

SOMMAIRE

| | |
|--|-----------------|
| <u>Introduction Générale.....</u> | <u>1</u> |
|--|-----------------|

| | |
|--|------------------|
| <u>Partie I : Contexte de l'étude</u> | <u>11</u> |
|--|------------------|

| | |
|--|----|
| Chapitre 1 : L'aérosol organique : formation et caractérisation chimique | 13 |
|--|----|

| | |
|--|-----------|
| I L'aérosol organique dans l'atmosphère | 13 |
|--|-----------|

| | |
|--|------------------|
| <i>I.1 Sources de carbone organique</i> | <i>14</i> |
|--|------------------|

| | |
|------------------------------|----|
| I.1.1 Sources primaires..... | 14 |
|------------------------------|----|

| | |
|---|-----------|
| <i>I.1.1.1 Sources primaires anthropiques de carbone organique.....</i> | <i>14</i> |
|---|-----------|

| | |
|--|-----------|
| <i>I.1.1.2 Sources primaires naturelles de carbone organique</i> | <i>16</i> |
|--|-----------|

| | |
|--------------------------------|----|
| I.1.2 Sources Secondaires..... | 17 |
|--------------------------------|----|

| | |
|---------------------------------------|-----------|
| <i>I.1.2.1 COV anthropiques</i> | <i>17</i> |
|---------------------------------------|-----------|

| | |
|--------------------------------------|-----------|
| <i>I.1.2.2 COV biogéniques</i> | <i>18</i> |
|--------------------------------------|-----------|

| | |
|---|------------------|
| <i>I.2 Concentrations atmosphériques de carbone organique.....</i> | <i>20</i> |
|---|------------------|

| | |
|--|------------------|
| <i>I.3 Composition de l'OC.....</i> | <i>23</i> |
|--|------------------|

| | |
|--------------------------------------|-----------|
| II Cycle de vie de l'AOS..... | 25 |
|--------------------------------------|-----------|

| | |
|--|------------------|
| <i>II.1 Les réactions chimiques formant les AOS</i> | <i>25</i> |
|--|------------------|

| | |
|---|----|
| II.1.1 Les oxydants atmosphériques..... | 25 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| II.1.2 Les mécanismes d'oxydation des COV..... | 27 |
|--|----|

| | |
|------------------------------------|------------------|
| <i>II.2 Transferts.....</i> | <i>29</i> |
|------------------------------------|------------------|

| | |
|---------------------|----|
| II.2.1 Théorie..... | 29 |
|---------------------|----|

| | |
|--|----|
| II.2.2 Phénomènes observés en atmosphère réelle..... | 32 |
|--|----|

| | |
|-----------------------------|----|
| II.2.3 Vieillessement | 40 |
|-----------------------------|----|

| | |
|------------------------------------|------------------|
| <i>II.3 Conclusion.....</i> | <i>45</i> |
|------------------------------------|------------------|

| | |
|--|-----------|
| III Mesure de la composition chimique des particules | 46 |
| <i>III.1 Instrumentation traditionnelle.....</i> | 46 |
| III.1.1 Prélèvements | 46 |
| III.1.2 Extraction et analyse | 48 |
| III.1.3 Conclusions sur les méthodologies d'analyse off line | 49 |
| <i>III.2 Les spectromètres de masse 'aérosol' : mesure en ligne de la composition chimique de l'aérosol organique</i> | 50 |
| III.2.1 Principe général..... | 50 |
| <i>III.2.1.1 Systèmes d'injection</i> | <i>51</i> |
| <i>III.2.1.2 Sélection en taille des particules.....</i> | <i>52</i> |
| <i>III.2.1.3 Désorption/Ionisation.....</i> | <i>52</i> |
| <i>III.2.1.4 Les techniques de séparation des ions</i> | <i>53</i> |
| III.2.2 Les principaux appareils développés..... | 54 |
| <i>III.2.2.1 Un exemple de désorption/Ionisation laser : l'ATOFMS (Aerosol Time of Flight Mass Spectrometer, TSI)</i> | <i>55</i> |
| <i>III.2.2.2 Thermo désorption et impact électronique : AMS et TDPBMS</i> | <i>57</i> |
| <i>III.2.2.3 Thermo désorption et ionisation chimique: TDCIMS, A-CIMS, APCI-MS</i> | <i>58</i> |
| <i>III.3 Conclusions.....</i> | 63 |

Partie II : Le TDCIAMS - Principe et développement..... 67

| | |
|---|----|
| Chapitre 2 : De l'APCI/MS/MS au TDCIAMS | 69 |
|---|----|

| | |
|--|-----------|
| I Principe de l'APCI/MS/MS et appareil utilisé..... | 69 |
| <i>I.1 Caractéristiques générales de l'appareil.....</i> | 70 |
| <i>I.2 La source d'ionisation</i> | 71 |
| I.2.1 Le module de chauffage..... | 71 |
| I.2.2 L'ionisation chimique | 71 |
| I.2.3 Le séchage du solvant | 73 |
| <i>I.3 Le système de sélection et de détection des ions formés.....</i> | 74 |
| I.3.1 L'analyse en mode MS simple..... | 75 |

| | |
|--|-----------|
| I.3.2 L'analyse en mode MS/MS | 76 |
| II Le challenge : l'interface | 77 |
| III Choix mis en place | 78 |
| <i>III.1. Piégeage de la phase gazeuse.....</i> | <i>78</i> |
| <i>III.2. Introduction des particules et gestion des débits</i> | <i>79</i> |
| <i>III.3. Volatilisation des particules</i> | <i>81</i> |
| <i>III.4. L'ionisation des molécules</i> | <i>82</i> |
| III.4.1 Apport de protons | 82 |
| III.4.2 Gaz d'ionisation | 83 |
| IV Synthèse | 84 |
| Chapitre 3 : Caractérisation des performances et calibration du TDCIAMS | 87 |
| I Caractérisation physique des performances de l'interface aérosol | 87 |
| <i>I.1 . Efficacité de volatilisation du module de thermo-désorption de l'APCI.....</i> | <i>88</i> |
| I.1.1 Dispositif expérimental..... | 88 |
| <i>I.1.1.1 Principe.....</i> | <i>88</i> |
| <i>I.1.1.2 Le réacteur à flux continu</i> | <i>89</i> |
| <i>I.1.1.3 Le système V-SMPS.....</i> | <i>89</i> |
| <i>I.1.1.4 Limitations du système V-SMPS</i> | <i>90</i> |
| I.1.2 Conditions expérimentales..... | 91 |
| I.1.3 Caractéristiques physiques et stabilité de l'aérosol formé | 93 |
| <i>I.1.3.1 Caractéristiques physiques de l'AOS formé</i> | <i>93</i> |
| <i>I.1.3.2 Stabilité de l'AOS formé</i> | <i>94</i> |
| I.1.4 Conditionnement thermique de l'aérosol et efficacité de volatilisation dans le module chauffant de l'APCI | 95 |
| <i>I.1.4.1 Conditionnement thermique de l'aérosol : problématique.....</i> | <i>95</i> |
| <i>I.1.4.2 Efficacité de volatilisation du module de thermo-désorption de la source APCI</i> | <i>96</i> |

| | |
|--|-------------------|
| I.1.5 Phénomène de recondensation : évaluation/correction | 102 |
| <i>I.2 Caractérisations des performances du tube dénudeur</i> | <i>104</i> |
| I.2.1 Efficacité de piégeage des composés organique en phase gazeuse | 104 |
| I.2.2 Efficacité de transmission des particules : Evidence d'une modification de la partition gaz/particule | 105 |
| <i>I.3 Conclusions.....</i> | <i>108</i> |
| II TDCIAMS : de l'ionisation à la quantification | 110 |
| <i>II.1 Les composés étalons</i> | <i>110</i> |
| <i>II.2 Fragmentations et mode d'analyse : MS et MS/MS.....</i> | <i>112</i> |
| II.2.1 Fragmentation des composés dans la source d'ion et analyse en mode MS | 112 |
| II.2.2 Fragmentation dans la cellule de collision et analyse en mode MS/MS | 114 |
| <i>II.3 Traitement du signal et reproductibilité.....</i> | <i>116</i> |
| II.3.1 Traitement du signal | 116 |
| <i>II.3.1.1 Acquisition des données.....</i> | <i>116</i> |
| <i>II.3.1.2 Variabilité du signal selon le mode</i> | <i>116</i> |
| II.3.2 Reproductibilité des injections..... | 118 |
| <i>II.4 Optimisation des rendements d'ionisation dans la source</i> | <i>119</i> |
| II.4.1 Effet du débit de méthanol..... | 119 |
| II.4.2 Effet de la composition du gaz vecteur | 121 |
| <i>II.5 Calibrations</i> | <i>122</i> |
| II.5.1 Mode opératoire..... | 123 |
| II.5.2 Droites de calibration : Liquide vs gaz | 125 |
| <i>II.6 Limites de détection.....</i> | <i>128</i> |
| <i>II.7 Conclusions</i> | <i>129</i> |
| III Conclusion du développement du TDCIAMS..... | 130 |

Partie III : Applications du TDCIAMS à l'aérosol produit en Chambre de Simulation Atmosphérique (CSA)..... 133

Introduction 135

Chapitre 4 : Présentation de la campagne de mesure 137

I Dispositif expérimental..... 137

I.1 La chambre de simulation atmosphérique du LCSR 137

I.2 Introduction des réactifs..... 138

I.2.1 Ozone 139

I.2.2 Traceur de dilution (SF₆)..... 140

I.2.3 Composés Organiques Volatils..... 141

I.3 Dispositif analytique 141

I.3.1 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) 142

I.3.2 Analyseur d'ozone 142

I.3.3 SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) 143

I.3.4 SFE-GC-MS..... 145

II Procédure et conditions expérimentales..... 145

II.1 Procédure générale 145

II.2 Procédure spécifique au TDCIAMS..... 147

II.3 Conditions expérimentales..... 148

II.3.1 Réactifs et produits utilisés..... 148

II.3.2 Expériences réalisées 149

| | |
|--|-------------------|
| Chapitre 5 : Ozonolyse de l' α -pinène..... | 153 |
| I Expériences réalisées | 153 |
| II Caractéristiques physico chimiques de l'aérosol obtenu pour les expériences | |
| "α-pinène1" et "α-pinène2" : influence des concentrations initiales | 154 |
| <i>II.1 Caractéristiques physiques des AOS formés</i> | <i>154</i> |
| <i>II.2 Caractéristiques chimiques des AOS formés.....</i> | <i>161</i> |
| II.2.1 Composition chimique de l'aérosol | 161 |
| II.2.1.1 Etude qualitative..... | 161 |
| II.2.1.2 Rendements et contributions à la masse totale des produits quantifiés | 167 |
| II.2.2 Evolutions temporelles : étude cinétique..... | 170 |
| II.2.2.1 Evolution des réactifs et de la masse totale d'aérosols..... | 170 |
| II.2.2.2 Evolution des produits de réaction..... | 174 |
| III Mécanismes de l'oxydation de l' α-pinène par l'ozone et les radicaux OH..... | 180 |
| <i>III.1 Mécanisme d'oxydation par l'ozone</i> | <i>181</i> |
| III.1.1 Intermédiaire de Criegee 1 | 182 |
| III.1.1.1 Mécanismes proposés dans la littérature..... | 182 |
| III.1.1.2 Discussions sur les mécanismes issus de CII | 184 |
| III.1.2 Intermédiaire de Criegee 2 | 186 |
| III.1.2.1 Mécanismes proposés dans la littérature..... | 186 |
| III.1.2.2 Discussion sur les mécanismes issus de CI2..... | 188 |
| <i>III.2 Mécanisme d'oxydation par les radicaux OH.....</i> | <i>188</i> |
| III.2.1 Devenir du radical R1 | 189 |
| III.2.1.1 Mécanismes proposés dans la littérature..... | 189 |
| III.2.1.2 Discussions sur le devenir du radical R1..... | 191 |
| III.2.2 Devenir du radical R2 | 191 |
| III.2.3 Oxydation du pinonaldéhyde par les radicaux OH | 193 |
| <i>III.3 Conclusion sur les principales voies de formation des acides pinique, pinonique et norpinique.....</i> | <i>195</i> |

