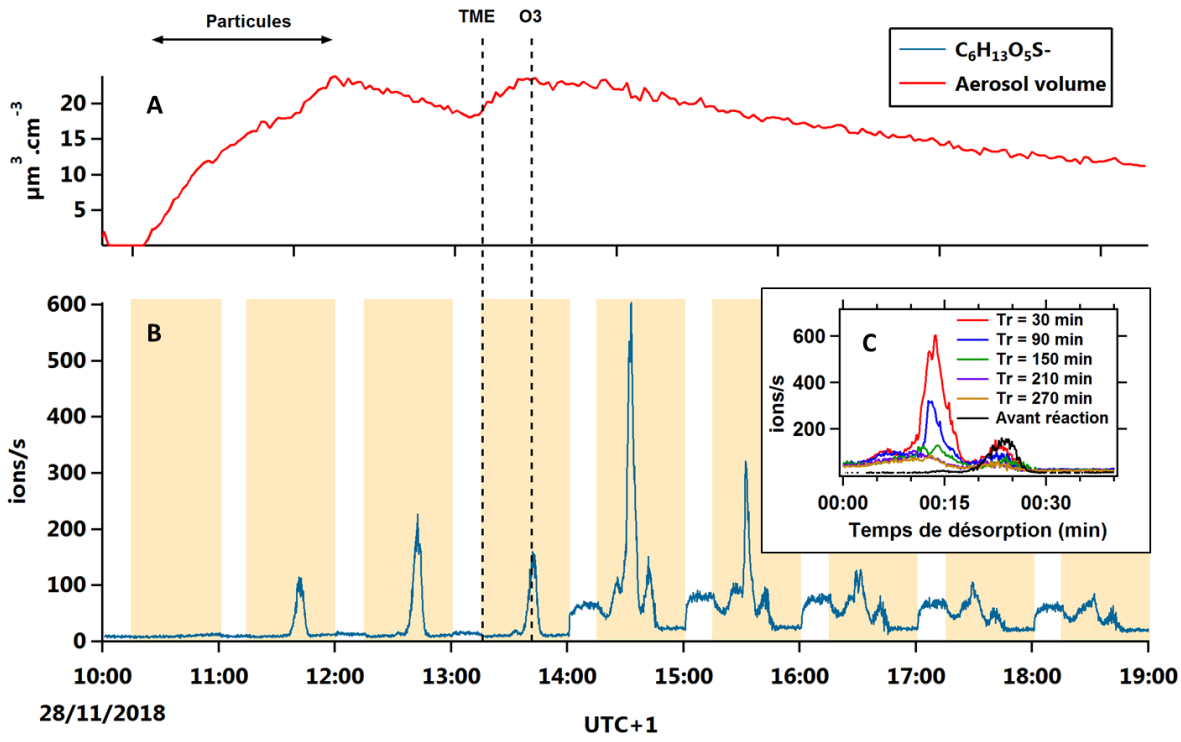


Figure 60 : A - Série temporelle de la concentration volumique en aérosols, exprimée en µm^3.cm^{-3}. B - Profil temporel de l'ion $C_6H_{13}O_5S^-$ (m/Q = 197 Th) pour l'expérience « TME-2811 ». C - Superposition des périodes de désorption. Tr correspond au temps de réaction entre l'injection d'ozone et la période de prélèvement sur filtre.

Egalement d'après la **Figure 60-A**, la présence de TME conduit à une augmentation du volume en aérosol avant même que la réaction ne soit initiée. Cette observation rejoint celle illustrée par **Liggio et Li (2006)** où un certain nombre de composés oléfiniques tels que le limonène, le β-pinène et le linalool réagissent en phase hétérogène en milieu acide de manière significative avec dans le même temps, une augmentation de la fraction organique au sein de l'aérosol. Davantage d'investigations sur le devenir du TME en présence de particules d'ensemencement acidifiées et sa contribution dans la formation d'organosulfates sont néanmoins nécessaires.

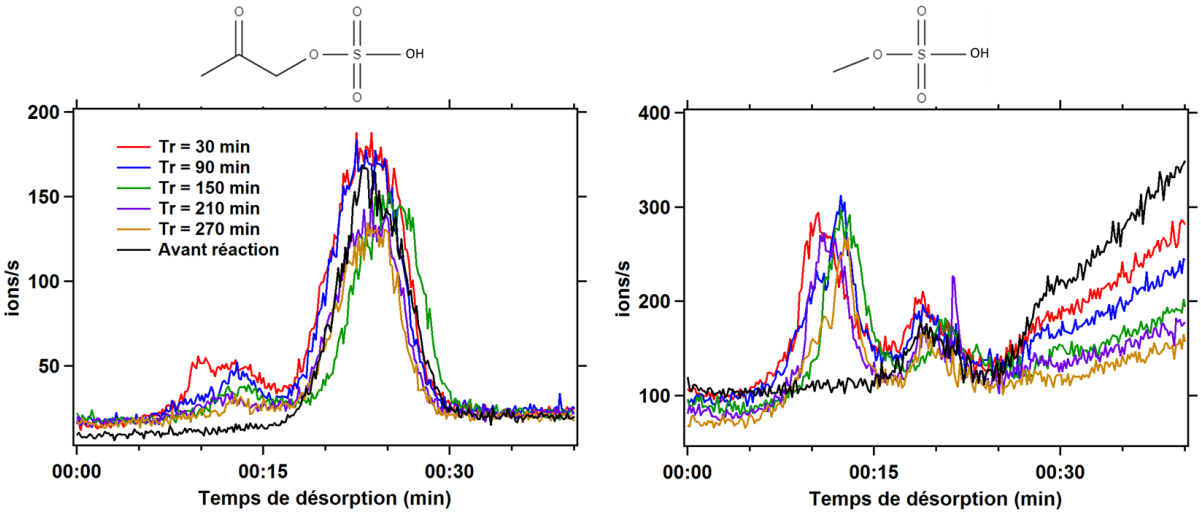


Figure 61 : Superposition des périodes de désorption pour les OS m/Q = 154 Th (gauche) et m/Q = 112 Th (droite) pour l'expérience « TME-2811 ». Tr correspond au temps de réaction entre l'injection d'ozone et la période de prélèvement sur filtre.

D'autres OS tels que CH_3OSO_3H (m/Q = 112 Th) et $CH_3COCH_2OSO_3H$ (m/Q = 154 Th) ont été identifiés en phase particulaire lors de cette expérience (**Figure 61**). Les signaux mesurés durant la désorption des filtres Téflon montrent deux pics consécutifs pour ces deux OS. De manière similaire à l'OS présenté dans la **Figure 60-C**, le deuxième pic est probablement issu des particules d'ensemencement acidifiées. Dans le cas du CH_3OSO_3H, une augmentation constante du signal est également visible en fin de cycle de désorption qui tend à diminuer avec le temps. Ce genre de comportement est caractéristique d'une contamination au niveau des surfaces de l'instrument.

Bien que la réaction d'estérification ait conduit à la formation de composés organosoufrés au sein de la phase particulaire, son rendement de formation reste très faible devant la réaction d'ozonolyse des alcènes et l'hydrolyse de composés époxydes par catalyse acide. Cette observation est également corroborée par les résultats des études précédentes réalisées avec une série de composés alcools (**Minerath et al., 2008**). En effet, la présence du CH_3OSO_3H et $CH_3COCH_2OSO_3H$ parmi les organosulfates identifiés pourrait provenir respectivement de la réaction d'estérification du méthanol et de l'hydroxyacétone, également observés parmi les produits d'ozonolyse du TME en phase gazeuse.

L'expérience « TME-3011 » a été réalisée en présence de cyclohexane en large excès afin de s'assurer du piégeage quasi-total des radicaux OH· pouvant interférer avec la réaction d'ozonolyse. De plus, une collecte des particules a été effectuée entre l'ajout de TME et l'initiation de la réaction afin d'évaluer l'impact des particules acidifiées sur la capture de TME. La **Figure 62** montre les séries temporelles de la concentration volumique en aérosol (A) et de l'ion $C_6H_{13}O_5S^-$ (B) pour l'expérience « TME-3011 ». A l'inverse de l'expérience « TME-2811 », aucun phénomène de grossissement n'est observé ici après ajout de TME. L'ajout au préalable d'une grande quantité de cyclohexane alors même

que les particules d'ensemencement étaient en cours d'injection a peut-être induit une capture de cyclohexane sur les particules acidifiées, limitant ainsi la capture du TME injecté en quantité beaucoup plus faible. Au moment de l'ajout de cyclohexane, le profil temporel du volume d'aérosols semble augmenter légèrement sans modification des paramètres d'introduction des particules ou du SMPS, étayant ainsi l'hypothèse d'une capture de cyclohexane sur les particules d'ensemencement.

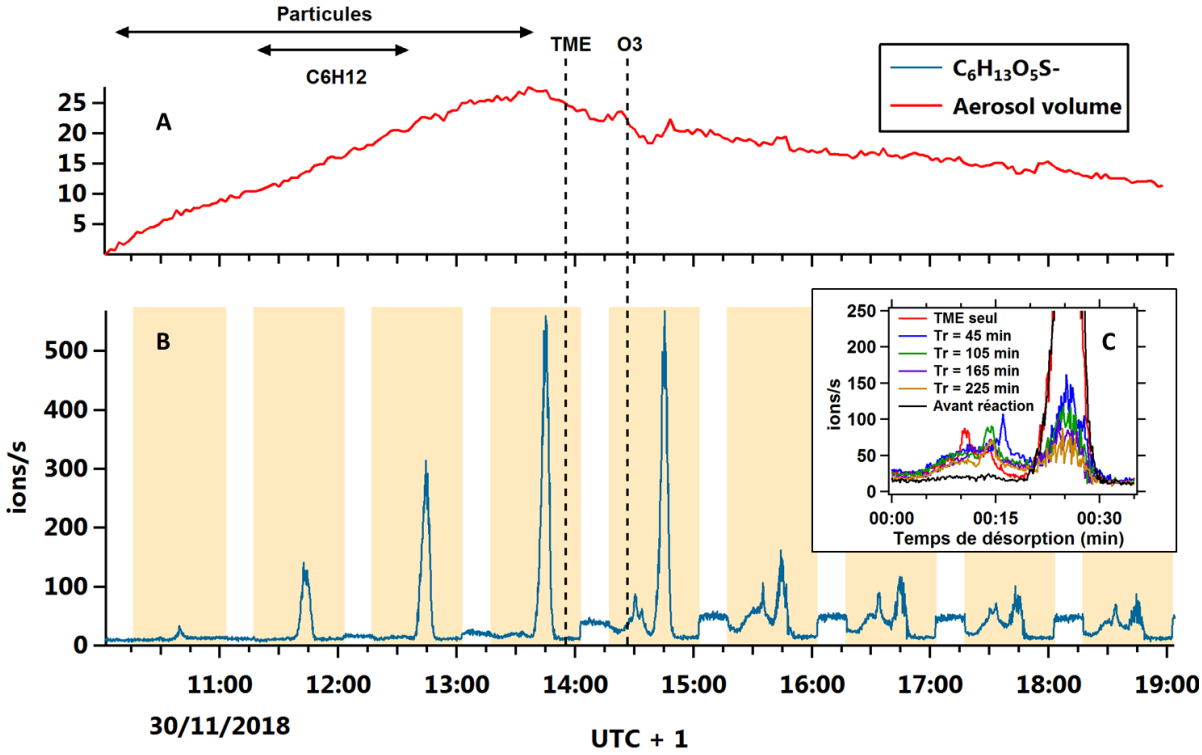


Figure 62 : A - Série temporelle de la concentration volumique en aérosols, exprimée en µm³.cm⁻³. B - Profil temporel de l'ion $C_6H_{13}O_5S^-$ (m/Q = 197 Th) pour l'expérience « TME-3011 ». C - Superposition des périodes de désorption. Tr correspond au temps de réaction entre l'injection d'ozone et la période de prélèvement sur filtre.

Le panel C de la **Figure 62** représente les périodes de désorption superposées afin de mieux visualiser le signal de l'ion $C_6H_{13}O_5S^-$ à des temps de réaction différents. Toute comme pour l'expérience « TME-2811 », deux pics de désorption sont également visibles, mais seul le premier pic apparaît après ajout de TME. Le deuxième mode, quant à lui, apparaît à l'introduction des particules d'ensemencement acidifiées. Etonnamment, il semble que l'ion $C_6H_{13}O_5S^-$ apparaisse avant introduction d'ozone, soit uniquement lorsque le TME est présent dans le système (courbe rouge) et avec un signal moins important que pour l'expérience « TME-2811 ». La présence d'impuretés oxygénées au sein de la solution de TME, ou bien une oxydation lors de son introduction a pu être responsable de la présence de TME-oxyde. Bien qu'un composé ayant la masse du TME-oxyde ait été mesuré par PTR-ToF-MS lors de l'introduction du TME et conforte donc l'hypothèse de la présence d'impuretés dans la solution de TME, cet effet doit être étudié plus en détail.

D'autre part, le plus faible signal peut être la conséquence de la présence de cyclohexane sur la surface ou dans le volume des particules, limitant ainsi la capture du TME-oxyde. Cependant, ceci peut aussi être dû à la formation moindre de TME-oxyde lors de la réaction d'ozonolyse seule ou des interférences liées à la présence de cyclohexane en grande quantité affectant ainsi les propriétés physico-chimiques de l'aérosol. Au maximum de la concentration en particules dans la chambre de simulation, la surface spécifique de l'aérosol a été mesurée à 8 (± 0.1).10^8 $nm^2.cm^{-3}$. Cette valeur est trois ordres de grandeur inférieure à la surface interne de la chambre, indiquant que la majeure partie du cyclohexane injecté se perd sur les parois plutôt que sur l'aérosol. Néanmoins, lorsque l'on considère la grande concentration de cyclohexane et sa pression de vapeur saturante, cela correspond à un aérosol composé de 60 ± 20% de cyclohexane à une concentration de C_6H_{12} = 503 ppm. Si cette valeur demeure importante, elle limite mais n'empêche cependant pas la capture réactive du TME ou de ses produits d'oxydation à la surface des particules. La présence de TME-oxyde ne peut s'expliquer par l'oxydation du TME par OH· d'un point de vue mécanistique, mais plutôt par la présence de TME-oxyde dans la solution de TME utilisée.

Le mécanisme proposé pour la formation de l'OS $C_6H_{14}O_5S$ à partir du TME-oxyde (**Schéma 3**) est l'analogie de celui présenté dans le cas de la formation d'OS à partir du limonène-oxyde. L'étape initiale d'oxydation par les radicaux OH aboutit à la formation du TME-oxyde qui réagit ensuite en phase hétérogène par catalyse acide. Suivant les conditions de pH du milieu, le carbocation généré produira soit le composé $C_6H_{14}O_5S$, soit le pinacol ($C_6H_{14}O_2$), non mesuré avec le système FIGAERO-CIMS en mode acétate.

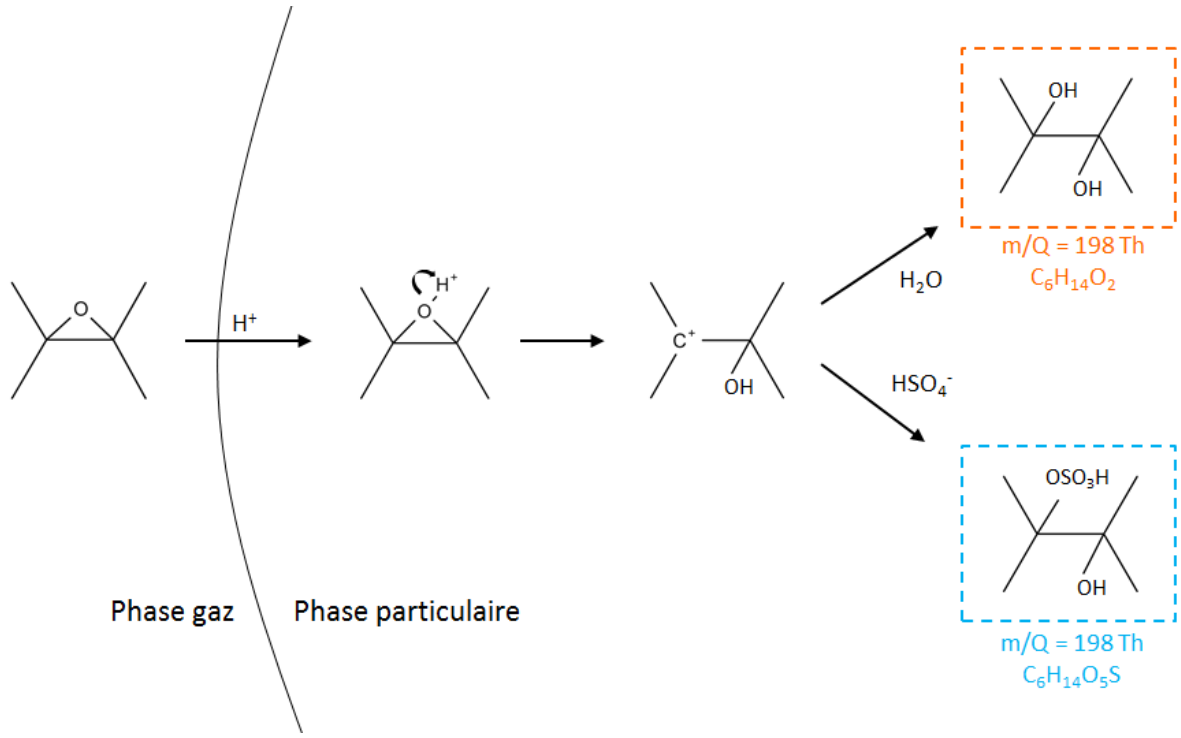


Schéma 3 : Proposition de mécanisme aboutissant à la formation du composé organosoufré $C_6H_{14}O_5S$ à partir de la capture réactive du TME-oxyde sur une particule acidifiée.

Les OS provenant de l'hydroxyacétone et du méthanol sont également mesurés en plus faible quantité par rapport à l'expérience « TME-2811 » (**Figure 63**) aux conditions de concentration en TME et ozone pourtant similaires mais sont néanmoins présents après initiation de la réaction d'ozonolyse. En effet, en présence de TME uniquement (courbe rouge), ces OS ne sont pas détectés.

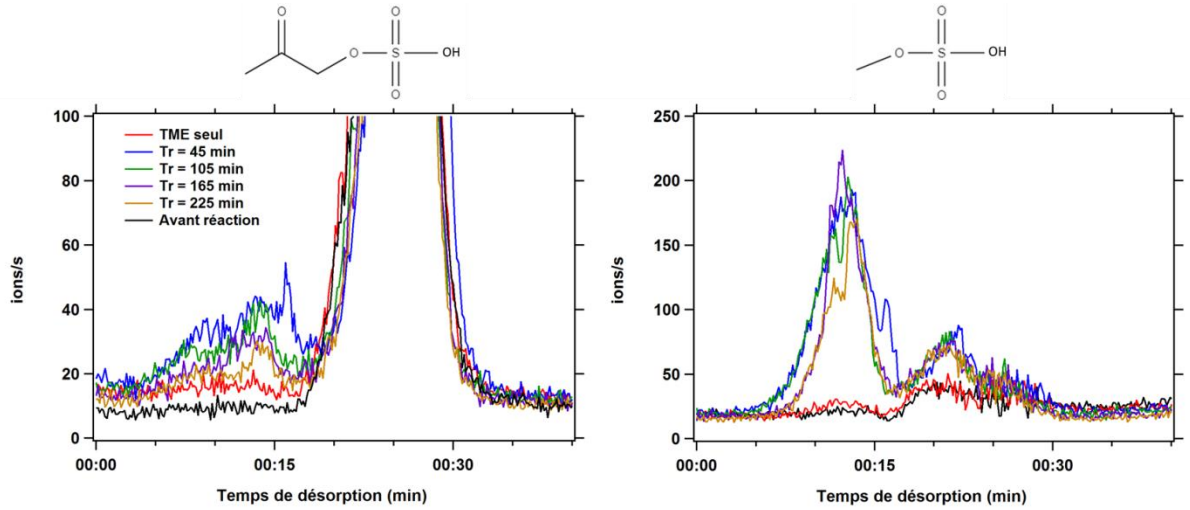


Figure 63 : Superposition des périodes de désorption pour les OS m/Q = 154 Th (gauche) et m/Q = 112 Th (droite) pour l'expérience « TME-3011 ». Tr correspond au temps de réaction entre l'injection d'ozone et la période de prélèvement sur filtre.

4.4.2 Ozonolyse du limonène en présence de particules acidifiées

La réaction hétérogène du limonène-oxyde aboutit à la formation de composés soufrés mono et di-sulfatés comme précédemment vu dans la **Section 4.3** de ce chapitre. Néanmoins, la formation de ces composés époxydes précurseurs ne semble pas être favorisée en absence de radicaux OH· d'après la section précédente. Lors de l'expérience « LIM-0412 », du cyclohexane a été ajouté au système en même temps que l'introduction de particules. L'ajout de limonène n'a pas eu d'effet sur le signal de l'OS $C_{10}H_{17}O_5S$- (**Figure 64**), qui augmente ensuite du fait de l'initiation de la réaction d'ozonolyse.

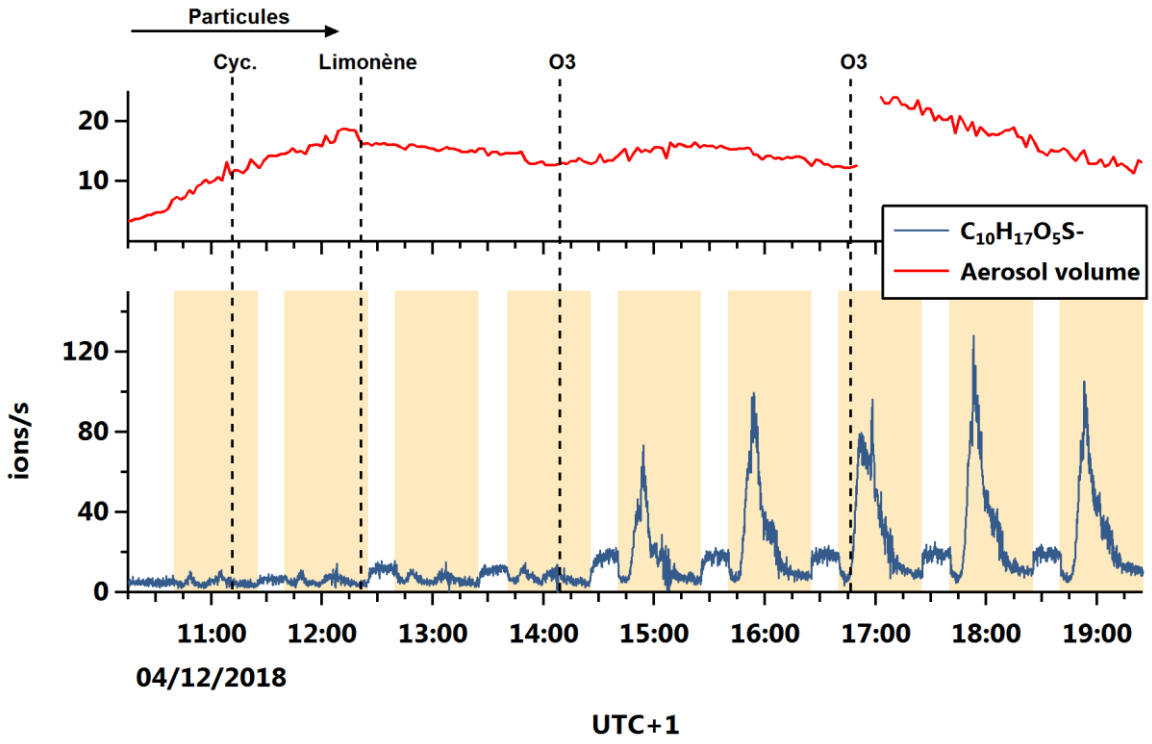


Figure 64 : Haut - Série temporelle de la concentration volumique en aérosols, exprimée en µm³.cm⁻³. Bas - Profil temporel de l'ion $C_{10}H_{18}O_5S^-$ (m/Q = 197 Th) pour l'expérience « LIM-0412 ».

La détection de l'OS $C_{10}H_{18}O_5S$ montre la faisabilité de la formation d'OS lors d'une réaction d'ozonolyse à partir du composé époxyde dérivé du monoterpène (**Schéma 2**). Le signal demeure cependant relativement faible comparé à d'autres composés organiques produits par la réaction, indiquant l'importance mineure de la voie de formation des composés époxydes lors d'une réaction d'ozonolyse. A la différence de l'expérience « LIX-0312 » où une grande concentration en limonène-oxyde a été injectée comparativement à ce que produit l'ozonolyse du limonène dans les conditions de l'expérience « LIM-0412 », l'OS disulfaté $C_{10}H_{18}O_8S_2$ (m/Q = 330 Th) n'a pas été détecté.

Le décrochement observé sur le profil temporel de la concentration volumique est dû au changement de la colonne DMA afin de mesurer des particules de diamètre de mobilité plus important.

Les colonnes DMA 3085 et 3081 possèdent respectivement une gamme de mesure allant de 10.9 à 478.3 nm et de 14.6 à 661.2 nm. Ainsi, toutes les particules ayant un diamètre de mobilité au-dessus de la gamme de mesure de la première colonne DMA sont inclues dans la mesure effectuée avec la seconde colonne, induisant une augmentation de la concentration volumique. On remarque clairement l'augmentation de la concentration volumique après initiation de la réaction d'ozonolyse, liée à l'agglomération des produits réactionnels sur les particules d'ensemencement préexistantes.

L'un des objectifs des expériences d'ozonolyse du limonène était de comparer la production de composés organosoufrés dans différentes conditions expérimentales (cf. **Table 21**). L'introduction de SO_2 dans le système (« LIM-0512 ») avait pour but de faire réagir préférentiellement les intermédiaires de Criegee afin d'évaluer leur rôle dans la formation des OS. La diminution de l'humidité relative (« LIM-0612 ») permet d'abaisser le pH des aérosols et donc de vérifier l'impact de l'acidité des particules. La présence de SO_2 semble inhiber la formation de l'OS $C_{10}H_{18}O_5S$. (**Figure 65**).

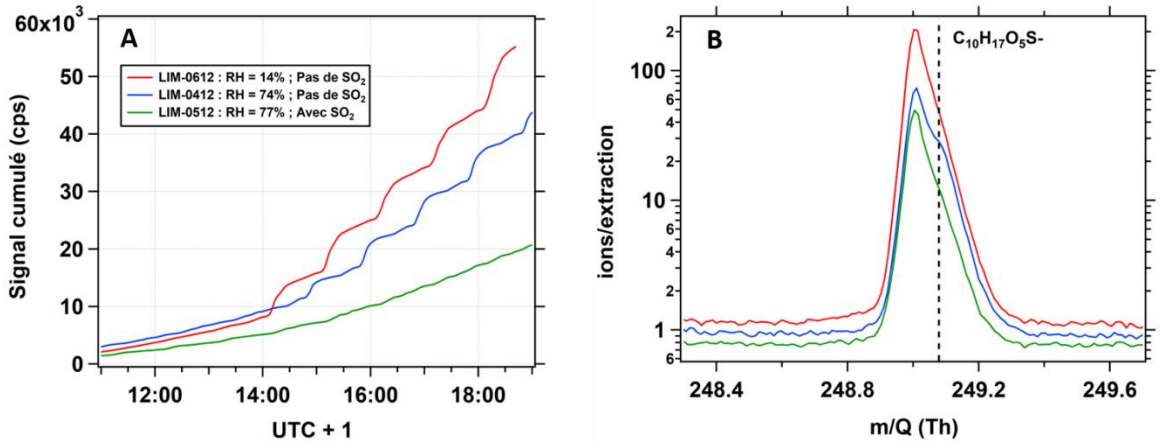


Figure 65 : A - Somme cumulée des signaux de l'ion $C_{10}H_{17}O_5S^-$ pour les expériences « LIM-0412 », « LIM-0512 » et « LIM-0612 ». B – Spectres de masse moyens centrés autour de la masse m/Q = 249 Th, moyennés sur la dernière période de désorption. Tous les signaux sont normalisés par rapport à la somme des ions primaires et la même valeur de référence (1.10^6 ions/s).

En effet, l'augmentation du signal mesuré est la moins importante pour l'expérience « LIM-0512 », où SO_2 est présent. A l'inverse, le signal de l'ion $C_{10}H_{17}O_5S^-$ est plus important à plus faible humidité relative, donc à pH plus faible, ce qui concorde avec les observations faites dans la littérature. Les incréments sur les différentes courbes de la **Figure 65-A** correspondent aux différentes périodes de désorption qui ne sont pas visibles pour l'expérience « LIM-0512 » (courbe verte), indiquant la très faible présence voire l'absence de ce composé dans les conditions de cette expérience. L'influence de SO_2 sur la présence de cet OS est inattendue, dans la mesure où SO_2 piège les intermédiaires de Criegee une fois que ceux-ci sont formés. Or, leur voie de formation est en concurrence directe avec la voie de formation du limonène-oxyde, et SO_2 ne devrait pas avoir d'influence sur le rapport de branchement entre la formation des sCI et la formation de l'époxyde, excepté si l'époxyde est également formé par

décomposition des sCI ou par une voie alternative. Néanmoins, l'ion $C_{10}H_{17}O_5S^-$ ayant une masse proche d'un composé abondant, ceci complexifie son identification du fait de la résolution en masse insuffisante pour les séparer et pouvant induire une surestimation de cet ion (**Figure 65-B**).

La tendance observée pour l'ion $C_{10}H_{17}O_5S^-$ est également visible lorsque l'on considère l'ensemble du spectre de masse. La faible humidité, donc un pH plus faible, semble avoir une grande influence sur l'abondance des masses m/Q > 300 Th (**Figure 66**), à l'inverse de ce qui avait été observé lors de l'ozonolyse du limonène quand les particules d'ensemencement n'étaient pas dans le système (**Section 3.2, Figure 56**), soulignant l'effet des particules précurseurs sur un système chimique.

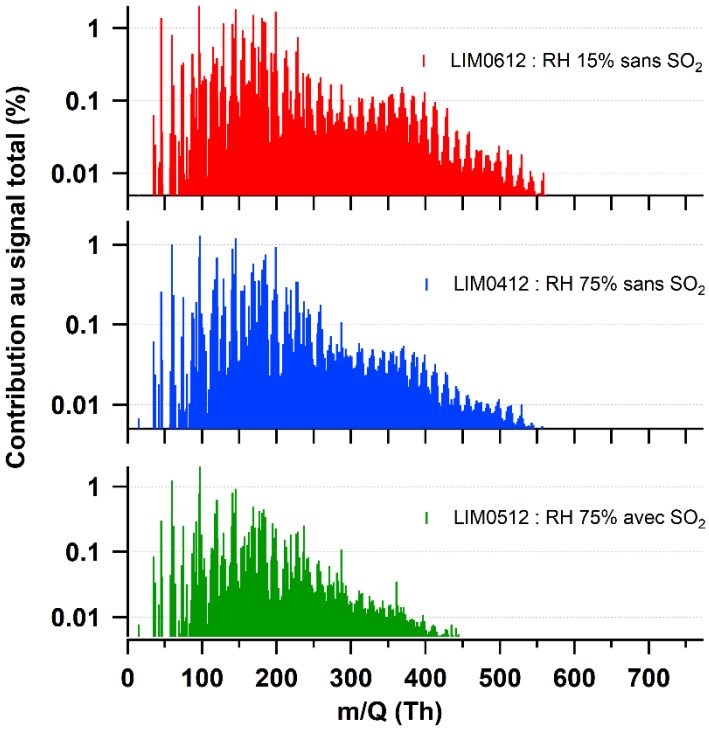


Figure 66 : Spectres de masses moyens des périodes de désorption après initiation de la réaction pour un temps réactionnel similaire.

Par ailleurs, la présence de SO_2 diminue considérablement la présence de ces composés de haut poids moléculaire, corroborant donc l'importance des intermédiaires de Criegee dans la formation de composés de faible volatilité participant à la formation d'AOS.

Dans une réaction d'ozonolyse et en présence de piégeurs de radicaux OH·, l'ajout de SO_2 induit une production d'acide sulfurique par réaction avec les intermédiaires de Criegee R·OO· (**Heine et al., 2018**) :

$$R_1R_2 \cdot COO \cdot + SO_2 \rightarrow SO_3 + R_1R_2CO \qquad \text{(R22)}$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \qquad \text{(R23)}$$

La **Figure 67** montre en effet l'abondance plus importante d'acide sulfurique dans l'expérience contenant du SO_2 (« LIM-0512 ») alors que la plus faible abondance est mesurée pour l'expérience à faible humidité relative (« LIM-0612 »). La plus faible abondance de composés organosoufrés mesurée lors de l'expérience contenant du SO_2 implique donc que la réaction hétérogène entre l'acide sulfurique et les produits d'oxydation est limitée. A l'inverse, lorsque l'humidité est plus faible, l'acide sulfurique semble réagir de manière plus efficace afin de produire des composés organosoufrés et de masse moléculaire plus importante.

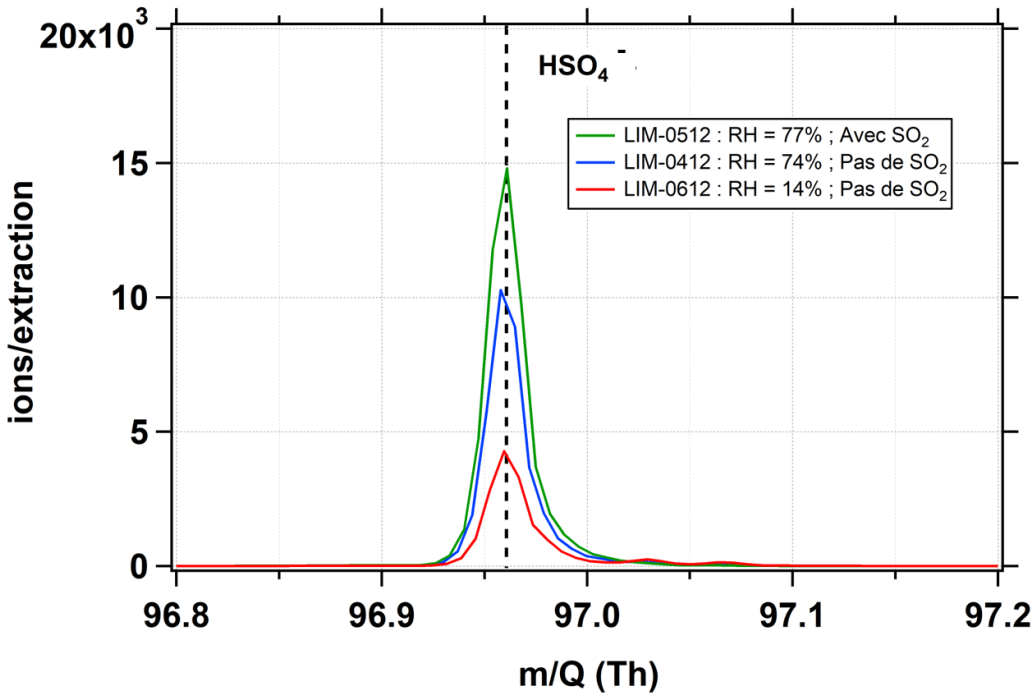


Figure 67 : Spectres de masses centrés sur le ratio m/Q correspondant à l'acide sulfurique pour les expériences « LIM-0412 », « LIM-0512 » et « LIM-0612 ». Les spectres de masses sont moyennés sur la dernière période de désorption.

4.4.3 Décroissance du limonène-oxyde dans différentes conditions expérimentales

Lors des expériences d'ozonolyse du limonène décrites dans les sections précédentes, l'ozone a été rajouté alors que le limonène se trouvait déjà dans la chambre de simulation. Le limonène-oxyde, mesuré par PTR-ToF-MS ($C_{10}H_{16}O[H^+]$; m/Q = 153 Th), a été détecté en faible quantité lors de l'ajout du limonène avant initiation de la réaction, pouvant alors s'agir d'impuretés dans la solution mère de limonène ou de son oxydation lors de l'introduction dans la chambre de simulation. Néanmoins, la réaction d'ozonolyse du limonène produit également du limonène-oxyde qui est ensuite consommé par l'ozone. Le limonène-oxyde a perdu sa double liaison endocyclique lors de la réaction préférentielle de l'ozone avec celle-ci, et ne comporte donc plus qu'une seule double liaison en position terminale.

L'évaluation de la vitesse de consommation du limonène-oxyde avec l'ozone est donc un moyen d'évaluer les processus chimiques impliquant la disparition du limonène-oxyde et l'efficacité de production d'un deuxième groupement époxyde capable ainsi de générer un OS par la même voie réactionnelle vue précédemment (**Schéma 2**). Une méthode relative par rapport à la réaction entre le limonène et l'ozone a été utilisée pour les trois expériences « LIM-0412 », « LIM-0512 » et « LIM-0612 » et ont fourni les valeurs résumées dans la **Table 25**. Les valeurs sont corrigées des phénomènes de pertes également montrés dans la **Table 25.**

Table 25 : Taux de perte et ratios $\tau_{époxyde}/\tau_{limonène}$ entre le limonène-oxyde et le limonène vis-à-vis de leur réaction avec l'ozone. Les composés sont mesurés par PTR-ToF-MS.

	LIM-0412		LIM-0512		LIM-0612	
	$\frac{\tau_{époxyde}}{\tau_{limonène}}$	σ	$\frac{\tau_{époxyde}}{\tau_{limonène}}$	σ	$\frac{\tau_{époxyde}}{\tau_{limonène}}$	σ
Réaction 1	0.229	0.003	0.290	0.006	0.578	0.005
Réaction 2	0.346	0.043	0.481	0.020	0.535	0.008
Perte (± 2 σ) /s-1	1.39×10^{-5} (± 2.16×10^{-7})		1.39×10^{-5} (± 2.16×10^{-7})		1.20×10^{-5} (± 3.25×10^{-7})	

Etant donné que deux ajouts d'ozone ont été effectués, le deuxième ajout permettant de s'assurer de la complète oxydation du limonène, les ratios $\tau_{\text{époxyde}}/\tau_{\text{limonène}}$ pour les deux réactions ont pu être extraits pour chacune des expériences. On remarque, d'une part, une consommation plus rapide du limonène-oxyde lors de l'expérience « LIM-0612 », soit à plus faible humidité relative. Ceci peut être dû à la perte plus rapide du limonène-oxyde présent en phase gaz qui se transfère alors vers la phase particulaire, pouvant mener à la production de l'OS $C_{10}H_{12}0_5S^-$ et confirmant ainsi l'influence négative de l'humidité relative sur la formation d'OS. D'autre part cependant, la présence de SO_2 à humidité relative constante (« LIM-0412 » et « LIM-0512 ») n'a pas d'effets significatifs sur la vitesse de consommation du limonène-oxyde, celle-ci n'étant que très légèrement supérieure dans le cas où SO_2 est présent dans le mélange réactionnel.

La présence de deux groupements époxydes permet potentiellement la formation de 4 composés organosoufrés possédant de n = 0 à 4 groupements sulfates. Ayant des ratios m/Q différents, il est alors théoriquement possible de les distinguer par spectrométrie de masse sans méthode de séparation préalable (**Schéma 4**). Chaque type d'OS généré par cette voie réactionnelle possède plusieurs isomères qui sont, quant à eux, non différentiables.