| | |
|---|------------|
| IV Influence de la présence d'acide formique sur l'AOS formé..... | 195 |
| <i>IV.1 Influence de l'acide formique sur les propriétés physiques des particules.....</i> | 195 |
| <i>IV.2 Influence de l'acide formique sur les caractéristiques chimiques des AOS formés.....</i> | 199 |
| IV.2.1 Evolution et bilan de masse | 199 |
| IV.2.2 Formation des AOS aux premiers instants de la réaction | 206 |
| <i>IV.3 Conclusion sur l'ajout d'acide formique</i> | 215 |
| V Conclusion sur l'étude du système α-pinène/ozone..... | 216 |
| Chapitre 6 : Ozonolyse du 2-méthylstyrène et de l'indène..... | 219 |
| I Etude de l'ozonolyse du 2-méthylstyrène | 220 |
| <i>I.1 Expériences réalisées.....</i> | 220 |
| <i>I.2 Caractéristiques physico-chimiques de l'aérosol obtenu</i> | 221 |
| I.2.1 Caractéristiques physiques de l'AOS obtenu..... | 221 |
| I.2.2 Caractéristiques chimiques de l'AOS obtenu | 223 |
| I.2.2.1 Identification des composés de l'AOS..... | 223 |
| I.2.2.2 Quantification de l'acide toluidique | 225 |
| I.2.2.3 Etude mécanistique | 227 |
| <i>I.3 Conclusions et perspectives</i> | 231 |
| II Etude de l'ozonolyse de l'indène..... | 233 |
| <i>II.1 Expérience réalisée</i> | 233 |
| <i>II.2 Caractérisation physico-chimique de l'aérosol obtenu.....</i> | 233 |
| II.2.1 Caractéristiques physiques de l'AOS obtenu | 233 |
| II.2.2 Caractéristiques chimiques de l'AOS obtenu | 235 |
| II.2.2.1 Composition chimique de l'aérosol..... | 235 |
| II.2.2.2 Evolution temporelle..... | 239 |
| II.2.2.2.1 Evolution des réactifs et masse totale d'aérosols | 239 |
| II.2.2.2.2 Evolution temporelle des fragments détectés | 240 |
| <i>II.3 Conclusions et perspectives.....</i> | 242 |

| | |
|--|-------------------|
| <u>Conclusion générale.....</u> | <u>245</u> |
| <u>Bibliographie.....</u> | <u>253</u> |
| <u>Liste des abbréviations.....</u> | <u>271</u> |
| <u>Liste des tableaux.....</u> | <u>275</u> |
| <u>Liste des figures.....</u> | <u>279</u> |
| <u>Annexes.....</u> | <u>289</u> |

Introduction générale

Une semaine avant l'ouverture de la 12^e conférence internationale sur le climat, le 6 novembre 2006 à Nairobi, était publié le rapport de l'économiste anglais Nicholas Sterne. Ce rapport atteste que le monde doit investir dès aujourd'hui 1% de son Produit Intérieur Brut annuel pour lutter contre le réchauffement climatique, sans quoi cette dépense pourrait atteindre 5 à 20% du PIB, soit 7000 milliard de dollars, à échéance de 2050. Ce coût est évalué à partir des déplacements de populations induits par le réchauffement climatique, qui pourraient concerner près de 200 millions de personnes d'ici la fin du siècle. De plus, 40% des espèces animales seraient menacées de disparition. Si la communauté scientifique a depuis des années tiré la sonnette d'alarme, aujourd'hui la situation est portée au niveau politique, et certains s'obstinent encore à ne pas admettre l'inévitable et à ne rien faire pour sauver ce qui peut encore l'être. A l'heure où 156 pays se sont engagés pour le protocole de Kyoto, certains gros producteurs comme les Etats-Unis ou l'Australie se refusent à ratifier ce traité. Si des avancées ont été réalisées, les efforts à faire sont encore nombreux et certains experts s'accordent à dire que des décisions plus radicales sont de rigueur concernant la politique internationale sur les émissions de gaz à effet de serre.

Si l'impact des gaz à effet de serre sur le climat est aujourd'hui assez bien connu (figure 1-1), les efforts de la communauté scientifique se sont aussi axés depuis quelques années vers une autre composante de l'atmosphère : les aérosols.

Le rôle des aérosols dans l'évolution du climat est aujourd'hui avéré (IPCC, 2001) et fait l'objet de toutes les attentions. Si les gaz à effet de serre provoquent un réchauffement important, les aérosols atmosphériques, quant à eux, entraînent globalement un refroidissement, mais l'importance de ce phénomène n'est pas connue, du fait d'un niveau de compréhension scientifique encore trop faible (figure I-1).

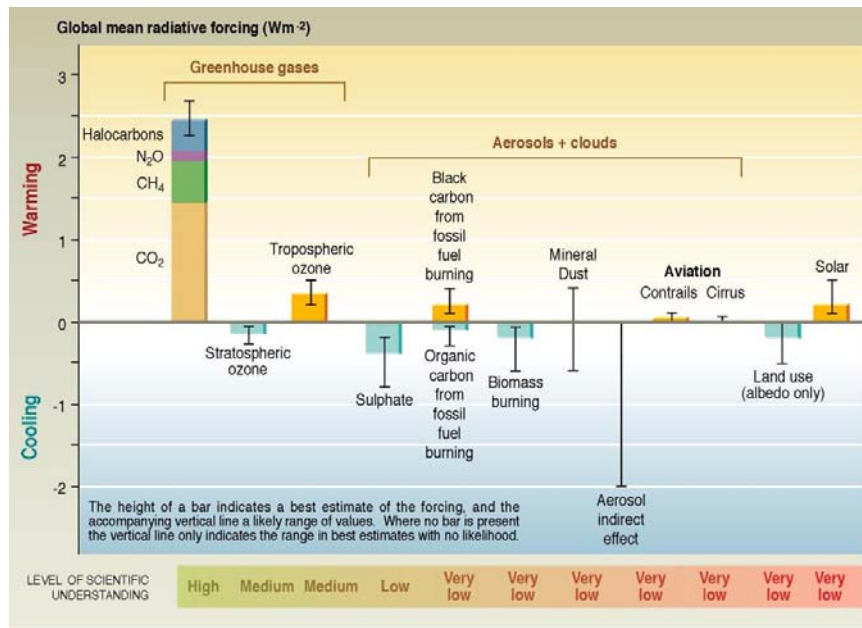


Figure I-1 : Forçage anthropique global sur le bilan radiatif terrestre (IPCC 2001)

Les aérosols atmosphériques ont à la fois un impact direct et un impact indirect sur le climat.

Le premier est la conséquence de l'absorption et la diffusion des radiations solaires par les particules. L'absorption des rayonnements solaires induit un réchauffement de l'air et donc un forçage radiatif positif. La diffusion des radiations solaires diminue, quant à elle, la quantité de rayonnement incident et, par conséquent, induit un forçage radiatif négatif.

Les interactions entre les aérosols, les nuages et le rayonnement sont au coeur du second effet des aérosols sur le climat. Cet effet, appelé effet indirect, décrit en première approche l'augmentation du nombre de gouttelettes et la diminution de leur rayon moyen dans un nuage en réponse à une augmentation du nombre de noyaux de condensation. Ce forçage anthropogénique, ou plutôt cette rétroaction au forçage sur les concentrations d'aérosols, a potentiellement des répercussions importantes sur la diffusion du rayonnement visible au travers d'un nuage, comme l'augmentation de l'albédo, modifiant ainsi le bilan radiatif terrestre. L'évaluation quantitative de cette rétroaction reste, parmi les différents forçages anthropiques connus, une des plus incertaines. Elle est estimée, dans le rapport 2001 du GIEC (IPCC, 2001) entre 0 et -2 W m^{-2} (Figure I.1).

Les deux effets (directs et indirects) dépendent donc principalement des propriétés optiques et hygroscopiques des particules qui, elles mêmes, sont étroitement liées à leur taille et leur composition chimique.

Indépendamment de leur impact sur le climat, les aérosols possèdent également un effet néfaste sur la santé publique.

Les nombreux épisodes de ‘smog’, observés périodiquement depuis des dizaines d’années, ont mis en évidence la responsabilité des aérosols dans les périodes intenses de pollution atmosphérique, notamment au niveau des zones urbaines (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000). De nombreuses études ont été menées pour déterminer les effets des aérosols sur la santé. Les particules sont notamment responsables d’irritation des voies respiratoires inférieures, d’altération de la fonction respiratoire et d’une mortalité prématurée, cofacteur de la bronchite chronique en cas d’exposition prolongée.

Les effets des particules sur la santé dépendent en particulier de leur taille. En effet, si les grosses particules ($>2,5 \mu\text{m}$) sont bloquées dans les voies respiratoires supérieures, les plus fines vont pénétrer plus loin dans l’organisme par inhalation (atteignant les bronchioles et les alvéoles pulmonaires) et vraisemblablement causer le plus de dégâts. Dockery et al. (1993) ont notamment montré qu’une augmentation de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$, sur deux jours, de la concentration moyenne en particules ($<2,5 \mu\text{m}$), induit une augmentation de la mortalité journalière de 1,5%. Une exposition prolongée aux particules extérieures pourrait, selon le projet Burden of Disease (2004) diligenté par l’OMS, provoquer 100000 décès et 725000 années de vie perdues par an en Europe. Les relations entre santé publique et particules atmosphériques se sont affinées et le rôle prépondérant de l’aérosol organique et de certaines sources de combustion a progressivement été mis en évidence. Ainsi, Laden et al (2000) ont montré qu’une augmentation de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ de la concentration moyenne en $\text{PM}_{2,5}$ liée uniquement à la source véhiculaire (principalement constituée de composés organiques) augmentait le taux de mortalité journalier de 3,4%. Là encore la composition en relation avec la taille des particules joue un rôle déterminant.

La connaissance précise de la composition chimique des particules, ainsi que de leurs sources d’émission reste néanmoins aujourd’hui encore incertaine. La figure I-2 présente les principales sources connues à l’heure actuelle. Ces sources sont dites primaires si elles émettent directement des aérosols dans l’atmosphère, et secondaires si les particules sont formées *in situ* dans l’atmosphère.

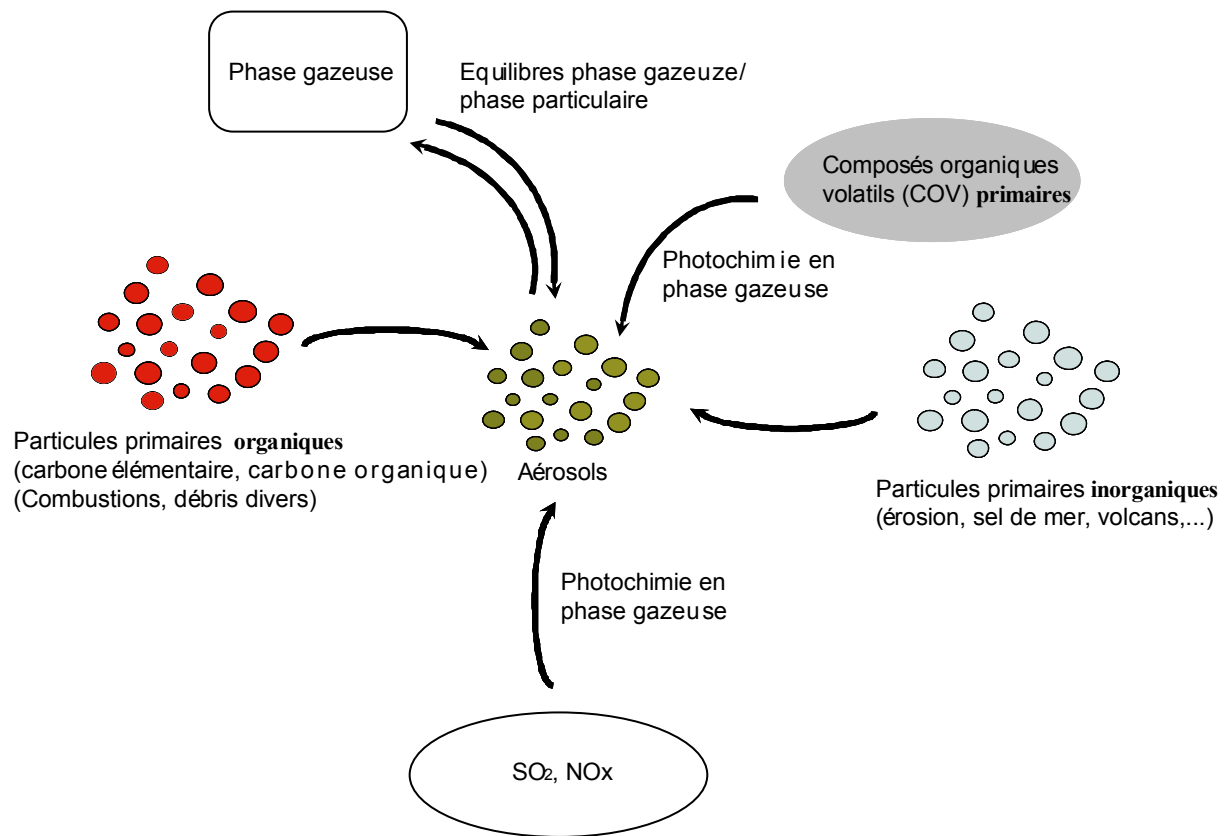


Figure I-2 : Différentes composantes de l'aérosol atmosphérique

L'aérosol atmosphérique peut être décrit globalement à l'aide de quatre fractions majeures :

- la fraction inorganique primaire, majoritairement d'origine naturelle (érosion, éruption volcanique, océan) et composée essentiellement de sels de mer (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} ,...), d'aluminosilicates et d'une fraction des sulfates.
- la fraction inorganique secondaire produite par oxydation de gaz précurseurs tels que les NO_x et SO_2 . Cette fraction est composée principalement de SO_4^{2-} , NO_3^- et également de NH_4^+ .
- la fraction primaire carbonée d'origine majoritairement anthropique (combustion de biomasse et de produits pétroliers).
- la fraction organique secondaire produite par oxydation de composés organiques volatils (COV) et plus communément appelée Aérosol Organique Secondaire (AOS).

La fraction organique de l'aérosol, et tout spécifiquement l'AOS, est vraisemblablement la moins bien connue, mais également la plus importante. Si elle représente entre 20 et 50% de la masse des fines particules ($<2,5\mu\text{m}$) au niveau des latitudes moyennes continentales

(Putaud et al., 2004), elle peut constituer jusqu'à 90% de la masse d'aérosols produits par les forêts tropicales (Andreae et Crutzen, 1997).

De plus, sa composition est complexe et très variée, puisqu'à l'heure actuelle plusieurs centaines de composés ont été identifiés dans la matière organique.

Enfin, les émissions d'AOS, ainsi que l'impact des composés organiques sur la formation et le vieillissement des aérosols sont encore mal appréhendés, notamment d'un point de vue quantitatif.

Il apparaît donc que l'aérosol organique est vraisemblablement impliqué pour une part importante dans les impacts de l'aérosol sur le climat et la santé. Sa composition chimique, encore partiellement connue, pourrait jouer un rôle essentiel dans les propriétés optiques, hygroscopiques et toxicologiques des aérosols. Un certain nombre d'interrogations restent donc encore à élucider :

- quels sont exactement les effets de la matière organique sur la santé ?
- quel est l'impact de la matière organique sur les propriétés optiques des aérosols ?
- quel est l'impact des composés organiques sur la création des noyaux de condensation et sur la modification des propriétés des nuages ?
- quel est le rôle des composés organiques dans les processus de formation et de vieillissement des aérosols ?

Plus globalement la grande question qui se pose est quel est l'impact des composés organiques sur le climat et la santé ? Pour l'instant, seules des informations partielles sont disponibles, et la réponse à cette question passe impérativement par une connaissance plus précise de la composition et de la structure de l'aérosol organique, indispensable pour mieux appréhender ses effets.

Ce travail de thèse s'inscrit dans une problématique générale de meilleure connaissance de la composition chimique de la fraction organique de l'aérosol à l'aide de mesures en continu. Il s'organise en trois parties :

-La première partie de ce manuscrit (chapitre 1) sera consacrée au contexte de l'étude. Dans un premier temps, nous ferons le bilan des principales connaissances sur la composition chimique de la fraction organique de l'aérosol, des processus de formation et de vieillissement des aérosols organiques. Dans un second temps, un bilan des principales techniques de mesures de la composition chimique de cette fraction organique sera dressé. L'accent sera mis

sur la nécessité de plus en plus importante de développer des instruments de mesure en temps réel.

-La deuxième partie est consacrée au développement de l'un de ces instruments utilisant la spectrométrie de masse : le TDCIAMS. Le chapitre 2 décrit les modifications apportées à un appareil commercial utilisé comme base à ce développement. Le chapitre 3 caractérise le fonctionnement du TDCIAMS dans sa configuration de mesure en ligne.

-La troisième partie (chapitres 4, 5 et 6) est consacrée à la validation du TDCIAMS et à son application à l'étude de la formation d'AOS par ozonolyse de composés biogéniques et anthropiques d'intérêt atmosphérique.

Partie I : Contexte de l'étude

Chapitre 1 : L'aérosol organique : formation et caractérisation chimique.

Le rôle de ces particules dans l'atmosphère a longtemps été négligé au profit de celui de la phase gazeuse, principal constituant de l'atmosphère. Pourtant entre 3 et 10 milliards de tonnes de matériaux solides sont injectés ou formés dans l'atmosphère chaque année, dont près de la moitié est de nature organique, et y résident en moyenne entre quelques minutes et quelques semaines (Seinfeld et Pandis, 1998). Issus d'une multitude de sources, ces particules solides sont caractérisées par des compositions, des tailles (entre quelques nm et plus de 10 μm) et des niveaux de concentrations très inhomogènes à la fois dans l'espace et dans le temps. La composante carbonée de ces particules est, de toutes les composantes, la moins bien connue et en considérant que (a) la fraction massique des matériaux carbonés est fréquemment la fraction majoritaire pour les fines particules ($D_p < 2 \mu\text{m}$) et que (b) les particules de cette classe de taille sont les plus actives en terme de climat et de santé publique, un important effort doit être entrepris pour mieux caractériser cette fraction.

Ce chapitre dresse un état des lieux des connaissances liées à cette fraction carbonée en s'intéressant particulièrement à son cycle de vie et aux récentes avancées analytiques permettant de mieux la caractériser chimiquement.

Cette étude s'appuie sur les articles et ouvrages de synthèse suivants : Kanakidou et al. (2005), Sullivan et Prather (2005), McMurry (2000), Seinfeld et Pankow (2003), Delmas et al (2005).

I L'aérosol organique dans l'atmosphère

La composante carbonée de l'aérosol est classiquement subdivisée en trois fractions : le Carbone Organique (OC), le Carbone Élémentaire (EC) et les carbonates. Cette dernière fraction est quasi exclusivement associée aux poussières terrigènes. L'EC qui absorbe fortement les radiations appartenant au visible et à l'infrarouge proche est également souvent

dénommé « Black Carbon ». L'EC, dont la structure s'apparente à du graphite impur, est émis dans l'atmosphère par les processus de combustion et est considéré comme entièrement non volatil. Ces propriétés, associées à une très grande inertie chimique, en font un traceur des activités anthropiques très efficace. Le Carbone Organique, représentant la fraction majoritaire, peut être décrit comme un agrégat d'une multitude de molécules carbonées aux caractéristiques thermodynamiques et chimiques très variées et d'origines diverses. Cette très grande hétérogénéité rend cette fraction très délicate à caractériser finement, particulièrement en termes de composition. Notons également que la distinction entre EC et OC est difficile à effectuer strictement et il est plus exact de parler de continuum entre ces deux fractions en raison des composés à haut poids moléculaire appartenant à l'OC. Cette distinction est opérationnelle et est actuellement basée sur des considérations de décomposition thermique, l'EC étant défini communément comme la fraction du carbone particulaire résistant à la décomposition quand il est soumis à de fortes températures sous atmosphère inerte. Dans cette étude, nous nous intéresserons exclusivement au carbone organique.

I.1. Sources de carbone organique

Les composés organiques de l'aérosol atmosphérique proviennent à la fois de sources primaires, par émission directe dans l'atmosphère, et de sources secondaires liées à l'oxydation des composés organiques volatils dans l'atmosphère.

I.1.1 Sources primaires

I.1.1.1 Sources primaires anthropiques de carbone organique

Les principales sources de carbone organique et leurs émissions au niveau global sont présentées dans le tableau 1.1.

| Sources | Emissions (Tg/an) | Référence |
|---|-------------------|-------------------------------------|
| Combustion de biomasse | 34,6 | Bond et al., 2004 |
| | 45 | Liousse et al., 1996 |
| Combustibles domestiques | 9,1 | Bond et al., 2004 |
| | 9,3 | Liousse et al., 1996 |
| Combustibles domestiques + combustion de biomasse | 36 | Andrea et Merlet, 2001 ¹ |
| Combustibles fossiles | 2,4 | Bond et al., 2004 |
| | 7 | Cooke et al., 1999 ¹ |
| | 28 | Liousse et al., 1996 |
| Total | 46,1 | Bond et al., 2004 |

Tableau 1-1 : émissions des sources de l'aérosol organique primaire (anthropique).¹ : selon Bond et al., 2004

La principale source de carbone organique primaire est la combustion de biomasse. Dans un récent inventaire, Bond et al. (2004) estiment cette source comme responsable de l'injection dans l'atmosphère de 34,6 Tg de carbone chaque année, confirmant ainsi l'estimation proposée par Liousse et al. en 1996. Notons que la combustion de biomasse est ici considérée comme une source purement anthropique bien que cette appellation englobe également des feux naturels. Bond et al. (2004) évaluent à 60% la participation des feux de savane à la combustion de biomasse et environ à 35% celle des feux de forêt. Ce type d'émission a particulièrement augmenté depuis 50 ans (Stier et al., 2006) et possède des facteurs d'émission élevés, avec environ 5-8 mg de carbone organique injecté dans l'atmosphère par kilogrammes de combustibles brûlés (Bond et al., 2004). Les émissions provenant des combustions de fuels fossiles ne représentent qu'environ 5-15% du carbone organique primaire d'origine anthropique (Bond et al., 2004, Cooke et al., 1999). Les estimations des émissions fluctuent entre 2,4 et 28 Tg/an selon les études. On observe toutefois une nette baisse de ces estimations avec le temps malgré l'augmentation du parc automobile. Cette augmentation est en effet compensée par la diminution des facteurs d'émissions des véhicules. Par exemple, l'apparition des pots catalytiques a fait chuter (Schauer et al., 2002b) les facteurs d'émission en OC pour les véhicules essence d'un facteur 100, limitant ainsi l'augmentation des émissions véhiculaires (Schauer et al., 2002b). Les combustibles domestiques représentent environ 20% des émissions anthropiques, et sont constitués essentiellement par la combustion

du bois de cheminée, et des résidus agricoles, avec des facteurs d'émissions d'environ 5g/kg pour le bois de chauffage et 3g/kg pour les résidus agricoles (Bond et al., 2004).