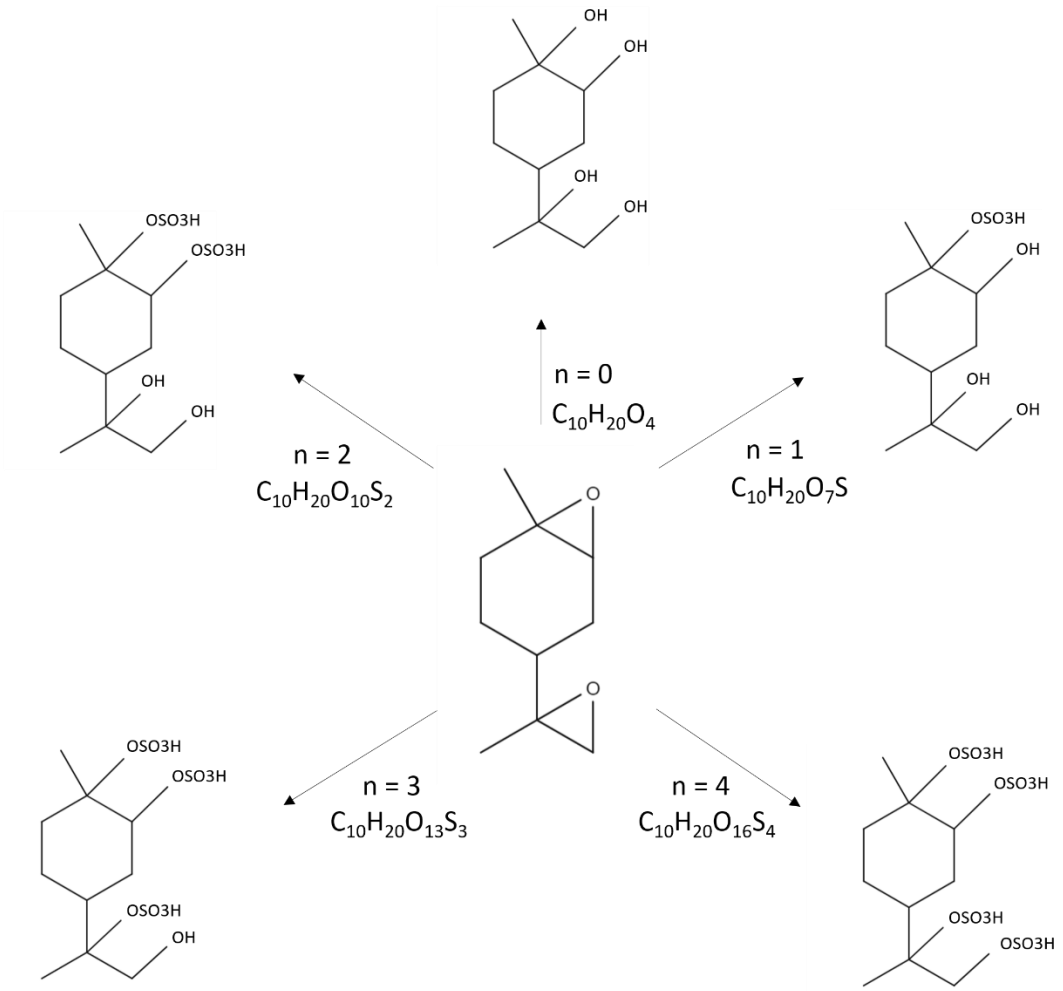


Schéma 4 : Différents composés organosoufrés pouvant être issus de la réaction des deux doubles liaisons du limonène avec l'ozone.

Cependant, leur existence implique plusieurs conditions qui complexifient leur détection. En effet, pour qu'ils existent, la double liaison terminale doit pour cela réagir avec l'ozone. Par ailleurs, lors de l'ouverture du cycle époxyde, la formation du disulfate se fait par estérification du groupement alcool formé, ce qui, comme vu précédemment, n'est pas favorable dans nos conditions opératoires. Enfin, l'ajout de groupements sulfates diminue la volatilité de l'AOS et rend difficile sa détection du fait des pertes sur les surfaces. Ainsi, pour l'expérience « LIM-0612 », la présence des différents OS ci-dessus a été investiguée, et seul l'OS $C_{10}H_{20}O_7S$ a été retrouvé dans une abondance relativement importante (**Figure 68**).

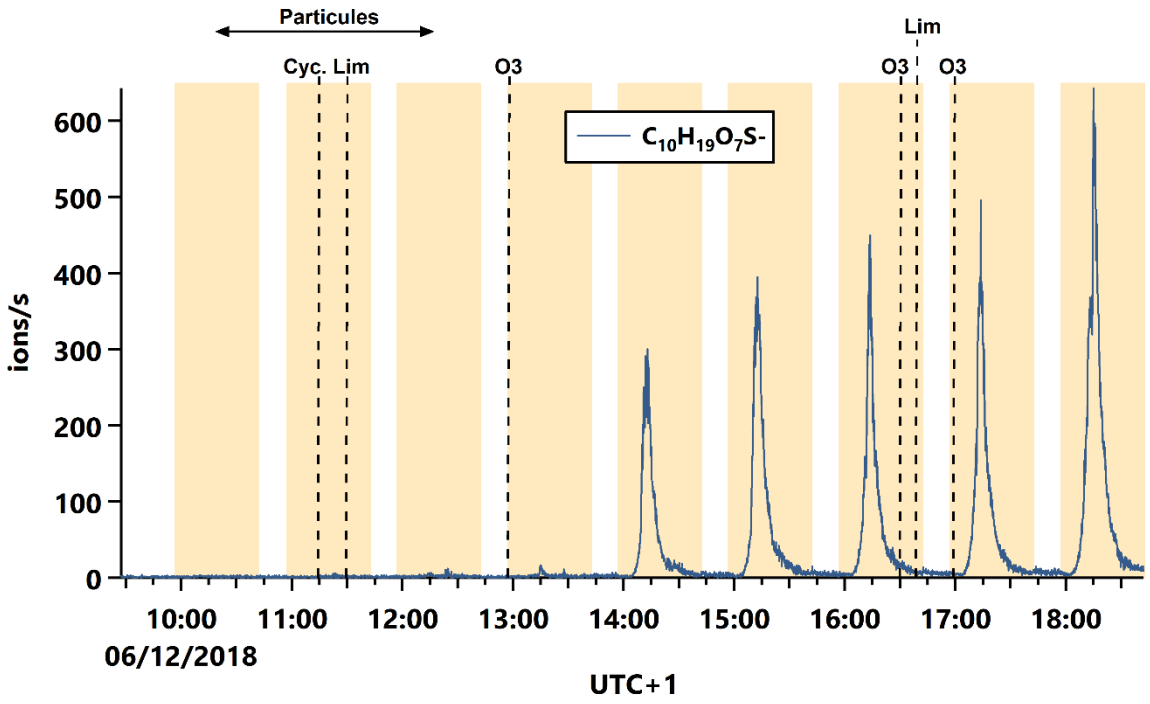


Figure 68 : Série temporelle de l'ion $C_{10}H_{19}O_7S^-$ lors de l'expérience « LIM-0612 ».

La résolution en masse n'étant pas suffisante, les autres OS montrés dans le **Schéma 4** ne sont pas détectés de manière significative. Néanmoins, l'augmentation des concentrations ou encore l'augmentation de la température et des conditions opératoires plus favorables peuvent potentiellement aboutir à leur formation. Le choix d'un réactif ionisant plus sensible aux composés fortement oxygénés, comme NO_3^-, permettrait également leur détection si ces composés venaient à être formés. Le grand nombre de voies réactionnelles possibles, en fonction des conditions opératoires, est un défi pour comprendre plus en détail la formation des AOS, et auquel le développement de techniques instrumentales tentera de répondre.

5 Conclusion

La réalisation de ce projet au sein de la chambre de simulation HELIOS a permis une avancée non seulement scientifique mais aussi technique. En effet, ces expériences ont apporté des éléments sur la formation de composés susceptibles de participer à la formation d'AOS lors de l'ozonolyse de composés insaturés et de préciser les conditions dans lesquelles leur formation est favorisée. L'impact positif de l'humidité relative sur la formation d'acides organiques en phase particulaire a été étudié, corroborant les études précédentes réalisées pour d'autres composés insaturés ou dans des conditions opératoires différentes (**Jonsson et al., 2006 ; Hammes et al., 2018**). La formation de composés organosoufrés est quant à elle grandement influencée par la présence de particules d'ensemencement acidifiées, fournissant ainsi le support nécessaire à leur formation. L'absence de ces particules n'a en effet pas eu de grande incidence sur la formation d'OS, même en présence de dioxyde de soufre SO_2, excepté sur la formation d'acide sulfurique en phase particulaire. Des voies mécanistiques spécifiques ont ensuite été l'objet d'une étude plus poussée. L'injection de composés ayant été mesurés en phase gaz dans un système contenant des particules d'ensemencement acidifiées a confirmé l'inefficacité de l'estérification de groupements hydroxyles, bien que les conditions de faibles températures ne favorisent pas cette voie réactionnelle (**Iinuma et al., 2007, Surratt et al., 2008)**. En revanche, ces expériences ont montré que la voie époxyde initiée par la décomposition de l'ozonide primaire était une source d'OS importante (**Lal et al., 2012**), également dans le cas du limonène-oxyde, bien que le rôle de piégeurs d'intermédiaires de Criegee reste à évaluer avec plus de certitudes. Par ailleurs, la formation d'organosulfates lors de l'ozonolyse du TME a été démontrée.

Outre l'aspect scientifique, un effort important a été effectué en ce qui concerne l'utilisation du système FIGAERO-CI-ToF-MS pour permettre l'obtention de données fiables ainsi qu'une méthodologie de post-traitement efficace. L'amélioration de la stabilité et de l'intensité du signal a permis l'analyse de spectres de masses complexes dus à la présence de composés en nombre considérable dans un système chimique d'ozonolyse de COV. De plus, l'utilisation de l'acétate en tant que réactif ionisant rend également possible la détection de l'acide sulfurique et des composés organosoufrés en phases gazeuse et particulaire.

Ces nombreux résultats obtenus doivent cependant être complétés en laboratoire et confirmés lors de mesures de terrain dans le but d'améliorer encore la compréhension de la formation d'AOS dans la troposphère. Ce travail fera l'objet de publications actuellement en cours de préparation en ce qui concerne notamment les voies de formation possibles d'organosulfates lors de l'ozonolyse du 2,3-dimethyl-2-butène, du limonène et lors de la capture réactive de composés époxydes en phase particulaire acidifiée.

6 Bibliographie

Ahmad, W.; Coeur, C.; Cuisset, A.; Coddeville, P.; Tomas, A. Effects of Scavengers of Criegee Intermediates and OH Radicals on the Formation of Secondary Organic Aerosol in the Ozonolysis of Limonene. *Journal of Aerosol Science* **2017**, *110*, 70–83.

Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R. OH Radical Formation from the Gas-Phase Reactions of O3 with a Series of Terpenes. *Atmospheric Environment* **2002**, *36* (27), 4347–4355.

Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Arey, J.; Shorees, B. Formation of OH Radicals in the Gas Phase Reactions of O3 with a Series of Terpenes. *Journal of Geophysical Research* **1992**, *97* (D5), 6065.

Bateman, A. P.; Nizkorodov, S. A.; Laskin, J.; Laskin, A. Time-Resolved Molecular Characterization of Limonene/Ozone Aerosol Using High-Resolution Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11* (36), 7931.

Chen, X.; Hopke, P. K. A Chamber Study of Secondary Organic Aerosol Formation by Limonene Ozonolysis: Chamber Study of Secondary Organic Aerosol Formation. *Indoor Air* **2010**, *20* (4), 320–328.

Chen, L.; Wang, W.; Wang, W.; Liu, Y.; Liu, F.; Liu, N.; Wang, B. Water-Catalyzed Decomposition of the Simplest Criegee Intermediate CH2OO. *Theoretical Chemistry Accounts* **2016**, *135* (5).

Czoschke, N. Effect of Acidic Seed on Biogenic Secondary Organic Aerosol Growth. *Atmospheric Environment* **2003**, *37* (30), 4287–4299.

Donahue, N. M.; Epstein, S. A.; Pandis, S. N.; Robinson, A. L. A Two-Dimensional Volatility Basis Set: 1. Organic-Aerosol Mixing Thermodynamics. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2011**, *11* (7), 3303–3318.

Duporté, G.; Flaud, P.-M.; Geneste, E.; Augagneur, S.; Pangui, E.; Lamkaddam, H.; Gratien, A.; Doussin, J.-F.; Budzinski, H.; Villenave, E.; et al. Experimental Study of the Formation of Organosulfates from α-Pinene Oxidation. Part I: Product Identification, Formation Mechanisms and Effect of Relative Humidity. *The Journal of Physical Chemistry A* **2016**, *120* (40), 7909–7923.

Enami, S.; Sakamoto, Y. OH-Radical Oxidation of Surface-Active Cis-Pinonic Acid at the Air–Water Interface. *The Journal of Physical Chemistry A* **2016**, *120* (20), 3578–3587.

Forester, C. D.; Wells, J. R. Hydroxyl Radical Yields from Reactions of Terpene Mixtures with Ozone: Hydroxyl Radical Yields from Reactions of Terpene Mixtures with Ozone. *Indoor Air* **2011**, *21* (5), 400–409.

Gallimore, P. J.; Mahon, B. M.; Wragg, F. P. H.; Fuller, S. J.; Giorio, C.; Kourtchev, I.; Kalberer, M. Multiphase Composition Changes and Reactive Oxygen Species Formation during Limonene Oxidation in the New Cambridge Atmospheric Simulation Chamber (CASC). *Atmospheric Chemistry and Physics* **2017**, *17* (16), 9853–9868.

Gao, S.; Ng, N. L.; Keywood, M.; Varutbangkul, V.; Bahreini, R.; Nenes, A.; He, J.; Yoo, K. Y.; Beauchamp, J. L.; Hodyss, R. P.; et al. Particle Phase Acidity and Oligomer Formation in Secondary Organic Aerosol. *Environmental Science & Technology* **2004**, *38* (24), 6582–6589.

Glasius, M.; Lahaniati, M.; Calogirou, A.; Di Bella, D.; Jensen, N. R.; Hjorth, J.; Kotzias, D.; Larsen, B. R. Carboxylic Acids in Secondary Aerosols from Oxidation of Cyclic Monoterpenes by Ozone. *Environmental Science & Technology* **2000**, *34* (6), 1001–1010.

Gómez-González, Y.; Surratt, J. D.; Cuyckens, F.; Szmigielski, R.; Vermeylen, R.; Jaoui, M.; Lewandowski, M.; Offenberg, J. H.; Kleindienst, T. E.; Edney, E. O.; et al. Characterization of Organosulfates from the Photooxidation of Isoprene and Unsaturated Fatty Acids in Ambient Aerosol Using Liquid Chromatography/(−) Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* **2008**, *43* (3), 371–382.

Gong, Y.; Chen, Z.; Li, H. The Oxidation Regime and SOA Composition in Limonene Ozonolysis: Roles of Different Double Bonds, Radicals, and Water. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2018**, *18* (20), 15105–15123.

Hammes, J.; Lutz, A.; Mentel, T.; Faxon, C.; Hallquist, M. Carboxylic Acids from Limonene Oxidation by Ozone and OH Radicals: Insights into Mechanisms Derived Using a FIGAERO-CIMS. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* **2018**, 1–23.

Hanke, M.; Umann, B.; Uecker, J.; Arnold, F.; Bunz, H. Atmospheric Measurements of Gas-Phase HNO3 and SO2 Using Chemical Ionization Mass Spectrometry during the MINATROC Field Campaign 2000 on Monte Cimone. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2003**, *3* (2), 417–436.

Heaton, K. J.; Dreyfus, M. A.; Wang, S.; Johnston, M. V. Oligomers in the Early Stage of Biogenic Secondary Organic Aerosol Formation and Growth. *Environmental Science & Technology* **2007**, *41* (17), 6129–6136.

Heine, N.; Arata, C.; Goldstein, A. H.; Houle, F. A.; Wilson, K. R. Multiphase Mechanism for the Production of Sulfuric Acid from SO_2 by Criegee Intermediates Formed During the Heterogeneous Reaction of Ozone with Squalene. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9* (12), 3504–3510.

Herrmann, F.; Winterhalter, R.; Moortgat, G. K.; Williams, J. Hydroxyl Radical (OH) Yields from the Ozonolysis of Both Double Bonds for Five Monoterpenes. *Atmospheric Environment* **2010**, *44* (28), 3458–3464.

Iinuma, Y.; Böge, O.; Gnauk, T.; Herrmann, H. Aerosol-Chamber Study of the α-Pinene/O3 Reaction: Influence of Particle Acidity on Aerosol Yields and Products. *Atmospheric Environment* **2004**, *38* (5), 761–773.

Iinuma, Y.; Müller, C.; Böge, O.; Gnauk, T.; Herrmann, H. The Formation of Organic Sulfate Esters in the Limonene Ozonolysis Secondary Organic Aerosol (SOA) under Acidic Conditions. *Atmospheric Environment* **2007**, *41* (27), 5571–5583.

Isaacman-VanWertz, G.; Massoli, P.; O'Brien, R. E.; Nowak, J. B.; Canagaratna, M. R.; Jayne, J. T.; Worsnop, D. R.; Su, L.; Knopf, D. A.; Misztal, P. K.; et al. Using Advanced Mass Spectrometry Techniques to Fully Characterize Atmospheric Organic Carbon: Current Capabilities and Remaining Gaps. *Faraday Discussions* **2017**, *200*, 579–598.

Jang, M. Heterogeneous Atmospheric Aerosol Production by Acid-Catalyzed Particle-Phase Reactions. *Science* **2002**, *298* (5594), 814–817.

Jokinen, T.; Sipilä, M.; Richters, S.; Kerminen, V.-M.; Paasonen, P.; Stratmann, F.; Worsnop, D.; Kulmala, M.; Ehn, M.; Herrmann, H.; et al. Rapid Autoxidation Forms Highly Oxidized RO2 Radicals in the Atmosphere. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (52), 14596–14600.

Jonsson, Å. M.; Hallquist, M.; Ljungström, E. Impact of Humidity on the Ozone Initiated Oxidation of Limonene, Δ3-Carene, and α-Pinene. *Environmental Science & Technology* **2006**, *40* (1), 188–194.

Jonsson, Å. M.; Hallquist, M.; Ljungström, E. Influence of OH Scavenger on the Water Effect on Secondary Organic Aerosol Formation from Ozonolysis of Limonene, Δ3-Carene, and α-Pinene. *Environmental Science & Technology* **2008**, *42* (16), 5938–5944.

Kundu, S.; Fisseha, R.; Putman, A. L.; Rahn, T. A.; Mazzoleni, L. R. High Molecular Weight SOA Formation during Limonene Ozonolysis: Insights from Ultrahigh-Resolution FT-ICR Mass Spectrometry Characterization. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2012**, *12* (12), 5523–5536.

Lal, V.; Khalizov, A. F.; Lin, Y.; Galvan, M. D.; Connell, B. T.; Zhang, R. Heterogeneous Reactions of Epoxides in Acidic Media. *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116* (24), 6078–6090.

Leungsakul, S.; Jaoui, M.; Kamens, R. M. Kinetic Mechanism for Predicting Secondary Organic Aerosol Formation from the Reaction of D-Limonene with Ozone. *Environmental Science & Technology* **2005**, *39* (24), 9583–9594.

Li, Y.; Pöschl, U.; Shiraiwa, M. Molecular Corridors and Parameterizations of Volatility in the Chemical Evolution of Organic Aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2016**, *16* (5), 3327–3344.

Liggio, J.; Li, S.-M. Organosulfate Formation during the Uptake of Pinonaldehyde on Acidic Sulfate Aerosols. *Geophysical Research Letters* **2006**, *33* (13).

Lopez-Hilfiker, F. D.; Mohr, C.; Ehn, M.; Rubach, F.; Kleist, E.; Wildt, J.; Mentel, T. F.; Carrasquillo, A. J.; Daumit, K. E.; Hunter, J. F.; et al. Phase Partitioning and Volatility of Secondary Organic Aerosol Components Formed from α-Pinene Ozonolysis and OH Oxidation: The Importance of Accretion Products and Other Low Volatility Compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2015**, *15* (14), 7765–7776.

Minerath, E. C.; Casale, M. T.; Elrod, M. J. Kinetics Feasibility Study of Alcohol Sulfate Esterification Reactions in Tropospheric Aerosols. *Environmental Science & Technology* **2008**, *42* (12), 4410–4415.

Minerath, E. C.; Elrod, M. J. Assessing the Potential for Diol and Hydroxy Sulfate Ester Formation from the Reaction of Epoxides in Tropospheric Aerosols. *Environmental Science & Technology* **2009**, *43* (5), 1386–1392.

Möhler, O.; Reiner, T.; Arnold, F. The Formation of SO5− by Gas Phase Ion–Molecule Reactions. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97* (11), 8233–8239.

Murphy, B. N.; Donahue, N. M.; Robinson, A. L.; Pandis, S. N. A Naming Convention for Atmospheric Organic Aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2014**, *14* (11), 5825–5839.

Nguyen, T.-N.; Putikam, R.; Lin, M. C. A Novel and Facile Decay Path of Criegee Intermediates by Intramolecular Insertion Reactions via Roaming Transition States. *The Journal of Chemical Physics* **2015**, *142* (12), 124312.

Nørgaard, A. W.; Vibenholt, A.; Benassi, M.; Clausen, P. A.; Wolkoff, P. Study of Ozone-Initiated Limonene Reaction Products by Low Temperature Plasma Ionization Mass Spectrometry. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry* **2013**, *24* (7), 1090–1096.

Nozière, B.; Ekström, S.; Alsberg, T.; Holmström, S. Radical-Initiated Formation of Organosulfates and Surfactants in Atmospheric Aerosols: Organosulfates and Surfactants in Aerosols. *Geophysical Research Letters* **2010**, *37* (5).

Riva, M.; Budisulistiorini, S. H.; Zhang, Z.; Gold, A.; Surratt, J. D. Chemical Characterization of Secondary Organic Aerosol Constituents from Isoprene Ozonolysis in the Presence of Acidic Aerosol. *Atmospheric Environment* **2016**, *130*, 5–13.

Saathoff, H.; Naumann, K.-H.; Möhler, O.; Jonsson, Å. M.; Hallquist, M.; Kiendler-Scharr, A.; Mentel, T. F.; Tillmann, R.; Schurath, U. Temperature Dependence of Yields of Secondary Organic Aerosols from the Ozonolysis of α-Pinene and Limonene. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2009**, *9* (5), 1551–1577.

Salcedo, D.; Villalta, P. W.; Varutbangkul, V.; Wormhoudt, J. C.; Miake-Lye, R. C.; Worsnop, D. R.; Ballenthin, J. O.; Thorn, W. F.; Viggiano, A. A.; Miller, T. M.; et al. Effect of Relative Humidity on the Detection of Sulfur Dioxide and Sulfuric Acid Using a Chemical Ionization Mass Spectrometer. *International Journal of Mass Spectrometry* **2004**, *231* (1), 17–30.

Salo, K.; Jonsson, Å. M.; Andersson, P. U.; Hallquist, M. Aerosol Volatility and Enthalpy of Sublimation of Carboxylic Acids. *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114* (13), 4586–4594.

Schnitzhofer, R., Metzger, A., Breitenlechner, M., Jud, W., Heinritzi, M., De Menezes, L.-P., Duplissy, J., Guida, R., Haider, S., Kirkby, J., Mathot, S., Minginette, P., Onnela, A., Walther, H., Wasem, A., Hansel, A. and the CLOUD Team: Characterisation of organic contaminants in the CLOUD chamber at CERN. *Atmospheric Measurement Techniques* **2014**, 7(7), 2159–2168.

Seeley, J. V.; Morris, R. A.; Viggiano, A. A. Rate Constants for the Reactions of $CO_3^-(H_2O)_N$=0-5 + SO_2 : Implications for CIMS Detection of SO_2. *Geophysical Research Letters* **1997**, *24* (11), 1379–1382.

Surratt, J. D.; Gómez-González, Y.; Chan, A. W. H.; Vermeylen, R.; Shahgholi, M.; Kleindienst, T. E.; Edney, E. O.; Offenberg, J. H.; Lewandowski, M.; Jaoui, M.; et al. Organosulfate Formation in Biogenic Secondary Organic Aerosol. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112* (36), 8345–8378.

Surratt, J. D.; Kroll, J. H.; Kleindienst, T. E.; Edney, E. O.; Claeys, M.; Sorooshian, A.; Ng, N. L.; Offenberg, J. H.; Lewandowski, M.; Jaoui, M.; et al. Evidence for Organosulfates in Secondary Organic Aerosol. *Environmental Science & Technology* **2007**, *41* (2), 517–527.

Walser, M. L.; Desyaterik, Y.; Laskin, J.; Laskin, A.; Nizkorodov, S. A. High-Resolution Mass Spectrometric Analysis of Secondary Organic Aerosol Produced by Ozonation of Limonene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (7), 1009–1022.

Wang, T. H.; Liu, Z.; Wang, W. G.; Ge, M. F.; Heterogeneous Uptake Kinetics of Limonene and Limonene Oxide by Sulfuric Acid Solutions. *Acta Physico-chimica Sinica* **2012**, 28 (7), 1608-1614.

Wang, M.; Yao, L.; Zheng, J.; Wang, X.; Chen, J.; Yang, X.; Worsnop, D. R.; Donahue, N. M.; Wang, L. Reactions of Atmospheric Particulate Stabilized Criegee Intermediates Lead to High-Molecular-Weight Aerosol Components. *Environmental Science & Technology* **2016**, *50* (11), 5702–5710.

Welz, O.; Eskola, A. J.; Sheps, L.; Rotavera, B.; Savee, J. D.; Scheer, A. M.; Osborn, D. L.; Lowe, D.; Murray Booth, A.; Xiao, P.; et al. Rate Coefficients of C1 and C2 Criegee Intermediate Reactions with Formic and Acetic Acid Near the Collision Limit: Direct Kinetics Measurements and Atmospheric Implications. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (18), 4547–4550.

Witkowski, B.; Gierczak, T. Characterization of the Limonene Oxidation Products with Liquid Chromatography Coupled to the Tandem Mass Spectrometry. *Atmospheric Environment* **2017**, *154*, 297–307.

Ye, J.; Abbatt, J. P. D.; Chan, A. W. H. Novel Pathway of SO_2 Oxidation in the Atmosphere: Reactions with Monoterpene Ozonolysis Intermediates and Secondary Organic Aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2018**, *18* (8), 5549–5565.

CHAPITRE IV

Chapitre IV : Caractérisation du processus de fragmentation par CHARON-PTR-ToF-MS et étude de la volatilité de l'aérosol organique secondaire lors de l'ozonolyse de composés volatils biogéniques en réacteur à écoulement.

L'analyse de composés chimiques par spectrométrie de masse est aujourd'hui largement répandue dans la communauté scientifique. Un nombre toujours plus important de techniques de prélèvement, d'ionisation, de transmission et d'analyse voient le jour, ayant chacune leurs avantages et inconvénients. L'un des phénomènes cruciaux à prendre en compte lors de l'analyse de composés organiques est la fragmentation, inhérente à la technique d'ionisation. L'analyse des aérosols organiques requiert une étape préalable de collecte dont l'efficacité demeure un paramètre sensible. Les spectromètres de masses dédiés à la mesure des aérosols (AMS) introduisent ainsi une « efficacité de collection » afin notamment de tenir compte des particules pouvant rebondir sur le vaporisateur, sous-évaluant ainsi la quantité réelle d'aérosols (**Middlebrook et al., 2012**). Outre la phase de collecte, l'ionisation joue également un rôle majeur dans l'efficacité de la détection des composés, une ionisation forte générant plus de fragments qui complexifient l'identification du composé parent.

L'interface CHARON récemment développée conjointement par la société Ionicon Analytik (Autriche), l'institut IRCELYON (France), l'université de Innsbruck (Autriche) et l'université d'Oslo (Norvège), bénéficie de l'ionisation douce utilisée par les spectromètres de masse à transfert de proton (PTR-MS) qui limitent cette fragmentation. Ce phénomène n'est toutefois pas complètement supprimé, en particulier pour les composés possédant plusieurs groupements fonctionnels oxygénés, qui ont tendance à fragmenter de façon plus importante que les hydrocarbures. En théorie, chaque composé possède un spectre de fragmentation qui lui est propre, dépendant de sa structure chimique et de l'intensité d'ionisation à laquelle il est soumis.

Afin d'améliorer l'attribution des ions mesurés à un composé parent d'une part, et sa quantification d'autre part en tenant compte du phénomène de fragmentation, une partie de ce travail de thèse a été consacrée à la mesure de composés purs en phase particulaire avec le système CHARON-PTR-ToF-MS, par le dispositif expérimental décrit dans la **Section 2.2.1** du chapitre II. Un total de 26 composés a été analysé, menant au développement d'une correction applicable lors de mesures en enceinte contrôlée ou lors de mesures de terrain. Par ailleurs, ce dispositif mesurant la composition

de l'aérosol en temps réel, il a également été utilisé dans le cadre d'expériences d'ozonolyse en réacteur à écoulement afin de déterminer la composition et volatilité moyennes de l'AOS. Ce chapitre présente dans un premier temps les résultats obtenus en laboratoire et leur application sur une étude de terrain, et dans un second temps, la caractérisation de la volatilité de l'aérosol organique secondaire produit par l'ozonolyse de COV_B d'autre part.

La différence majeure que possède cette technique par rapport à l'interface FIGAERO présentée dans le chapitre précédent est notamment l'absence de support sur lequel les particules sont collectées. En effet, l'interface CHARON possède un tube de thermodésorption permettant la collecte et la volatilisation des particules en temps réel. Ce travail a apporté des éléments afin de caractériser cette nouvelle technique, notamment en ce qui concerne le phénomène de fragmentation et la mesure d'AOS générés par ozonolyse d'alcènes en réacteur à écoulement.

Cette collaboration autour de laquelle ce travail a été réalisé m'a donné l'occasion d'effectuer un séjour de 5 mois dans les locaux de la société Ionicon Analytik et de l'université d'Innsbruck. Il s'inscrit dans le cadre du projet *MARine atmospheric Science Unravelled: Analytical and mass spectrometric techniques development and application (MARSU)*, financé par le programme d'innovation et de recherche européen Horizon 2020 (référence du projet : 690958).

1 Caractérisation du phénomène de fragmentation par CHARON-PTR-ToF-MS

1.1 Etude de la fragmentation de composés purs en phase particulaire

1.1.1 Analyse des spectres de masse

Les données brutes générées lors de ces expériences sont analysées par le logiciel PTR-ToF-Data Analyzer v4.49 dont le principe est exhaustivement décrit dans la littérature (**Muller et al., 2013 ; Titzmann et al., 2010 ; Müller et al., 2011**). Brièvement, l'analyse des données repose premièrement sur une correction apportée aux temps mort de l'instrument induits par l'électronique, ainsi qu'au phénomène lié à l'arrivée simultanée d'ions pouvant mener à une sous-estimation des signaux de grande amplitude. Ce logiciel de traitement diffère du logiciel Tofware précédemment utilisé dans sa méthode d'analyse, basée sur la somme cumulée des signaux des ions, augmentant d'après ses auteurs la précision et la quantification des pics mesurés. Afin d'assurer une calibration en masse efficace, du diiodobenzène est injecté en continu dans le spectromètre, générant deux pics intenses correspondant à l'ion parent (m/Q = 331 Th) et à son fragment principal ayant perdu un atome d'iode (m/Q = 204 Th). L'utilisation de ce procédé permet en outre de s'assurer de la stabilité de l'instrument sur la durée. Enfin, la détermination d'une forme de pic servant de référence et la normalisation du signal par rapport à un signal d'ion primaire H_3O^+ de 10^6 cps permet finalement de créer une liste haute résolution des ions détectés, modifiable par l'utilisateur. La méthode d'analyse et de traitement permet l'attribution d'une formule brute aux masses haute résolution mesurées avec une précision inférieure à 13 ppm (**Müller et al., 2013**), et repose également sur l'analyse de l'abondance isotopique. Les séries temporelles de chacune des masses haute résolution contenues dans la gamme du spectre de masse mesurée sont finalement créées. Afin de tenir compte du bruit de fond de l'instrument, une correction est ensuite apportée via l'utilisation du logiciel PTR-ToF-Data Plotter v16.11.24.

La mesure des composés purs en phase particulaire a été conduite à un rapport E/N de 60 et 100 Td afin d'évaluer l'influence de la force d'ionisation sur le motif de fragmentation. La première étape consiste ainsi à séparer l'analyse selon le rapport E/N utilisé. Pour ce faire, le logiciel permet de sélectionner les spectres de masses selon l'intensité du signal d'une masse unitaire choisie par l'utilisateur. Etant donné qu'un rapport E/N de 60 Td correspond à une fragmentation moins importante que pour une valeur de 100 Td, cela induira une différence significative dans la mesure des clusters de l'eau $(H_2O)_n$.

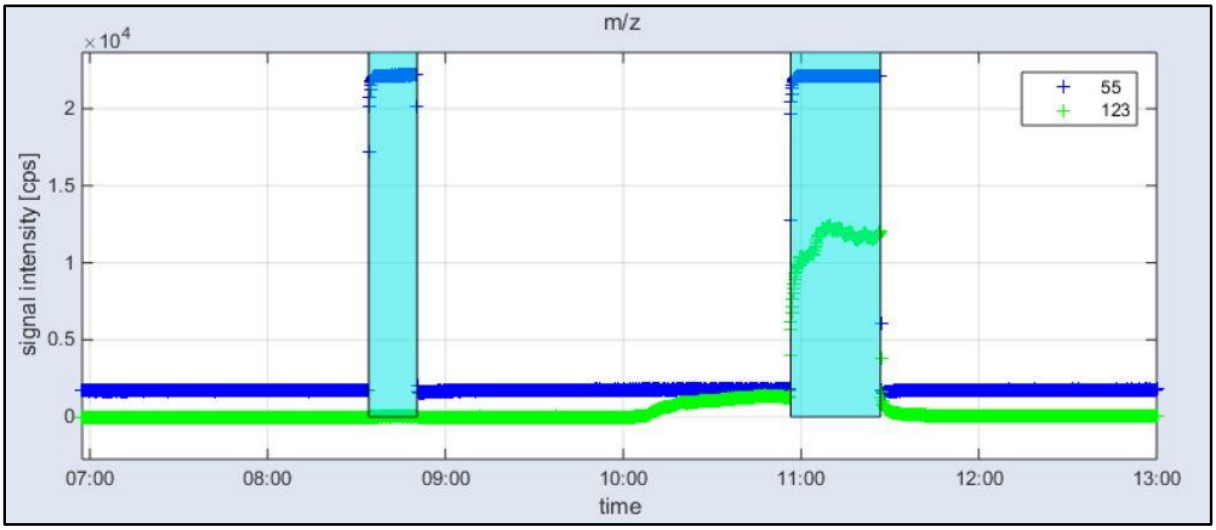


Figure 69 : Méthode de sélection des périodes correspondant au rapport E/N = 60 Td, exemple pour la mesure de l'érythritol ($C_4H_{10}O_4$, m/Q = 123 Th). Les régions sélectionnées sont marquées par les rectangles bleu clair.

La **Figure 69** montre les séries temporelles brutes des ratios m/Q = 55 et 123 Th correspondant au cluster de l'eau $(H_2O)_3$ et de l'érythritol protonés, respectivement. Les zones sont sélectionnées en précisant une valeur minimale pour la masse 55 Th comme filtre de sélection. Ainsi, seules les zones marquées en bleu clair seront analysées par le logiciel, limitant considérablement le temps de calcul d'une part, et évitant tout problème de traitement pouvant être induit par des changements de conditions soudaines de l'instrument d'autre part, comme le changement du ratio E/N. Une sélection manuelle peut également être faite pour sélectionner uniquement les régions d'intérêt. Une fois les périodes à traiter choisies et les paramètres spécifiés (durée des temps morts, nombre de spectres de masse à moyenner, seuil minimal utilisé pour l'ajustement automatique des pics), le logiciel effectue ensuite la routine de calcul expliquée précédemment. Cette méthodologie doit être appliquée distinctement pour les mesures à 60 et 100 Td.

La **Figure 70** montre les séries temporelles de l'érythritol (m/Q = 123 Th) et de ses principaux fragments à 100 Td. L'introduction des particules de 300 nm de diamètre débute à 10h02. A ce ratio E/N, on remarque que la majorité du signal (environ 57.9 %) est détectée sur le fragment 87 Th, correspondant à l'ion parent ayant perdu deux groupements hydroxyles par fragmentation tandis que l'ion parent ne constitue seulement que 10.2 % du signal total à ce rapport E/N, confirmant la propension aux composés fortement substitués à fragmenter dans un système PTR-MS.

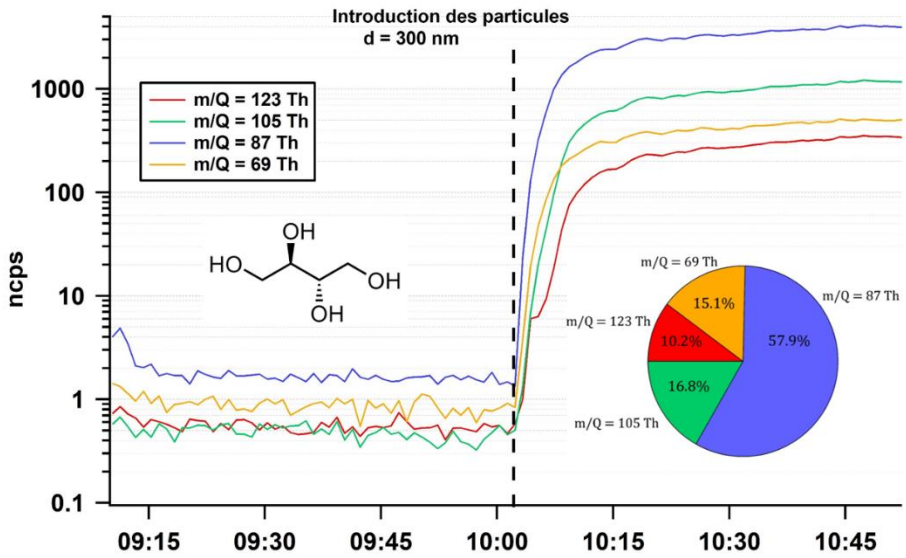


Figure 70 : Séries temporelles des ratios m/Q correspondant à l'érythritol et ses principaux fragments (E/N = 100 Td). Le diagramme indique la proportion relative de chacun des fragments associés à l'érythritol, dont la structure est également représentée.