Parmi les sources anthropiques, la combustion de biomasse est donc primordiale en termes d'émissions globales de carbone organique primaire. Dans leur étude projective, Stier et al. (2006) prévoient une augmentation de près de 100% de ces émissions, déjà majoritaires, à échéance de 2050.

I.1.1.2 Sources primaires naturelles de carbone organique

Les émissions de carbone organique primaire naturelles représentent environ 7Tg/an (Liousse et al., 1996) et sont essentiellement liées à l'activité végétale. Cette activité émet principalement trois types de composés :

- des cires végétales (principalement des alcanes linéaires lourds –C₂₉-C₃₃-) injectées dans l'atmosphère par respiration ou abrasion du vent sur les plantes (Rogge et al., 1993). Ces cires ne constituent qu'une faible proportion du carbone organique dans l'atmosphère particulièrement en milieu urbain (entre 2 et 0,5% à Los Angeles ; Schauer et al., 1996, 2002a), mais leur importance a été montrée dans les processus de formation de carbone organique issu de la combustion de la biomasse (Abas et al., 1995).
- les spores et les pollens ainsi que les débris de végétaux remis en suspension (Bauer et al., 2002) qui seraient des noyaux de condensation potentiels pour la glace (Kanakidou et al., 2005).
- des particules issues d'activités biologiques élevées tel que la floraison du phytoplancton (O'Dowd et al., 2004). L'importance de ces particules dans les émissions est encore inconnue.

Si ces particules peuvent constituer une part importante de la masse d'aérosol, leur influence sur le climat est limitée en raison de leur taille importante (>1 µm) qui leur confère une faible durée de vie car elle sont soumises à des phénomènes de sédimentation (Kanakidou et al., 2005). Notons cependant qu'Allan et al. (2006) ont très récemment mis en évidence la présence de cires vasculaires dans des particules de diamètre inférieur à 100 nm lors d'épisodes de nucléation en forêt boréale.

I.1.2 Sources Secondaires

Les sources secondaires d'aérosol organique (AOS) proviennent de la dégradation de composés organiques volatils (COV) dans l'atmosphère. Les composés organiques volatils sont émis dans l'atmosphère aussi bien par des sources naturelles (océans, plantes terrestres) que par des sources anthropiques. Si les émissions de COV sont assez bien connues, leur capacité à former des aérosols est difficile à estimer. Ainsi, Chung et Seinfeld (2002) évaluent la production d'AOS totale (issus de COV biogéniques et anthropiques) à 11,2 Tg/an, tandis que Derwent et al. (2003) l'estiment à 63 Tg/an. Cette partie s'intéressera dans un premier temps aux sources anthropiques de COV et à leur capacité à former des AOS, avant d'aborder les sources biogéniques de COV et leur taux de formation d'AOS.

I.1.2.1 COV anthropiques

Les émissions globales de COV d'origine anthropique sont estimées à 98 Tg/an (Griffin et al., 1999a). Les principales sources anthropiques de COV sont essentiellement des composés aromatiques tel que le toluène (6,7 Tg/an), les xylènes (4,5 Tg/an), les triméthylbenzenes (0,8 Tg/an). Les autres composés aromatiques représentent des émissions de 3,8 Tg/an (Tsigaridis et Kanakidou, 2003). D'autres composés organiques volatils d'origine anthropique sont aussi émis dans l'atmosphère, comme par exemple les alcènes (Forstner et al., 1997) ou les éthers vinyliques, mais le manque de données rend difficile les estimations de leurs émissions.

Les principaux composés d'origine anthropique (toluène, xylènes, triméthylbenzènes) sont potentiellement capables de former des AOS (Odum et al., 1997) mais leur contribution à la masse totale d'AOS est faible (10%) au niveau global puisque les émissions globales d'AOS formées à partir de composés anthropiques sont estimées à 0,05-2,62 Tg/an, soit environ 10 fois moins que les émissions d'AOS à partir de composés biogéniques (Tsigaridis et Kanakidou, 2003). D'autres composés anthropiques précédemment cités (alcènes, éthers vinyliques, autres aromatiques) pourraient aussi jouer un rôle non négligeable dans la production d'AOS (Forstner et al., 1997, Sadesky et al., 2006, Na et al., 2006) mais sont encore peu étudiés.

Néanmoins l'importance des composés anthropiques dans la formation d'AOS à l'échelle locale est vraisemblablement plus élevée (Kanakidou et al., 2005), notamment dans les zones

urbaines qui favorisent les épisodes de smog photochimique et où les composés aromatiques représentent plus de 44% des hydrocarbures volatils (Jang et Kamens, 2001).

I.1.2.2 COV biogéniques

Les émissions de COV biogéniques sont évaluées à 1150 Tg/an (Guenther et al., 1995). Les principales sources de COV d'origine biogénique (BVOC) sont présentées dans le tableau 1-2.

| Composés organiques volatils biogéniques (BVOC) | Emissions (Tg/an) | Référence |
|---|-------------------|--|
| Isoprène | 250-750 503 | Wiedingmeyer, 2004 ¹ Guenther et al., 1995 |
| α -pinène | 50 | Guenther et al., 1995 |
| β -pinène | 33 | Guenther et al., 1995 |
| Sabinène | 20 | Guenther et al., 1995 |
| Δ^3 -Carène | 6 | Guenther et al., 1995 |
| Limonène | 33 | Guenther et al., 1995 |
| α et γ terpinène | 1,4 | Guenther et al., 1995 |
| Terpinolène | 2,9 | Guenther et al., 1995 |
| Myrcène | 7 | Guenther et al., 1995 |
| Monoterpènes totaux | 127 | Guenther et al., 1995 |
| Sesquiterpenes | 15 | Guenther et al., 1995 |
| Biogéniques totaux | 1150 | Guenther et al., 1995 |

Tableau 1-2 : émissions des composés biogéniques dans l'atmosphère (Guenther et al., 1995, Kanakidou et al., 2005).

¹ selon Kanakidou et al., 2005.

Le principal COV d'origine biogénique émis dans l'atmosphère est l'isoprène, qui représente environ 50% de la masse total émise avec 250-750 Tg/an (tableau 1-2).

Après l'isoprène, les composés qui participent le plus aux émissions de COV d'origine biogénique sont les monoterpènes (tableau 1-2). Les principaux monoterpènes émis dans l'atmosphère sont l' α -pinène, le β -pinène et le limonène qui contribuent à environ 39, 26 et

26% de la masse de monoterpènes émise dans l'atmosphère chaque année (Guenther et al., 1995). Enfin, les sesquiterpènes sont émis en quantité moins importante (15 Tg/an).

Si les émissions de ces composés organiques volatils d'origine biogénique sont relativement bien connues, les auteurs divergent quant à l'estimation de la production d'AOS à partir de ces composés. La capacité des composés biogéniques volatils à former des AOS a été démontrée en atmosphère réelle (Kavouras et al., 1999, Yu et al., 1999a) ou en chambre de simulation atmosphérique (Hoffmann et al., 1997, Griffin et al., 1999a).

Cependant, les rendements de formation d'AOS à partir de ces composés, définis comme les pourcentages massiques de composés convertis en AOS, sont encore imprécis (tableau 1-3).

| Précurseur | Production d'AOS (Tg/an) | Référence |
|-----------------|--------------------------|-------------------------|
| Terpènes | 19,1 | Kanakidou et al., 2005 |
| COV biogéniques | 30-270 | Andrea et Crutzen, 1997 |
| COV biogéniques | 8 | Liousse et al., 1996 |
| COV biogéniques | 13-24 | Griffin et al., 1999b |
| COV biogéniques | 61-79 | Kanakidou et al., 2000 |

Tableau 1-3 : production massique globale d'AOS à partir des COV biogéniques et des terpènes.

Ainsi, Andrea et Crutzen (1997) estiment la production d'AOS d'origine biogénique entre 30 et 270 Tg/an (rendements de formation compris entre 5 et 40%), Liousse et al. (1996) donnent une valeur de 8 Tg/an (rendement de formation de 5%) et Griffin et al. (1999b) 18,5Tg/an (rendements propre à chaque COV). Kanakidou et al., (2005) estiment à 15% la formation d'AOS à partir des terpènes, équivalente à une production annuelle de 19,1 Tg/an d'AOS uniquement pour les terpènes.

L'isoprène est vraisemblablement le composé le moins bien connu en terme de capacité à former des AOS. Longtemps considéré comme une espèce non productrice d'AOS en raison de son faible poids moléculaire (Kanakidou et al., 2005), des études récentes ont cependant détecté la présence dans l'atmosphère de substances humiques, d'aldéhydes glycols et d'hydroxyacétone ou encore de méthyltétrols (Kourtchev et al., 2005), impliquant la production d'AOS à partir de l'isoprène (Claeys et al., 2004a, b, Limbeck et al., 2003). D'après Claeys et al. (2004a), une très faible proportion de l'isoprène émis (0,2% soit 2Tg/an) pourrait former des AOS. Cette valeur est à réévaluer puisque Claeys et al. (2004b) ont publié

par la suite une étude montrant que l'oxydation des produits de l'isoprène en phase aqueuse était une source d'AOS plus importante.

Les monoterpènes ont fait l'objet de nombreuses études mais de grandes incertitudes subsistent quant à leur taux de production d'AOS. Comme nous le verrons par la suite (§II.2.2), ce taux dépend des conditions d'oxydation et du composé considéré, ses valeurs variant entre 5 et 70%.

Enfin, les sesquiterpènes sont considérés comme une source importante d'AOS, puisque leur production d'AOS est évaluée à près de 100% (Hoffmann et al., 1997), soit 15 Tg/an.

Ces résultats montrent donc bien une grande variabilité dans les estimations des rendements globaux en AOS due à un manque de compréhension des phénomènes très complexes menant à la formation des AOS. La production d'AOS est en effet liée à la réactivité et aux mécanismes d'oxydation des COV, ainsi qu'aux caractéristiques physico-chimiques du milieu ambiant influençant les processus de transfert des produits d'oxydation vers la phase particulaire (nucléation, condensation – Cf. §II.2).