1.1.2 Quantification du signal

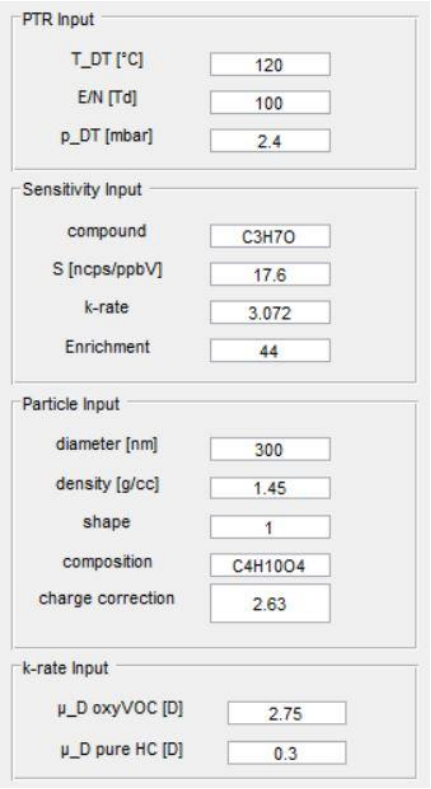


Figure 71 : Paramètres d'entrée pour le traitement des données acquises par le système CHARON-PTR

Une fois le bruit de fond soustrait du signal, les données sont ensuite injectées dans un logiciel de traitement spécialement développé pour le traitement des données acquises par le système CHARON-PTR. Ce logiciel se présente sous la forme d'une interface Matlab® dans laquelle les paramètres d'acquisition peuvent être spécifiés par l'utilisateur (**Figure 71**). La température en °C et la pression en mbar du « *drift tube* » (T_DT et p_DT respectivement), ainsi que le rapport E/N utilisé lors de la mesure sont à spécifier. En fonction des paramètres ci-dessus, la sensibilité de l'instrument par rapport à un composé de référence, ici l'acétone, de même que sa constante de réaction avec l'ion H_3O^+ sont directement calculées d'après la théorie de Su et Chesnavich (**Su et Chesnavich, 1982**). Le facteur d'enrichissement est une grandeur intrinsèque du système, spécifiée par l'utilisateur, et qui sera prise en compte lors de la quantification. La détermination d'une concentration massique du composé est possible grâce à la mesure en simultanée de la concentration en particules.

Etant donné que seul le composé est présent dans le système, ces particules sont uniquement constituées de l'espèce chimique étudiée. Lors des expériences réalisées au cours de ce travail, la colonne DMA était réglée de telle sorte à ne laisser passer que des particules de 300 nm de diamètre. La densité, exprimée ici en $g.cm^{-3}$, est celle du composé étudié. Afin de tenir compte du phénomène de multicharge induit par la colonne DMA, la concentration en particules a été mesurée pour différents diamètres. Ceci permet de calculer un facteur fournissant la concentration réelle des particules de 300 nm de diamètre et ainsi éviter toute surestimation de la concentration du fait du phénomène de multicharge. Ce facteur correctif a été calculé pour chacun des composés. La concentration du composé est ensuite calculée à l'aide de la concentration massique des particules et des paramètres précédemment spécifiés.

L'étape suivante consiste à retirer manuellement les pics n'étant pas issus du composé, mais du solvant ou bien du système lui-même qui pourraient biaiser la mesure réelle. Ces derniers sont reconnaissables par leur série temporelle différente de celle du composé. Un intervalle peut ensuite être sélectionné, et sur lequel sera effectué l'exportation du spectre de fragmentation ainsi que diverses données qualitatives et quantitatives (**Figure 72**). Le même travail devra être fait pour les mesures à 60 Td.

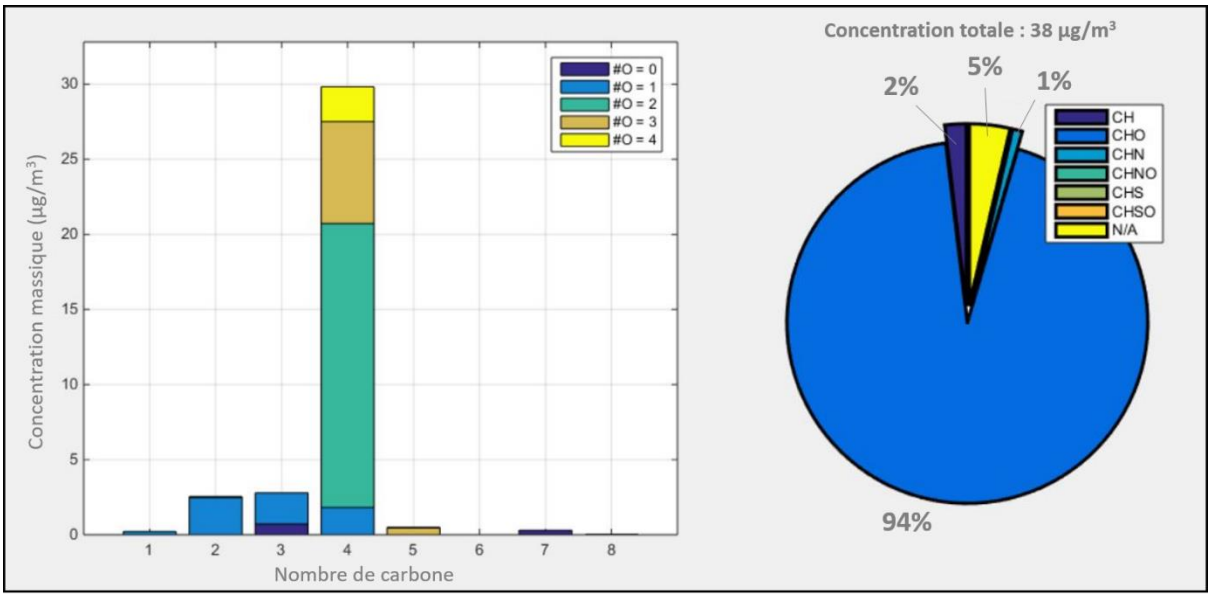


Figure 72 : Panel gauche - Histogramme présentant la concentration massique en fonction de la composition en carbone et en oxygène dans le cas de l'étude de la fragmentation de l'érythritol à 100 Td. Panel droit - Diagramme de répartition des familles chimiques. « N/A » représente les composés dont la formule brute n'a pas été attribuée.

1.1.3 Détermination des spectres de fragmentation

Les spectres de fragmentation générés à 60 et 100 Td fournissent plusieurs informations sur la fragmentation du composé, notamment la concentration relative de chacun des fragments considérés, ainsi que la composition chimique moyenne. Plus cette valeur se rapproche de la composition chimique du composé parent, plus la fragmentation est considérée comme faible. La **Figure 73** présente le spectre de fragmentation de l'érythritol obtenu à 60 et 100 Td. On remarque que la proportion du composé parent mesuré au ratio m/Q = 123 Th augmente de façon significative lorsque l'instrument fonctionne à 60 Td, concordant avec le fait qu'à cette valeur, la force d'ionisation est plus faible. A 100 Td, valeur habituellement utilisée dans la communauté utilisant des PTR-ToF-MS, l'érythritol apparait principalement au ratio m/Q = 87 Th, à hauteur de 54.4 %. Cela diffère de 3.5 % de la valeur déterminée par le ratio des séries temporelles des différents fragments mesurés (**Figure 70**), notamment du fait de la correction des particules multichargées surestimant le signal réel mesuré. Les principaux fragments mesurés correspondent ici à une perte d'un groupement OH par déshydratation, menant à une réduction du ratio m/Q de 18 Th.

Dans le cas de l'érythritol, 4 fonctions OH sont présentes mais l'on remarque que la fragmentation s'effectue principalement sur deux de ces fonctions. En effet, le fragment correspond à l'érythritol ayant perdu 3 fonctions OH (m/Q = 123 – 54 = 69 Th) n'est que peu présent dans le système, même à 100 Td.

Ce motif de fragmentation avec perte de groupement alcool par déshydratation est bien connu. Cependant certains composés peuvent fragmenter par rupture de leur squelette carboné, menant à la perte parfois importante d'une partie de la molécule parente. S'il n'est pas constaté de telle rupture de manière significative dans cet exemple, ce type de fragmentation peut grandement complexifier l'identification d'un spectre de masse, en particulier lors de mesures ambiantes où un grand nombre de composés fragmentant différemment peuvent être mesurés en même temps.

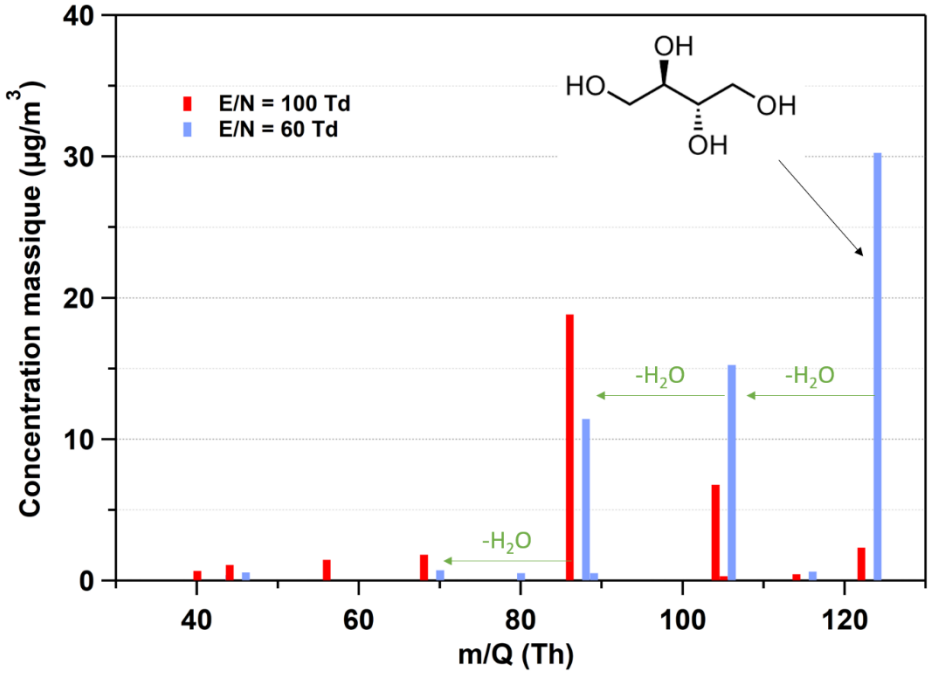


Figure 73 : Spectre de fragmentation de l'érythritol à 60 (bleu) et 100 Td (rouge).

Par exemple, l'acide terpénylique ($C_8H_{12}O_4$, m/Q = 172.074 Th) présente une fragmentation de son squelette carboné (**Figure 74**).

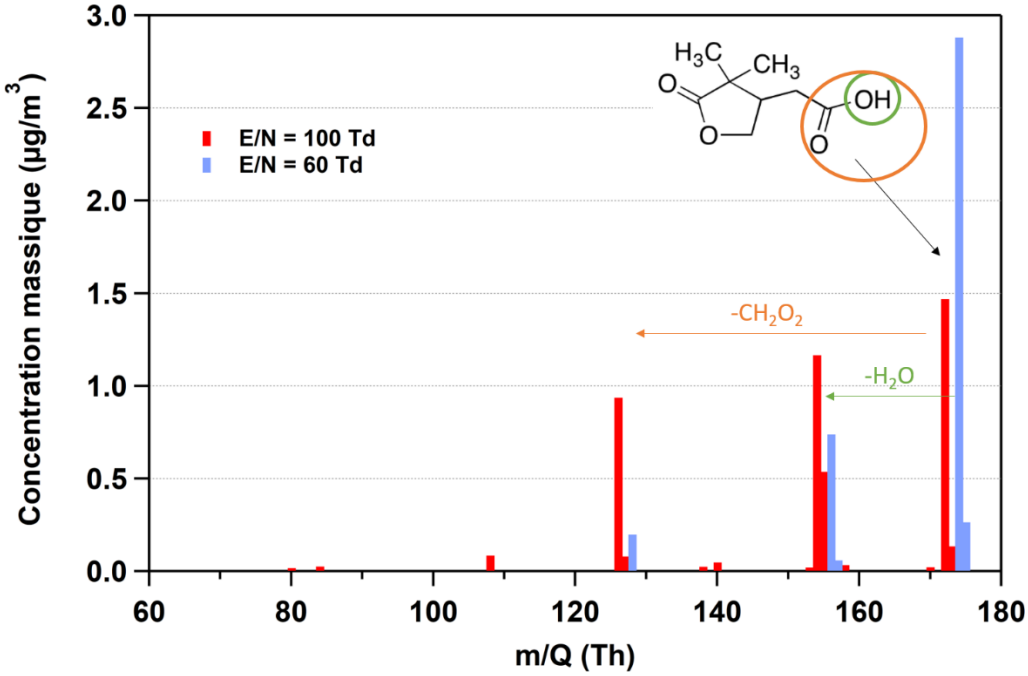


Figure 74 : Spectre de fragmentation de l'acide terpénylique à 60 (bleu) et 100 Td (rouge).

On remarque en effet une première fragmentation par perte de la fonction alcool de l'acide carboxylique. Un deuxième fragment est mesuré au ratio m/Q = 127 Th, soit une différence de masse de 46 Th correspondant à une perte de CH_2O_2. Cette fragmentation est issue de la perte de la fonction acide carboxylique, mesurée à 100 Td et en moindre mesure à 60 Td.

1.1.4 Corrections apportées sur les ions détectés

Un total de 26 composés a ainsi été analysé par l'interface CHARON afin de déterminer une procédure de correction à apporter lors de mesures effectuées avec ce système. La **Figure 75** montre un ensemble de trois graphiques, avec en ordonnée les valeurs mesurées, et en abscisse les valeurs calculées à partir de la formule brute des composés parents. Les 26 composés mesurés sont présentés. Le panel A prend en compte le phénomène de rupture du squelette carboné évoqué précédemment. On remarque une déviation de 0.876 à 100 Td qui n'est plus que de 0.952 à 60 Td. Les composés s'alignant sur la droite 1:1 ne subissent pas de perte par fragmentation liée à la rupture de leur squelette carboné. A l'inverse, les composés figurant sur les lignes n_{C-1} et n_{C-2} perdent respectivement 1 et 2 atomes de carbone. La correction à apporter vis-à-vis de cette fragmentation peut alors se calculer de la façon suivante :

$$n_C^{corrigé} = \frac{n_C^{mesuré}}{k_C^{E/N}} \text{ (Eq. 9)}$$

Le terme « k_C » est le coefficient directeur de la droite de régression linéaire, propre à chaque condition d'ionisation E/N. « n_C mesuré » réfère quant à lui au nombre de carbone moyen mesuré dans un spectre de masse. Le panel B tient compte de la correction à apporter sur le rapport O/C, plus fortement impacté par la fragmentation, comme en témoignent les coefficients directeurs des droites de régression, de 0.713 et 0.851 pour 100 et 60 Td, respectivement. La correction du rapport O/C permet de calculer le nombre d'atomes d'oxygène corrigé de la perte de groupement oxygénés :

$$n_O^{corrigé} = \frac{\frac{O}{C}^{mesuré}}{k_{\frac{O}{C}}^{E/N}} . n_C^{corrigé} \text{ (Eq. 10)}$$

Ici, « O/C mesuré » correspond au rapport O/C moyen mesuré dans l'aérosol, « $k_{O/C}$ » est le coefficient directeur de la droite de régression linéaire pour chaque condition d'ionisation, et « n_C corrigé » est le nombre d'atomes de carbone corrigé, calculé dans l'équation 9. Enfin, le nombre d'atomes d'hydrogène réel se détermine *via* le rapport H/C mesuré. Le panel C montre en effet le rapport H/C mesuré en fonction du rapport H/C théorique. Comme attendu, le rapport mesuré est plus proche du rapport théorique lorsque l'instrument fonctionne à 60 Td. Le nombre d'atomes d'hydrogène réel se calcule d'une manière semblable à l'équation 10 :

$$n_H^{corrigé} = \frac{\frac{H}{C}^{mesuré}}{k_{\frac{H}{C}}^{E/N}} . n_C^{corrigé} \text{ (Eq. 11)}$$

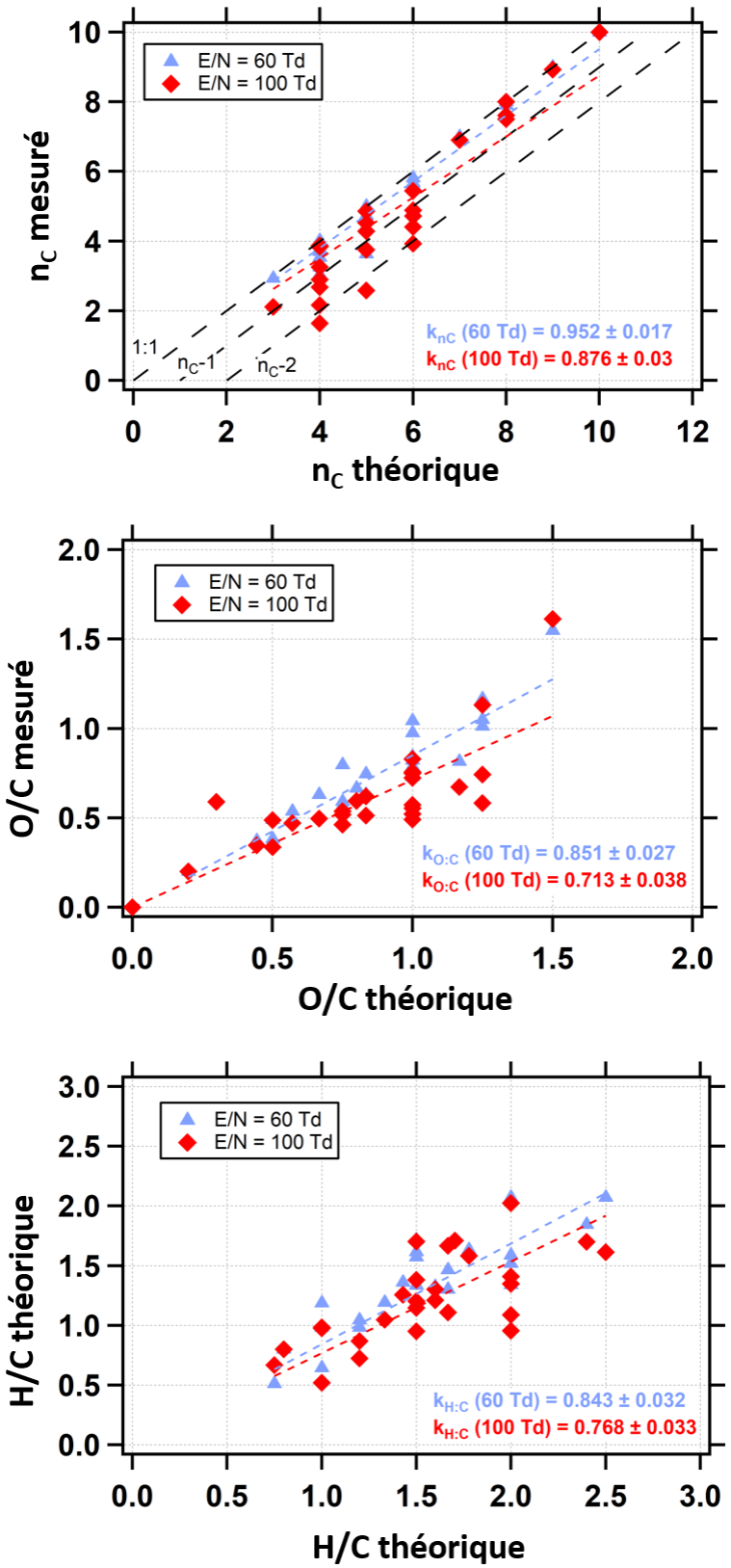


Figure 75 : A - Nombre d'atomes de carbone moyen mesurés en fonction du nombre de carbone nC théorique des composés parents. B – Rapport O/C moyen mesuré en fonction du rapport O/C théorique des composés parents. C – Rapport H/C moyen mesuré en fonction du rapport H/C théorique des composés parents. En bleu sont représentées les valeurs mesurées à 60 Td, et en rouge à 100 Td.

Les équations 9 à 11 permettent de corriger la composition chimique réelle des composés mesurés, permettant à terme de pouvoir corriger la concentration massique. Pour cela, un facteur correctif « f » est calculé en prenant en compte les nombres de carbone, oxygène et hydrogène corrigés et calculés précédemment ainsi que leur masse atomique respective :

$$f = \frac{n_C^{corrigé} MW_C + n_O^{corrigé} MW_O + n_H^{corrigé} MW_H}{n_C^{mesuré} MW_C + n_O^{mesuré} MW_O + n_H^{mesuré} MW_H} \qquad \text{(Eq. 12)}$$

Le facteur correctif « f » est alors multiplié par la concentration massique totale déterminée lors de la mesure par le système :

$$M_{total}^{corrigé} = f M_{total}^{mesuré} \qquad \text{(Eq. 13)}$$

La concentration massique mesurée par cette procédure de correction est soumise à plusieurs incertitudes. Premièrement, la détermination de la constante de vitesse entre les composés mesurés et l'ion hydronium H_3O^+ est donnée avec une incertitude de ± 10 %. De plus, l'incertitude sur le phénomène de fragmentation lui-même peut être évaluée en considérant la correction apportée sur le nombre de carbone, donnant une borne inférieure et supérieure à la valeur moyenne réellement calculée :

$$Incertitude = \sim[1 - \frac{n_C^{corrigé}}{n_C^{mesuré}}; 1 - \frac{n_C^{corrigé}}{n_C^{mesuré}+2}] \qquad \text{(Eq. 14)}$$

L'étude de la fragmentation de 26 composés purs a ainsi pu fournir une procédure corrective à apporter sur les spectres de masse mesurés par le système CHARON-PTR-ToF-MS pour des conditions d'ionisation de 60 et 100 Td.

1.2 Application de la correction sur la fragmentation à des mesures d'air ambiant

L'objectif de corriger les données acquises par le système CHARON-PTR est d'obtenir des valeurs plus proches de la réalité, et de s'affranchir au mieux du biais induit par la fragmentation. Ce système a déjà été utilisé pour des mesures extérieures et directement comparées à un spectromètre de masse aérosol (**Müller et al., 2017**). La **Figure 76** présente les résultats obtenus lors de mesures extérieures effectuées à Lyon en mars 2015. Le panel haut montre les spectres de masses mesurés par PTR et AMS. On remarque que les spectres de masse sont complètement différents, du fait des méthodes de collection et d'ionisation de ces systèmes respectifs. En effet, l'AMS utilisant une vaporisation à haute température (600 °c) suivi d'une ionisation dite « dure » (70 eV), un nombre important de fragments sont générés, ne permettant pas la mesure directe de composés ayant un ratio m/Q supérieur à 230 Th et expliquant cette décroissance du signal mesuré. Les signaux moyens mesurés par AMS et CHARON-PTR sont respectivement de 57.5 Th et 200.9 Th.

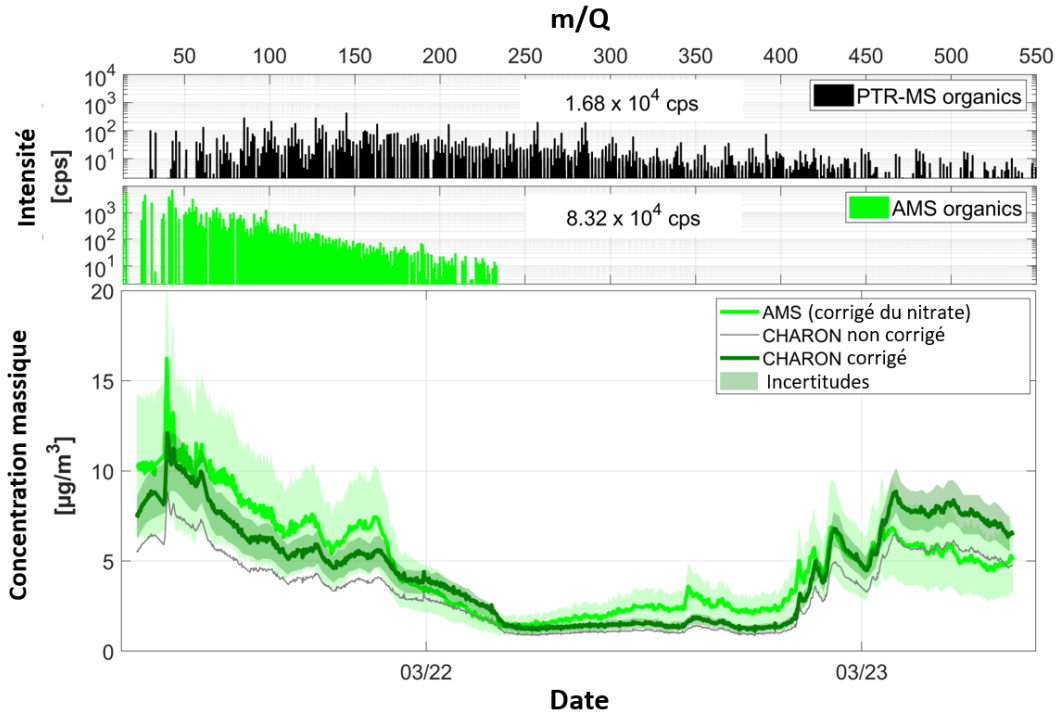


Figure 76 : Comparaison des spectres de masses et séries temporelles mesurés par CHARON-PTR-ToF-MS (noir) et ToF-AMS (vert) lors de mesures d'air ambiant effectuées à Lyon (France) en mars 2015.

Cependant, ce phénomène ayant été largement étudié, les corrections apportées sur les mesures AMS permettent de tenir compte des différents biais induits par le système lui-même. Les séries temporelles (panel bas) de l'AMS et du système CHARON avant correction (courbe noire) montrent initialement une bonne corrélation, avec des variations de concentration relativement similaires. Les concentrations absolues qui dans certains cas sont proches, peuvent parfois présenter des différences significatives, notamment lors du premier jour de mesure. Ces auteurs attribuent ces écarts de concentration au phénomène de fragmentation du système PTR ayant pour effet de sous-estimer les concentrations mesurées d'une part, et également aux biais induits par des espèces inorganiques d'autre part, pouvant surestimer la mesure effectuée par AMS. L'application de la correction déterminée dans la **Section 1.1.4** de ce chapitre diminuent les écarts entre les mesures faites par PTR et AMS, comme le montre la **Figure 77**.

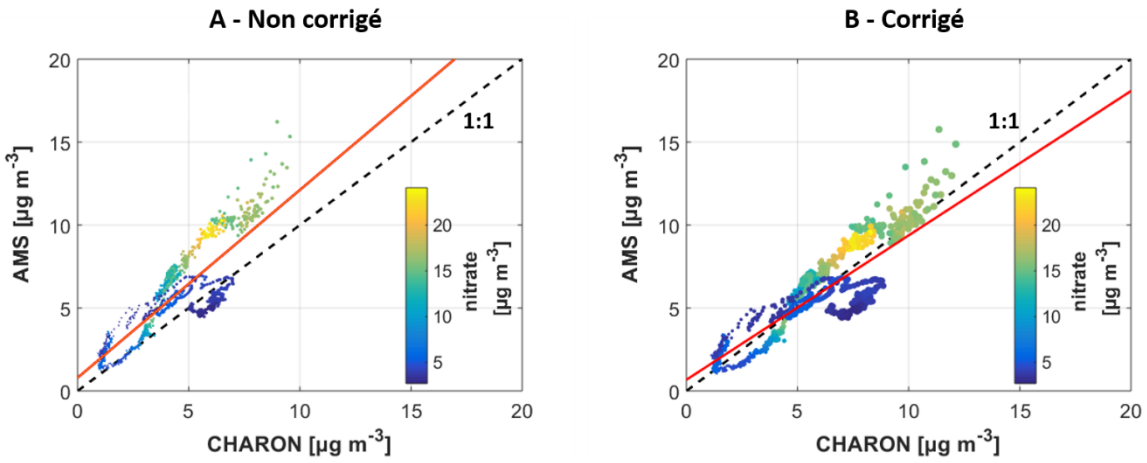


Figure 77 : Corrélation entre les concentrations massiques mesurées par AMS et CHARON-PTR, non-corrigé (A) et corrigé (B). Le code couleur représente la teneur en nitrate inorganique. La droite rouge représente la droite de régression linéaire.

Lorsque l'on considère les données non corrigées, on remarque une surestimation générale des données AMS par rapport à celles acquises par CHARON-PTR, excepté pour une période où les données sont en bon accord. Cette période correspond à des teneurs en nitrate inorganique faibles, ce qui semble indiquer que la correction apportée aux données AMS n'est pas totalement suffisante. Par ailleurs, d'autres composés inorganiques peuvent causer des interférences qui n'ont pas été prises en compte dans ces mesures. Une fois la correction appliquée, l'accord entre les deux instruments semble meilleur, avec une régression linaire plus proche de la droite 1:1. Certaines périodes présentent une différence encore notable mais qui peuvent cependant être expliquées lorsque l'on considère les incertitudes relatives à ces deux systèmes, qui sont respectivement de ± 38 % pour l'AMS (**Bahreini et al., 2009**), et -10/+40 % pour le PTR-MS.

Müller et al. (2017) ont reporté des rapports O/C et H/C de (0.38, 1.38), (0.42, 1.27) et (0.28, 1.32) pour Lyon, Valence et Innsbruck, respectivement. Les valeurs mesurées par C-ToF-AMS à Lyon sont quant à elles de (0.66, 1.54) et donc significativement supérieures aux valeurs mesurées par le système CHARON-PTR-ToF-MS. Néanmoins, après correction de la fragmentation, les rapports O/C et H/C sont respectivement de 0.56 et 1.74, donc plus proches des valeurs du C-ToF-AMS. Par ailleurs, celles-ci sont également en bon accord avec les rapports O/C (0.35-0.53) et H/C (1.58-1.94) mesurés en zone urbaine par HR-AMS (**Canagaratna et al., 2015**).

L'utilisation du système CHARON-PTR en laboratoire sera un moyen d'évaluer la validité de cette correction lors de réactions contrôlées.

2 Détermination de la volatilité de l'AOS issu de l'ozonolyse de COV_B

2.1 Conditions expérimentales et objectif

Le dispositif décrit dans la Section 2.3.1 du chapitre II a été utilisé dans le but d'étudier les produits en phase particulaire de l'ozonolyse de plusieurs COV_B : l'alpha-pinène, le limonène et le 3-carène comptant parmi les COV_B les plus abondamment émis par la végétation et menant à la production d'AOS. Un tube thermodénudeur a été placé en aval du réacteur à écoulement, et avant le système CHARON-PTR. La volatilité de l'aérosol généré a ainsi pu être mesurée, en augmentant progressivement la température du tube thermodénudeur. La volatilité de l'aérosol a été mesurée à plusieurs reprises par AMS, et fourniront une base sur laquelle les résultats obtenus dans ce travail pourront être comparés. Les expériences d'ozonolyse ont été faites dans plusieurs conditions de concentration. Cependant, et afin de s'assurer de se placer dans des conditions proches de la saturation, le calcul de la volatilité de l'aérosol a été conduit dans les conditions de haute concentration (Table 26). Il est également important de noter qu'aucun piégeur de radicaux OH· n'a été utilisé dans ces expériences.

Les concentrations en COV sont calculées à partir de la sensibilité du PTR-ToF-MS 8000 utilisé lors de ces expériences vis-à-vis du β-pinène. Les monoterpènes étant détectés au ratio m/Q = 137 Th, et leur fragment principal au ratio m/Q = 81 Th, la somme de ces deux signaux est considérée pour le calcul de la concentration.

Table 26 : Conditions expérimentales des réactions d'ozonolyse de monoterpènes.

	$[COV]_0$	$[COV]_f$	$[O_3]$	Tube thermodénudeur
	ppb			
α-pinène	408.2	111.0	525	45 → 95°C, ΔT = 10°C
Limonène	316.7	57.2	525	35 → 95°C, ΔT = 10°C
Carène	294.9	145.0	525	45 → 95°C, ΔT = 10°C

L'α-pinène est le monoterpène le plus abondant en termes d'émissions biogéniques dont l'ozonolyse représente un système complexe produisant un nombre conséquents d'espèces secondaires, incluant des acides carboxyliques (**Jenkin et al., 2000 ; Claeys et al., 2009**). De plus, des espèces chimiques hautement oxygénées ainsi que des composés de hauts poids moléculaires et

présentant une volatilité très faible (**Yasmeen et al., 2010 ; Ehn et al., 2014 ; Kristensen et al., 2014 ; Kristensen et al., 2016**) ont été mesurées immédiatement après l'initiation de la réaction (**Sarnela et al., 2018**). Le 3-carène est structurellement similaire à l'α-pinène, et les produits d'ozonolyse sont donc issus de voies chimiques proches, avec le 3-caronaldéhyde étant le produit majeur en phase gaz, et d'autres acides organiques représentant la majeure fraction de l'AOS généré (**Glasius et al., 1999 ; Glasius et al., 2000 ; Ma et al., 2009**). Dans ce travail, les réactions ayant été conduites en réacteur à écoulement, le temps de réaction final est contraint par le débit d'air injecté dans le réacteur. Les résultats présentés ici correspondent à un temps de réaction de 30 minutes.

2.2 Mesure de la volatilité moyenne de l'aérosol issu de l'ozonolyse de COV_B

La **Figure 78** présente les spectres de masses moyens mesurés lors de l'ozonolyse de l'α-pinène, du limonène et du 3-carène par le système CHARON-PTR et pour une température du tube thermodénudeur de 25°C. La moyenne a été effectuée après stabilisation du signal. Par ailleurs, la concentration massique totale ainsi que la composition chimique moyenne mesurée pour chaque réaction d'ozonolyse sont également fournies. Il s'agit des premières mesures effectuées par le système CHARON-PTR en ce qui concerne la mesure de la phase particulaire lors de l'oxydation d'α-pinène et de 3-carène.

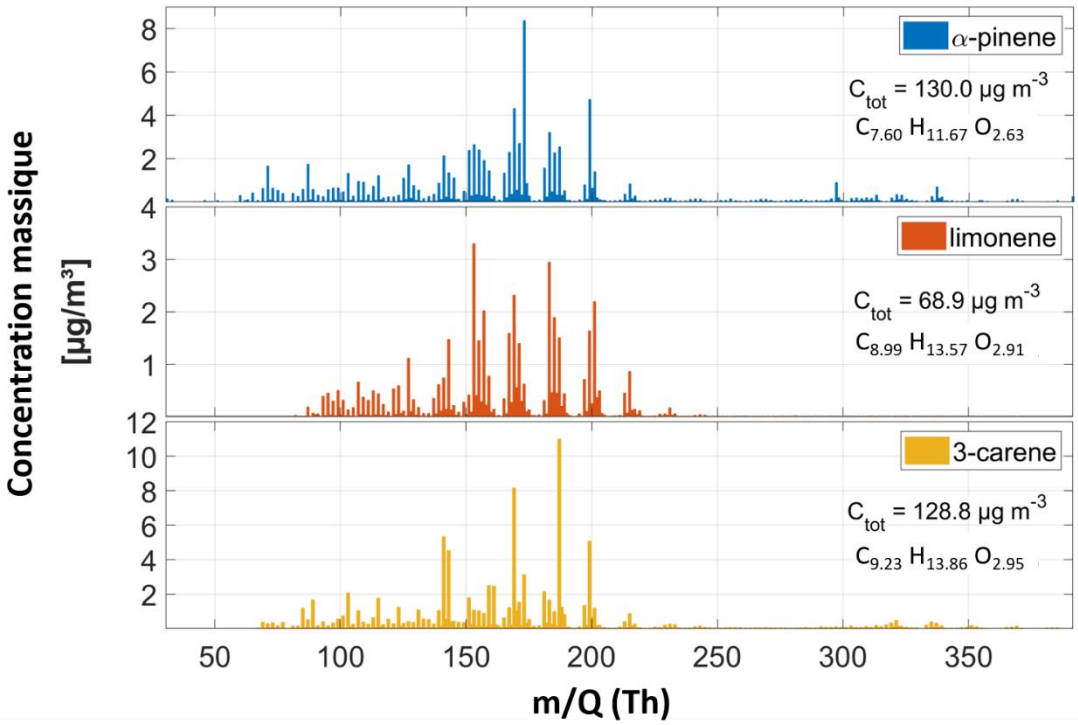


Figure 78 : Spectres de masses moyens de l'AOS pour l'ozonolyse de l'α-pinène, du limonène et du 3-carène mesurés à T = 25 °C.

Les spectres de masses moyens présentent des différences, notamment sur les masses les plus abondantes. En effet, l'ozonolyse du limonène semble générer des composés ayant une masse plus faible que l'α-pinène et le 3-carène. La concentration massique totale des aérosols produits par l'ozonolyse du limonène est plus faible que celle des deux autres COV, mais peut en partie être dû au filtrage des masses les plus faibles par le logiciel de traitement de données.

Plusieurs études conduites dans l'objectif de déterminer la composition de l'AOS ont été réalisées et ont permis de confirmer la présence de composés de faible volatilité au sein de l'aérosol. La détermination de la volatilité utilisant un thermodénudeur (TD) semble par ailleurs mieux représenter la volatilité réelle que l'approche basée sur le rendement en AOS du fait de la perte de certains composés peu volatils sur les parois de la chambre ou du réacteur utilisés (**Saha et al., 2016**). L'évolution de la technique avec la possibilité de mesurer cette composition chimique en temps réel a notamment montré une augmentation du rapport O/C avec la température, validant la présence de composés hautement oxygénés, et donc de moindre volatilité (**Huffman et al., 2009**). Dans ce travail, l'AOS passe au travers d'un TD dont la température est augmentée de façon incrémentale. A température ambiante, la masse d'AOS mesurée est au maximum de 130 $\mu g.m^{-3}$. A mesure que la température du TD augmente, l'équilibre se déplace de la phase particulaire vers la phase gaz, provoquant une perte de masse au sein de l'AOS. Le TD utilisé dans ce travail est composé d'un tube en acier inoxydable d'une longueur de 152 cm ayant un diamètre interne de 1.9 cm. A un débit de 500 mL/min, le temps de résidence T_R est estimé à 38 s pour une température de 298 K. Le temps de résidence entre le tube chauffé et le dénudeur a été minimisé dans le but d'éviter tout phénomène de recondensation. En supposant un coefficient d'accommodation unitaire, noté α, un temps τ de 6.7 s est requis afin d'atteindre un état d'équilibre. Ainsi, le temps de résidence T_R est supérieur à τ d'un facteur 5, suffisant pour atteindre cet état d'équilibre (**Saleh et al., 2008**).

Les spectres de masse moyens mesurés par le système CHARON-PTR à deux températures différentes du TD sont présentés dans la **Figure 79**. D'une part, on remarque la présence d'une région caractéristique des monomères et où l'essentiel de la masse mesurée se situe, et d'autre part des composés plus lourds associés à des dimères.

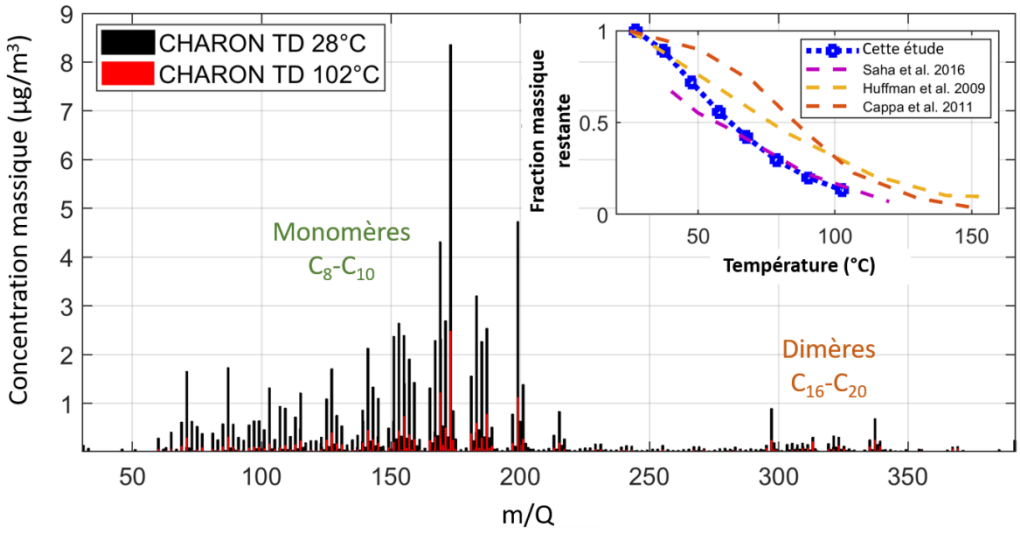


Figure 79 : Spectres de masses à 28°C (noir) et 102°C (rouge) mesurés par le système CHARON-PTR lors de l'ozonolyse de l'α-pinène. L'axe vertical représente la concentration massique, en µg.m^{-3}. L'encadré présente le thermogramme mesuré, c'est-à-dire la fraction massique restante sur l'AOS mesurée en fonction de la température du TD, comparé avec différentes études d'ozonolyse d'α-pinène.

Logiquement, lorsque la température du TD est de 102°C, la concentration massique mesurée diminue de manière significative du fait du transfert par évaporation de certains composés présents dans l'AOS vers la phase gaz. La fraction massique des composés restants au sein de l'AOS peut ainsi être calculée à chaque changement de température du TD. Il en résulte une courbe, présentée dans l'encadré de la **Figure 79**, où la fraction massique restante diminue en fonction de la température. Ainsi, la volatilité moyenne de l'AOS diminue également, car les composés restant sont ceux ayant une volatilité plus faible leur évitant de s'évaporer. Pour une température de 102°C, il a été ainsi mesuré qu'environ 12% des composés demeuraient au sein de l'AOS et sont donc assimilables à des composés ayant une très faible volatilité (ELVOC + LVOC). Ces valeurs sont en très bon accord avec la littérature (**Zhang et al., 2015 ; Jokinen et al. 2015 ; Kolesar et al., 2015 ; Saha et al., 2016**). La courbe obtenue a été comparée à différentes études portant sur la détermination de la volatilité de l'AOS généré lors de l'ozonolyse de l'α-pinène. On observe que si l'évaporation mesurée dans ce travail semble plus rapide que celle mesurée par **Huffman et al. (2009)** et **Cappa et Wilson (2011)**, celle-ci est en très bon accord avec le travail de **Saha et al. (2016)**. Le faible taux d'évaporation a initialement été attribué à un caractère extrêmement visqueux voire vitreux de l'aérosol limitant les processus de transfert vers la phase gaz (**Cappa et Wilson, 2011**). Ce phénomène a ensuite été expliqué par le fait que ces études ont calculé une distribution de volatilité basée sur les rendements en AOS qui ne prennent pas en compte la formation d'oligomères de faible volatilité (**Zhang et al., 2015**), alors qu'elle est intrinsèquement prise en compte dans les mesures faites *via* l'utilisation d'un TD (**Grieshop et al., 2009**).

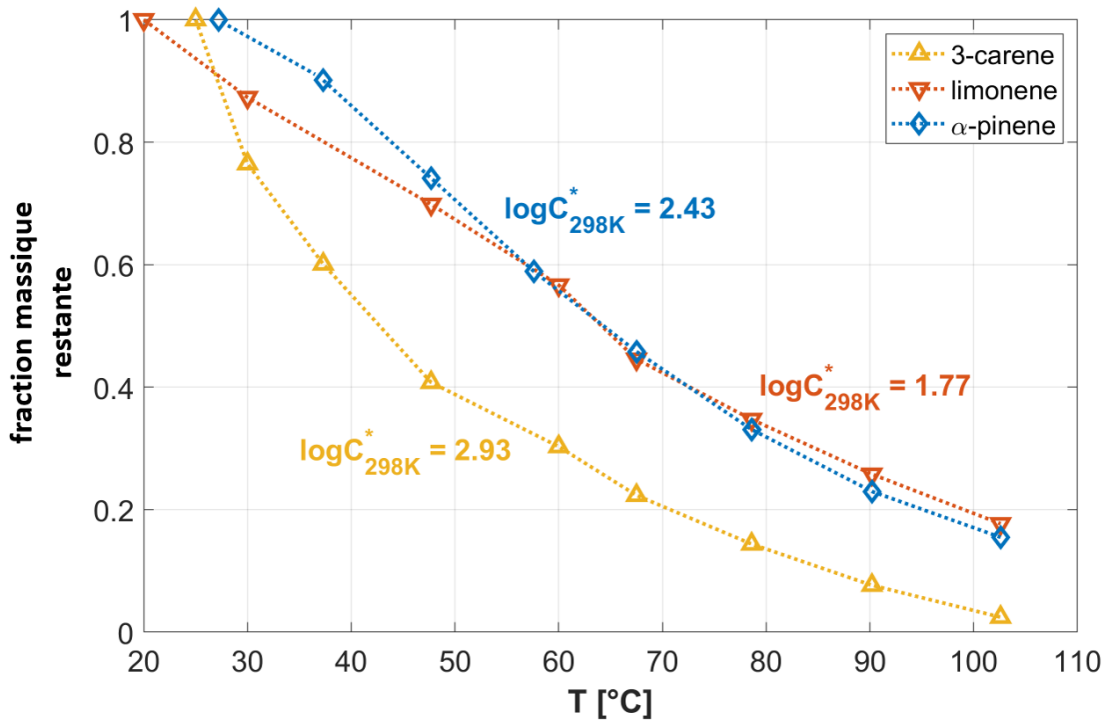


Figure 80 : Courbes de volatilité mesurées pour l'ozonolyse de l'α-pinène, du limonène et du 3-carène pour différentes températures du tube thermodénudeur. Les pressions de vapeur saturantes moyennes mesurées sont également données.

Le même travail a été effectué pour les réactions impliquant le limonène et le 3-carène (**Figure 80**). Si les courbes de volatilité semblent être similaires pour l'α-pinène et le limonène, celle du 3-carène en est très éloignée, signifiant une volatilité plus importante de l'AOS généré lors de son ozonolyse car, à température équivalente, la fraction massique restante inférieure.

Ainsi, une distribution de la volatilité a pu être calculée à partir de la différence de masse ΔM_i de chaque composé i mesuré en fonction de la température du TD, T_{TD} (Eq. 15), et appelée méthode des volumes intégrés (MVI) (**Saleh et al., 2008**) :

$$\Delta M_i(T_{TD}) = C_i^*(298K)\left\{exp\left[\frac{-\Delta H_{vap,i}}{R}\left(\frac{1}{T_{TD}} - \frac{1}{298}\right)\right] - 1\right\} \qquad \text{(Eq. 15)}$$

Avec C_i^* (298 K), la concentration massique de saturation du composé i à 298 K, $\Delta H_{vap,i}$ son enthalpie de vaporisation et R la constante des gaz parfaits. ΔM_i est calculé pour chaque composé dont une formule brute a pu être attribuée, et C_i^* (298 K) est obtenu par ajustement d'une fonction à l'équation 15. Cette distribution de la volatilité est comparée à une autre méthode basée sur la composition chimique des composés mesurés, d'après l'équation paramétrique fournie par **Li et al., 2016** (**Figure 81**).

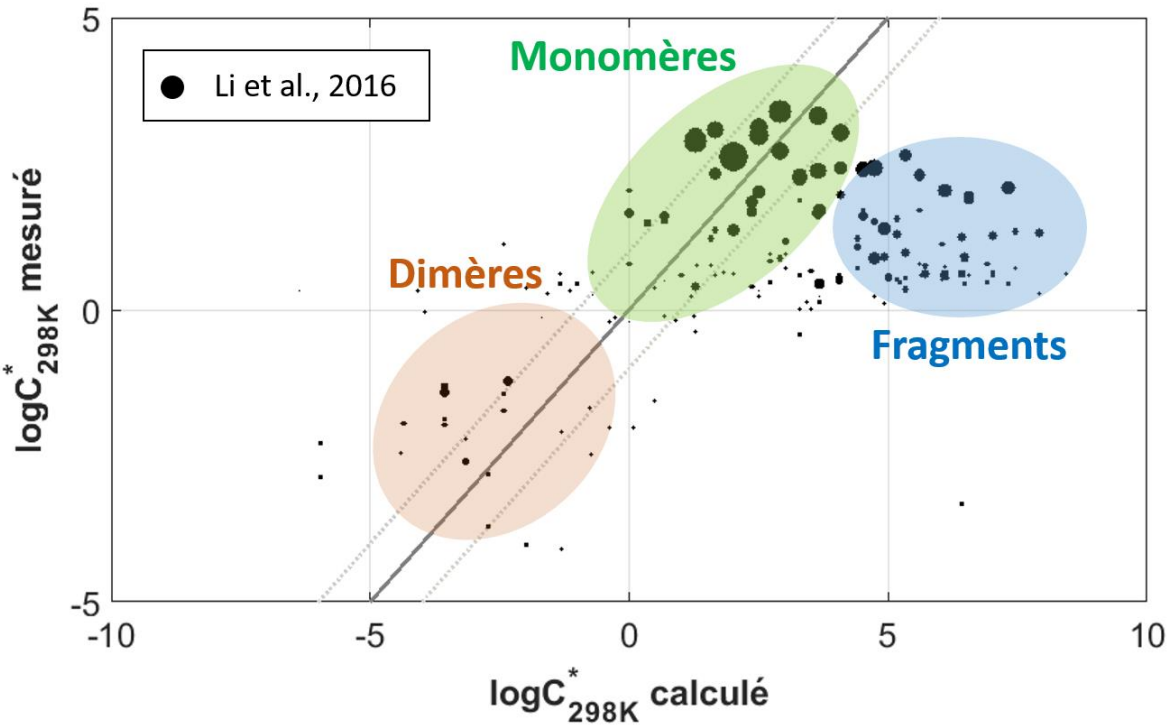


Figure 81 : Concentration massique de saturation à 298 K (C^*_{298K}) mesurée par la méthode des volumes intégrés, et calculée à partir de la composition chimique dérivée de l'équation fournie par Li et al., 2016. Le diamètre des marqueurs représente l'abondance des composés. La droite y = x ainsi que les droites y = x ± 1 sont également représentées à titre de repère visuel.

On remarque que les distributions en volatilité obtenues par les deux méthodes sont en bon accord pour la plupart des composés. Un groupe abondant de composés présente une concentration massique de saturation entre 10^2 et 10^3 µg/m^3, correspondant à la frontière entre les composés dits semi volatils et de volatilité intermédiaire (**Murphy et al., 2014**).

Le calcul de la volatilité basée sur la composition chimique peut être biaisé par la présence de fragments induits par la technique de mesure. Ces fragments apparaissant dans le système, ils ne sont pas considérés dans la méthode utilisant la différence de masse entre l'entrée et la sortie du TD. En effet, si un composé mesuré à une certaine masse est en réalité un fragment issu d'un composé plus lourd, la variation de température du TD aura la même influence sur ce fragment que sur le composé parent, puisque la fragmentation est induite par l'instrument, en aval du TD. Le fragment induit au niveau de l'instrument aura donc la même volatilité que le composé dont il est issu. A l'inverse, pour un composé mesuré au même ratio m/Q, les variations de température du TD auront un impact plus important sur son transfert vers la phase gazeuse, du fait de sa moindre concentration massique de saturation. Il en résulte ainsi l'apparition d'un groupe de composés présentant une volatilité plus élevée du fait de leur poids moléculaire plus faible, et s'écartant par conséquent de la droite 1:1. Plusieurs produits, correspondant à des dimères, semblent aussi présenter une volatilité plus faible et classés comme étant des composés de faible voire très faible volatilité. La position des dimères

présentés ici est une preuve qu'ils sont générés par la réaction d'ozonolyse et non par l'instrumentation. En effet, s'ils correspondaient à des artefacts induits par le dispositif de mesure, il s'agirait de dimères formés par des composés plus légers, donc auraient une pression de vapeur saturante mesurée similaires aux monomères et aux fragments.

Plusieurs méthodes existent pour calculer la volatilité d'un composé en se basant sur sa composition chimique, la première ayant été présentée par **Donahue et al. (2011)** dans l'élaboration de la méthode « *Volatility basis set* » pour calculer la pression de vapeur saturante des composés de type $C_xH_yO_z$:

$$log_{10}C_i^0 = (n_C^0 - n_C^i)b_C - n_O^i b_O - 2\frac{n_C^i n_O^i}{n_C^i + n_O^i} b_{CO} \qquad \text{(Eq. 16)}$$

Dans cette équation, les paramètres n_C^0, b_C, b_O et b_{CO} ont été déterminés expérimentalement afin de tenir compte de la participation des différentes fonctionnalités et liaisons chimiques à la volatilité totale d'un composé *i*. n_C^i et n_O^i correspondent au nombre d'atomes de carbone et d'oxygène, respectivement. Basés sur une base de données de plus de 30.000 composés, dont la pression de vapeur saturante a été calculée en utilisant le logiciel EPI (*Estimation Programs Interface*) Suite, les paramètres de l'équation 16 ont été modifiés afin de considérer des composés présentant une large variété de fonctionnalités (**Li et al., 2016**). Un paramètre supplémentaire b_{add} a été ajouté à l'équation 16 afin de modifier l'effet des groupements oxygénés sur la pression de vapeur saturante (**Stolzenburg et al. 2018**) :

$$log_{10}C_i^0 = (n_C^0 - n_C^i)b_C - n_O^i(b_O - b_{add}) - 2\frac{n_C^i n_O^i}{n_C^i + n_O^i} b_{CO} \qquad \text{(Eq. 17)}$$

Enfin, une dernière paramétrisation a été utilisée dans ce travail afin de calculer la pression de vapeur saturante de l'aérosol moyen. Employée dans un premier temps afin de déterminer la formule chimique moyenne d'un aérosol mesuré par spectrométrie de masse aérosol, elle peut être utilisée afin de déterminer la pression de vapeur saturante (**Daumit et al., 2013**) :

$$log_{10}C_i^0 = log_{10}\alpha + b_0 + b_C n_C + b_{=O} n_{=O} + b_{-OH} n_{-OH} \qquad \text{(Eq. 18)}$$

Dans cette équation, les paramètres $b_{=O}$ et b_{-OH} sont utilisés afin de prendre en compte les contributions différentes des groupements alcool et carbonyle. Le facteur α permet la conversion entre la pression de vapeur saturante et la volatilité, avec $\alpha = 10^6(M_M)/(RT)$, M_M étant la masse molaire du composé, R la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvin. L'ensemble de ces équations paramétriques a été utilisé afin de calculer la pression de vapeur saturante de l'aérosol mesuré au moyen du système CHARON-PTR, et pour l'ozonolyse de l'α-pinène, du limonène et du 3-carène. Les résultats sont présentés dans la **Figure 82**.

Si l'on prend le cas de l'α-pinène à titre d'exemple, les points représentés par des cercles noirs sont les composés mesurés par le système CHARON-PTR et dont une formule brute a été associée. Chaque composé possède donc une pression de vapeur saturante qui lui est propre selon sa composition chimique, déterminée par la méthode des volumes intégrés (MVI) grâce à la variation de la température effectuée avec le tube thermodénudeur, et qui correspond à l'axe des ordonnées dans la **Figure 82**. Leur projection orthogonale donne une distribution en volatilité et regroupés dans des gammes de volatilité selon la méthode d'« ensemble basé sur la volatilité », ou « *Volatility Basis Set* » (**Donahue et al., 2011**). Celle-ci est représentée par la courbe bleue et dont la moyenne pondérée par l'abondance des composés a été calculée (barre épaisse bleue).

La pression de vapeur saturante a ensuite été calculée pour chacune des équations décrites précédemment. La moyenne de ces valeurs permet de tracer les points mesurés expérimentalement en fonction de leur composition chimique calculée, donc théorique. L'écart-type des valeurs obtenues est représenté par les barres d'erreurs horizontales. On remarque que dans certains cas, cet écart-type est important du fait de la disparité des paramètres utilisés dans les équations de calcul de volatilité. Le cas idéal serait que tous les composés se trouvent sur la droite 1:1, signifiant que la théorie et la méthode des volumes intégrés sont en parfait accord. Cependant, on note certaines disparités et la présence de plusieurs régions caractéristiques au sein de ce nuage de points, que la **Figure 81** a précédemment expliqué. De même que pour la volatilité mesurée, la projection orthogonale de la volatilité calculée fournit une distribution en volatilité représentée par la courbe verte, dont la moyenne pondérée est également extraite, avec son écart-type associé. Le même travail a été effectué pour l'ozonolyse du limonène et du 3-carène. Dans le cas du limonène, peu de composés sont présents dans la région caractéristique des dimères comparé au cas de l'α-pinène. Ceci corrobore la plus faible concentration massique mesurée qui peut être dû à un filtrage trop important des composés lors du traitement de données.

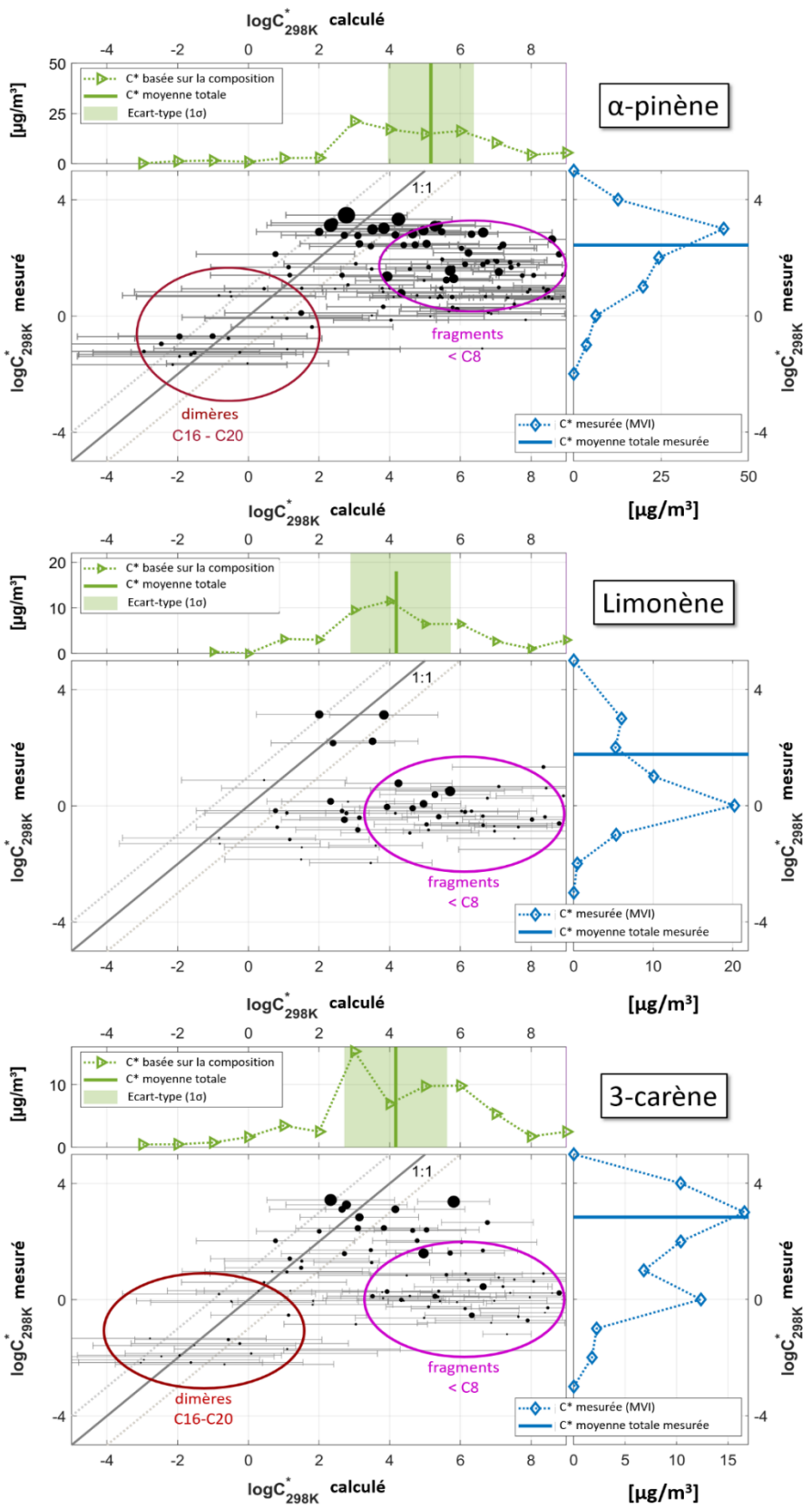


Figure 82 : Pression de vapeur saturante mesurée et calculée par l'ensemble des équations paramétriques décrites dans le texte pour les expériences d'ozonolyse de l'α-pinène, du limonène et du 3-carène. Les valeurs représentées sont la moyenne des équations paramétriques donc l'écart-type est représenté par les barres d'erreur horizontales.

On remarque donc que la présence de fragments tend à biaiser la concentration de vapeur saturante moyenne vers des valeurs plus importantes, ces fragments possédant une masse moléculaire plus faible. L'application de la procédure de correction développée dans le cadre de ce travail permet de considérer cette fragmentation. La **Table 27** présente la composition chimique moyenne mesurée par le système CHARON-PTR lors des réactions d'ozonolyse conduites dans ce travail, ainsi que la concentration de vapeur saturante moyenne de l'aérosol déduite par méthode des volumes intégrés grâce au tube thermodénudeur. Les valeurs données par les différentes équations paramétriques, sa moyenne ainsi que son écart-type sont également fournies.

Table 27 : Composition chimique moyenne mesurée et corrigée en appliquant la correction décrite dans la Section 1.1 de ce chapitre. Les concentrations de vapeur saturante fournies sont celles calculées à partir des équations paramétriques trouvées dans la littérature : 1 – Li et al., 2016 ; 2 – Donahue et al., 2011 ; 3 – Stolzenburg et al., 2018 ; 4 – Daumit et al., 2013.

		a-pinène		limonène		3-carène	
		mesuré	corrigé	mesuré	corrigé	mesuré	corrigé
n_C		7.60	7.98	8.99	9.44	9.23	9.70
n_H		11.67	13.84	13.57	16.10	13.86	16.44
n_O		2.63	3.09	2.91	3.42	2.95	3.47
O/C		0.35	0.39	0.32	0.36	0.32	0.36
H/C		1.54	1.73	1.51	1.70	1.50	1.70
logC* mesuré		2.43 ± 0.53		1.77 ± 0.39		2.93 ± 0.62	
logC* aérosol calculé	1	5.44	4.93	4.73	4.17	4.62	4.05
	2	3.39	2.31	2.23	1.03	2.05	0.83
	3	5.76	5.09	4.85	4.11	4.71	3.95
	4	6.08	3.99	5.42	3.05	5.36	2.94
logC* moyen calc.		5.17	4.08	4.31	3.09	4.19	2.94
Ecart-type (1σ)		1.21	1.28	1.42	1.47	1.46	1.49

Comme attendu, la correction de la fragmentation apportée diminue la volatilité moyenne de l'aérosol, du fait que les fragments, plus légers, ne sont plus inclus dans le calcul. La pression de vapeur saturante moyenne calculée et corrigée se rapproche ainsi de la valeur mesurée. Dans le cas de l'α-pinène, la valeur mesurée est toujours un ordre de grandeur supérieure à la valeur calculée, mais se situe tout de même dans la marge d'incertitude. Ces deux valeurs sont cependant plus proches pour le limonène et le 3-carène. Cette étude confirme ainsi la validité de la procédure de correction de la fragmentation.

3 Conclusion

Ce travail, réalisé au sein de l'université d'Innsbruck en collaboration avec Ionicon Analytik GmBh, a permis de déterminer une correction apportée à la mesure du système de collecte et analyses de particules en temps réel récemment développé. Les utilisateurs de ce système pourront ainsi corriger de manière rapide les données acquises afin de tenir compte du phénomène de fragmentation pouvant biaiser la détermination de la composition chimique moyenne et de la concentration massique réelle. Cette correction a été appliquée à des données obtenues lors de mesure d'air ambiant. Elles ont ainsi pu être comparées à un spectromètre de masse aérosol dont l'utilisation est largement répandue dans la communauté scientifique étudiant la composition chimique de l'aérosol organique. Le bon accord entre les deux instruments après correction montre la pertinence de cette procédure de correction et l'intérêt de l'utilisation de l'interface CHARON capable de mesurer la composition chimique de l'aérosol en temps réel.

Par ailleurs, le système CHARON-PTR a également été utilisé pour la mesure des AOS en réacteur à écoulement générés par l'ozonolyse de l'α-pinène, du limonène et du 3-carène. La volatilité générale de l'AOS a été calculée au moyen d'un tube thermodénudeur en incrémentant sa température pour ensuite la comparer à plusieurs méthodes paramétriques citées dans la littérature. Il apparaît qu'après la correction liée au phénomène de fragmentation, les valeurs mesurées et calculées sont en bon accord, plus particulièrement en ce qui concerne le limonène et le 3-carène, prouvant l'efficacité de cette correction. Des composés dimériques ont également été mesurés par le système CHARON-PTR, démontrant sa capacité à mesurer des espèces chimiques faiblement volatiles.

Ce travail fait l'objet d'une publication en cours de rédaction sur la caractérisation de l'interface CHARON-PTR-ToF-MS et de son application sur la mesure d'AOS générés par l'ozonolyse d'alcènes en utilisant la procédure de correction de la fragmentation développée dans ce travail de thèse.

4 Bibliographie

Bahreini, R.; Ervens, B.; Middlebrook, A. M.; Warneke, C.; de Gouw, J. A.; DeCarlo, P. F.; Jimenez, J. L.; Brock, C. A.; Neuman, J. A.; Ryerson, T. B.; et al. Organic Aerosol Formation in Urban and Industrial Plumes near Houston and Dallas, Texas. *Journal of Geophysical Research* **2009**, *114*.

Canagaratna, M. R.; Jimenez, J. L.; Kroll, J. H.; Chen, Q.; Kessler, S. H.; Massoli, P.; Hildebrandt Ruiz, L.; Fortner, E.; Williams, L. R.; Wilson, K. R.; et al. Elemental Ratio Measurements of Organic Compounds Using Aerosol Mass Spectrometry: Characterization, Improved Calibration, and Implications. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2015**, *15* (1), 253–272.

Cappa, C. D.; Wilson, K. R. Evolution of Organic Aerosol Mass Spectra upon Heating: Implications for OA Phase and Partitioning Behavior. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2011**, *11* (5), 1895–1911.

Claeys, M.; Iinuma, Y.; Szmigielski, R.; Surratt, J. D.; Blockhuys, F.; Van Alsenoy, C.; Böge, O.; Sierau, B.; Gómez-González, Y.; Vermeylen, R.; et al. Terpenylic Acid and Related Compounds from the Oxidation of α-Pinene: Implications for New Particle Formation and Growth above Forests. *Environmental Science & Technology* **2009**, *43* (18), 6976–6982.

Daumit, K. E.; Kessler, S. H.; Kroll, J. H. Average Chemical Properties and Potential Formation Pathways of Highly Oxidized Organic Aerosol. *Faraday Discussions* **2013**, *165*, 181.

Donahue, N. M.; Epstein, S. A.; Pandis, S. N.; Robinson, A. L. A Two-Dimensional Volatility Basis Set: 1. Organic-Aerosol Mixing Thermodynamics. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2011**, *11* (7), 3303–3318.

Ehn, M.; Thornton, J. A.; Kleist, E.; Sipilä, M.; Junninen, H.; Pullinen, I.; Springer, M.; Rubach, F.; Tillmann, R.; Lee, B.; et al. A Large Source of Low-Volatility Secondary Organic Aerosol. *Nature* **2014**, *506* (7489), 476–479.

Glasius, M.; Duane, M.; Larsen, B. R. Determination of Polar Terpene Oxidation Products in Aerosols by Liquid Chromatography–Ion Trap Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A* **1999**, *833* (2), 121–135.

Glasius, M.; Lahaniati, M.; Calogirou, A.; Di Bella, D.; Jensen, N. R.; Hjorth, J.; Kotzias, D.; Larsen, B. R. Carboxylic Acids in Secondary Aerosols from Oxidation of Cyclic Monoterpenes by Ozone. *Environmental Science & Technology* **2000**, *34* (6), 1001–1010.

Grieshop, A. P.; Miracolo, M. A.; Donahue, N. M.; Robinson, A. L. Constraining the Volatility Distribution and Gas-Particle Partitioning of Combustion Aerosols Using Isothermal Dilution

and Thermodenuder Measurements. *Environmental Science & Technology* **2009**, *43* (13), 4750–4756.

Huffman, J. A.; Docherty, K. S.; Mohr, C.; Cubison, M. J.; Ulbrich, I. M.; Ziemann, P. J.; Onasch, T. B.; Jimenez, J. L. Chemically-Resolved Volatility Measurements of Organic Aerosol from Different Sources. *Environmental Science & Technology* **2009**, *43* (14), 5351–5357.

Jenkin, E.; Shallcross, D. E.; Harvey, J. N. Development and Application of a Possible Mechanism for the Generation of Cis-Pinic Acid from the Ozonolysis of α- and β-Pinene. *Atmospheric Environment* **2000**, *34* (18), 2837–2850.

Jokinen, T.; Berndt, T.; Makkonen, R.; Kerminen, V.-M.; Junninen, H.; Paasonen, P.; Stratmann, F.; Herrmann, H.; Guenther, A. B.; Worsnop, D. R.; et al. Production of Extremely Low Volatile Organic Compounds from Biogenic Emissions: Measured Yields and Atmospheric Implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2015**, *112* (23), 7123–7128.

Kolesar, K. R.; Chen, C.; Johnson, D.; Cappa, C. D. The Influences of Mass Loading and Rapid Dilution of Secondary Organic Aerosol on Particle Volatility. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2015**, *15* (16), 9327–9343.

Kristensen, K.; Cui, T.; Zhang, H.; Gold, A.; Glasius, M.; Surratt, J. D. Dimers in α-Pinene Secondary Organic Aerosol: Effect of Hydroxyl Radical, Ozone, Relative Humidity and Aerosol Acidity. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2014**, *14* (8), 4201–4218.

Kristensen, K.; Watne, Å. K.; Hammes, J.; Lutz, A.; Petäjä, T.; Hallquist, M.; Bilde, M.; Glasius, M. High-Molecular Weight Dimer Esters Are Major Products in Aerosols from α-Pinene Ozonolysis and the Boreal Forest. *Environmental Science & Technology Letters* **2016**, *3* (8), 280–285.

Li, Y.; Pöschl, U.; Shiraiwa, M. Molecular Corridors and Parameterizations of Volatility in the Chemical Evolution of Organic Aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2016**, *16* (5), 3327–3344.

Ma, Y.; Russell, A. T.; Marston, G. Mechanisms for the Formation of Secondary Organic Aerosol Components from the Gas-Phase Ozonolysis of α-Pinene. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10* (29), 4294.

Middlebrook, A. M.; Bahreini, R.; Jimenez, J. L.; Canagaratna, M. R. Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer Using Field Data. *Aerosol Science and Technology* **2012**, *46* (3), 258–271.

Müller, M.; Eichler, P.; D'Anna, B.; Tan, W.; Wisthaler, A. Direct Sampling and Analysis of Atmospheric Particulate Organic Matter by Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **2017**, *89* (20), 10889–10897.

Müller, M.; George, C.; D'Anna, B. Enhanced Spectral Analysis of C-TOF Aerosol Mass Spectrometer Data: Iterative Residual Analysis and Cumulative Peak Fitting. *International Journal of Mass Spectrometry* **2011**, *306* (1), 1–8.

Müller, M.; Mikoviny, T.; Jud, W.; D'Anna, B.; Wisthaler, A. A New Software Tool for the Analysis of High Resolution PTR-TOF Mass Spectra. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2013**, *127*, 158–165.

Murphy, B. N.; Donahue, N. M.; Robinson, A. L.; Pandis, S. N. A Naming Convention for Atmospheric Organic Aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2014**, *14* (11), 5825–5839.

Pankow, J. F.; Asher, W. E. SIMPOL.1: A Simple Group Contribution Method for Predicting Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization of Multifunctional Organic Compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2008**, *8* (10), 2773–2796.

Saha, P. K.; Grieshop, A. P. Exploring Divergent Volatility Properties from Yield and Thermodenuder Measurements of Secondary Organic Aerosol from α-Pinene Ozonolysis. *Environmental Science & Technology* **2016**, *50* (11), 5740–5749.

Saleh, R.; Walker, J.; Khlystov, A. Determination of Saturation Pressure and Enthalpy of Vaporization of Semi-Volatile Aerosols: The Integrated Volume Method. *Journal of Aerosol Science* **2008**, *39* (10), 876–887.

Sarnela, N.; Jokinen, T.; Duplissy, J.; Yan, C.; Nieminen, T.; Ehn, M.; Schobesberger, S.; Heinritzi, M.; Ehrhart, S.; Lehtipalo, K.; et al. Measurement–Model Comparison of Stabilized Criegee Intermediate and Highly Oxygenated Molecule Production in the CLOUD Chamber. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2018**, *18* (4), 2363–2380.

Stolzenburg, D.; Fischer, L.; Vogel, A. L.; Heinritzi, M.; Schervish, M.; Simon, M.; Wagner, A. C.; Dada, L.; Ahonen, L. R.; Amorim, A.; et al. Rapid Growth of Organic Aerosol Nanoparticles over a Wide Tropospheric Temperature Range. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2018**, *115* (37), 9122–9127.

Su, T.; Chesnavich, W. J. Parametrization of the Ion–Polar Molecule Collision Rate Constant by Trajectory Calculations. *The Journal of Chemical Physics* **1982**, *76* (10), 5183–5185.

Titzmann, T.; Graus, M.; Müller, M.; Hansel, A.; Ostermann, A. Improved Peak Analysis of Signals Based on Counting Systems: Illustrated for Proton-Transfer-Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* **2010**, *295* (1–2), 72–77.

Yasmeen, F.; Vermeylen, R.; Szmigielski, R.; Iinuma, Y.; Böge, O.; Herrmann, H.; Maenhaut, W.; Claeys, M. Terpenylic Acid and Related Compounds: Precursors for Dimers in Secondary Organic Aerosol from the Ozonolysis of α- and β-Pinene. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2010**, *10* (19), 9383–9392.

Zhang, X.; McVay, R. C.; Huang, D. D.; Dalleska, N. F.; Aumont, B.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H. Formation and Evolution of Molecular Products in α-Pinene Secondary Organic Aerosol. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2015**, *112* (46), 14168–14173.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Contexte et objectifs

Les aérosols organiques secondaires sont la source de nombreux problèmes de santé publique, notamment dans les zones fortement urbanisées. De plus, leur influence sur la machine climatique dépend fortement de leur composition chimique. La formation des AOS s'effectue notamment par la condensation de composés organiques faiblement volatils sur des particules préexistantes ou par nucléation à partir notamment de l'acide sulfurique. L'ozonolyse de composés insaturés peut mener à la formation d'acides carboxyliques fortement substitués, du fait de la décomposition des intermédiaires de Criegee. De plus, en présence de particules d'ensemencement acidifiées, la présence de composés organosoufrés peut augmenter l'efficacité de production d'AOS. Etant fortement oxygénés, ces composés possèdent une très faible volatilité, et leur détection nécessite de limiter leur perte sur les surfaces des enceintes réactionnelles ou des instruments.

Les AOS peuvent contenir un très grand nombre de composés chimiques différents et se forment par condensation de matière faiblement volatile autour d'un noyau de condensation ou de particules préexistantes. Le premier objectif est d'améliorer la compréhension de la formation de ces composés organiques peu volatils, qui est essentielle pour comprendre la formation des AOS qui en découle. Ceci passe par l'étude de certaines réactions d'oxydation de COV en milieu contrôlé, que ce soit en chambre de simulation atmosphérique ou en réacteur à écoulement. Par ailleurs, des voies réactionnelles spécifiques à la formation de ces composés organosoufrés sont étudiées afin d'évaluer les conditions de leur formation.

Le deuxième objectif de ce travail de thèse a été l'utilisation de systèmes d'échantillonnage spécifiques à l'étude de la composition chimique de l'aérosol. D'une part, la détection de composés acides en phase particulaire est assurée par un système de collecte sur filtre Téflon couplé à un spectromètre de masse à ionisation chimique par l'ion acétate (FIGAERO-CI-ToF-MS). D'autre part, un système d'échantillonnage en temps réel (CHARON-PTR-ToF-MS) récemment développé a été utilisé dans le but de caractériser sa réponse lors d'études de l'oxydation de COV biogéniques en réacteur à écoulement.

Systèmes expérimentaux

Dans le cadre du projet COGNAC au laboratoire ICARE d'Orléans, les expériences ont été conduites dans la chambre de simulation atmosphérique HELIOS. L'ozonolyse du 2,3-diméthyl-2-butène et du limonène a été étudiée en absence et en présence de SO_2 ainsi que dans des conditions d'humidité relative différentes. Les produits réactionnels ont été principalement suivis par PTR-ToF-

MS pour la mesure de la phase gazeuse et FIGAERO-CI-ToF-MS en mode acétate pour les phases gazeuses et particulaires. Par ailleurs, la formation de composés organosoufrés a été spécifiquement étudiée en injectant des particules de sulfate d'ammonium acidifiées par de l'acide sulfurique en présence de précurseurs contenant un ou plusieurs groupements hydroxyles. La formation d'OS par capture réactive du limonène-oxyde a également fait l'objet d'une étude.

La caractérisation du système CHARON-PTR-ToF-MS a quant à elle été conduite en nébulisant des composés purs en phase particulaire, établissant une procédure corrective afin de tenir compte du phénomène de fragmentation. Cette procédure a été testée en l'appliquant à l'ozonolyse de l'α-pinène, du limonène et du 3-carène en réacteur à écoulement. La volatilité de l'AOS généré a été estimée en modifiant la température d'un tube thermodénudeur placé en aval du réacteur à écoulement.

Résultats

Les résultats obtenus lors de ce travail portent sur l'aspect scientifique mais aussi technique. La formation d'acide sulfurique en phase particulaire est observable lors de l'ozonolyse de composés insaturés en présence de SO_2. Plusieurs composés organosoufrés ont été mesurés en phase particulaire et dont les précurseurs identifiés ont été également mesurés en phase gazeuse par PTR-ToF-MS. Néanmoins, la formation d'OS semble limitée lorsque le mélange réactionnel contient uniquement du SO_2.

Les voies spécifiques de formation de ces composés soufrés ont été étudiées en injectant les précurseurs possibles détectés en phase gaz en présence de particules d'ensemencement. La voie par estérification des composés contenant des groupements hydroxyles est trop inefficace pour exister dans la troposphère de manière significative, comme en témoignent les expériences conduites en présence de méthanol et de pinacol. Cependant, la formation d'OS *via* la capture réactive en milieu acide du limonène-oxyde semble être plus efficace et viable à température ambiante, et s'effectue par rupture du cycle époxyde formant un carbocation sur lequel l'attaque de l'acide sulfurique aboutira à la formation d'OS. Un tel composé a été observé par spectrométrie de masse en phase particulaire, de même que son disulfate. L'ozonolyse du limonène et du 2,3-dimethyl-2-butène en présence de particules d'ensemencement acidifiées mène à la formation d'OS qui ont également été détectés.