I.2. Concentrations atmosphériques de carbone organique

Le tableau 1-4 regroupe les concentrations atmosphériques de carbone organique (OC) observées dans différentes régions du globe et différents types d'environnements. Les valeurs sont données en masse de carbone organique par mètre cube d'air prélevé (équivalent méthane).

| <i>Site</i> | <i>période</i> | <i>OC ($\mu\text{g}(\text{C})\cdot\text{m}^{-3}$)</i> | <i>OC/PM^a</i> | <i>Référence</i> |
|--|--------------------|--|---|---------------------------------------|
| Fond urbain | | | | |
| Paris | 1984-1987 | 16,4 | nd ^b | Brémond et al., 1989 ^f |
| Paris (Suburbain), Gif sur Yvette | 1984-1987 | 7,5 | nd | |
| Mayence, Allemagne | Mars-Oct. 1994 | 5,2 | 13% | Kuhlbush et al., 1998 ^f |
| Londres, Angleterre | 1995-1996 | 6,3-7,6 | 17,2-17-5% | Kendall et al., 2001 ^f |
| Gand, Belgique | Sept-Oct. 1999 | nf^c | 32% (<1 μm) ^d 28% (1-10 μm) | Maenhaut et al., 2002 ^f |
| Bologne, Italie | 1998-2001 | 10^e | 20% (10 μm) | Putaud et al., 2004 |
| Hong Kong | 1998-2001 | 8,9 | Nd ^b | Yu et al., 2004 ^g |
| Vienne, Autriche | Juin 1999-Mai 2000 | 5,7 | Nd ^b | Puxbaum et al., 2004 ^g |
| Zhuhai, Chine | janv.-fév. 2002 | 6,9 | Nd ^b | Cao et al., 2004 ^g |
| Helsinki, Finlande | 2000-2001 | 3,0-5,9 | 18-26% | Viidanoja et al., 2002 ^f |
| Proximité d'une artère de circulation | | | | |
| Barcelone | 1998-2001 | 12^e | 22% | Putaud et al., 2004 |
| Paris | Août-Oct. 1997 | 34,6 | 60% (<10 μm) | Ruellan et Cachier, 2001 ^f |
| Vallée alpine | | | | |
| Chamonix | Été 2000 | 9,6 | 34% (10 μm) | Marchand et al., 2004 |
| Chamonix | Hiver 2001 | 13,7 | 56% (10 μm) | Marchand et al., 2004 |
| Ruraux/continentaux | | | | |
| Illmitz (Allemagne) | 1998-2001 | 5^e | 22% (10 μm) | Putaud et al., 2004 |
| Pertouli (Grèce) (Forêt) | Juillet-Août 1997 | 5 | 6,5% | Pio et al., 2001a ^f |
| Aspvreten (Centre Suède) (Forêt) | Juin-Sept 1996 | 2,2 | 37% | Zappoli et al., 1999 ^f |
| K-pusztá (Hongrie) | Juin-Sept 1996 | 5,0 | 21% | Zappoli et al., 1999 ^f |
| San Pietro (Vallée du Po - Italie) | Juin-Sept 1996 | 6,2 | 16% | Zappoli et al., 1999 ^f |
| Sommet Alpin | | | | |
| Jungfraujoch (3454 m a.s.l.) (Suisse) | 1995-1996 | 0,02-0,61 | Nd ^b | Lavanchy et al., 1999 ^f |

Tableau 1-4 : Concentration atmosphérique de l'OC et contribution massique aux particules en Europe.

a : PM (Particulate Matter) concentration massique des particules. b : non déterminé. c : non fourni. d : taille des particules prises en compte dans la concentration en PM. e : masse de matière organique corrigée (OM). f : d'après Marchand et al., 2004. g : d'après Carvahlo et al., 2006.

La masse de carbone organique varie entre quelques centaines de $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ en région montagneuse (sommets alpins) à plusieurs dizaines de $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en zone urbaine, tout spécialement à proximité d'un axe de circulation. Les concentrations d'OC rencontrées en ville varient entre 5,2 et 16,4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (fond urbain) et sont supérieures à celles observées en milieu rural, qui sont de l'ordre de 5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Les écarts diminuent en considérant les contributions de carbone organique à la masse totale d'aérosol. Ainsi, ces contributions varient entre 13 et 32% en milieu urbain et entre 6,7 et 35% en milieu rural. Cette relative homogénéité dans les contributions massiques d'OC entre des milieux très différenciés s'explique par la multitude de sources de carbone organique à la fois primaire anthropique, primaire biogénique et secondaire.

Il est encore très difficile d'estimer les contributions respectives de ces trois composantes aux concentrations totales en OC mesurées sur le terrain. Des méthodologies statistiques basées sur des équations de bilan de matière peuvent être utilisées pour discriminer l'influence relative des sources primaires (Schauer et al., 1996, 2002a). Ces approches ne permettent cependant pas d'accéder finement à la contribution des sources secondaires. Une autre approche, permettant de différencier l'apport des sources secondaires de celui des sources primaires, consiste à extraire d'une série de données le rapport OC/EC minimum. Dans ce rapport, l'OC est considéré comme exclusivement primaire. Si les sources primaires demeurent constantes (pour la série de données considérée), l'OC secondaire peut être déduit selon l'équation 1-1 :

$$OC_{Sec} = OC_{total} - \left(\frac{OC}{EC} \right)_{\min} \times EC \quad \text{Equation.1-1}$$

Cette méthodologie demeure cependant très approximative car elle repose sur l'hypothèse que les influences relatives des sources primaires sur un site récepteur demeurent constantes. Elle permet néanmoins d'estimer l'ordre de grandeur de la contribution à l'OC des processus de formation secondaire. Récemment Carvalho et al. (2006) ont compilé les contributions de l'OC secondaire obtenues par cette approche (tableau 1.5).

| Localisation | OC _{sec} (%) | Référence |
|---|-----------------------|------------------------------|
| Los Angeles (été) | 40-80 | Turpin and Huntzicker (1991) |
| Birmingham, UK (urbain, hiver) | 17 | Castro et al. (1999) |
| Taiwan (urbain, hiver) | 40 | Lin and Tai (2001) |
| Oporto, Portugal (urbain, été) | 47 | Castro et al. (1999) |
| Areaão, Portugal (cotier, rural, hiver) | 45 | Castro et al. (1999) |
| Areaão, Portugal (cotier, rural, été) | 78 | Castro et al. (1999) |
| Tabua, Portugal (rural, été) | 68 | Castro et al. (1999) |
| Big Bend NP, Texas, (été) | 42-98 | Brown et al. (2002) |
| Western Riverside County, California (Sept.–Oct.) | 60-67 | Na et al. (2004) |
| Western Riverside County, California (Dec.–Jan.) | 40-49 | Kim et al. (2000) |
| Pearl River Delta Region, Chine, urbain, industriel (été) | 46,5 | Cao et al. (2004) |
| Beijing, Chine, 5 sites (urbain, industriel, résidentiel, 2 ruraux), hiver et été | >50-95 | Dan et al. (2004) |
| Kaohsiung, Taiwan, urbain (Nov.–Avr.) | 40 | Lin (2002) |

Tableau 1-5 : contribution de l'aérosol organique secondaire à l'aérosol organique total dans différentes régions du globe.

d'après Carvahlo et al. (2006).

La contribution de l'aérosol organique secondaire à la masse totale de carbone organique varie entre 17 et 98% avec une valeur médiane aux alentours de 50%, confirmant les

estimations au niveau global et l'importance de comprendre les mécanismes de formation de cette fraction. La saison influence cette contribution, qui passe de 78% en été à Areao (Portugal) à 45% en hiver. Ainsi, même en hiver, les processus de formation secondaire ne peuvent pas être négligés. Une grande variabilité spatiale est également observée entre les milieux urbains (40% à Kaohsiung, 17% à Birmingham).

La contribution du carbone organique secondaire à la masse totale de carbone organique est donc soumise, comme la contribution du carbone organique à la masse totale d'aérosol, à une grande variabilité spatio-temporelle. Néanmoins, l'aérosol organique secondaire représente globalement une proportion importante (50% en moyenne) de l'aérosol organique, qui peut atteindre 80-90% dans certaines régions et donc son étude est particulièrement importante pour la détermination de la composition chimique de l'aérosol organique.

I.3. Composition de l'OC

A l'image du chromatogramme présenté figure 1-1 où chaque pic est caractérisé par au moins un composé, la composition de l'aérosol organique est très complexe. A l'heure actuelle, plusieurs centaines de composés organiques différents ont pu être identifiés dans l'aérosol ambiant. Ils appartiennent aux grandes classes de la chimie organique comme les alcanes (linéaires ou non), les alcènes, les carbonylés, les acides carboxyliques, les composés nitrés et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Une fraction importante de ces composés est polyfonctionnelle. La longueur de leur chaîne carbonée est également très variable comprenant entre ~10 et plus de 60 atomes de carbone. La composition de la fraction organique est en outre en perpétuelle évolution par adsorption de composés organiques semi volatils, réactions hétérogènes et/ou entre composés de la phase condensée et réactions en phase aqueuse. Deux grandes classes de composés peuvent être distinguées.

Tout d'abord les composés sans source spécifique c'est-à-dire qui ne sont pas injectés dans l'atmosphère par une seule source ou formés dans l'atmosphère à partir d'un COV particulier. C'est le cas de la majorité de composés comme par exemple les alcanes linéaires ou les acides carboxyliques linéaires.

La seconde classe de composés est constituée des traceurs, c'est-à-dire émis par une seule source. Il en existe un très grand nombre comme exposé dans l'article de Simoneit (1999) et quasiment chaque source peut être caractérisée par un traceur. Les traceurs les plus connus

sont le levoglucosan pour les combustions de bois, le pristane, le phytane et les hopanes/stéranes pour les combustions des dérivés du pétrole. D'autres classes de composés comme les HAP sont émis par toutes les combustions mais il n'est pas possible de distinguer la nature du combustible (Marchand et al. 2004). D'autres types de classifications sont également possibles comme celle faisant appel aux propriétés hygroscopiques des molécules, différenciant par exemple, les espèces solubles dans l'eau de celles qui ne le sont pas.

Cette très grande diversité de composés aux propriétés thermodynamiques et chimiques très différenciées rend l'analyse exhaustive de la fraction organique très peu réaliste. Les études les plus poussées portant sur l'étude de la composition de la fraction organique particulière n'ont permis d'élucider qu'à peine 30% de l'OC (Schauer et al, 2002a). La fraction manquante est constituée de matériaux inextractibles par les techniques d'extraction classiques (voir §III.1.2) et ne pouvant être résolus par chromatographie. Cette dernière est classiquement dénommée UCM (*Unresolved Complex Mixture*) comme présenté figure 1.1. Sa nature est encore très méconnue, mais on suppose qu'elle est constituée de matériaux polymériques et/ou multifonctionnalisés.

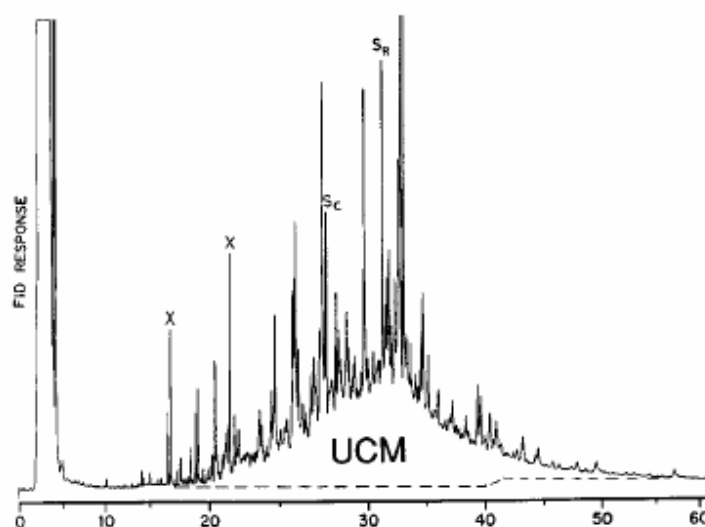


Figure 1-1 : Chromatogramme représentatif de la fraction organique de l'aérosol (Rogge et al., 1998).