L'humidité relative joue un rôle prépondérant dans leur formation. L'abaissement de l'humidité relative, qui engendre un abaissement du pH augmente la production de l'OS issu de la capture réactive du limonène-oxyde. L'humidité relative possède à l'inverse un effet positif sur la formation de composés acides. La composition moyenne mesurée par acétate-CI-ToF-MS est $C_{4.66}$ $H_{6.96}$ $O_{3.66}$ à faible humidité relative (< 1.0 %), et $C_{5.37}$ $H_{8.04}$ $O_{3.83}$ à plus forte humidité relative (RH = 58.3 ±

0.6 %), soulignant la génération de composés moins volatils. En revanche, la présence de SO_2 semble l'inhiber, comme le témoigne la composition moyenne qui est $C_{6.99}H_{10.5}O_{4.33}$ (RH < 1%), mesurée dans les mêmes conditions d'humidité relative en absence de SO_2. Le SO_2 réagit rapidement avec les intermédiaires de Criegee générés par l'ozonolyse d'alcènes. La réaction de SO_2 avec les intermédiaires de Criegee empêche ainsi la formation de composés ayant une masse moléculaire importante et donc une faible volatilité, limitant ainsi leur implication dans la formation d'AOS.

La mesure de la composition chimique de l'aérosol organique nécessite une technique instrumentale spécifique impliquant la désorption thermique du matériel dont il est composé. Le couplage du système de collecte et désorption en temps réel CHARON avec une technique de spectrométrie de masse PTR permet la mesure continue de la composition de l'AOS. Malgré une ionisation douce, la spectrométrie de masse par transfert de proton induit une fragmentation des composés réagissant avec les ions hydronium H_3O^+. Cette fragmentation biaise l'évaluation de la composition et de la volatilité moyenne de l'AOS. La mesure de 26 composés purs en phase particulaire a abouti à la détermination d'une procédure de correction afin de tenir compte de ce phénomène. L'application de cette procédure a amélioré la comparaison entre le système CHARON-PTR et un AMS déployés dans le cadre d'une étude de terrain. Notamment, les rapports O/C et H/C moyens mesurés par le système CHARON-PTR lors d'une mesure de terrain à Lyon sont respectivement passés de 0.38 et 1.38 avant correction à 0.56 et 1.74 après correction du phénomène de fragmentation. Ces valeurs sont plus proches de celles mesurées par AMS (O/C = 0.66 ; H/C = 1.54)

Par ailleurs, la volatilité, exprimée en logC*, de l'AOS généré par l'ozonolyse de l'α-pinène, du limonène et du 3-carène mesurée à l'aide d'un tube thermodénudeur est respectivement de 2.43 ± 0.53, 1.77 ± 0.39 et 2.93 ± 0.62. La correction de la fragmentation a amélioré l'accord entre la volatilité mesurée et celle calculée au moyen de plusieurs équations paramétriques basées sur la composition moyenne de l'AOS (4.08 ± 1.28, 3.09 ± 1.47 et 2.94 ± 1.49 pour l'α-pinène, limonène et 3-carène, respectivement).

Perspectives

Les voies de formation des AOS peuvent être extrêmement variées, et de nombreuses études sont encore nécessaires avant de pouvoir pleinement comprendre leur formation, notamment par l'ozonolyse de composés insaturés. La variation des conditions initiales, telles que l'humidité relative, le pH, la présence ou non de différents piégeurs de radicaux OH· ou d'intermédiaires de Criegee permettra de mieux comprendre les conditions de leur formation. De plus, l'ozonolyse de composés, biogéniques ou non, ayant une masse moléculaire plus importante apportera des éléments concernant ce processus de formation complexe. L'étude de mécanismes réactionnels spécifiques aboutissant à la

formation de composés organosoufrés sera utile dans le cadre de la génération des AOS, notamment provenant de la capture hétérogène de composés époxydes. Plus spécifiquement, la réaction d'ozonolyse du limonène-oxyde dans un mélange réactionnel contenant des particules d'ensemencement acidifiées serait bénéfique pour comprendre plus en détail la formation des OS à partir de cette voie réactionnelle. Le manque de standards de composés organosoufrés disponibles dans le commerce limite grandement la possibilité de calibrer les instruments capables de les détecter, et leur synthèse permettrait de quantifier ces composés avec plus de certitudes. De plus, le rôle du dioxyde de soufre reste à éclaircir dans un tel système. Les alcènes et l'ozone présent dans les zones urbaines peuvent mener à la formation d'OS due à l'émission de SO_2 par les activités humaines. La confirmation de la présence des OS notamment détectés dans ce travail conforterait nos observations, et constituerait une preuve de la viabilité des sources identifiées dans l'atmosphère.

D'un point de vue instrumental, le CI-ToF-MS utilisé ici possède l'avantage d'adapter la source d'ionisation chimique à l'objectif de l'étude. L'ion acétate employé dans ce travail permet l'analyse des composés acides, mais l'utilisation d'une source d'ions spécifiques aux composés organosoufrés rendrait possible leur détection de façon plus sensible, même lorsque les concentrations sont proches des concentrations atmosphériques. En particulier, l'ionisation par NO_3^- est efficace dans la détection des composés fortement oxygénés tels que les organosulfates. Néanmoins, dans cette configuration, l'analyse de la phase particulaire par le système NO_3^- n'est pas possible, et son adaptation serait profitable dans le but de détecter spécifiquement les OS en phase particulaire. Dans des systèmes chimiques complexes, l'amélioration de la résolution massique est un facteur déterminant. L'installation d'un système de génération de calibrants en masse est à l'étude et améliorera la précision lors de l'attribution de formules chimiques des pics détectés à haut poids moléculaire.

Enfin, le perfectionnement de la procédure corrective développée dans le cadre de ce travail serait bénéfique. L'étude de certaines familles de composés donnerait la possibilité d'appliquer cette procédure à des systèmes chimiques plus complexes encore, y compris lors de mesures de terrain.

Les instruments dédiés à la mesure de l'AOS ont en général recours à la désorption thermique pour volatiliser le matériel qui compose l'aérosol. Cette augmentation de température, qu'elle soit soudaine comme dans le cas de l'AMS, régulière dans le cas du système FIGAERO, ou constante dans le cas de l'interface CHARON, engendre des modifications physico-chimiques de l'AOS. La méthode d'ionisation induit également une forte altération du signal mesuré due à la fragmentation, même pour les méthodes dites « douces » comme l'ionisation par transfert de protons. Ainsi, un instrument capable de mesurer la composition chimique de l'aérosol sans provoquer de modifications physico-chimique ou de fragmentation serait grandement bénéfique pour l'étude de la formation des AOS et de leur impact sur la qualité de l'air et le climat.

Liste des Figures

Figure 1 : Les différentes couches de l'atmosphère et gradient thermique (°C) associé (Source : Météo-France). 15

Figure 2 : Emissions globales d'isoprène (Tg/an) estimées par de précédentes études. La boîte à moustache représente les différentes statistiques associées aux études considérées. 19

Figure 3 : Emissions globales de monoterpènes (Tg/an) estimées par de précédentes études. La boîte à moustache représente les différentes statistiques associées aux études considérées. 20

Figure 4 : Répartition des émissions en COV_A en France, par secteur d'activité (modifié à partir des données fournies en libre accès par le CITEPA). 22

Figure 5 : Mécanisme réactionnel du radical OH· (Emmerson et al., 2005a). 24

Figure 6 : Production nette d'ozone (en ppbv.hr^{-1}) en fonction de la concentration en NO_X et COV (Sillman et al., 1999 ; Monks et al., 2015). 31

Figure 7 : Mécanisme réactionnel de production de biradicaux de Criegee lors de l'ozonolyse d'un alcène (d'après Alam et al., 2013). R peut représenter un groupement alkyle ou un atome d'hydrogène. 34

Figure 8 : Structure des oxydes de carbonyle (d'après Vereecken et al., 2014). R et R' peuvent représenter un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle dans le cas d'un CI substitué. 35

Figure 9 : Conformations syn et anti de l'oxyde d'acétaldéhyde ($CH_3C{\cdot}HOO{\cdot}$). 38

Figure 10 : Chemin réactionnel de l'oxyde d'acétone $(CH_3)_2C{\cdot}OO{\cdot}$ (Alam et al., 2013). 39

Figure 11 : Exemple de formation d'un SOZ lors de la réaction entre ·CH2OO· + HFA (Taatjes et al., 2012). 41

Figure 12 : Evolution du composé i au sein de l'espace 2D en fonction des transformations subies (Jimenez et al., 2009). 52

Figure 13 : Formation de composés organosulfatés par estérification pour des produits d'oxydation de l'isoprène (haut) et de l'a-pinène (bas) (d'après Surratt et al., 2007). 57

Figure 14 : Différence de spectre de masse obtenu lors de l'ozonolyse du limonène en présence et absence de SO_2 (a) - Etat d'oxydation des composés en présence (triangles rouges) et absence (cercles noirs) de SO_2 (d'après Ye et al., 2018). 59

Figure 15 : Schéma de la chambre de simulation HELIOS en position fermée (A) et ouverte (B). 95

Figure 16 : Connexion des analyseurs gazeux à HELIOS. 97

Figure 17 : Mécanisme de la réaction de Hantzsch utilisée pour la détection de formaldéhyde (Cinti et al., 1977). 98

Figure 18 : Principe de fonctionne du moniteur de HCHO AL 4021..... 98

Figure 19 : Spectromètre de mobilité électrique (SMPS), modèle TSI 3080. Le chemin des particules mesurées est représenté par les flèches rouges..... 99

Figure 20 : Schéma de fonctionnement d'une colonne DMA. 100

Figure 21 : CIMS utilisé pour la détection de l'acide sulfurique H_2SO_4. 102

Figure 22 : Représentation schématique d'un PTR-ToF-MS (d'après Graus et al., 2010). 103

Figure 23 : Schéma de la production d'ions acétate à partir d'une solution d'acétique anhydride. .. 110

Figure 24 : Schéma des différentes parties du CI-ToF-MS avec pressions associées en conditions de fonctionnement..... 112

Figure 25 : Signal correspondant à l'adduit $CH_3COOH{\cdot}CH_3COO^-$ en fonction de l'ion acétate CH_3COO^-. La droite en rouge correspond à la droite de régression linéaire. 113

Figure 26 : (A) Somme des spectres de masse montrant les composés utilisés pour la calibration en masse. (B) Relation entre temps de vol et masse (cercles noirs), et interpolation donnée par l'équation 1 (courbe rouge). L'écart entre les valeurs mesurées et l'interpolation pour chacun des calibrants fournit la précision, en ppm (barres bleues). 115

Figure 27 : Série temporelle des paramètres p1 (courbe rouge) et p2 (courbe noire) utilisés pour l'interpolation de l'équation 1. Le graphique du bas montre l'évolution temporelle de la précision au cours de l'expérience..... 115

Figure 28 : (A) Température de l'analyseur à temps de vol en fonction du paramètre d'interpolation p2. (B) Séries temporelles de la température et du paramètre p1..... 116

Figure 29 : Résolution en masse en fonction du ratio m/Q. Les pics sélectionnés pour la paramétrisation de la fonction sont symbolisés par des disques noirs, qui doivent s'aligner sur la fonction tracée en rouge. 117

Figure 30 : Exemple de déconvolution d'un agglomérat de pics pour la masse/charge 95 Th. Le signal mesuré est symbolisé par des cercles noirs. La paramétrisation de la LPMH et de la forme des pics permet l'ajustement d'une fonction (courbe noire) étant la somme de plusieurs pics correspondant potentiellement à un composé. 119

Figure 31 : Exemple d'utilisation de l'abondance isotopique relative dans l'attribution de la formule brute de l'acide sulfurique. La table à l'intérieur du graphique correspond aux rapports d'abondances des principaux isotopes de l'acide sulfurique. 120

Figure 32 : A) Représentation schématique du Filter Inlet for Gases and AEROsols (FIGAERO). B) FIGAERO en position collecte (mesure phase gaz + collecte particules sur filtre Téflon). C) FIGAERO en position désorption. Bleu : orifice ouvert ; Orange : Orifice fermé. (d'après Lopez-Hilfiker et al., 2014). 122

Figure 33 : Exemple de cycle collecte/désorption programmé sur le logiciel EyeON. 124

Figure 34 : Schéma de l'interface CHARON utilisée pour la collecte et la désorption des particules (d'après Eichler et al., 2015). 126

Figure 35 : Spectres de masses relatifs de plusieurs particules composées de lévoglucosan, acide *cis*-pinonique, acide oléique et 5α-cholestane (d'après Müller et al., 2017). 127

Figure 36 : Dispositif expérimental utilisé pour la génération et la détection de composés purs en phase particulaire par CHARON-PTR-ToF-MS. 129

Figure 37 : Dispositif expérimental utilisé pour la mesure de la composition chimique d'AOS produits par ozonolyse de COV_B. 134

Figure 38 : A - Série temporelle de l'ion primaire acétate obtenue lors de la mesure en enceinte fermée alimentée uniquement par de l'air pur. B - Mêmes conditions après optimisation des potentiels électriques. 147

Figure 39 : Séries temporelles de l'ion acétate et de son adduits acide acétique-acétate lors de mesures en chambre effectuées avec l'interface FIGAERO. L'encadré montre le maintien du ratio m119/m59. 148

Figure 40 : (A) Méthode de désorption thermique utilisée, et profils temporels des ions correspondant au trimer (B), dimer (C) et monomère d'acide sulfurique (D). Le repère vertical rouge représente la température correspondant au maximum de signal détecté. 150

Figure 41 : A - Profil de température de la méthode utilisée pour la désorption d'acide 10-camphorsulfonique (ACS). B - Série temporelle de l'ACS et de son dimère. C - Spectre de masse obtenu au maximum d'intensité mesuré. La courbe rouge représente le signal et la courbe bleue est la fonction ajustée au signal. Les barres verticales vertes correspondent aux différents isotopes de l'ACS..... 151

Figure 42 : Série temporelle des composés issus de la fragmentation du TME lors de l'étape de calibration. Droites de calibration obtenues par mesure PTR-ToF-MS pour l'expérience "TME-2208" pour les fragments correspondant aux ratios m/Q = 27 (A) et 43 Th (B). Le signal mesuré et reporté sur l'axe des ordonnées a été normalisé par rapport à l'ion primaire..... 153

Figure 43 : Série temporelle de la masse 137 Th correspondant au limonène protoné. Dans l'encadré est présentée la droite de calibration obtenue..... 154

Figure 44 : Méthode de désorption thermique utilisée pour l'expérience « TME-2208 ». La température indiquée est celle du bloc chauffant. 155

Figure 45 : Haut - Série temporelle de l'acide sulfurique déprotoné HSO_4^-. Les zones blanches représentent les phases de collecte/phase gaz (C), tandis que les zones orange représentent les phases de désorption thermique (D), C et D formant un cycle complet. Le cycle #0 correspond aux mesures de bruit de fond. Les zones bleues correspondent aux blancs effectués durant la phase de collecte/phase gaz. Bas - Série temporelle de la masse d'aérosols totale mesurée par SMPS, en µg/m^3. 157

Figure 46 : (A) Différence entre le spectre de masse de la phase de collecte #3 et du blanc effectué lors de cette phase. (B) Séries temporelles de plusieurs ions soufrés apparaissant directement après ajout de SO_2. 159

Figure 47 : Mécanisme réactionnel de l'ozonolyse du TME (modifié d'après la version disponible sur le site IUPAC pour inclure la formation d'acide sulfurique). En rouge sont indiquées les voies réactionnelles possibles. Les encadrés bleus en pointillé représentent les composés détectés par spectrométrie de masse, tandis que les encadrés en trait plein représentent les composés quantifiés. 160

Figure 48 : Spectre de masse mesuré lors de la désorption du filtre blanc (D0), et après réaction d'ozonolyse de TME en présence de SO_2 (D3). L'encadré représente la soustraction des spectres de masses des phases de désorption D3 et D0. 161

Figure 49 : Séries temporelles des OS détectés en phase particulaire pour l'expérience "TME-2208". Les zones orange et bleues correspondent aux phases de désorption et de blanc, respectivement. Diagrammes circulaires de la contribution relative des OS mesurés en phase gaz (gauche) et particulaire (droite). 162

Figure 50 : Séries temporelles de la masse correspondant à l'acide sulfurique déprotoné (haut) et à la masse d'aérosols mesurée par SMPS (bas) pour l'expérience « LIM-2108 ». La zone hachurée en rouge (D5) a été retirée de l'analyse pour cause de problèmes liés à l'acquisition. 166

Figure 51 : A - Diagramme de Van Krevelen de la période D6. Le code couleur correspond à la contribution de chaque pic intégré par rapport au signal total. La valeur moyenne est également représentée (H:C = 1.5 ; O:C = 0.63). B - *Mass defect* (Th) en fonction du ratio m/Q (Th). Le code couleur représente le rapport O/C et le diamètre des cercles est proportionnel à l'abondance du pic. L'ellipse englobe 90% des pics répertoriés. 169

Figure 52 : Mécanisme semi-explicite proposé pour l'ozonolyse du limonène (d'après Leungsakul et al., 2005). Les composés encadrés en rouge ont été détectés par FIGAERO-CI-ToF-MS acétate. 171

Figure 53 : Différence de spectres de masses obtenus par CI-ToF-MS acétate pour les périodes D6 et D0 pour la phase particulaire (haut), et C5 et C0 pour la phase gaz (bas). Les 10 principaux pics pour chaque phase sont reportés. 172

Figure 54 : *Kendrick mass defect* en fonction de la masse de Kendrick basée sur le groupement CH_2. Tous les composés dont les formules brutes sont séparées par n groupements CH_2 sont alignés au sein d'une droite horizontale. Le mécanisme de perte de groupement CH_2 est indiqué sous le graphique. Par souci de clarté, les composés non identifiés présentant une abondance relative simple ne sont pas affichés. Le code couleur représente le rapport O/C, tandis que le diamètre des points est proportionnel à l'abondance de chaque composé. 178

Figure 55 : Kendrick mass defect en fonction de la masse de Kendrick basée sur le groupement O. Tous les composés dont les formules brutes sont séparées par n groupements O sont alignés au sein d'une droite horizontale. (A) Mécanisme d'oxydation entrainant l'ajout d'un atome d'oxygène. (B) - Mécanisme d'oxydation entrainant l'ajout de deux atomes d'oxygène. Le code couleur représente le rapport O/C, tandis que le diamètre des points est proportionnel à l'abondance de chaque composé. 179

Figure 56 : A - Somme des signaux des composés acides de formule $C_{7\text{-}10}H_yO_z$ pour les expériences « LIM-0208 », « LIM-0608 » et « LIM-0808 ». B - Somme des signaux des composés acides de formule $C_{16\text{-}22}H_yO_z$ correspondant aux dimères de haut poids moléculaire. Le signal est normalisé par rapport à la même valeur de référence. 186

Figure 57 : Haut - Profil temporel de la concentration volumique en aérosols lors de l'expérience « MeOH-2211 ». Bas - Profil temporel du sulfate de méthyle issu de la réaction en phase hétérogène du méthanol avec l'acide sulfurique. Les périodes blanches sont celles correspondant aux périodes de mesure de la phase gaz et de la collecte des aérosols sur le filtre Téflon. Les périodes orange correspondent à la désorption des filtres et donc à la composition chimique de la phase particulaire. 189

Figure 58 : Haut - Profil temporel de la concentration volumique en aérosols. Bas - Profil temporel de l'OS de formule $C_{10}H_{17}O_5S^-$ lors de l'expérience « LIX-0312 ». La période hachurée en noir a été exclue de l'analyse du fait d'un problème d'acquisition. 191

Figure 59 : Profil temporel de l'OS de formule $C_{10}H_{17}O_8S_2^-$ lors de l'expérience « LIX-0312 ». La période hachurée en noir a été exclue de l'analyse du fait d'un problème d'acquisition. 192

Figure 60 : A - Série temporelle de la concentration volumique en aérosols, exprimée en $\mu m^3.cm^{-3}$. B - Profil temporel de l'ion $C_6H_{13}O_5S^-$ (m/Q = 197 Th) pour l'expérience « TME-2811 ». C - Superposition des périodes de désorption. Tr correspond au temps de réaction entre l'injection d'ozone et la période de prélèvement sur filtre..... 195

Figure 61 : Superposition des périodes de désorption pour les OS m/Q = 154 Th (gauche) et m/Q = 112 Th (droite) pour l'expérience « TME-2811 ». Tr correspond au temps de réaction entre l'injection d'ozone et la période de prélèvement sur filtre. 196

Figure 62 : A - Série temporelle de la concentration volumique en aérosols, exprimée en $\mu m^3.cm^{-3}$. B - Profil temporel de l'ion $C_6H_{13}O_5S^-$ (m/Q = 197 Th) pour l'expérience « TME-3011 ». C - Superposition des périodes de désorption. Tr correspond au temps de réaction entre l'injection d'ozone et la période de prélèvement sur filtre..... 197

Figure 63 : Superposition des périodes de désorption pour les OS m/Q = 154 Th (gauche) et m/Q = 112 Th (droite) pour l'expérience « TME-3011 ». Tr correspond au temps de réaction entre l'injection d'ozone et la période de prélèvement sur filtre. 199

Figure 64 : Haut - Série temporelle de la concentration volumique en aérosols, exprimée en $\mu m^3.cm^{-3}$. Bas - Profil temporel de l'ion $C_{10}H_{18}O_5S^-$ (m/Q = 197 Th) pour l'expérience « LIM-0412 ». 200

Figure 65 : A - Somme cumulée des signaux de l'ion $C_{10}H_{17}O_5S^-$ pour les expériences « LIM-0412 », « LIM-0512 » et « LIM-0612 ». B – Spectres de masse moyens centrés autour de la masse m/Q = 249 Th, moyennés sur la dernière période de désorption. Tous les signaux sont normalisés par rapport à la somme des ions primaires et la même valeur de référence (1.10^6 ions/s). 201

Figure 66 : Spectres de masses moyens des périodes de désorption après initiation de la réaction pour un temps réactionnel similaire. 202

Figure 67 : Spectres de masses centrés sur le ratio m/Q correspondant à l'acide sulfurique pour les expériences « LIM-0412 », « LIM-0512 » et « LIM-0612 ». Les spectres de masses sont moyennés sur la dernière période de désorption. 203

Figure 68 : Série temporelle de l'ion $C_{10}H_{19}O_7S^-$ lors de l'expérience « LIM-0612 ». 206

Figure 69 : Méthode de sélection des périodes correspondant au rapport E/N = 60 Td, exemple pour la mesure de l'érythritol ($C_4H_{10}O_4$, m/Q = 123 Th). Les régions sélectionnées sont marquées par les rectangles bleu clair. 220

Figure 70 : Séries temporelles des ratios m/Q correspondant à l'érythritol et ses principaux fragments (E/N = 100 Td). Le diagramme indique la proportion relative de chacun des fragments associés à l'érythritol, dont la structure est également représentée. 221

Figure 71 : Paramètres d'entrée pour le traitement des données acquises par le système CHARON-PTR 221

Figure 72 : Panel gauche - Histogramme présentant la concentration massique en fonction de la composition en carbone et en oxygène dans le cas de l'étude de la fragmentation de l'érythritol à 100 Td. Panel droit - Diagramme de répartition des familles chimiques. « N/A » représente les composés dont la formule brute n'a pas été attribuée. 222

Figure 73 : Spectre de fragmentation de l'érythritol à 60 (bleu) et 100 Td (rouge). 224

Figure 74 : Spectre de fragmentation de l'acide terpénylique à 60 (bleu) et 100 Td (rouge). 224

Figure 75 : A - Nombre d'atomes de carbone moyen mesurés en fonction du nombre de carbone nC théorique des composés parents. B – Rapport O/C moyen mesuré en fonction du rapport O/C théorique des composés parents. C – Rapport H/C moyen mesuré en fonction du rapport H/C théorique des composés parents. En bleu sont représentées les valeurs mesurées à 60 Td, et en rouge à 100 Td. 226

Figure 76 : Comparaison des spectres de masses et séries temporelles mesurés par CHARON-PTR-ToF-MS (noir) et ToF-AMS (vert) lors de mesures d'air ambiant effectuées à Lyon (France) en mars 2015. 228

Figure 77 : Corrélation entre les concentrations massiques mesurées par AMS et CHARON-PTR, non-corrigé (A) et corrigé (B). Le code couleur représente la teneur en nitrate inorganique. La droite rouge représente la droite de régression linéaire. 229

Figure 78 : Spectres de masses moyens de l'AOS pour l'ozonolyse de l'α-pinène, du limonène et du 3-carène mesurés à T = 25 °C. 231

Figure 79 : Spectres de masses à 28°C (noir) et 102°C (rouge) mesurés par le système CHARON-PTR lors de l'ozonolyse de l'α-pinène. L'axe vertical représente la concentration massique, en $\mu g.m^{-3}$. L'encadré présente le thermogramme mesuré, c'est-à-dire la fraction massique restante sur l'AOS mesurée en fonction de la température du TD, comparé avec différentes études d'ozonolyses d'α-pinène. 233

Figure 80 : Courbes de volatilité mesurées pour l'ozonolyse de l'α-pinène, du limonène et du 3-carène pour différentes températures du tube thermodénudeur. Les pressions de vapeur saturantes moyenne mesurées sont également données. 234

Figure 81 : Concentration massique de saturation à 298 K (C^*_{298K}) mesurée par la méthode des volumes intégrés, et calculée à partir de la composition chimique dérivée de l'équation fournie par Li et al., 2016. Le diamètre des marqueurs représente l'abondance des composés. La droite y = x ainsi que les droites y = x ± 1 sont également représentées à titre de repère visuel..... 235

Figure 82 : Pression de vapeur saturante mesurée et calculée par l'ensemble des équations paramétriques décrites dans texte pour les expériences d'ozonolyse de l'α-pinène, du limonène et du 3-carène. Les valeurs représentées sont la moyenne des équations paramétriques donc l'écart-type est représenté par les barres d'erreur horizontales. 238

Liste des Tableaux

Table 1 : Classes de COV biogéniques, émissions associées et exemples. 18

Table 2 : Constantes de réaction entre isoprène, a-pinène, limonène et OH·, à 298K. 25

Table 3 : Constantes de réaction entre isoprène, a-pinène, limonène et NO_3·, à 298K. 27

Table 4 : Constantes de réaction entre isoprène, a-pinène, limonène et O_3, à 298K..... 32

Table 5 : Temps de vie troposphérique (à 298K) de plusieurs COV vis-à-vis de OH·, NO_3· et O_3 (adapté de Atkinson et Arey, 2003). Les temps de vie ont été calculés en considérant les concentrations suivantes : [OH·] = 2.10^6 molecule.cm^{-3} ; [NO_3·] = 5.10^8 molecule.cm^{-3} ; [O_3] = 7.10^{11} molecule.cm^{-3}.. 33

Table 6 : Rendement de production en radical OH· lors de l'ozonolyse de différents COV biogéniques. 37

Table 7 : Constantes de vitesse de plusieurs piégeurs de sCI utilisés avec l'oxyde de formaldéhyde ·CH_2OO·. a : Taatjes et al., 2012 (295 K) ; b : Welz et al., 2014 (298 K); c : McGillen et al., 2017 (296 K) ; d : Berndt et al., 2015 (298 K); e : Chhantyal-Pun et al., 2017 (294 K) ; f : Taatjes et al., 2013 (298 K) ; g : Fenske et al., 2000 (298 K). 42

Table 8 : Rendements en AOS pour l'α-pinène, le limonène et l'isoprène..... 54

Table 9 : Analyseurs gazeux utilisés pendant la campagne de mesure COGNAC. 96

Table 10 : Modèle de fragmentation et affinité protonique de différents COV_B. Les pourcentages représentent l'abondance relative de chaque fragment au signal total du COV_B initial. 107

Table 11 : Spécifications du PTR-ToF-MS utilisé pour la campagne de mesure COGNAC. 107

Table 12 : Composés purs analysés par le système CHARON-PTR-ToF-MS. Les composés sont dissous dans de l'eau. ǂ : Solvant = isopropanol. Chaque composé a été mesuré à 100 et 60 Td..... 131

Table 13 : Conditions expérimentales des études « TME-2208 » et « LIM-2108 ». L'humidité reportée dans le tableau correspond au maximum d'humidité après injection de H_2O. La médiane de la moyenne des valeurs fournies par les thermocouples de la chambre de simulation. 152

Table 14 : OS détectés par acétate CI-ToF-MS. La précision à laquelle les composés ont été mesurés est également reportée, de même que leurs possibles précurseurs..... 163

Table 15 : Composition chimique et volatilité moyennes des périodes C5 et D6 ainsi que de leur période de mesure de blanc respective. 168

Table 16 : Liste des potentiels composés soufrés détectés en phase particulaire et leur abondance relative à l'ion HSO_4^- mesurée sur la période D6. 170

Table 17 : Acides carboxyliques reportés dans la littérature pour l'ozonolyse du limonène. Les formules données ainsi que leurs masses correspondent à leur forme déprotonée. La précision indiquée est

moyennée sur l'ensemble des périodes C5 et D6. Les intensités relatives sont calculées par rapport à l'espèce la plus abondante pour chaque phase. 174

Table 18 : Liste des composés détectés en phase particulaire au cours de l'expérience « LIM-2108 », présentant les 8 à 12ème plus importante intensité relative et mesurés lors de la période D6. Les intensités relatives sont calculées par rapport au pic le plus abondant du spectre de masse lors de la période D6 (m/Q = 187 Th). 176

Table 19 : Liste des composés détectés en phase particulaire au cours de l'expérience « LIM-2108 » les plus abondants, mesurés lors de la période D6. Les intensités relatives sont calculées par rapport au pic le plus abondant du spectre de masse lors de la période D6 (m/Q = 187 Th). 180

Table 20 : Caractéristiques moyennes de l'aérosol pour les expériences "LIM-0208" et "LIM-2108". 181

Table 21 : Conditions expérimentales des expériences « LIM-0208 », « LIM-0608 » et « LIM-0808 ». L'humidité reportée dans le tableau correspond au maximum d'humidité après injection d'eau, tandis que la température correspond à la médiane de la moyenne des 6 thermocouples qui équipent la chambre de simulation. L'initiation de la réaction est reportée en gras. 183

Table 22 : Caractéristiques de l'aérosol issu des expériences « LIM-0208 », « LIM-0608 » et « LIM-0808 ». 184

Table 23 : Conditions expérimentales des réactions en phase hétérogènes de composés alcools et époxydes..... 188

Table 24 : Conditions expérimentales des réactions d'ozonolyse du TME et du limonène. 188

Table 25 : Taux de perte et ratios $\tau_{\text{époxyde}}/\tau_{\text{limonène}}$ entre le limonène-oxyde et le limonène vis-à-vis de leur réaction avec l'ozone. Les composés sont mesurés par PTR-ToF-MS. 204

Table 26 : Conditions expérimentales des réactions d'ozonolyse de monoterpènes. 230

Table 27 : Composition chimique moyenne mesurée et corrigée en appliquant la correction décrite dans la Section 1.1 de ce chapitre. Les concentrations de vapeur saturante fournies sont celles calculées à partir des équations paramétriques trouvées dans la littérature : 1 – Li et al., 2016 ; 2 – Donahue et al., 2011 ; 3 – Stolzenburg et al., 2018 ; 4 – Daumit et al., 2013. 239

Liste des Schémas

Schéma 1 : Formation d'un produit sulfaté à partir d'un composé contenant un groupement hydroxyle (adapté de Surratt et al., 2007). 164

Schéma 2 : Mécanisme proposé pour la formation d'organosulfates par catalyse acide du limonène-oxyde. 193

Schéma 3 : Proposition de mécanisme aboutissant à la formation du composé organosoufré $C_6H_{14}O_5S$ à partir de la capture réactive du TME-oxyde sur une particule acidifiée. 199

Schéma 4 : Différents composés organosoufrés pouvant être issus de la réaction des deux doubles liaisons du limonène avec l'ozone. 205

Annexes

Annexe 1

Composés	Affinité protonique	
	kcal/mol	eV
He	42.5	1.8
Ne	48.5	2.1
Ar	88.6	3.8
O_2	100.9	4.3
N_2	118.2	5.1
CO_2	130.9	5.6
CH_4	129.9	5.6
N_2O	136.5	5.9
CO_2	141.9	6.1
H_2O	**166.5**	**7.2**
HCOOH	178.8	7.7
C_3H_6	179.8	7.7
C_6H_6	181.1	7.8
CH_3OH	181.9	7.8
CH_3COH	186.6	8.0
C_2H_5OH	188.3	8.1
CH_3COOH	190.2	8.2
CH_3COCH_3	196.7	8.5
Isoprène	198.9	8.6

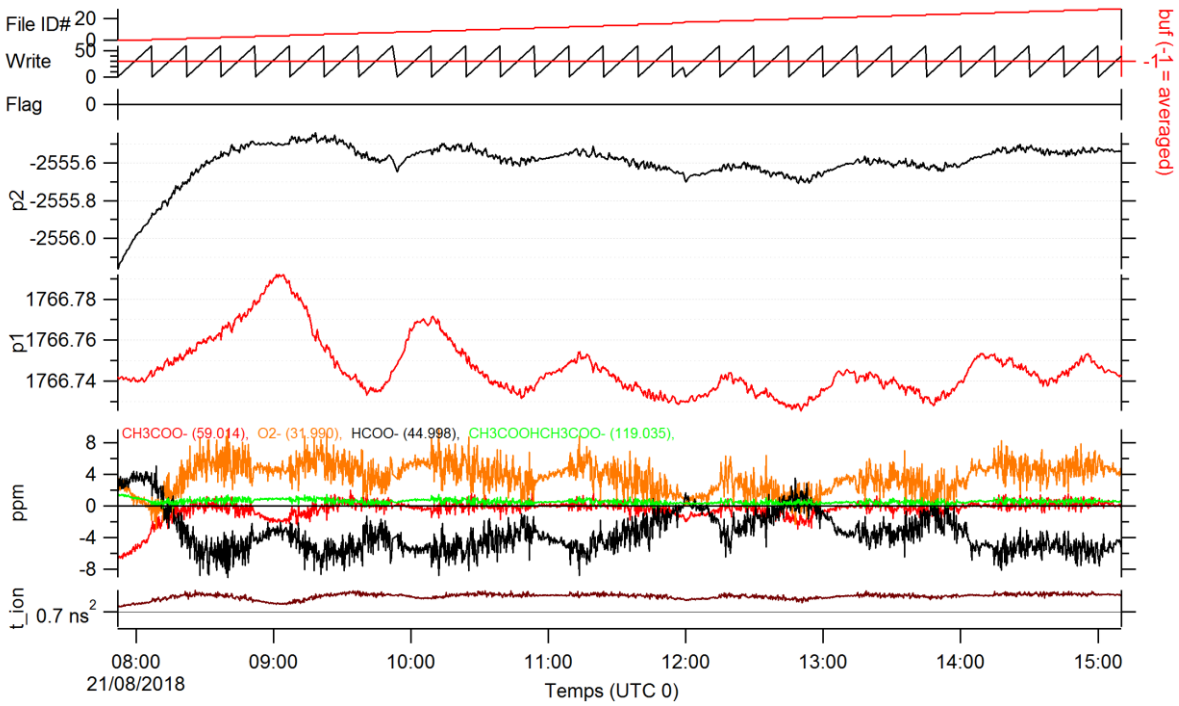
Annexe 1 : Affinités protoniques de certains composés (rouges : composés non détectables par PTR-MS ; bleus : détectables).

m/Q (Th)	Formule brute proposée	Différence C5-C0 (ions.s^{-1})	Précision (ppm)
45	CHO_2^-	11558.3	7.98
89	$C_3H_5O_3^-$	2712.6	-4.67
209	$C_8H_{17}O_6^-$	2705.6	-1.26
87	$C_3H_3O_3^-$	1707.6	4.28
170	$C_2H_2O_7S^-$	1558.9	-1.34
73	$C_3H_5O_2^-$	1136.7	-0.71
138	$C_2H_2O_5S^-$	1029.19	2.95
193	$C_8H_{17}O_5^-$ $C_7H_{13}O_6^-$	1008.4	-10.1 -13.7
149	$C_6H_{13}O_4^-$	930.5	4.5
75	$C_2H_3O_3^-$	537.6	0.99

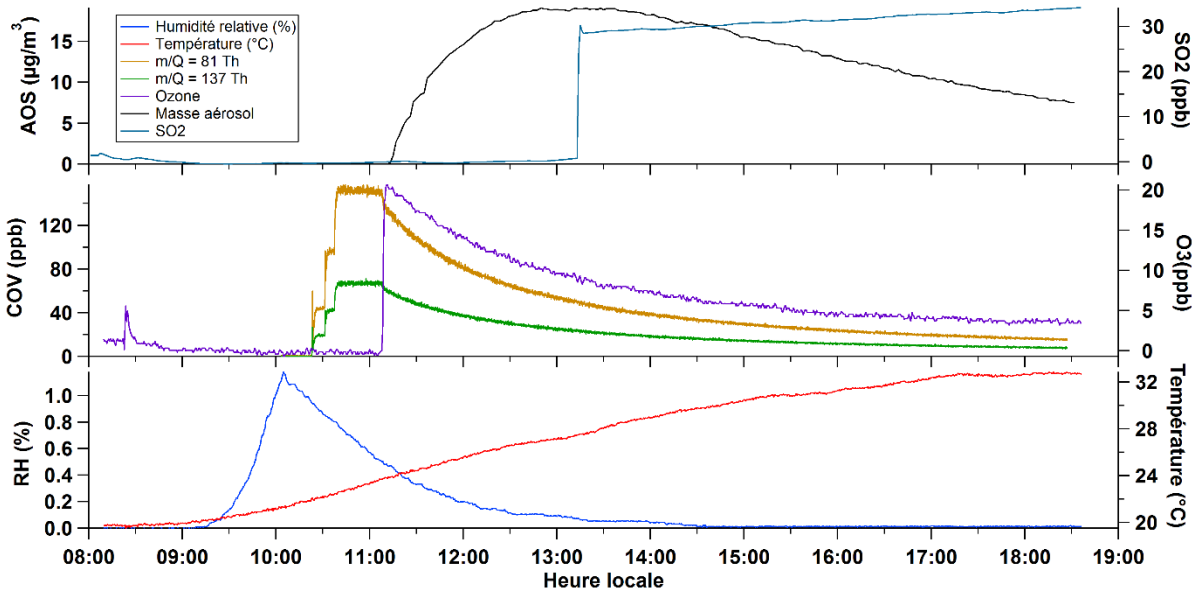
Annexe 2 : Principales masses observées en terme de variation de signal entre les périodes C5 et C0 et leur précision associées, pour l'expérience « TME-2208 ».

Annexes 2 : Conditions expérimentales

Expérience « LIM-2108 » :

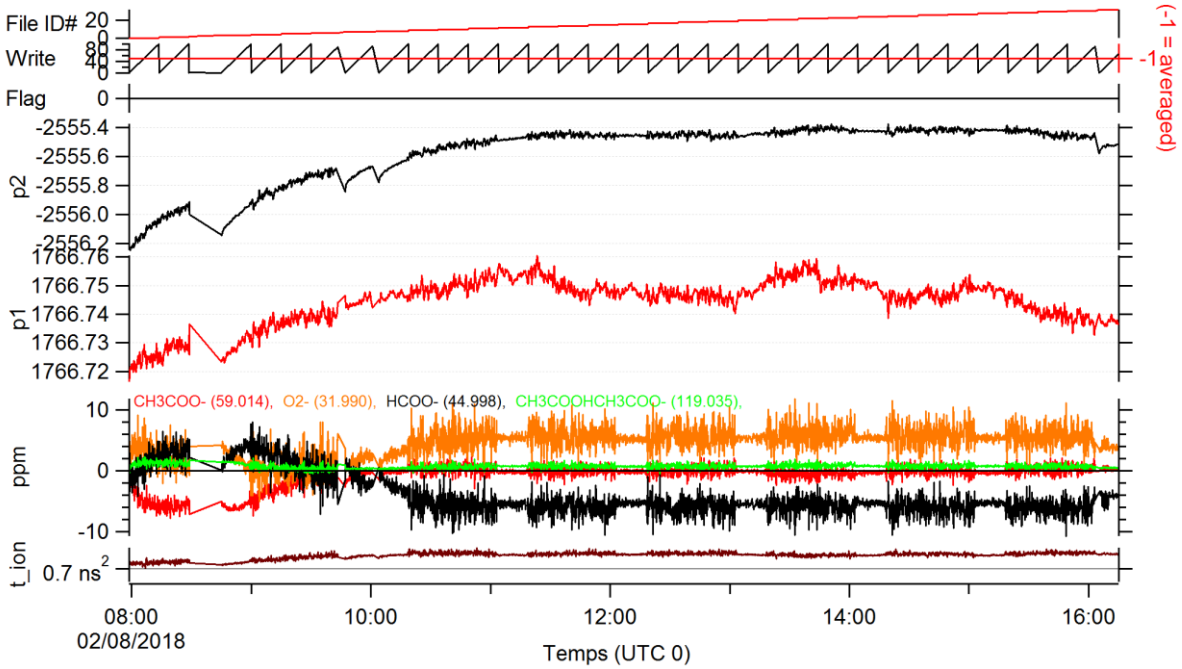


Annexe 3 : Paramètres de la calibration en masse de l'expérience « LIM-2108 ».

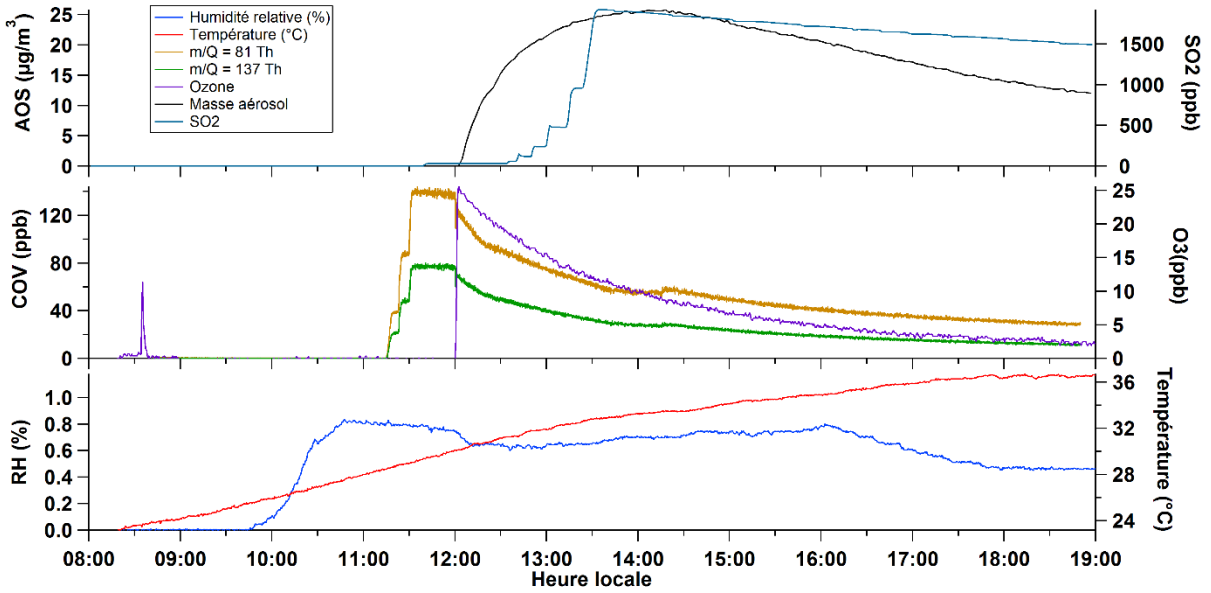


Annexe 4 : Conditions expérimentales de l'expérience « LIM-2108 ». Le temps est en UTC + 2.

Expérience « LIM-0208 » :

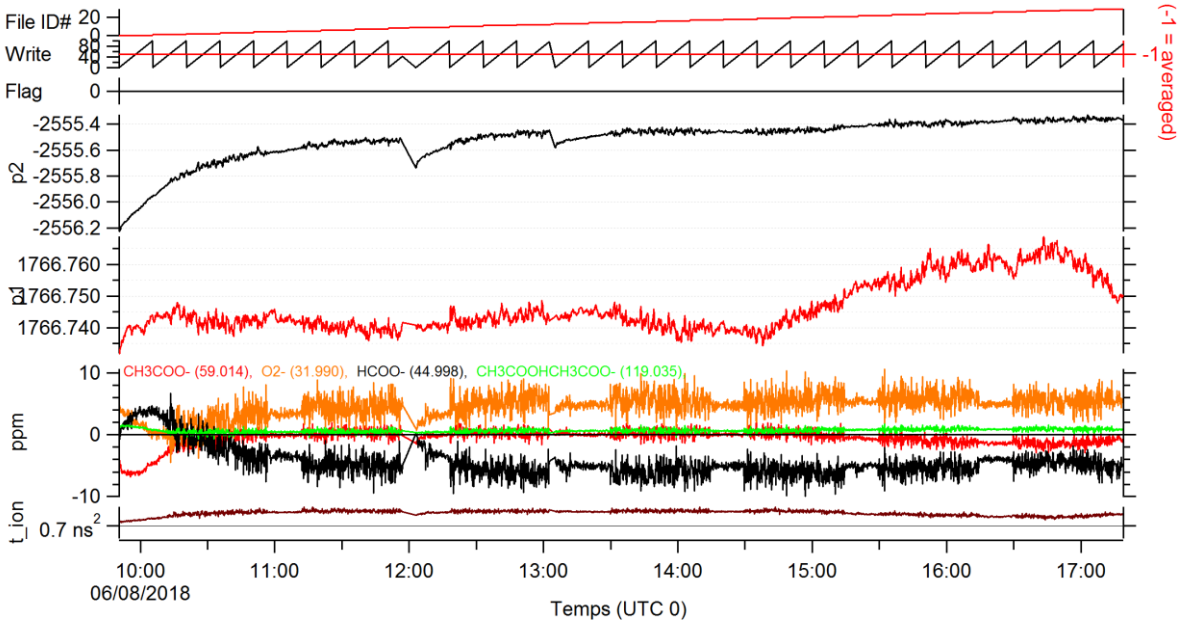


Annexe 5 : Paramètres de la calibration en masse de l'expérience « LIM-0208 ».

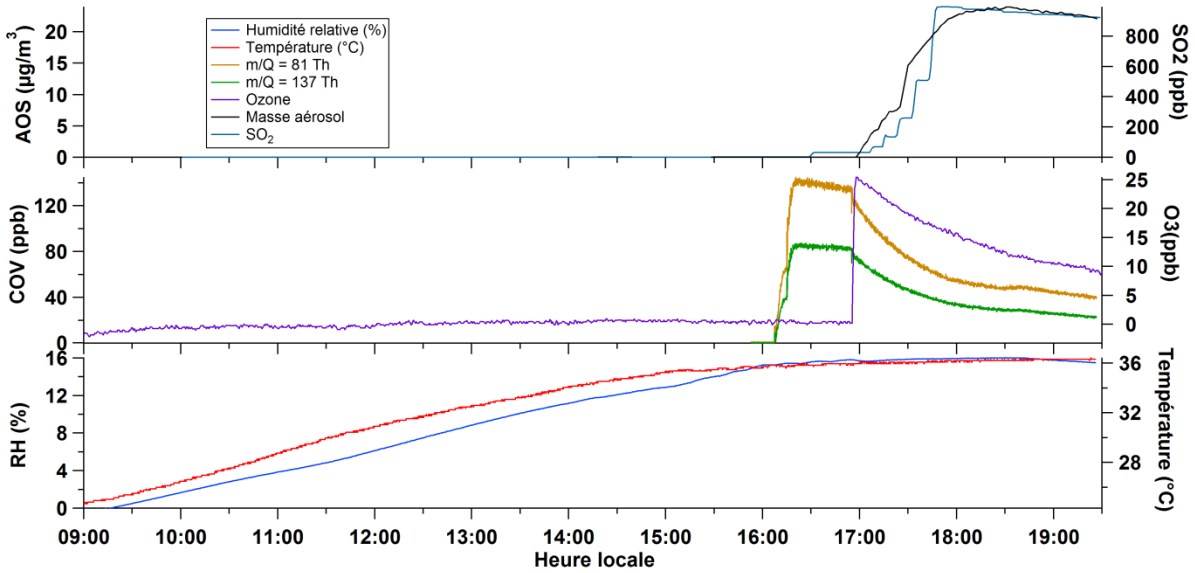


Annexe 6 : Conditions expérimentales de l'expérience « LIM-2108 ». Le temps est en UTC + 2.

Expérience « LIM-0608 » :

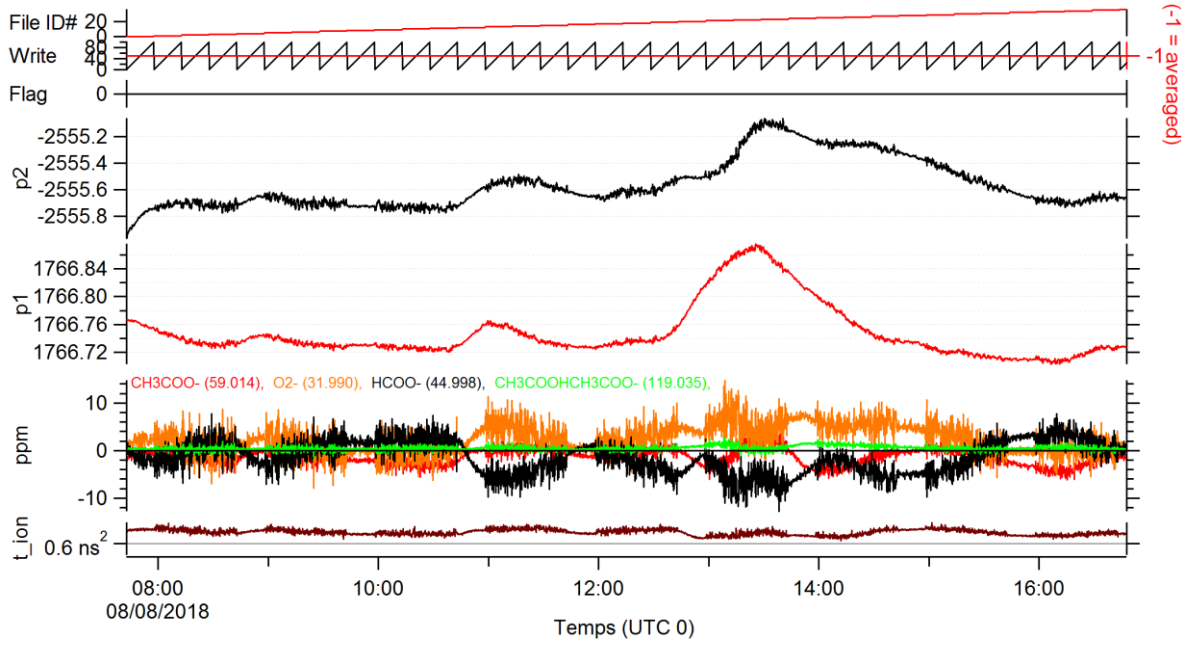


Annexe 7 : Paramètres de la calibration en masse de l'expérience « LIM-0608 ».

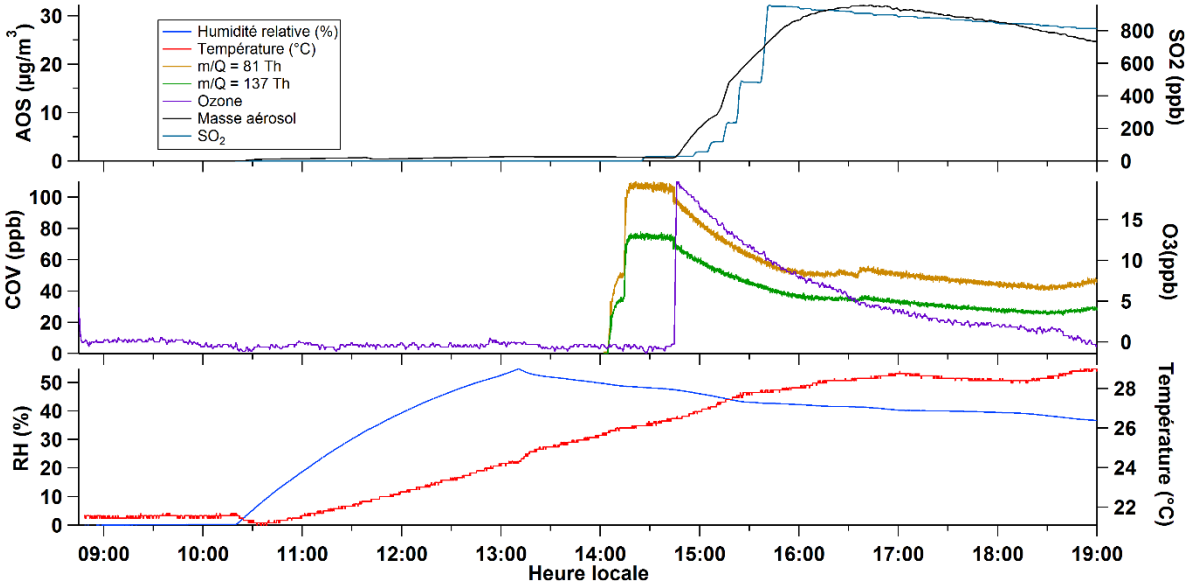


Annexe 8 : Conditions expérimentales de l'expérience « LIM-0608 ». Le temps est en UTC + 2.

Expérience « LIM-0808 » :

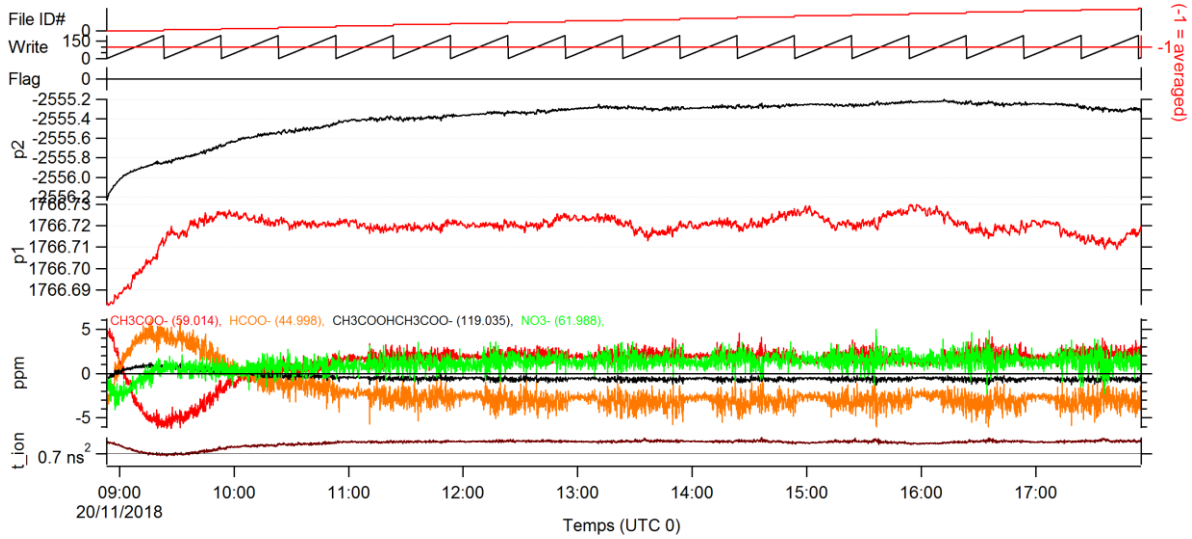


Annexe 9 : Paramètres de la calibration en masse de l'expérience « LIM-0808 ».

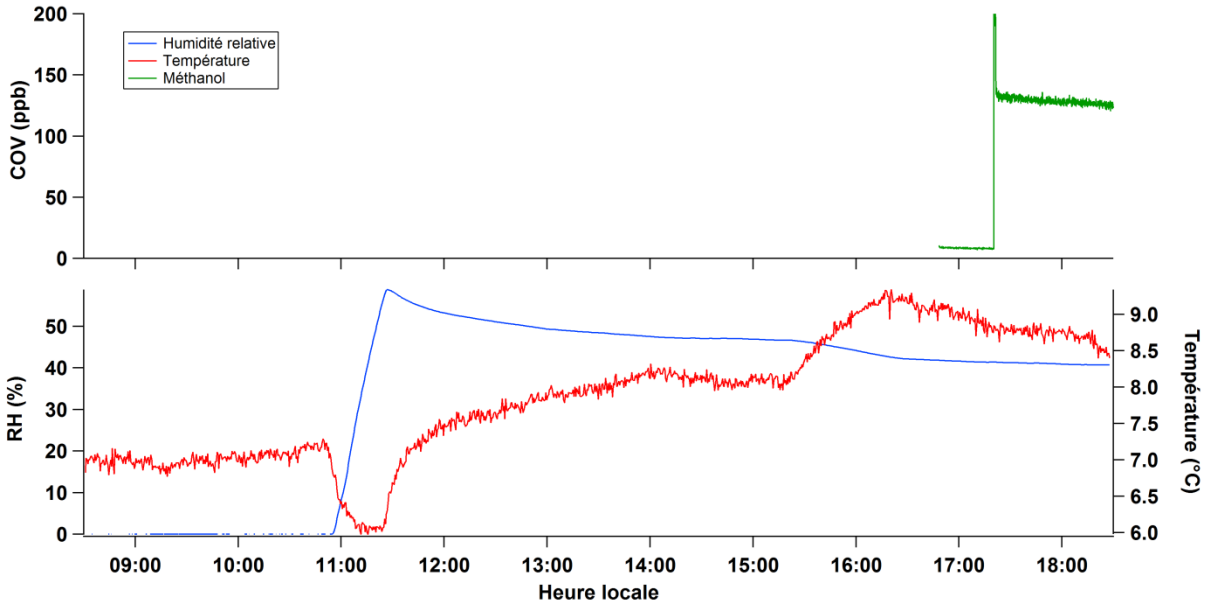


Annexe 10 : Conditions expérimentales de l'expérience « LIM-0808 ». Le temps est en UTC + 2.

Expérience « MeOH-2011 » :

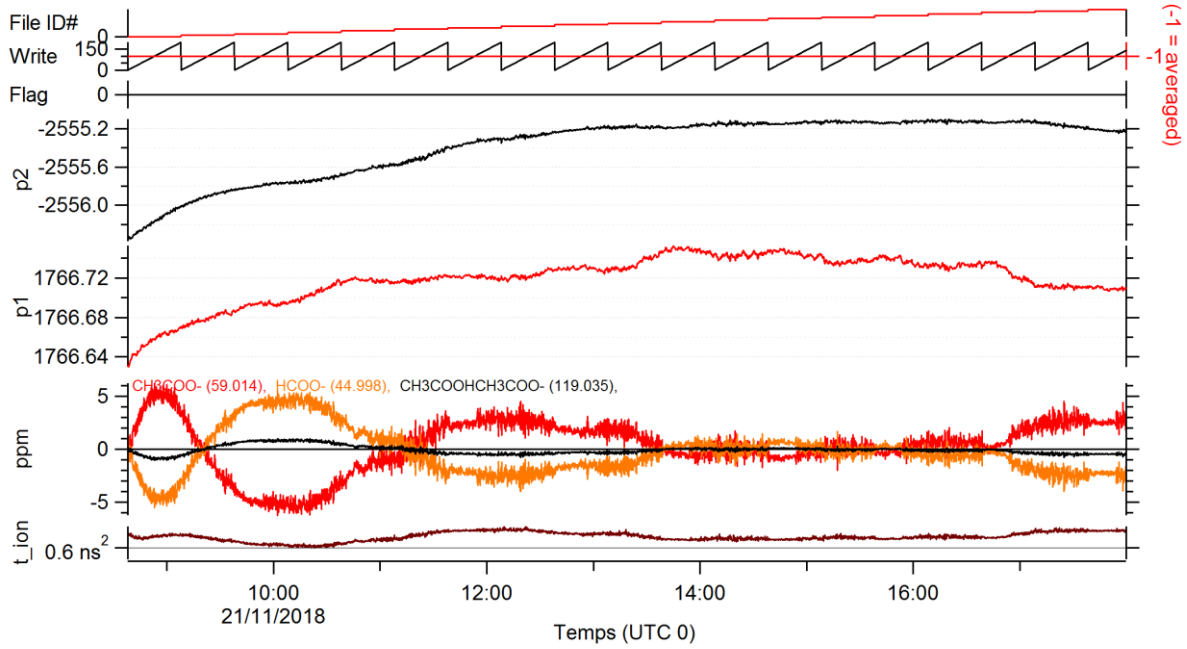


Annexe 11 : Paramètres de la calibration en masse de l'expérience « MeOH-2011 ».

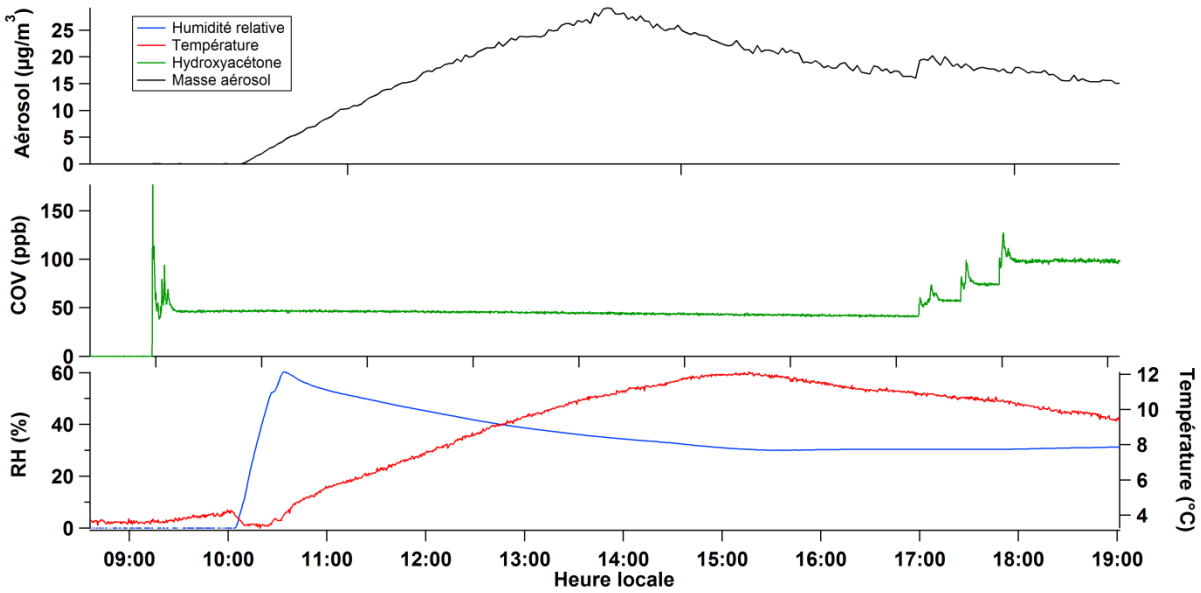


Annexe 12 : Conditions expérimentales de l'expérience « MeOH-2011 ». Le temps est en UTC + 1.

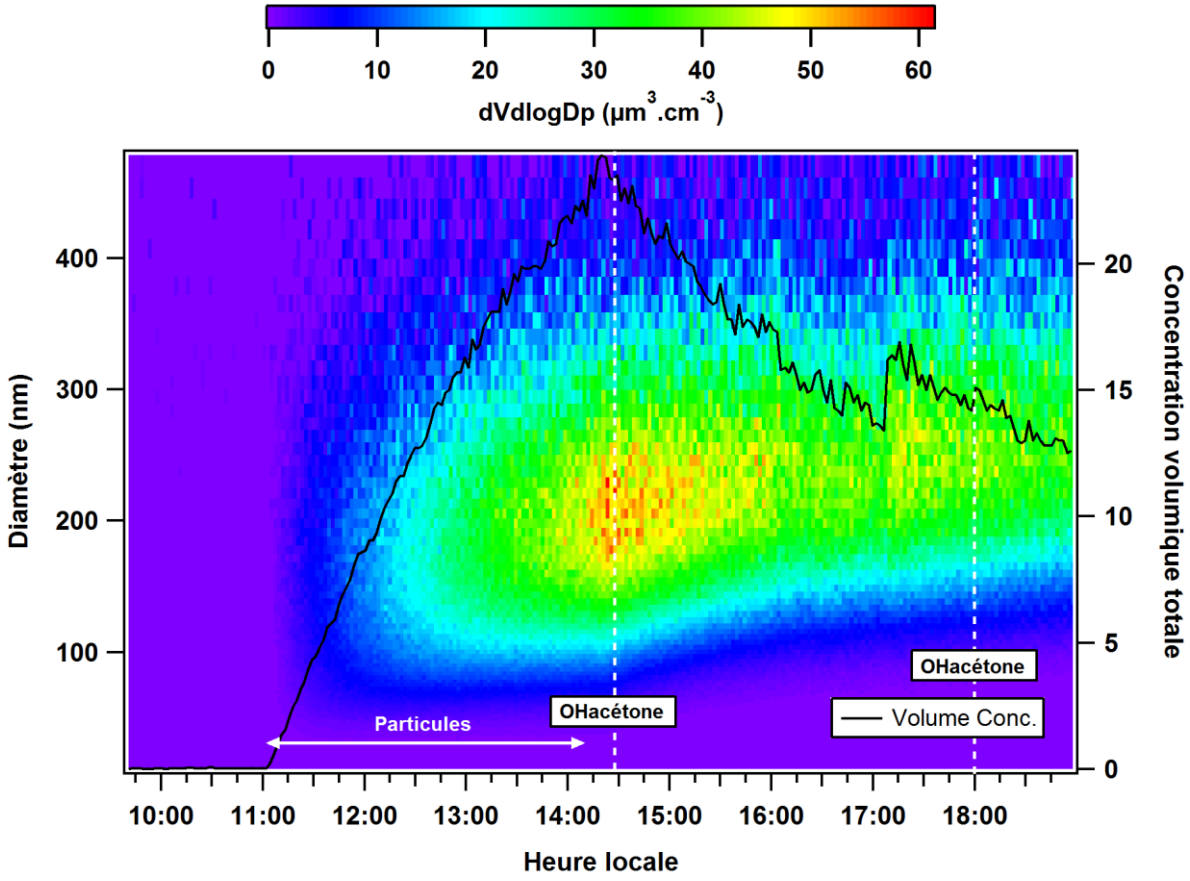
Expérience « OHacétone-2111 » :



Annexe 13 : Paramètres de la calibration en masse de l'expérience « OHacétone-2111 ».

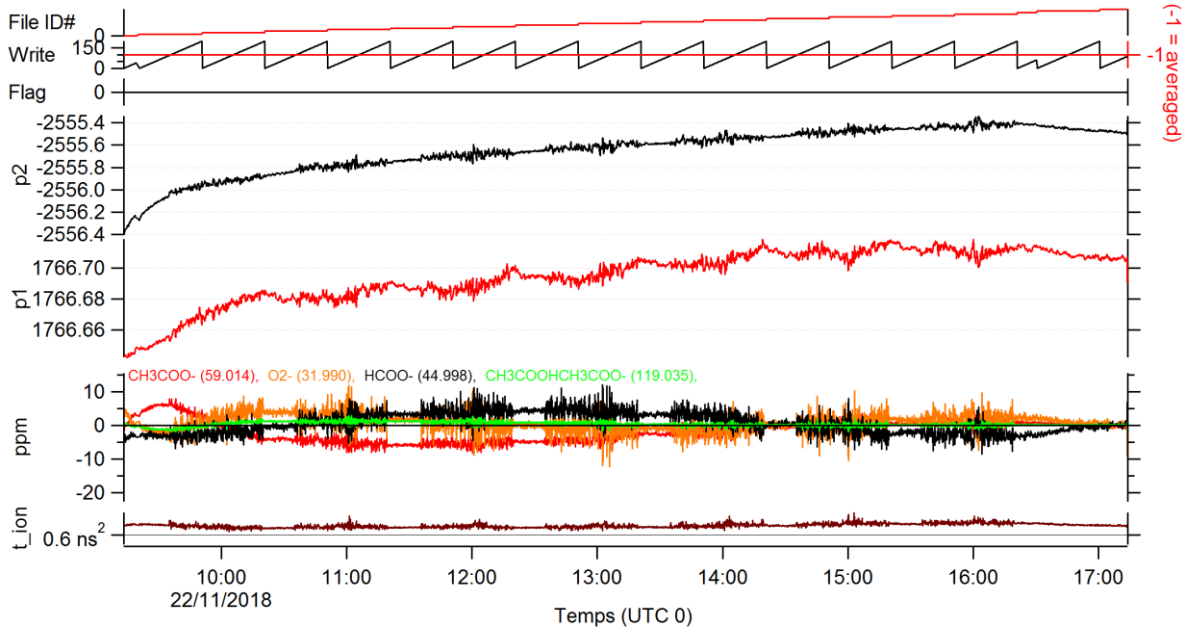


Annexe 14 : Conditions expérimentales de l'expérience « OHacétone-2111 ». Le temps est en UTC + 1.

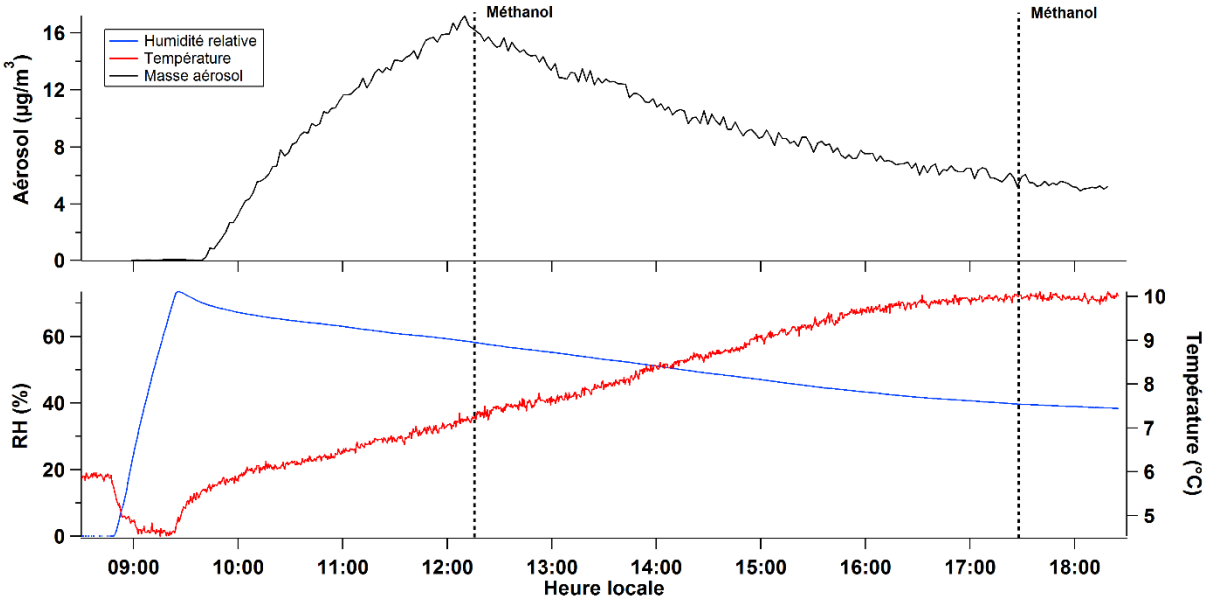


Annexe 15 : Distribution en volume et concentration volumique totale mesurées par SMPS pour l'expérience « OHacétone-2111 ». Le temps est en UTC + 1.

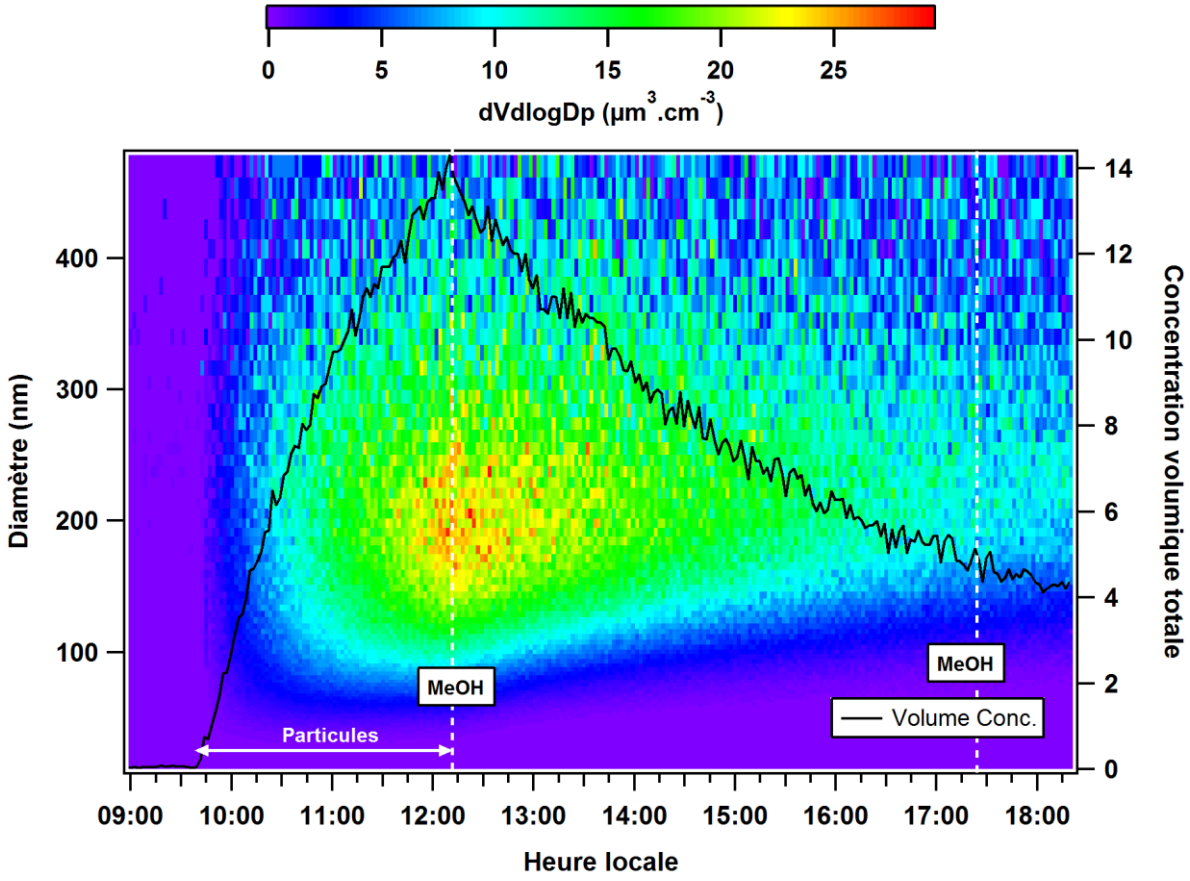
Expérience « MeOH-2211 » :



Annexe 16 : Paramètres de la calibration en masse de l'expérience « MeOH-2211 ».

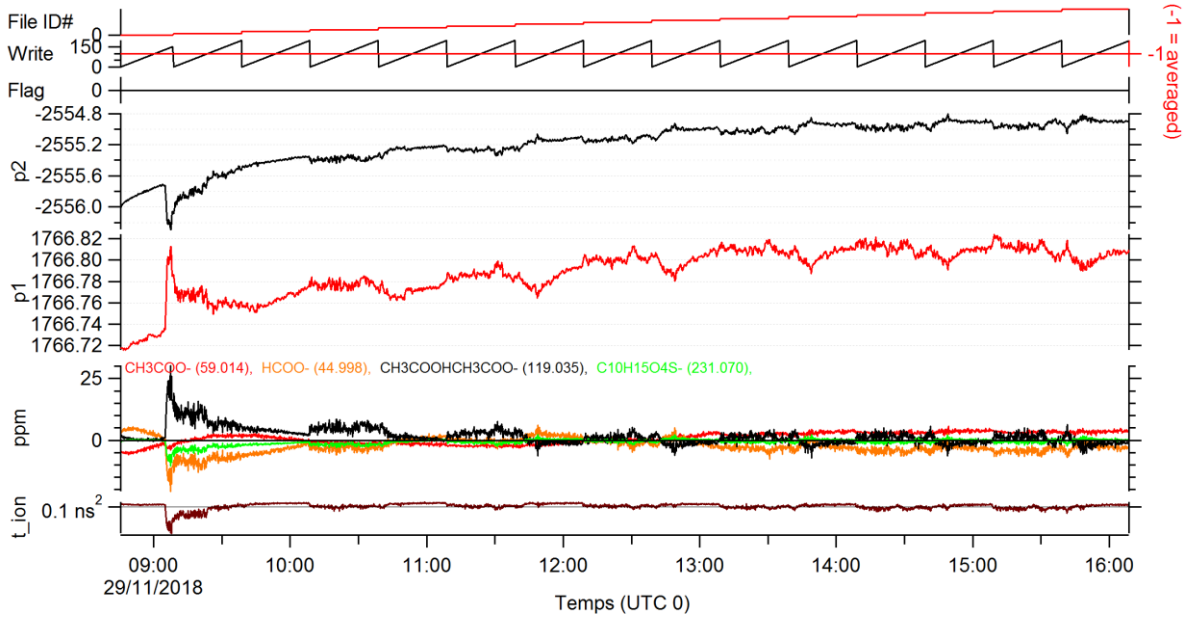


Annexe 17 : Conditions expérimentales de l'expérience « MeOH-2211 ». Le temps est en UTC + 1.

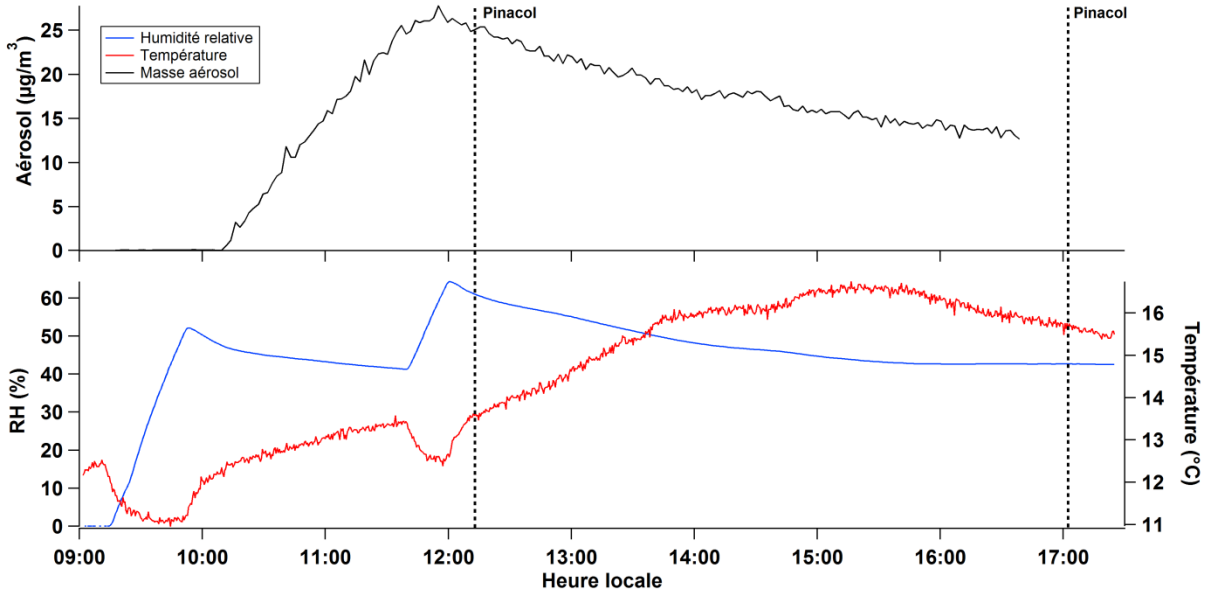


Annexe 18 : Distribution en volume et concentration volumique totale mesurées par SMPS pour l'expérience « MeOH-2211 ». Le temps est en UTC + 1.