L'aérosol organique est donc une matrice complexe dont la composition reste à ce jour mal cernée. Pourtant, la part de composés organiques dans l'aérosol est importante (20-50%), tout particulièrement en ce qui concerne la part de composés organiques secondaires, qui représentent en moyenne 50% du carbone organique total. Une meilleure connaissance de

l'aérosol organique nécessite donc une meilleure compréhension du cycle de vie de ces AOS et de leur composition chimique.

II Cycle de vie de l'AOS

La formation des AOS est la combinaison de la réactivité en phase gazeuse des COV avec les oxydants présents dans l'air, et du transfert des composés créés en phase gazeuse vers la phase particulaire. Dans un premier temps, nous étudierons donc les phénomènes d'oxydation des COV, puis nous nous intéresserons aux phénomènes physiques menant les produits de dégradation des COV vers la phase particulaire.

Notons que d'autres mécanismes, non traités ici, comme l'oxydation en phase aqueuse des composés organiques, sont susceptibles d'intervenir dans le cycle de vie des aérosols en modifiant la composition des particules.

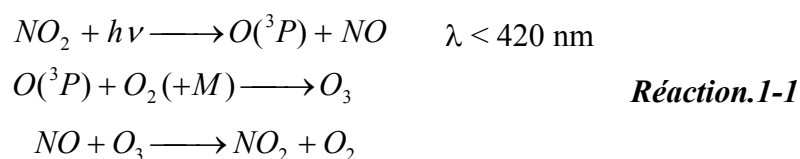
II.1. Les réactions chimiques formant les AOS

II.1.1 Les oxydants atmosphériques

Les COV sont oxydés dans l'atmosphère par l'intervention de trois composés majeurs : l'ozone, les radicaux OH et NO₃ (Seinfeld et Pandis, 1998), et sont également dégradés par photolyse par les rayonnements solaires.

Les concentrations atmosphériques de ces oxydants sont guidées par un ensemble complexe de réactions de formation/destruction dont seules les principales sont présentées ci-dessous.

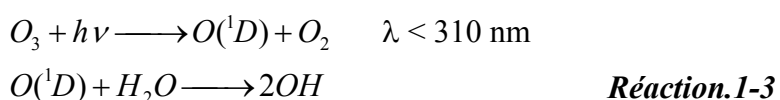
L'ozone troposphérique provient essentiellement de la photolyse de NO₂ (Réaction 1-1) puis réagit avec NO (lorsqu'il est en quantité suffisante) pour reformer NO₂ (Seinfeld et Pandis, 1998):



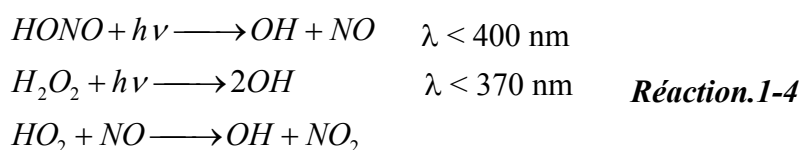
Les radicaux NO_3 sont formés par réaction de NO_2 avec l'ozone (Réaction 1-2) (Seinfeld et Pandis, 1998) :



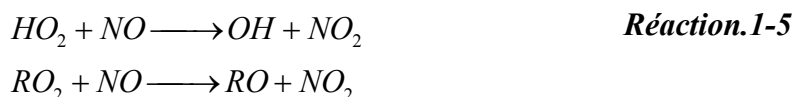
Enfin, les radicaux hydroxyles sont majoritairement produits par la réaction d'un atome d'oxygène électroniquement excité $\text{O}(^1\text{D})$ avec la vapeur d'eau (Seinfeld et Pandis, 1998), cet atome d'oxygène étant un produit de la photolyse de l'ozone (Réaction 1-3).



De plus, la photolyse de HONO et de H_2O_2 , ainsi que la réaction de HO_2 et NO produisent également des radicaux OH (Réaction 1-4) (Seinfeld et Pandis, 1998).



Enfin, les radicaux HO_2 et RO_2 formés par l'oxydation des COV par OH ou NO_3 réagissent avec NO pour former NO_2 (Réaction 1-5):



Les radicaux NO_3 sont essentiellement actifs la nuit car ils sont photolysés la journée et les radicaux OH interviennent majoritairement la journée. Le temps de vie de ces radicaux est inférieur à la seconde car ils sont très réactifs. L'ozone, produit uniquement la journée, est suffisamment stable pour rester plusieurs jours dans l'atmosphère et ainsi participe également à la chimie de nuit. Ses concentrations sont de 20 à 40 ppb en atmosphère de fond et jusqu'à plusieurs centaines de ppb en zones péri-urbaines et semi-rurales.

II.1.2 Les mécanismes d'oxydation des COV

Cette partie résume les principaux mécanismes d'oxydation des COV par les trois oxydants atmosphériques. L'oxydation des COV dépend bien entendu de l'oxydant et du COV considéré, mais globalement tous les types d'oxydation vont mener à un radical alkyl qui va réagir avec l'oxygène pour former un radical peroxy (RO_2), puis alkoxy (RO) (Figure 1-2, Atkinson et Arey, 2003).

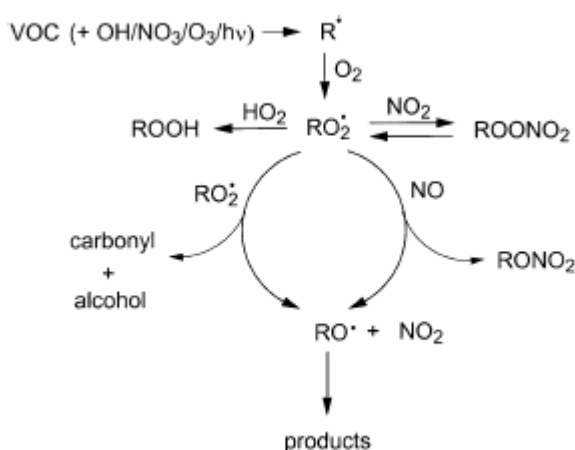


Figure 1-2 : oxydation des COV dans l'atmosphère (d'après Atkinson et Arey, 2003).

Ce radical va ensuite évoluer pour former différents produits dépendant du COV considéré. L'exemple des terpènes et des aromatiques est traité ici. La différence de réactivité entre ces deux classes de composés tient essentiellement à la nature insaturée et non aromatique de la double liaison des terpènes qui va accélérer leur dégradation par les oxydants atmosphériques (Seinfeld et Pandis, 1998).

L'ozonolyse de la double liaison des terpènes (figure 1-3) débute par la formation d'un ozonide très instable qui va rapidement se décomposer suivant deux voies possibles, chacune menant à un biradical de Criegee et un carbonyle (P1 ou P4). Les biradicaux vont ensuite évoluer par une suite de réactions qui formeront des produits divers. L'exemple de l'oxydation du 3-carène est présenté sur la figure 1-3 ainsi que ses produits de dégradation. Les premiers P1 à P8 sont des produits de première génération (produits primaires) car ils sont directement formés à partir du réactif de départ (Δ^3 -carène) en ne passant que par des intermédiaires réactionnels peu stables (ozonide ou radicaux). Les produits S1 à S3 sont des

produits de seconde génération (produits secondaires) issus de produits primaires (P2, P3, P7 et P9).

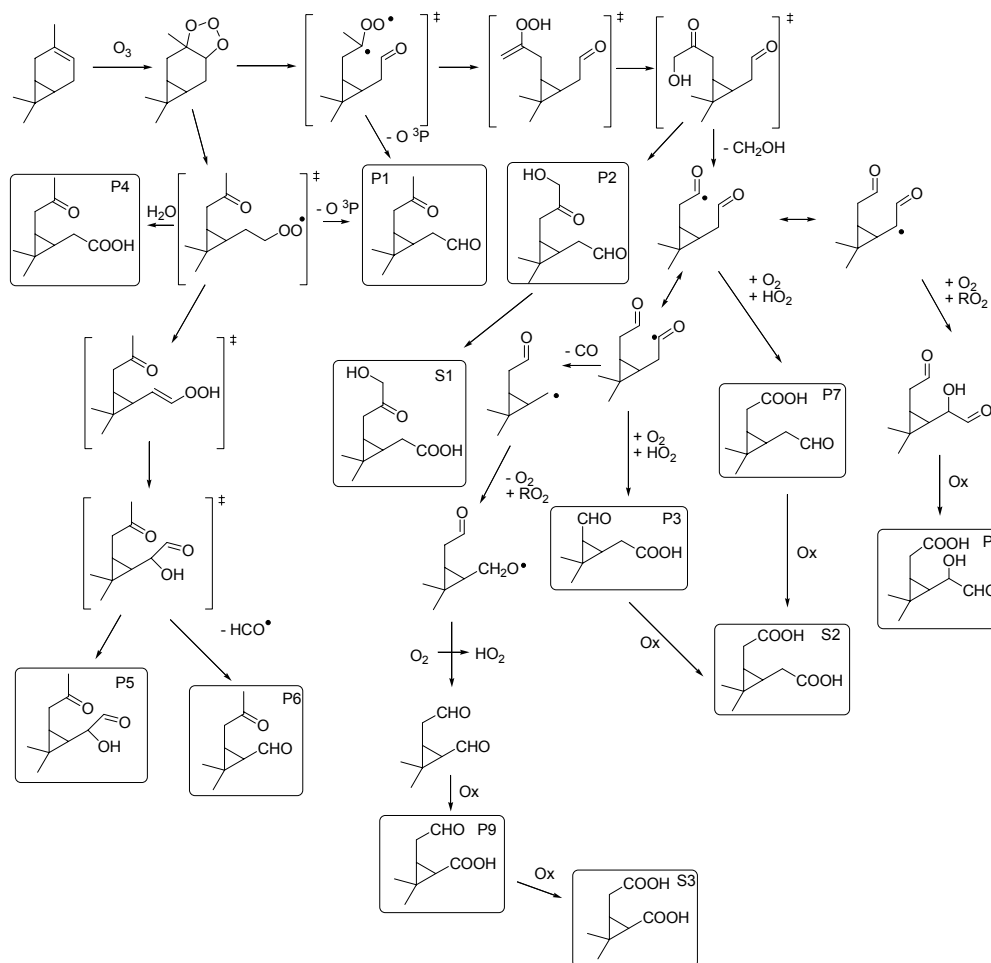


Figure 1-3 : Produits d'ozonolyse du Δ^3 -carène (Yu et al, 1999b).

L'attaque par les radicaux OH ou NO₃ des terpènes est caractérisée principalement par une addition sur un des carbones de la double liaison (Calogirou et al., 1999, Winterhalter et al., 2003, Jang et Kamens, 1999), bien qu'une abstraction d'un atome d'hydrogène reste possible mais minoritaire sur un carbone en α de la double liaison (Aschmann et al., 1998). Les deux carbones de la double liaison peuvent être attaqués. Le radical formé subit ensuite soit une décomposition soit une isomérisation.

Pour les composés aromatiques, seules les réactions avec les radicaux OH et NO₃ sont envisagées, car dans les conditions atmosphériques, leur ozonolyse est beaucoup plus lente.

L'oxydation par ces deux radicaux est caractérisée soit par l'addition du radical sur le cycle aromatique, soit par l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur les éventuels groupements alkyles des aromatiques (figure 1-4 : Atkinson et Arey, 2003).

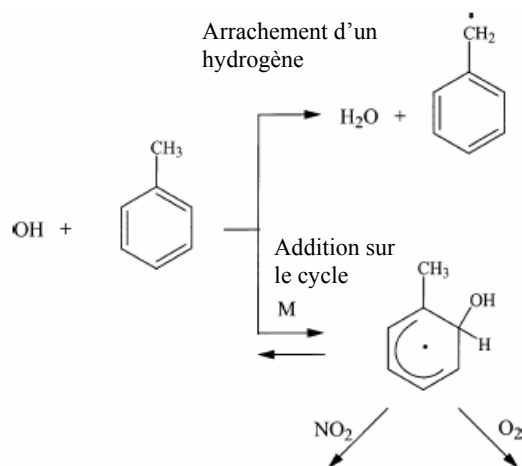


Figure 1-4 : oxydation du toluène par les radicaux OH.

Selon Jang et Kamens (2001), l'arrachement d'un hydrogène du groupement méthyle du toluène par OH correspond à 7-12% des attaques, et l'addition de OH sur le cycle crée une multitude de produits différents selon le carbone attaqué. D'autres réactions avec ouverture du cycle sont également possibles (Jang et Kamens, 2001, Calvert et al., 2002).

L'oxydation des composés organiques volatils forme donc des produits oxygénés (acides carboxyliques, cétones, aldéhydes, hydroperoxydes), de tension de vapeur inférieure aux produits de départ (Seinfeld et Pankow, 2003, Hoffmann et al., 1997, Yu et al., 1999b, Jenkin, 2004, Docherty et al., 2005, Ziemann, 2002).

Les nombreux produits formés par l'oxydation des COV vont participer à la formation des AOS à différents stades de l'évolution de ces AOS par des phénomènes de transfert de la phase gazeuse vers la phase particulaire et de vieillissement de l'aérosol.

II.2. Transferts

II.2.1 Théorie

Les AOS sont formés par transferts de la phase gazeuse vers la phase particulaire. Trois processus majeurs gouvernent la formation et l'évolution des aérosols (Seinfeld et Pandis, 1998, Delmas et al., 2005) : la nucléation, la condensation et la coagulation (figure 1-5).

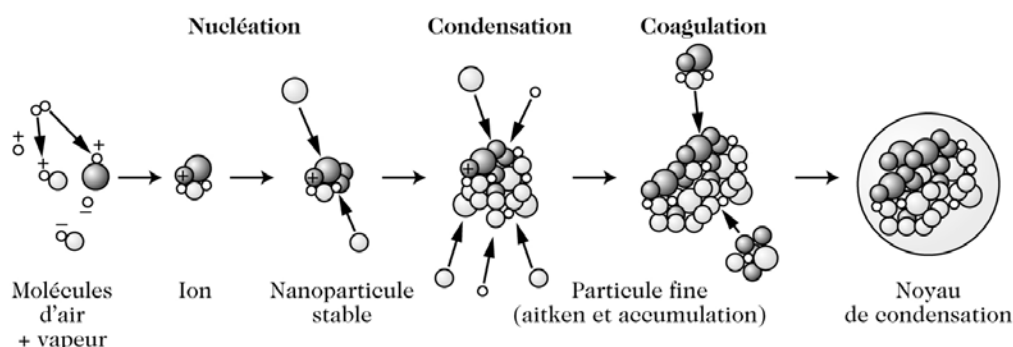


Figure 1-5 : Cycle de vie de l'aérosol (Delmas et al., 2005).

La nucléation est la première étape de formation des particules. A partir de composés en phase gazeuse, de faible pression de vapeur et en concentration supérieure à leur concentration de vapeur saturante, la nucléation fait naître des clusters (de l'ordre du nm) qui vont par la suite grossir jusqu'à des tailles de particules détectables ultrafines (>3 nm).

La nucléation peut faire intervenir une seule espèce (homo-moléculaire) ou plusieurs (hétéro-moléculaire). Cette nucléation est gouvernée par des principes thermodynamiques mettant en jeu l'enthalpie de formation d'une particule qui fait elle même intervenir la tension de surface, les dimensions de la particule formée et le rapport de saturation de la phase gazeuse.

Les particules formées à l'issue de la nucléation sont de très faible taille (quelques nanomètres), et leur durée de vie dans cette gamme de taille est très courte dans l'atmosphère et les Chambres de Simulation Atmosphérique (CSA) (quelques minutes). Les particules produites à l'issue de l'étape de nucléation vont très vite grossir soit par condensation, soit par coagulation.

La condensation est le phénomène de transfert des molécules de la phase gazeuse vers la phase particulaire préexistante. Ce processus dépend essentiellement du diamètre des particules, du coefficient de diffusion de l'espèce gazeuse et de sa pression partielle à la surface des particules. Ce phénomène induit donc une augmentation de la taille des particules sans que leur nombre en soit affecté.

La coagulation est un phénomène de collision entre deux particules, qui va augmenter la taille des particules, et entraîner une diminution du nombre total de particules sans modifier la masse totale de l'aérosol. La coagulation est dépendante des agitations de type thermique, dynamique ou cinématique, de la taille et de la concentration des particules.

Ainsi, la coagulation et la condensation seront favorisées par une forte concentration en particules de petite taille (quelques dizaines de nm), engendrant une modification relative de taille des particules très importante. La coagulation de petites particules sur des particules de taille significative (quelques centaines de nm) ou la condensation de gaz sur ces particules n'augmenteront que faiblement le volume des particules.

La coagulation est un phénomène rapide, notamment en atmosphère urbaine (quelques secondes) où les concentrations en particules sont importantes. Le temps de vie des nano-particules sera donc en général très faible. En général, le faible diamètre des particules initiales rend la coagulation minoritaire devant la condensation, puis le phénomène s'inverse rapidement avec le grossissement des particules et l'augmentation de la probabilité pour une particule d'en rencontrer une autre.

Ces phénomènes permettent d'expliquer la distribution granulométrique moyenne des particules (figure 1-6).

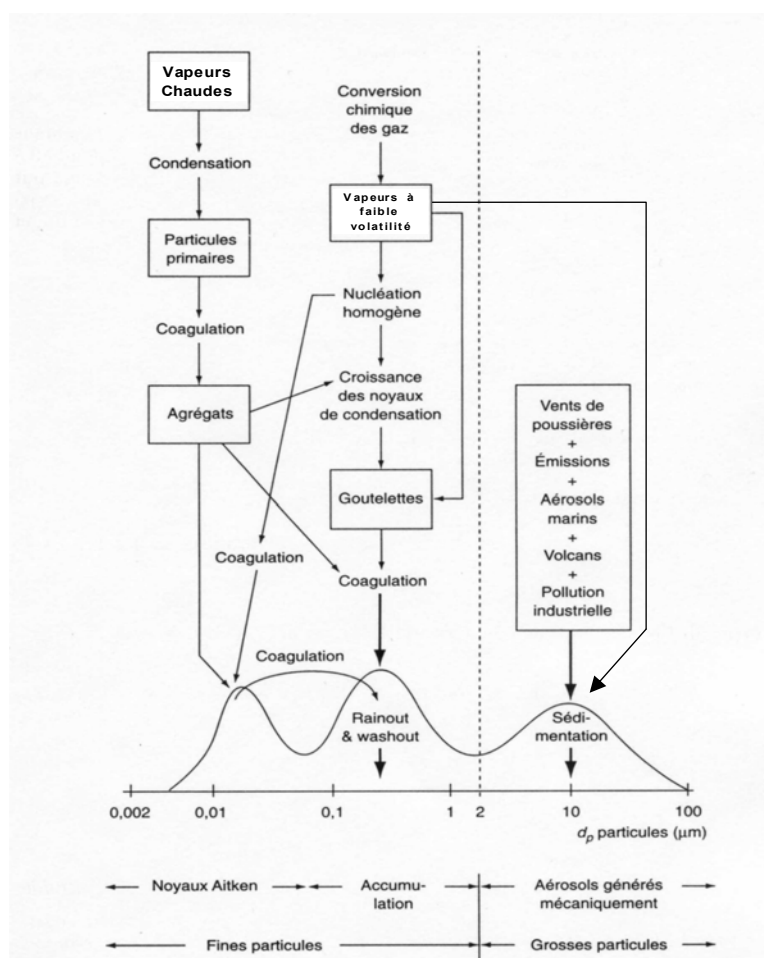


Figure 1-6: Schématisation des sources et des modes de formation des aérosols atmosphériques selon leur taille (Finlayson Pitts et Pitts, 2000)

Ainsi, les particules grossissent jusqu'à atteindre la gamme de taille (100-800 nm), dénommée mode d'accumulation, pour laquelle les phénomènes de lessivages sont les plus efficaces. Les particules de taille supérieure constituent le mode grossier et seront éliminées du système atmosphérique principalement par sédimentation. Les particules de taille inférieure à 15 nm sont appelées particules ultrafines ou noyaux de nucléation et les particules de quelques dizaines de nm sont appelées noyaux de Aitken.

II.2.2 Phénomènes observés en atmosphère réelle

Si tous ces phénomènes sont théoriquement possibles, ils ne sont pas systématiquement rencontrés en atmosphère réelle.

En effet, dans les conditions atmosphériques, les composés présents en phase gazeuse vont avoir tendance à condenser préférentiellement sur des particules préexistantes avant d'atteindre la sursaturation nécessaire pour nucléer (Kulmala et al., 2004). Pendant longtemps la communauté scientifique a pensé que les événements de nucléation ne pouvaient être observés que dans des atmosphères dites propres c'est-à-dire initialement pauvre en particules. Des événements de nucléation sont en effet observés dans des zones éloignées des sources de pollution comme, illustré par la figure 1-7, en forêt boréale (Allan et al, 2006).

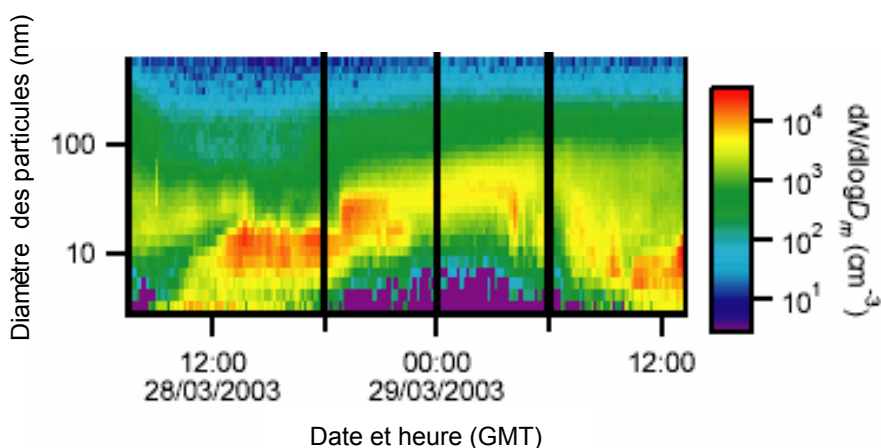


Figure 1-7 : Evénements de nucléation observés en atmosphère boréale sur une journée. L'échelle de couleur est une échelle de concentrations en particules, en ordonnée est représentée la taille des particules, et en abscisse le temps (date). (Allan et al., 2006). La forme du diagramme est caractéristique d'un événement de nucléation : formation brusque d'un grand nombre de particules de très petit diamètre.

Cependant, des épisodes de nucléation sont parfois observés dans des atmosphères plus polluées comme par exemple des atmosphères péri-urbaines (Zhang et al., 2004) (figure 1-8). L'observation de tels événements montre que la compétition entre nucléation et condensation ne peut expliquer à elle seule la formation de nouvelles particules dans l'atmosphère.