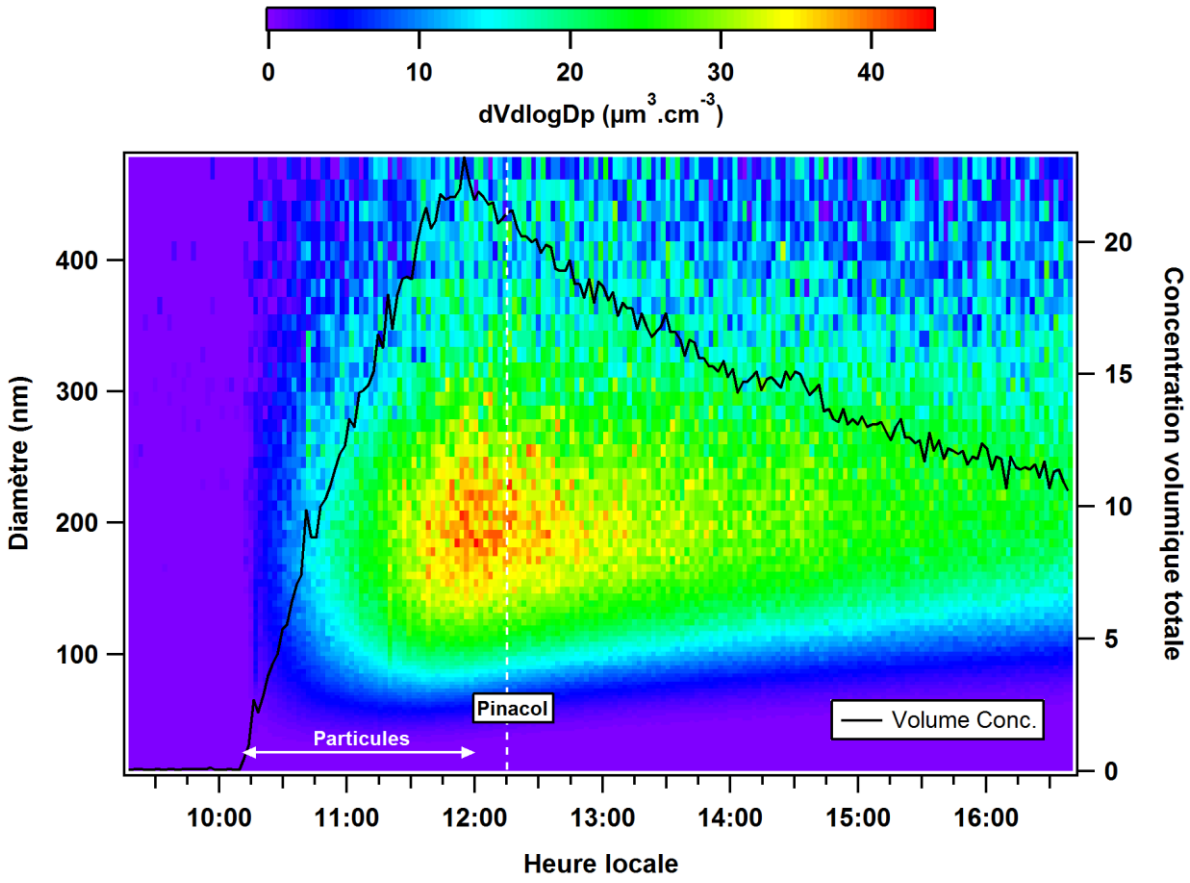
Expérience « Pinacol-2911 » :



Annexe 19 : Paramètres de la calibration en masse de l'expérience « Pinacol-2911 ».

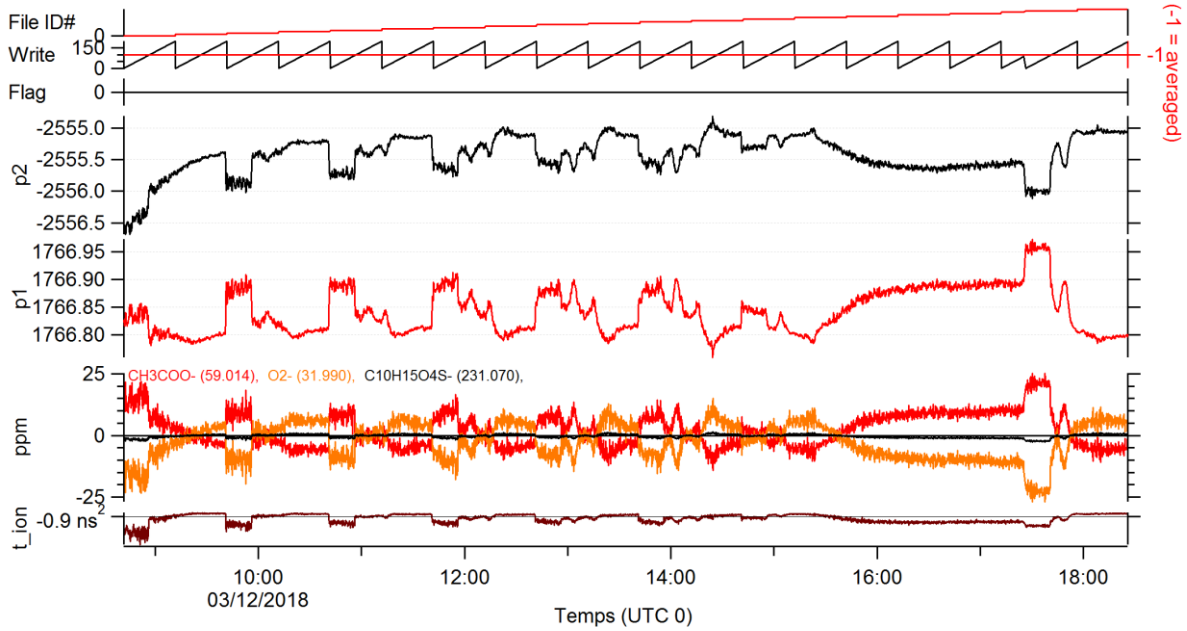


Annexe 20 : Conditions expérimentales de l'expérience « Pinacol-2911 ». Le temps est en UTC + 1.

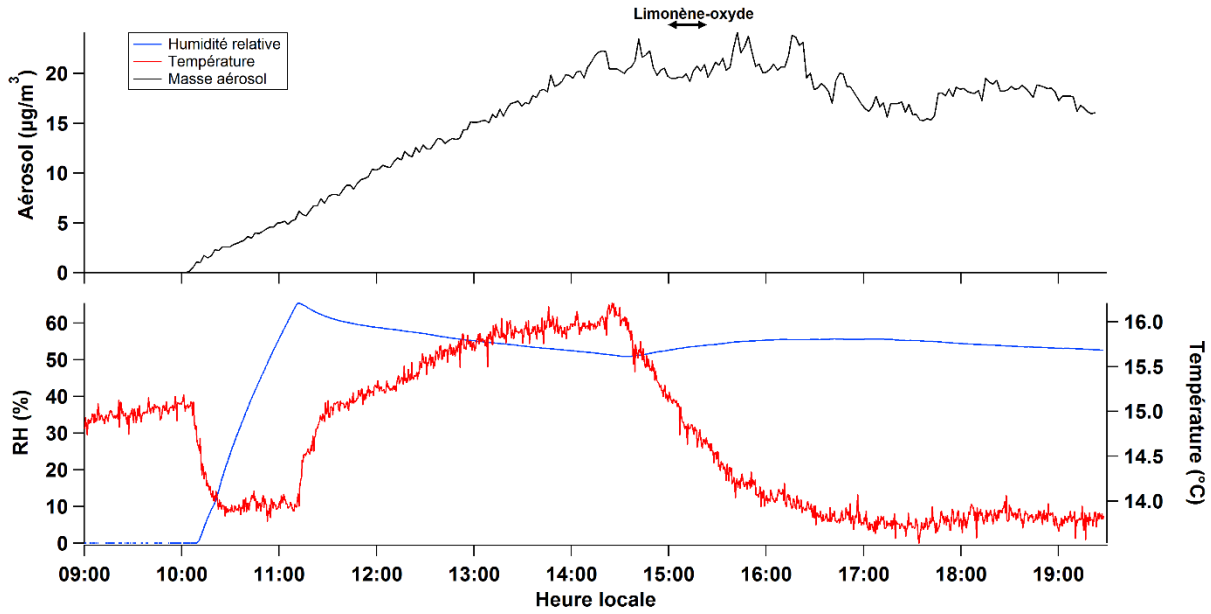


Annexe 21 : Distribution en volume mesurée par SMPS pour l'expérience « Pinacol-2911 ». Le temps est en UTC + 1.

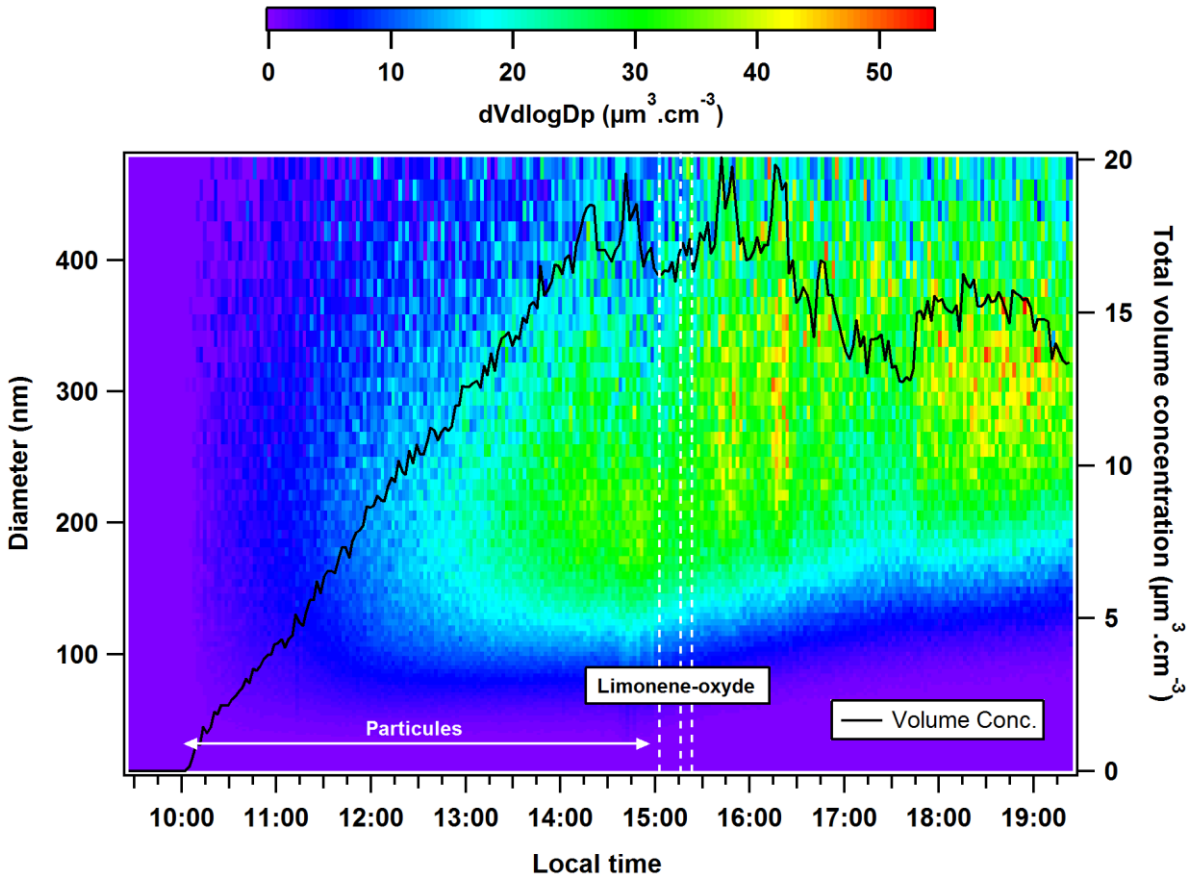
Expérience « LIX-0312 » :



Annexe 22 : Paramètres de la calibration en masse de l'expérience « LIX-0312 ».

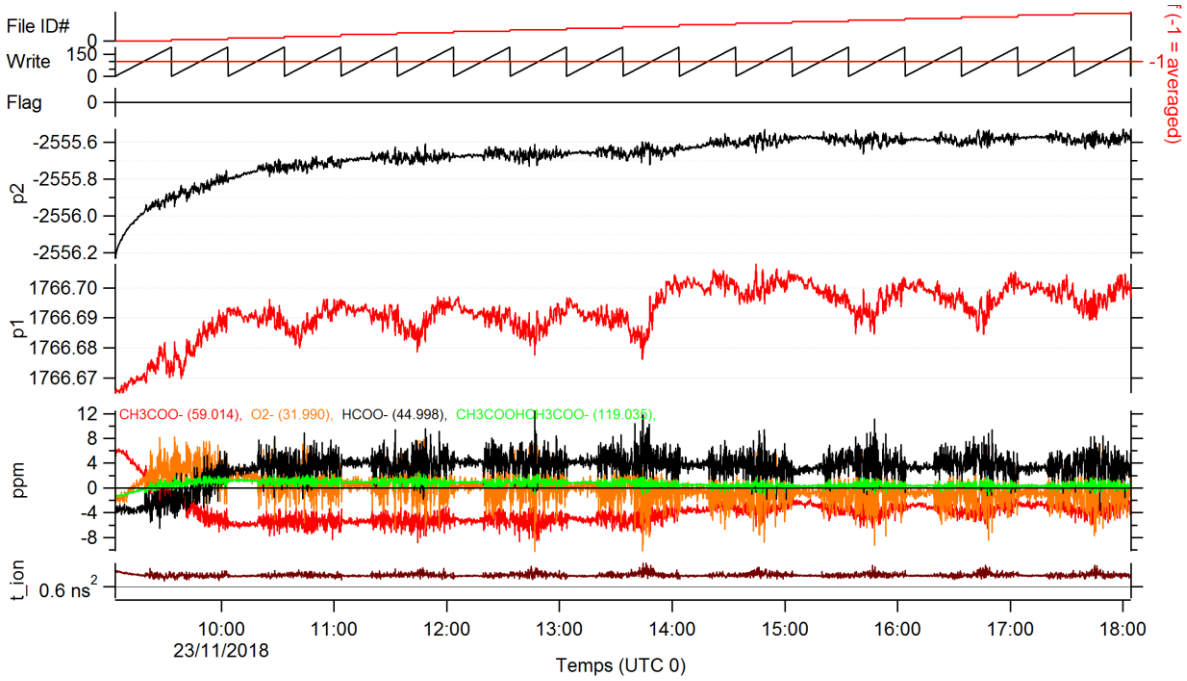


Annexe 23 : Conditions expérimentales de l'expérience « LIX-0312 ». Le temps est en UTC + 1.

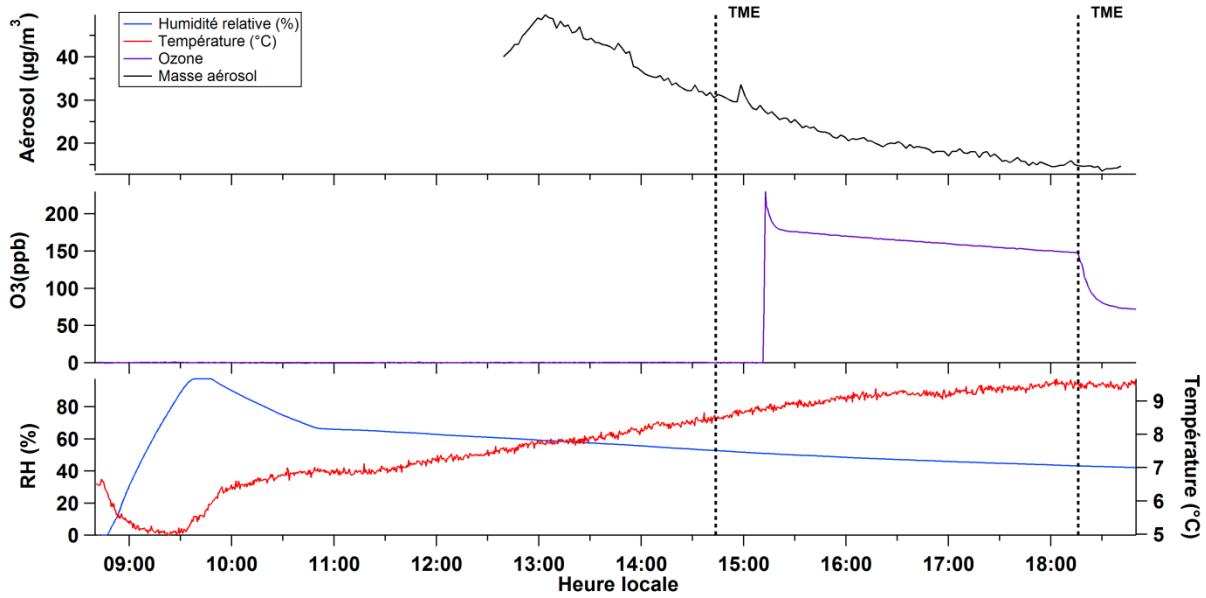


Annexe 24 : Distribution en volume et concentration volumique totale mesurées par SMPS pour l'expérience « LIX-0312 ». Le temps est en UTC + 1.

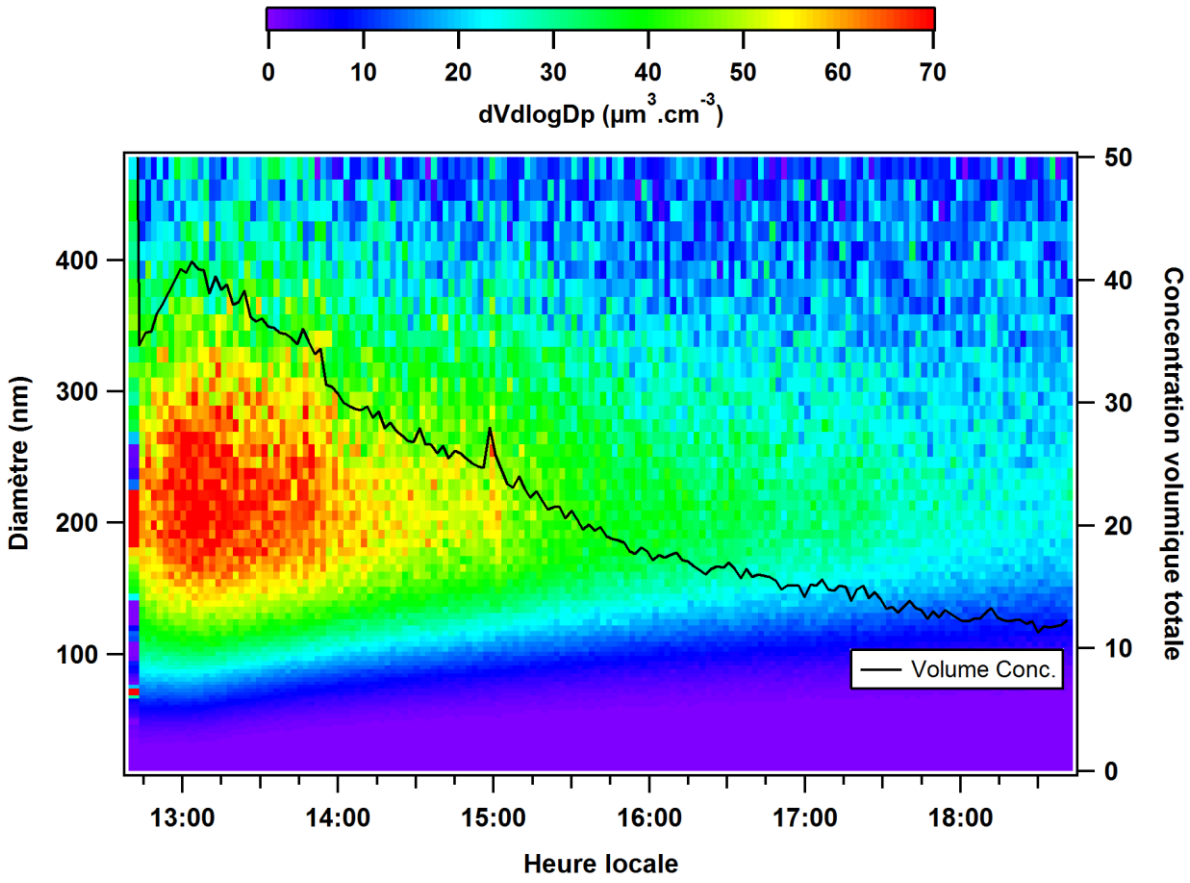
Expérience « TME-2311 » :



Annexe 25 : Paramètres de la calibration en masse de l'expérience « TME-2311 ».

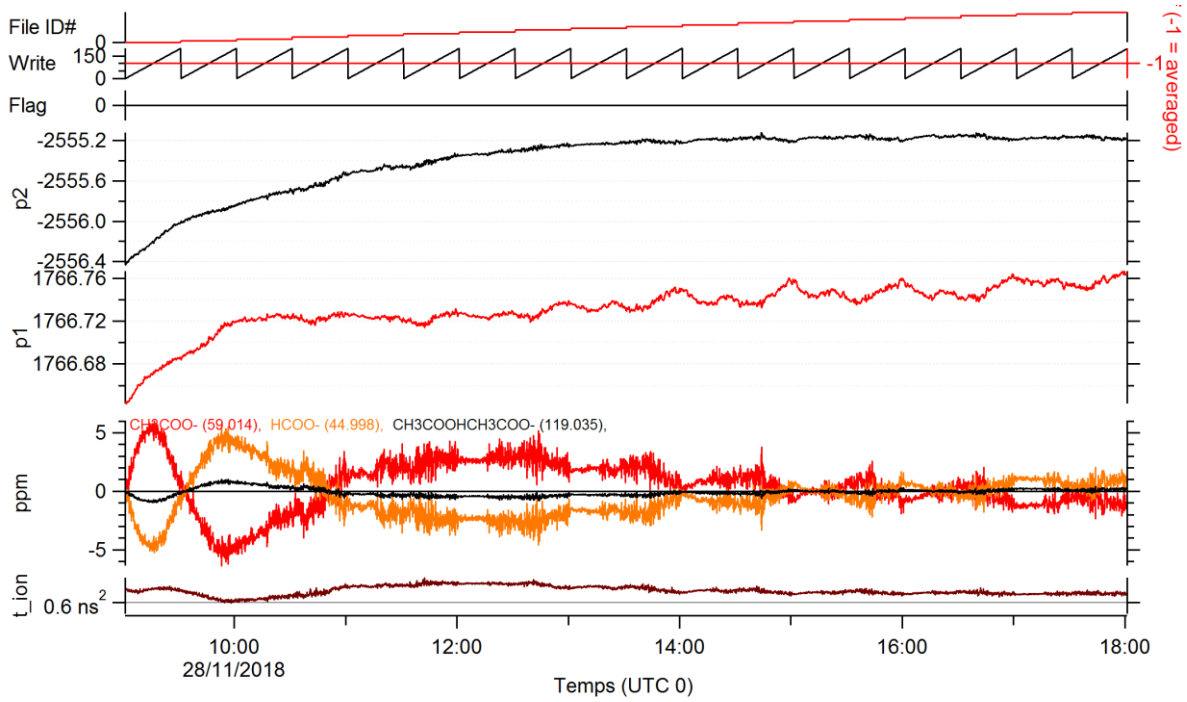


Annexe 26 : Conditions expérimentales de l'expérience « TME-2311 ». Le temps est en UTC + 1.

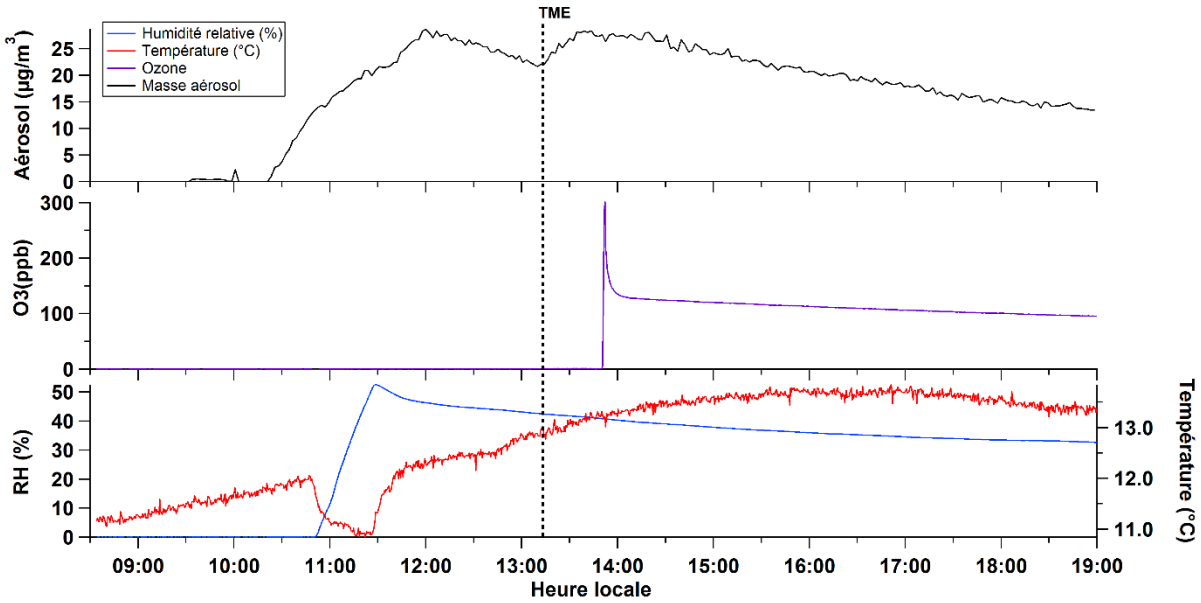


Annexe 27 : Distribution en volume et concentration volumique totale mesurées par SMPS pour l'expérience « TME-2311 ». Le temps est en UTC + 1.

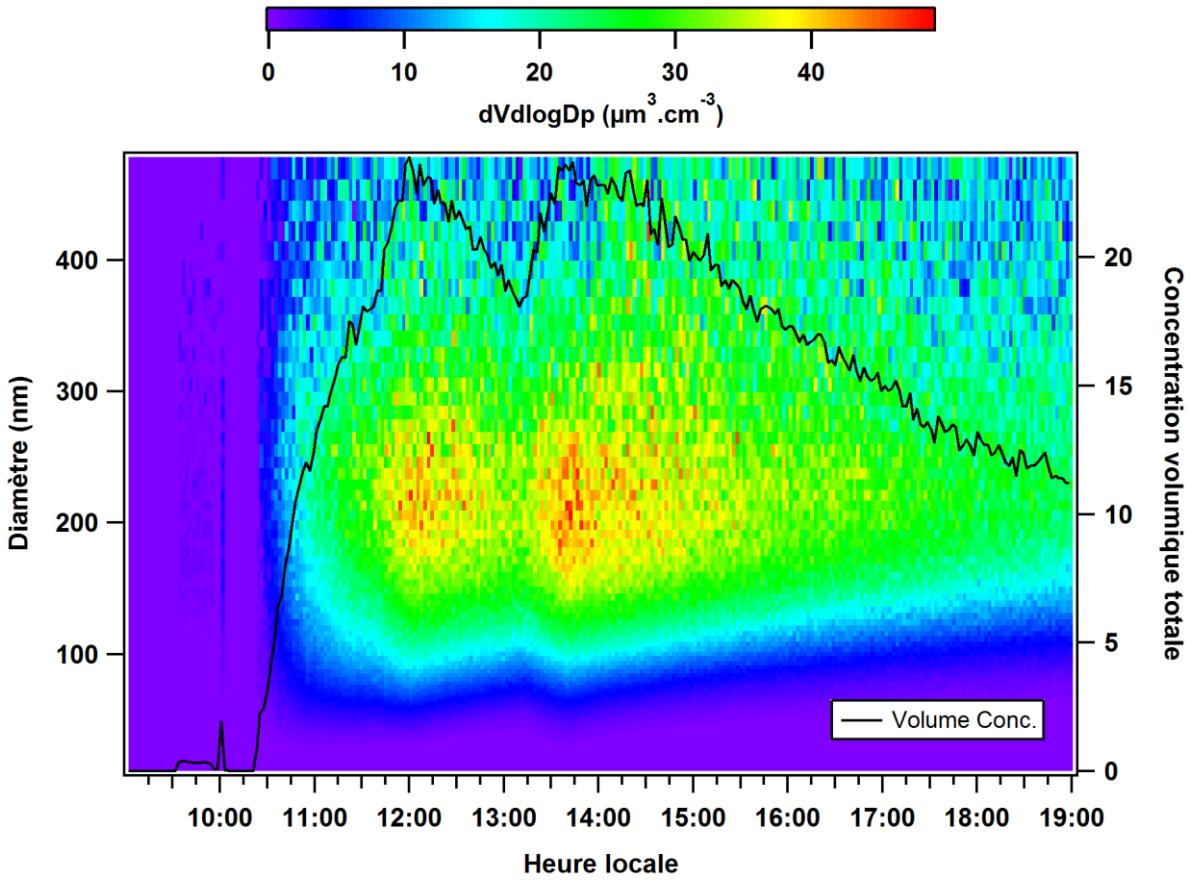
Expérience « TME-2811 » :



Annexe 28 : Paramètres de la calibration en masse de l'expérience « TME-2811 ».

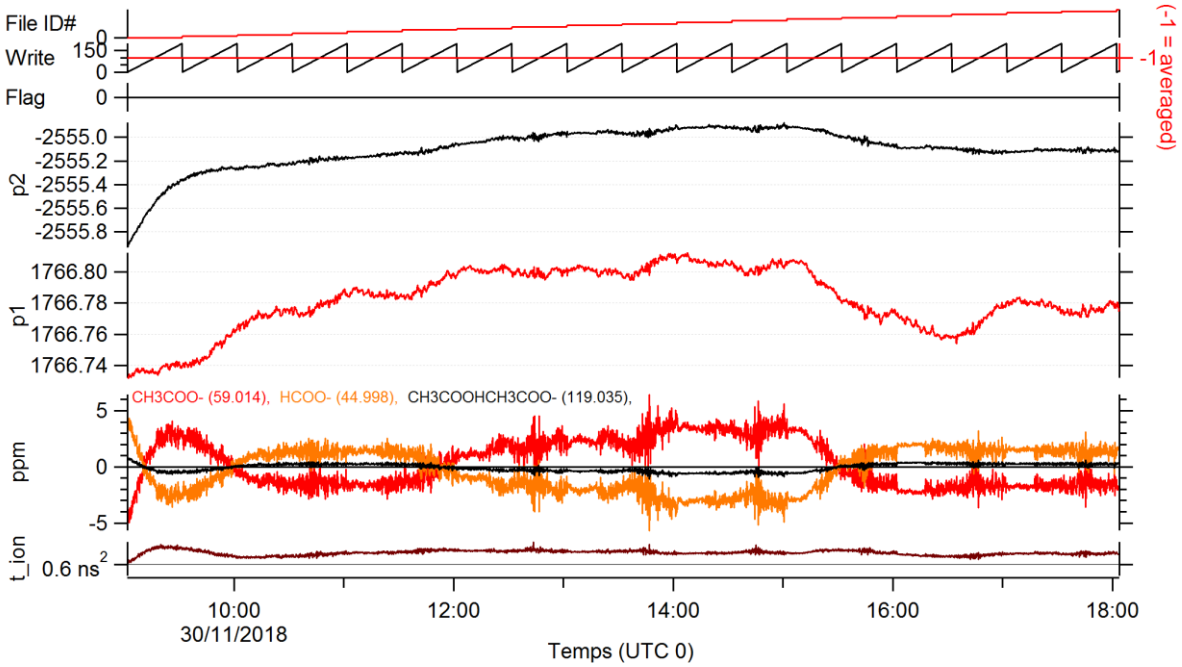


Annexe 29 : Conditions expérimentales de l'expérience « TME-2811 ». Le temps est en UTC + 1.

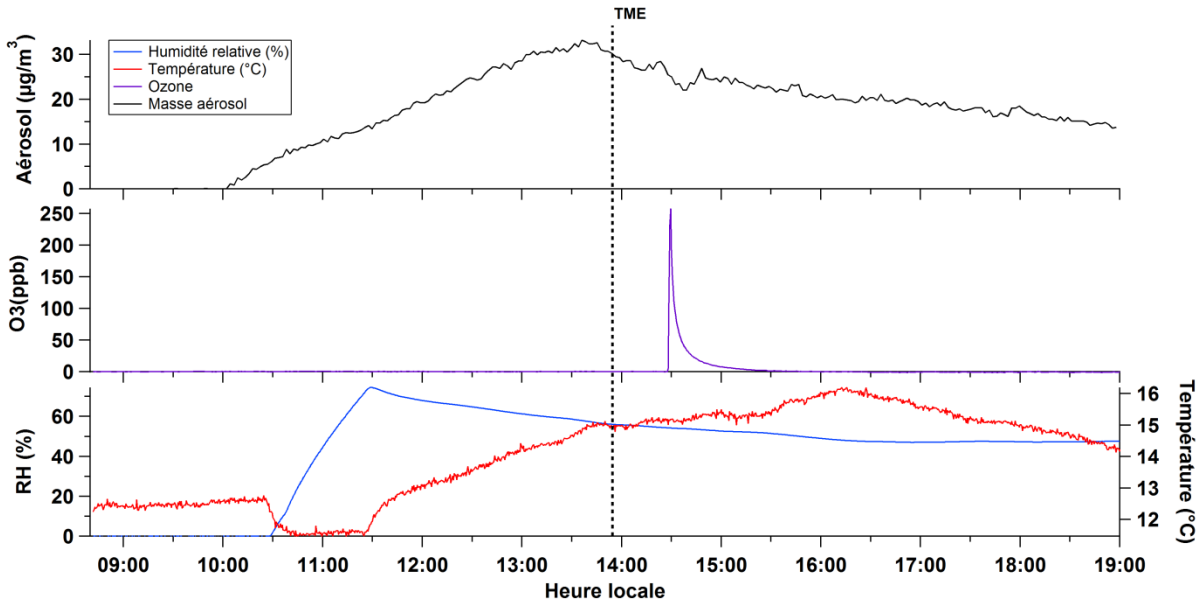


Annexe 30 : Distribution en volume et concentration volumique totale mesurées par SMPS pour l'expérience « TME-2811 ». Le temps est en UTC + 1.

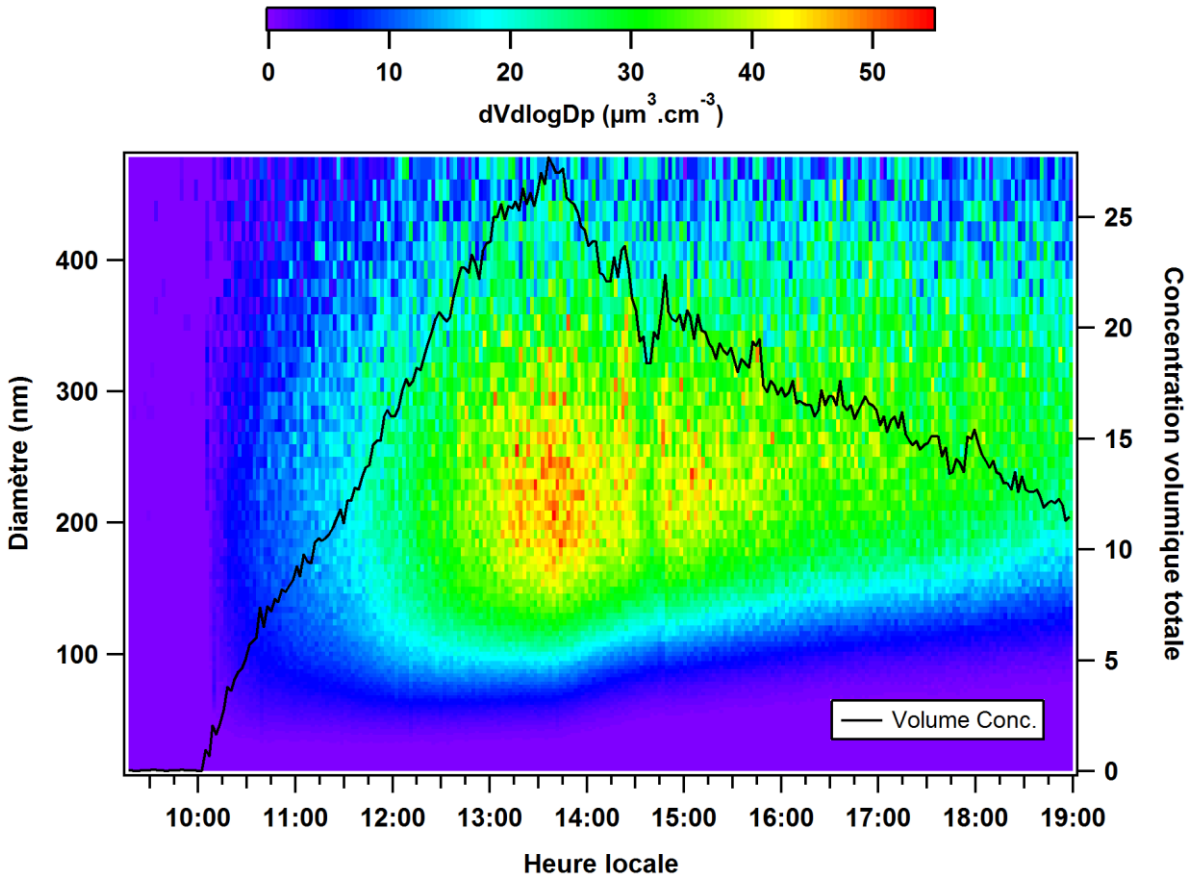
Expérience « TME-3011 » :



Annexe 31 : Paramètres de la calibration en masse de l'expérience « TME-3011 ».

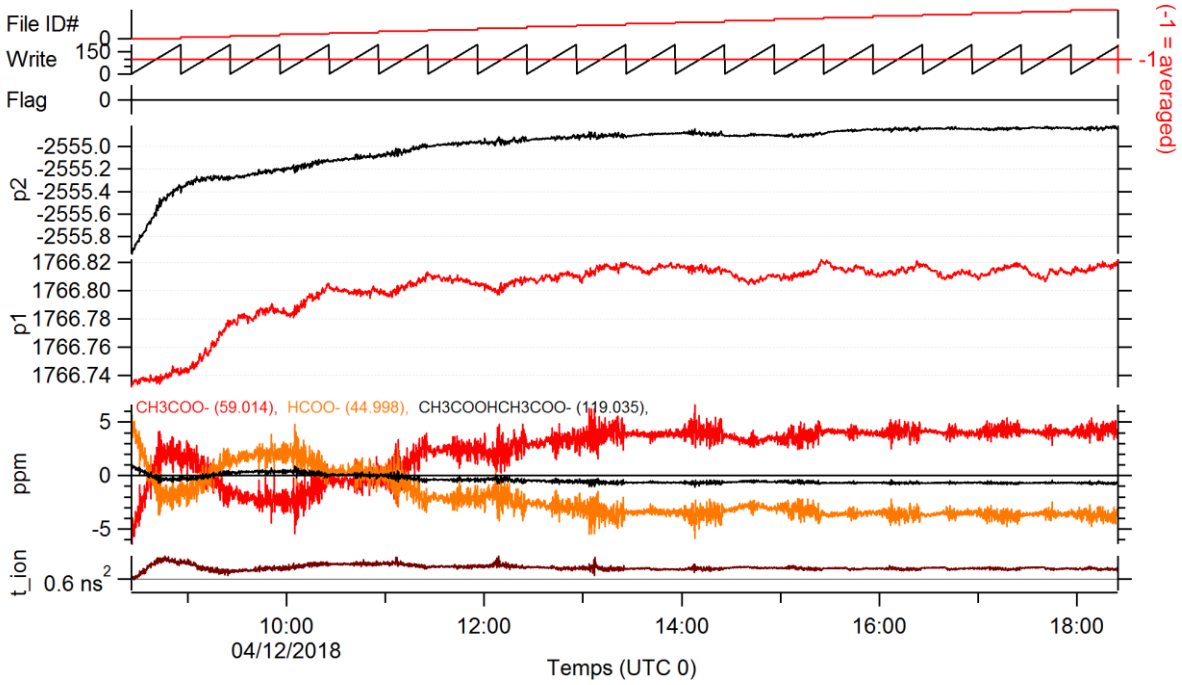


Annexe 32 : Conditions expérimentales de l'expérience « TME-3011 ». Le temps est en UTC + 1.

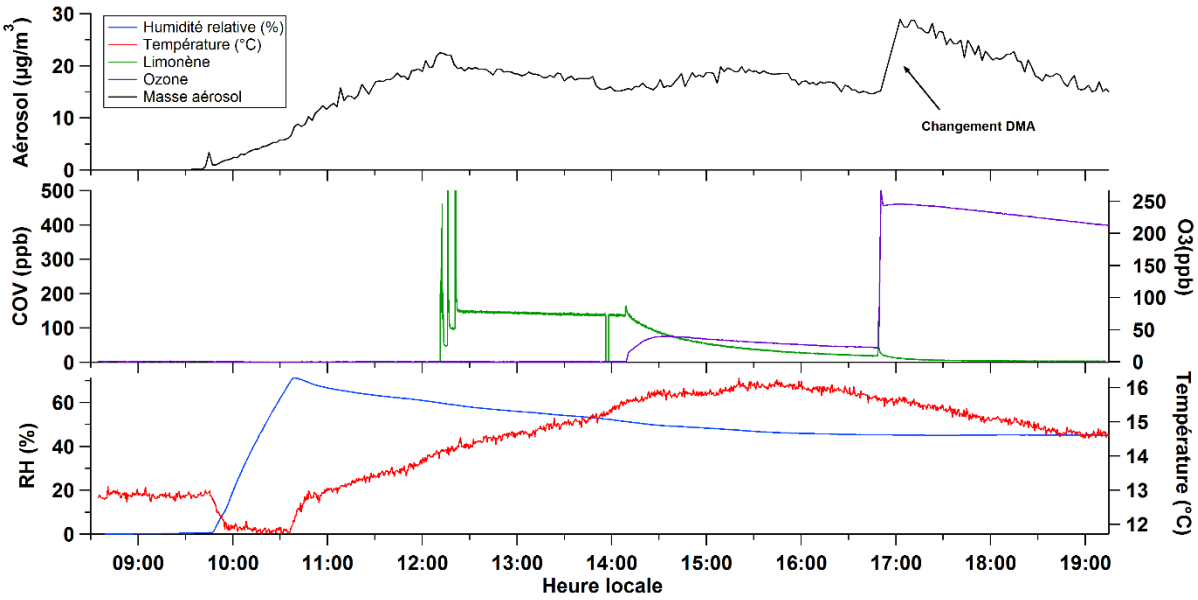


Annexe 33 : Distribution en volume et concentration volumique totale mesurées par SMPS pour l'expérience « TME-3011 ». Le temps est en UTC + 1.

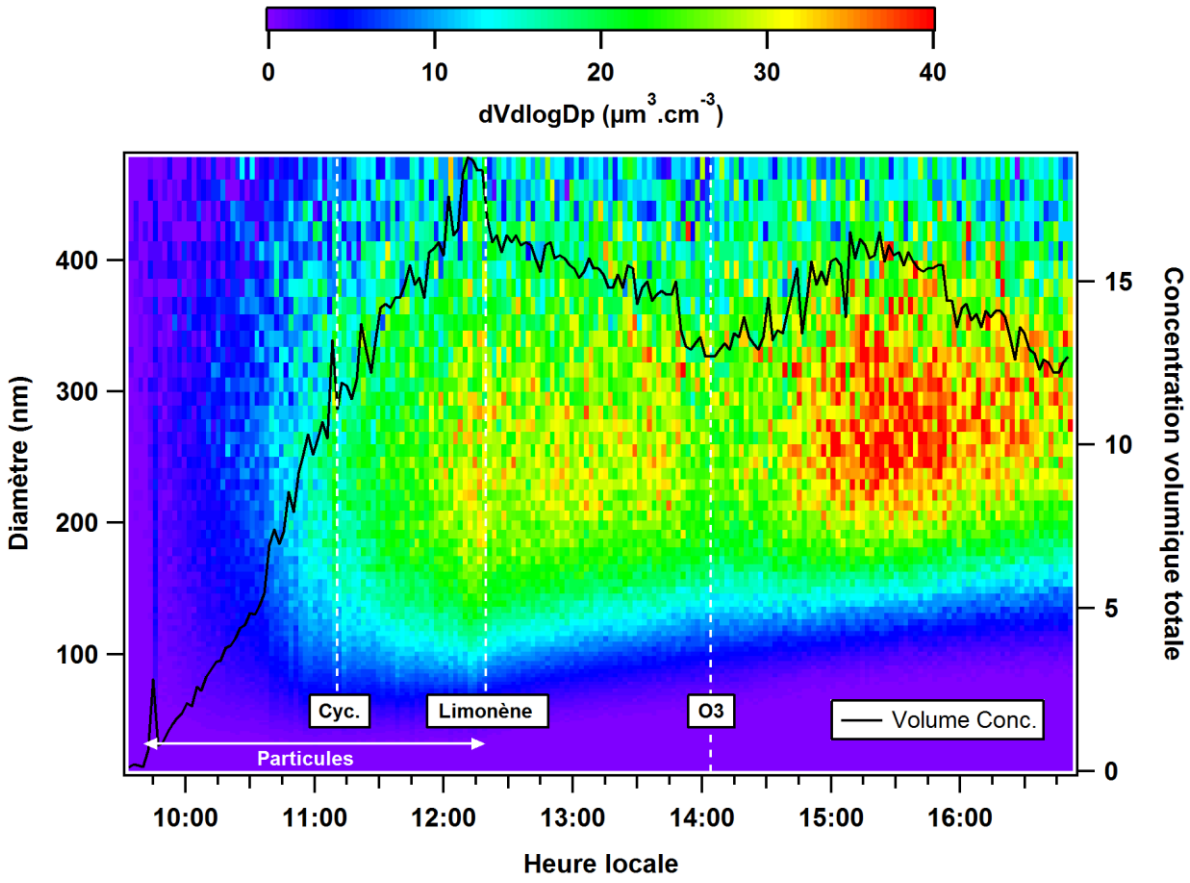
Expérience « LIM-0412 » :



Annexe 34 : Paramètres de la calibration en masse de l'expérience « LIM-0412 ».

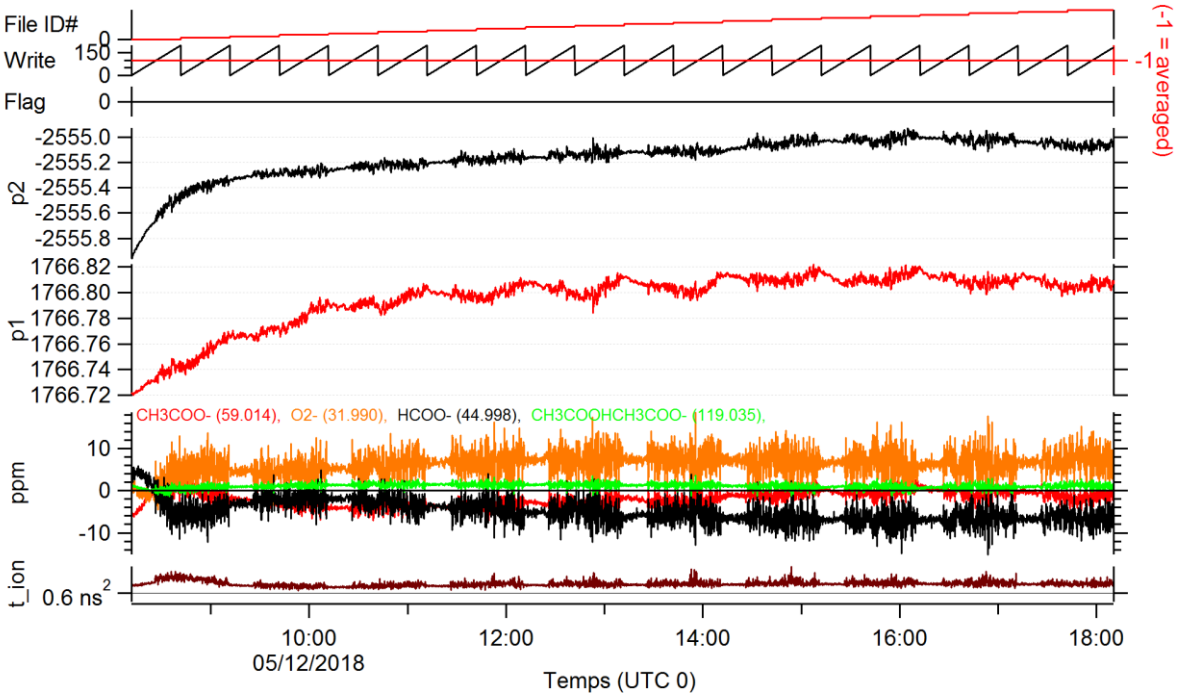


Annexe 35 : Conditions expérimentales de l'expérience « LIM-0412 ». Le temps est en UTC + 1.

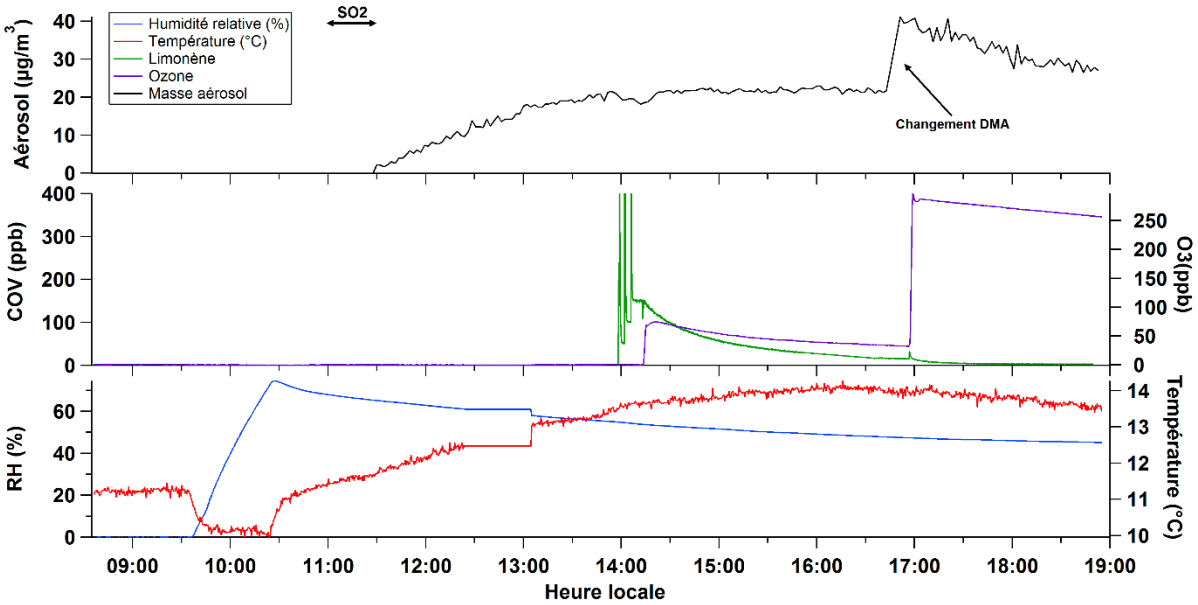


Annexe 36 : Distribution en volume et concentration volumique totale mesurées par SMPS pour l'expérience « LIM-0412 ». Le temps est en UTC + 1.

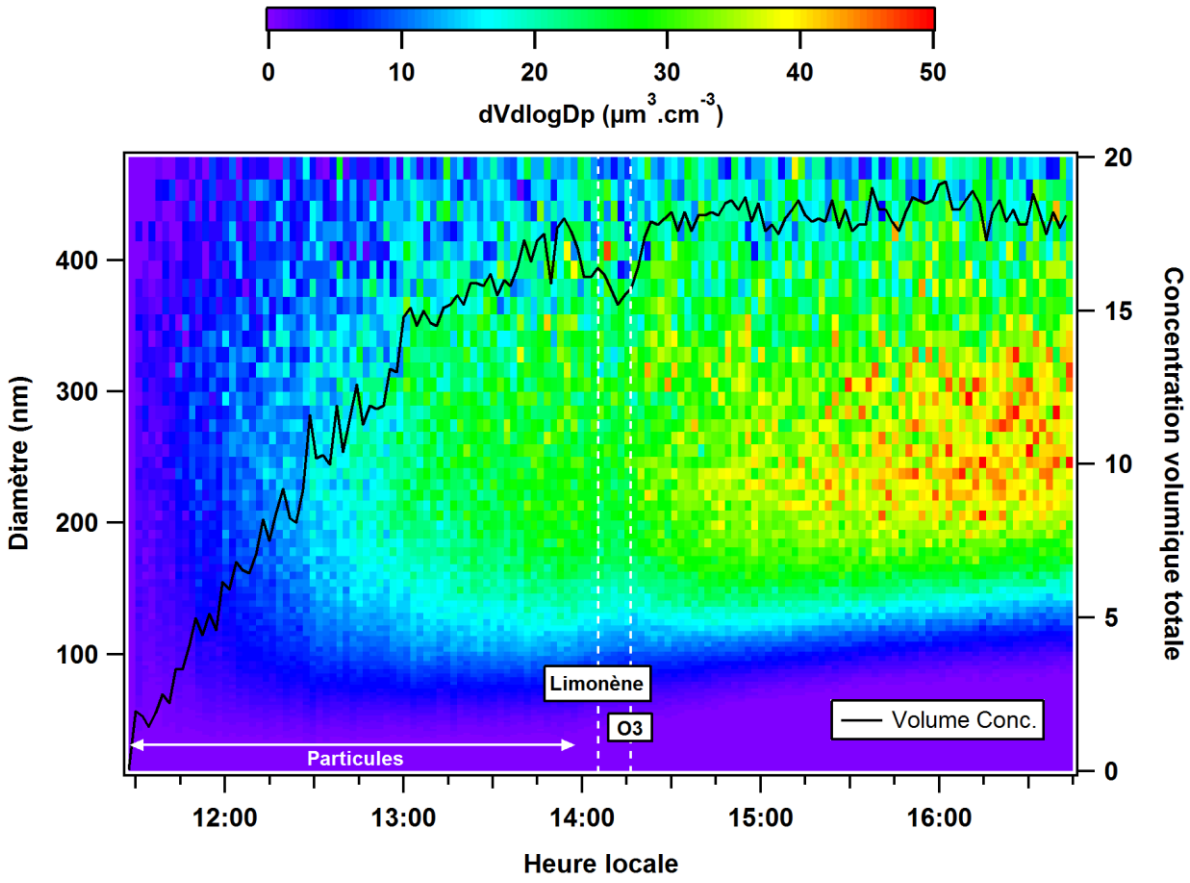
Expérience « LIM-0512 » :



Annexe 37 : Paramètres de la calibration en masse de l'expérience « LIM-0512 ».

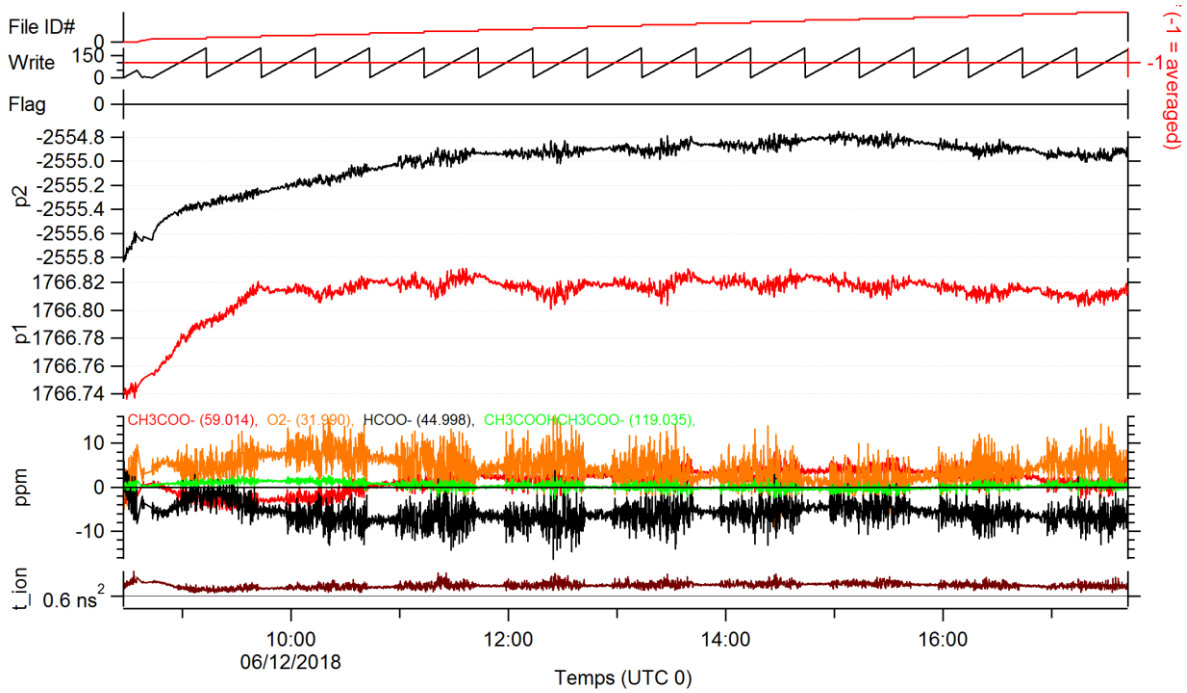


Annexe 38 : Conditions expérimentales de l'expérience « LIM-0512 ». Le temps est en UTC + 1.

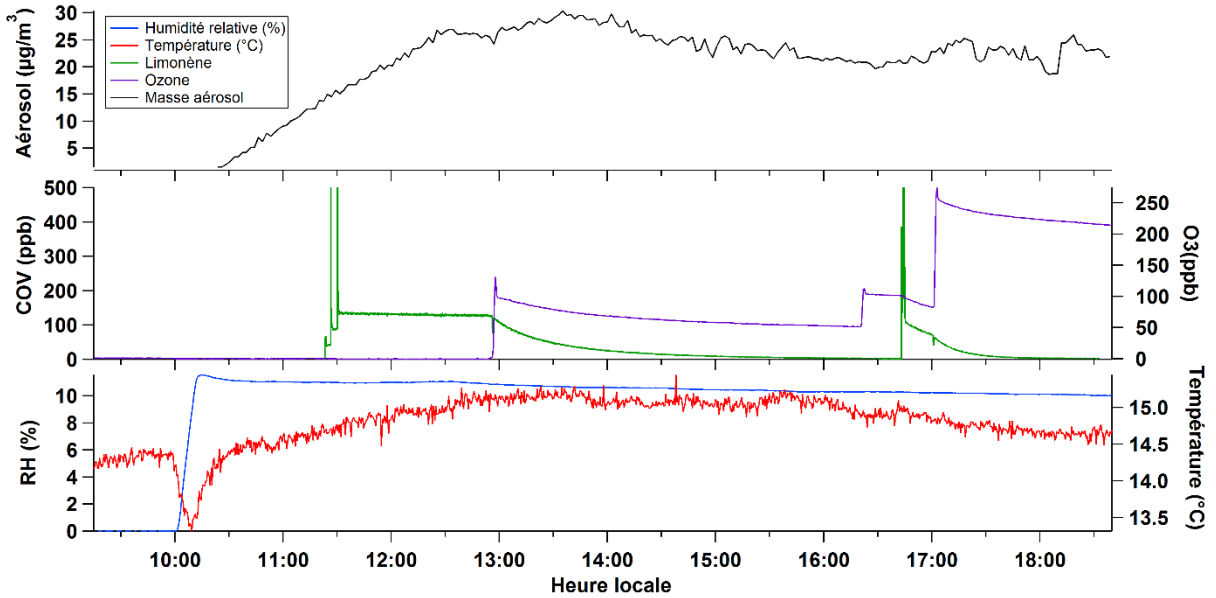


Annexe 39 : Distribution en volume et concentration volumique totale mesurées par SMPS pour l'expérience « LIM-0512 ». Le temps est en UTC + 1.

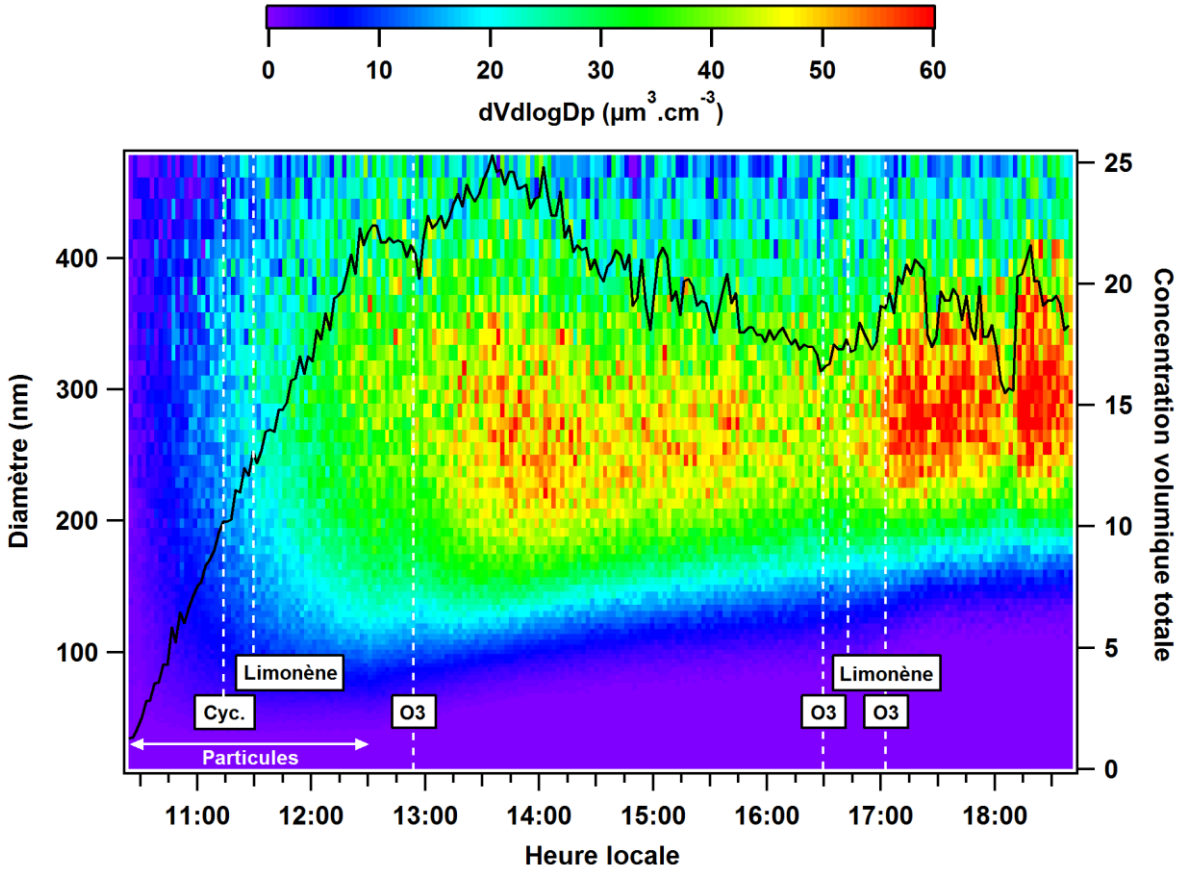
Expérience « LIM-0612 » :



Annexe 40 : Paramètres de la calibration en masse de l'expérience « LIM-0612 ».



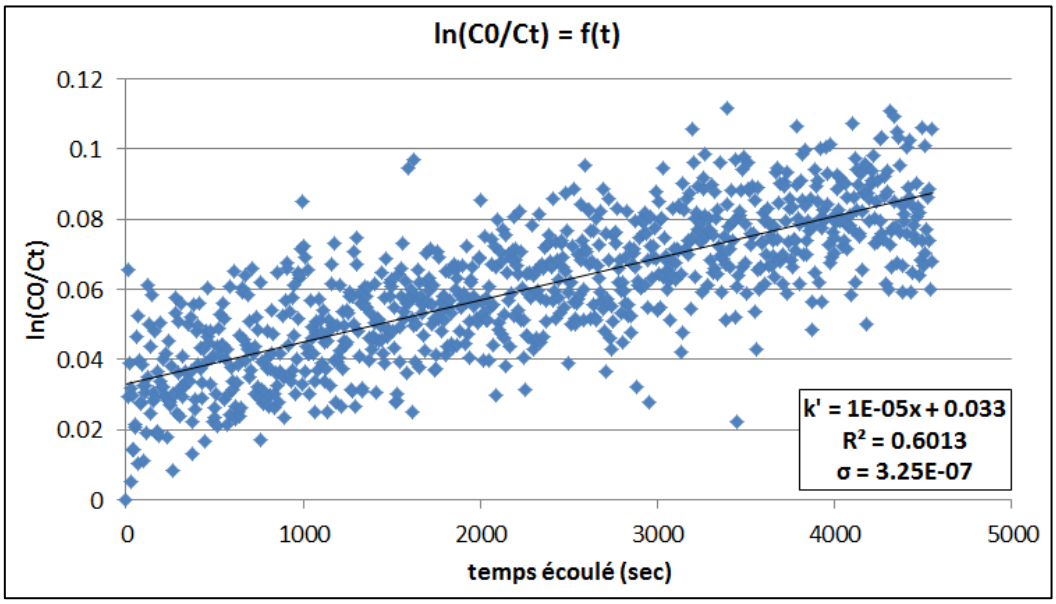
Annexe 41 : Conditions expérimentales de l'expérience « LIM-0612 ». Le temps est en UTC + 1.



Annexe 42 : Distribution en volume et concentration volumique totale mesurées par SMPS pour l'expérience « LIM-0612 ». Le temps est en UTC + 1.

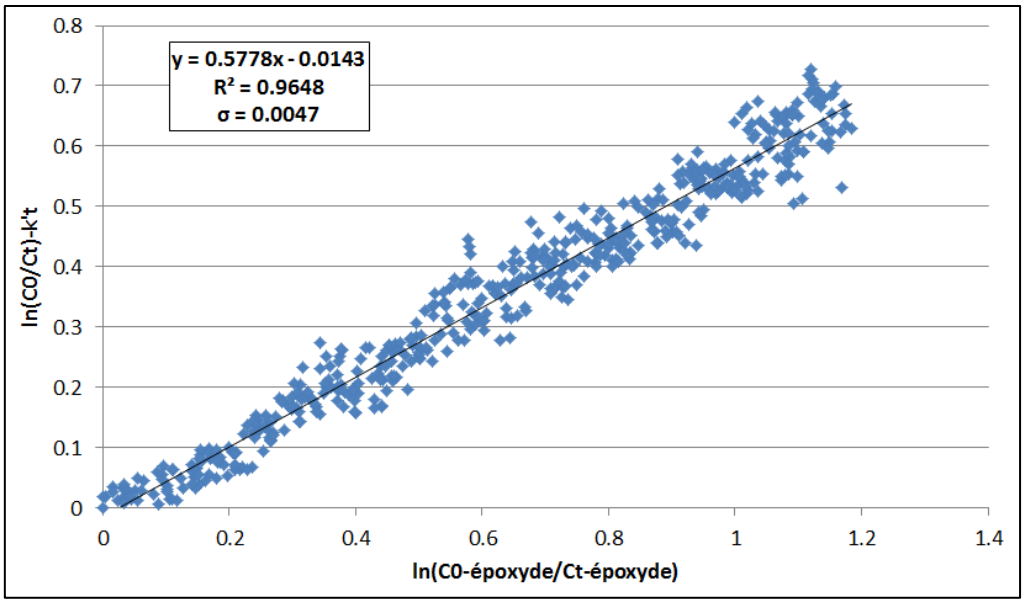
Annexe 3 : Détermination de la consommation de limonène-oxyde par rapport à la consommation de limonène

La méthode de détermination de la consommation du limonène-oxyde a été utilisée pour les expériences « LIM-0412 », « LIM-0512 » et « LIM-0612 ». Afin de tenir compte des effets de perte par dilution et par adsorption sur les parois de l'enceinte réactionnelle, le coefficient de perte k' a été calculé par régression linéaire de la courbe $\ln(C_0/C_t) = f(t)$, avec C_0 la concentration initiale en limonène et C_t la concentration en limonène au temps t. Cette méthode est valable uniquement lorsque le système est en équilibre, c'est-à-dire lorsque la perte de limonène est uniquement due aux différentes pertes, et non à une réaction tierce venant perturber le mélange réactionnel.



Annexe 43 : Exemple de détermination du coefficient de perte pour l'expérience « LIM-0612 ».

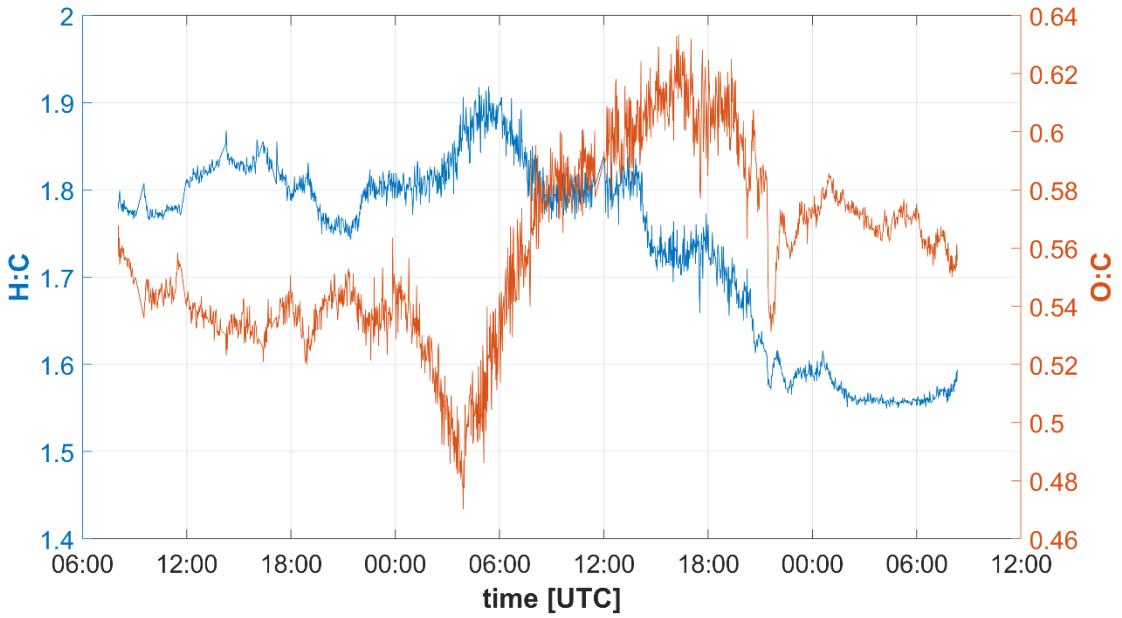
L'incertitude liée au coefficient de perte est l'écart-type de la droite de régression linéaire de l'équation $\ln(C_0/C_t) = f(t)$. Ensuite, le ratio $\tau_{époxyde}/\tau_{limonène}$, étant le rapport de la consommation du limonène-oxyde par rapport à la consommation du limonène, est déterminé par régression linéaire de l'équation $\ln(C_0/C_t)-k't = f(\ln(C_{0\text{-époxyde}}/C_{t\text{-époxyde}})$, avec $C_{0\text{-époxyde}}$ et $C_{t\text{-époxyde}}$ les concentrations en limonène-époxyde aux temps t = 0 et temps t.



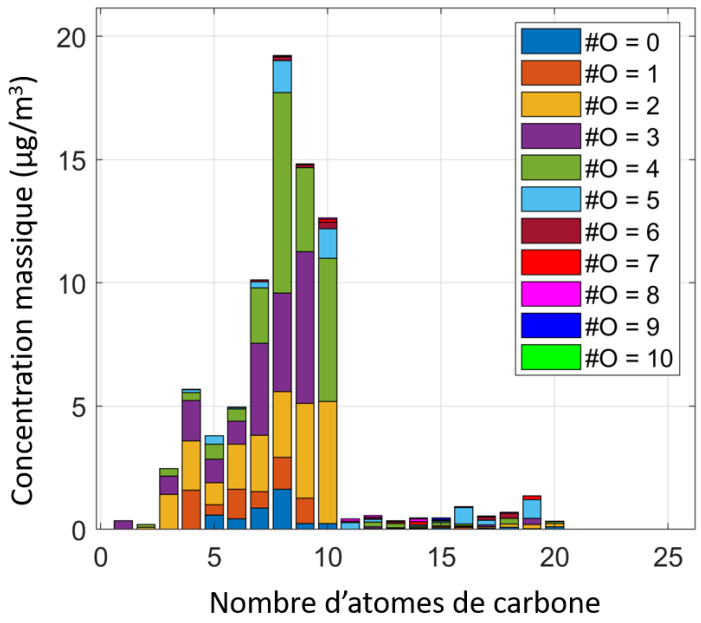
Annexe 44 : Exemple de détermination du ratio $\tau_{époxyde}/\tau_{limonène}$ pour l'expérience « LIM-0612 ».

L'analyse pour la détermination du ratio $\tau_{époxyde}/\tau_{limonène}$ est faite au moment de la décroissance du limonène et du limonène-oxyde lors de leur consommation par l'ozone. La correction du coefficient de perte permet d'éliminer les contributions des pertes sur les parois ainsi que de l'échantillonnage des instruments. Le même travail a été effectué pour les expériences « LIM-0412 » et « LIM-0512 ».

Annexe 3 : CHARON-PTR-ToF-MS



Annexe 45 : Séries temporelles des rapports O/C et H/C mesurés par le système CHARON-PTR-ToF-MS lors des mesures de terrain effectuées à Lyon, après la procédure de correction développée dans ce travail.



Annexe 46 : Concentration massique en fonction du nombre d'atomes de carbone, mesurés par CHARON-PTR-ToF-MS lors de l'ozonolyse d'α-pinène en réacteur à écoulement. Le code couleur correspond au nombre d'atomes d'oxygène.

Joris LEGLISE

Etude de la formation d'aérosols organiques secondaires par spectrométrie de masse lors de l'ozonolyse de composés organiques volatils insaturés

Résumé :

La compréhension de la formation des aérosols organiques secondaires (AOS) reste lacunaire, notamment lors de l'ozonolyse de composés organiques volatils (COV) insaturés. La mesure de composés de faible volatilité participant à la génération des AOS est un défi auquel la communauté scientifique tente de répondre. Un des objectifs de ce travail de thèse était l'installation et l'emploi d'un système d'échantillonnage et de mesure de la composition chimique de l'aérosol par spectrométrie de masse à ionisation chimique (FIGAERO-CI-ToF-MS). Cet instrument a été utilisé dans le cadre de l'ozonolyse de COV insaturés dans la chambre de simulation atmosphérique HELIOS et a permis d'évaluer les conditions de formation d'acides carboxyliques et de composés organosoufrés. Les voies de formation spécifiques des organosulfates (OS) ont par ailleurs été étudiées en injectant des particules d'ensemencement acidifiées. Cette étude a confirmé la faible efficacité de l'estérification des groupements hydroxyles. A l'inverse, la formation d'OS par ouverture de cycle époxyde est plus efficace et augmente à pH plus acide. Par ailleurs, l'augmentation de l'humidité relative a un impact positif sur la génération d'acides carboxyliques en phase particulaire.
Un deuxième objectif était la caractérisation d'un système de collecte de l'aérosol et de mesure de sa composition chimique, couplé à un spectromètre de masse à transfert de protons (CHARON-PTR-ToF-MS). La mesure de la fragmentation de 26 composés purs en phase particulaire a permis le développement d'une procédure corrective tenant compte du phénomène de fragmentation. Cette procédure a été appliquée à la mesure d'AOS générés par l'ozonolyse de COV biogéniques en réacteur a écoulement. La volatilité de l'aérosol produit a été estimée par l'installation d'un tube thermodénudeur. La prise en compte de la fragmentation a grandement amélioré l'accord entre la mesure de la volatilité et son calcul par plusieurs équations paramétriques.

Mots clés : composés organiques volatils, aérosols organiques secondaires, spectrométrie de masse à ionisation chimique, composition chimique de l'aérosol, volatilité, organosulfates.

Study of secondary organic aerosol formation by mass spectrometry from the ozonolysis of unsaturated volatile organic compounds

Abstract:

The understanding of secondary organic aerosols (SOA) is still incomplete, especially from the ozonolysis of unsaturated volatile organic compounds (VOC). The measurement of low volatility compounds involved in SOA formation is a challenge that the scientific community attempts to address. One of the objectives of this thesis work was the installation and use of a system for sampling and measuring the chemical composition of the aerosol by chemical ionization mass spectrometry (FIGAERO-CI-ToF-MS). This instrument has been used in the ozonolysis of unsaturated VOCs in the atmospheric simulation chamber HELIOS and the conditions for the formation of carboxylic acids and organosulfur compounds has been evaluated. The specific formation pathways of organosulfates (OS) have in addition been studied by injecting acidified seed particles. This study confirmed the low efficiency of the esterification of hydroxyl groups. Conversely, OS formation by epoxide ring opening is more efficient and increases with more acidic pH. In addition, the increase in relative humidity has a positive impact on the generation of carboxylic acids in the particulate phase.
A second objective was the characterization of a system coupled to a proton transfer mass spectrometer (CHARON-PTR-ToF-MS) for collecting aerosols and measuring its chemical composition. The measurement of the fragmentation of 26 pure compounds in particulate phase allowed the development of a corrective procedure taking into account fragmentation process. This procedure was applied to the measurement of SOA generated by the ozonolysis of biogenic VOCs in an aerosol flow reactor. The volatility of the aerosol has been estimated using a thermodenuder installed downstream of the reactor. Taking into account fragmentation has greatly improved the agreement between the measured and the calculated volatility by several parametric equations.

Keywords: volatile organic compounds, secondary organic aerosols, chemical ionization mass spectrometer, aerosol chemical composition, volatility, organosulfates.

Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement (ICARE)
1C, Avenue de la recherche scientifique
45071 ORLEANS CEDEX 02