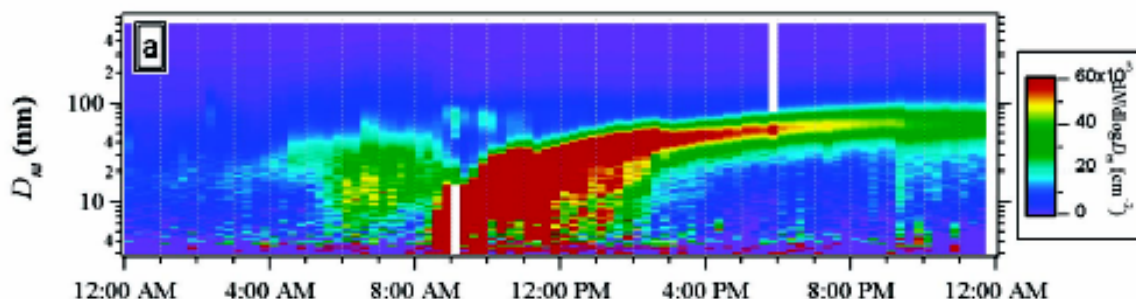


Figure 1-8 : événement de nucléation (environs de Pittsburgh) (Zhang et al., 2004).

En abscisse le temps et en ordonnée le diamètre des particules observées, en couleur le nombre de particules mesurées.

Très récemment, la compétition entre nucléation et condensation a été clairement mise en évidence dans le cadre d'expériences d'ozonolyse de COV biogéniques à l'aide d'un système dynamique où les COV et l'ozone sont injectés en continu dans une chambre de réaction (VanReken et al., 2006). Les concentrations utilisées au cours de ces expériences sont représentatives des concentrations atmosphériques ($O_3 \sim 50$ ppb et $COV < 10$ ppb). Vanreken et al. (2006) ont ainsi montré une périodicité des épisodes de nucléation comme présentée figure 1-9 (cas de l'ozonolyse de l' α -pinene).

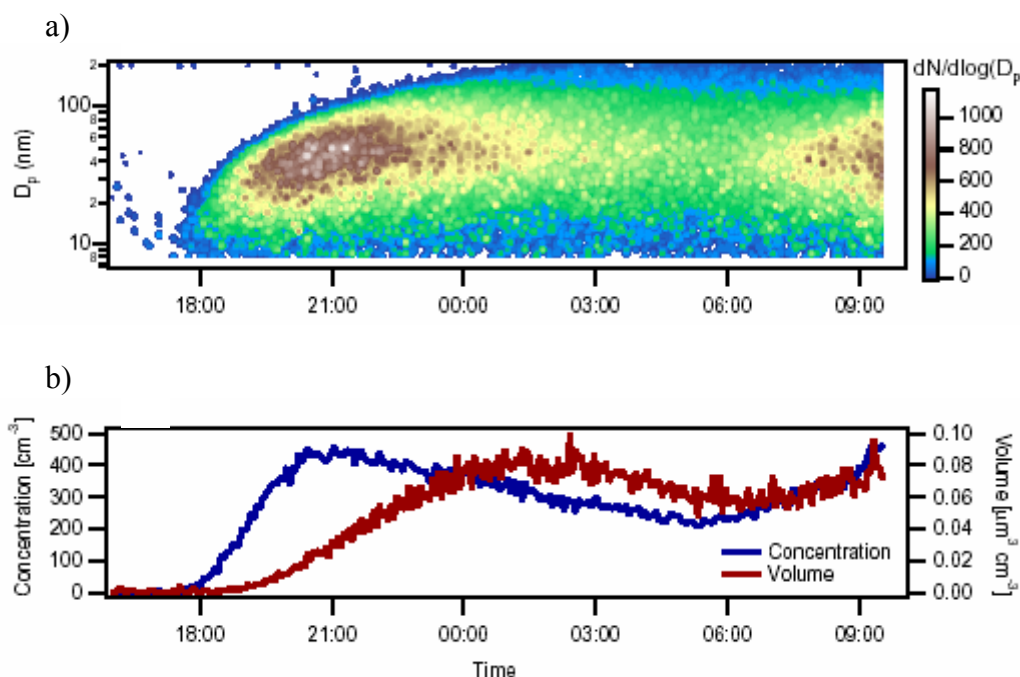


Figure 1-9 : Ozonolyse de l' α -pinène dans des conditions environnementales (concentration, lumière, pression, température). (a) évolution de la distribution granulométrique de l'AOS. (b) évolution du nombre et du volume total des particules.

Ainsi, les premiers noyaux sont formés à 18:00 puis leur taille et leur nombre augmente pour constituer une population de particules. A partir de 22:30, on observe une diminution du nombre de particules probablement en raison des phénomènes de coagulation mais également de la dilution (système dynamique), tandis que le volume total en particules et donc la masse (en supposant une masse volumique constante et homogène) continue d'augmenter du fait de la condensation d'espèces semi volatiles. Une fois l'équilibre entre les phases atteint, à la fois le nombre et le volume de l'aérosol décroissent progressivement et la phase gazeuse se recharge probablement en composés semi volatils (malheureusement non analysés dans cette étude). Lorsque la concentration de ces composés en phase gazeuse devient supérieure à leur pression de vapeur saturante (7:30), un nouvel épisode de nucléation est observé. Cette étude met bien en évidence un nouvel épisode de nucléation malgré la présence de particules préexistantes.

Ce type d'étude reste cependant pour l'instant très qualitatif et la compétition entre les processus de nucléation et de condensation reste encore un phénomène mal quantifié.

Les phénomènes impliqués dans les processus de nucléation/condensation sont donc extrêmement complexes et de grandes incertitudes subsistent notamment quant à la nature chimique des espèces impliquées dans les processus de nucléation et condensation. Si les

clusters du type $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ semblent expliquer l'apparition des premiers noyaux ($<3\text{nm}$) (Kulmala et al., 2000), les concentrations atmosphériques des vapeurs correspondantes ne peuvent pas expliquer les phénomènes de condensation et de grossissement des particules (Kulmala et al., 2004). Allan et al. (2006) ont récemment montré l'importance des composés organiques dans les particules créées (figure 1-10) lors des épisodes de nucléation. Pour deux événements de nucléation, les composés organiques sont majoritaires pour des particules d'un diamètre inférieur à 100 nm, ce qui témoigne de leur importance dans l'étape de nucléation.

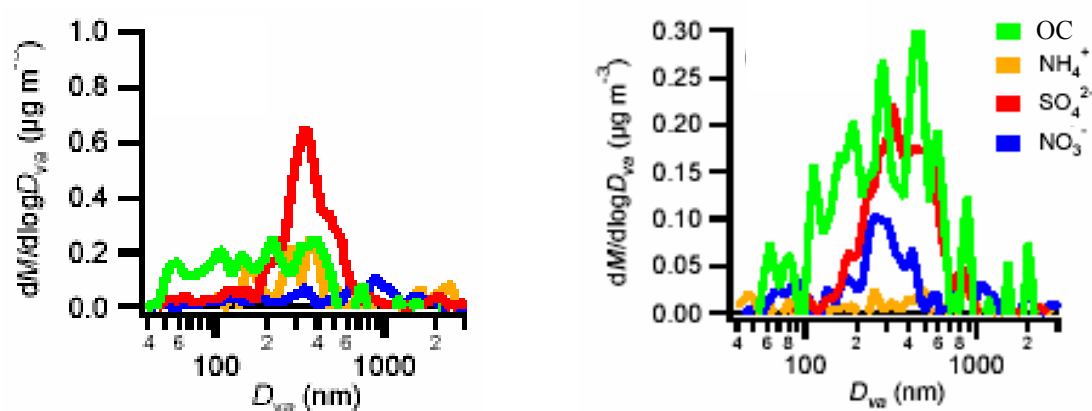
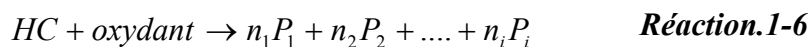


Figure 1-10 : composition des particules observées en atmosphère boréales lors de deux événements de nucléation.

(Allan et al., 2006).

La complexité de ces phénomènes de formation de l'aérosol atmosphérique rend difficile la quantification des transferts de la phase gazeuse vers la phase particulaire, et de par ce fait, l'évaluation des taux de formation d'AOS. Afin de mieux comprendre ces phénomènes, de nombreuses études ont abordé les phénomènes d'adsorption et d'équilibre gaz/particules en relation avec l'aérosol organique secondaire d'un point de vue théorique (Odum et al., 1996, Hoffmann et al., 1997, Griffin et al., 1999c, Kamens et Jaoui, 2001, Seinfeld et Pankow, 2003, Pankow et al., 2001, Seinfeld et al., 2001). Notre but n'est pas de décrire dans le détail toutes les études théoriques réalisées. Ces études adoptant globalement la même méthode, nous nous appuierons sur l'article de référence de Seinfeld et Pankow (2003).

Considérons la réaction entre un COV (HC) et un oxydant qui forme i produits P_i de coefficients stoechiométriques n_i (Réaction 1-6) :



Les processus de transfert de la phase gazeuse vers la phase particulaire sont habituellement quantifiés par l'intermédiaire du taux de transfert Y (équation 1-2).

$$Y = \frac{M_0}{\Delta HC} \quad \text{Equation.1-2}$$

où M_0 représente la masse de composés organiques secondaires formés par la réaction 1-6 et qui condensent en phase particulaire ($\mu\text{g.m}^{-3}$) pour une quantité ΔHC de composé organique volatil (HC) ayant réagi. Y peut être également défini pour un produit de dégradation (Y_i) ou représenter l'ensemble des produits d'oxydation (ΣY_i). Dans ce cas, la concentration totale M_0 est remplacée dans l'équation 1-2 par la concentration de l'espèce i en phase particulaire.

Seinfeld et Pankow (2003) définissent également les coefficients stoechiométriques massiques α_i à l'aide de l'équation 1-3 :

$$\alpha_i = n_i \frac{MW_{P_i}}{MW_{HC}} \quad \text{Equation.1-3}$$

Où MW_{P_i} (g.mol^{-1}) est la masse moléculaire du produit i et MW_{HC} (g.mol^{-1}) celle du réactif de départ et n_i le coefficient stoechiométrique molaire.

L'équilibre entre la phase gazeuse et la phase particulaire organique est alors régi par le coefficient de partition entre la phase gazeuse et la phase particulaire organique selon l'équation 1-4 :

$$K_{p,om,i} = \frac{F_i}{A_i M_t} = \frac{760 RT}{10^6 MW_{om} \zeta_i P_{L,i}^0} \quad \text{Equation.1-4}$$

Où F_i (ng.m^{-3}) est la concentration du composé i dans la phase particulaire organique, A_i (ng.m^{-3}) est la concentration du composé i en phase gazeuse, M_t est la concentration ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

de la fraction absorbante de la phase particulaire ($M_t = M_0 + M_w$, où M_0 et M_w sont respectivement les masses des matériaux organiques en phase particulaire et la masse d'eau adsorbée), MW_{om} est la masse moléculaire moyenne de la fraction organique particulaire, ζ_i est le coefficient d'activité de l'espèce i en phase particulaire et $p_{L,i}^0$ est la pression de vapeur de l'espèce i .

Seinfeld et Pankow (2003) définissent ainsi le taux de transfert vers la phase particulaire Y selon l'équation 1-5 :

$$Y = \sum Y_i = \sum \frac{\alpha_i K_{p,om,i} M_0}{1 + K_{p,om,i} M_0} \quad \text{Equation.1-5}$$

L'évolution du taux de transfert de la phase gazeuse vers la phase particulaire en fonction de la masse d'aérosol produite suit alors l'évolution présentée figure 1-11 :

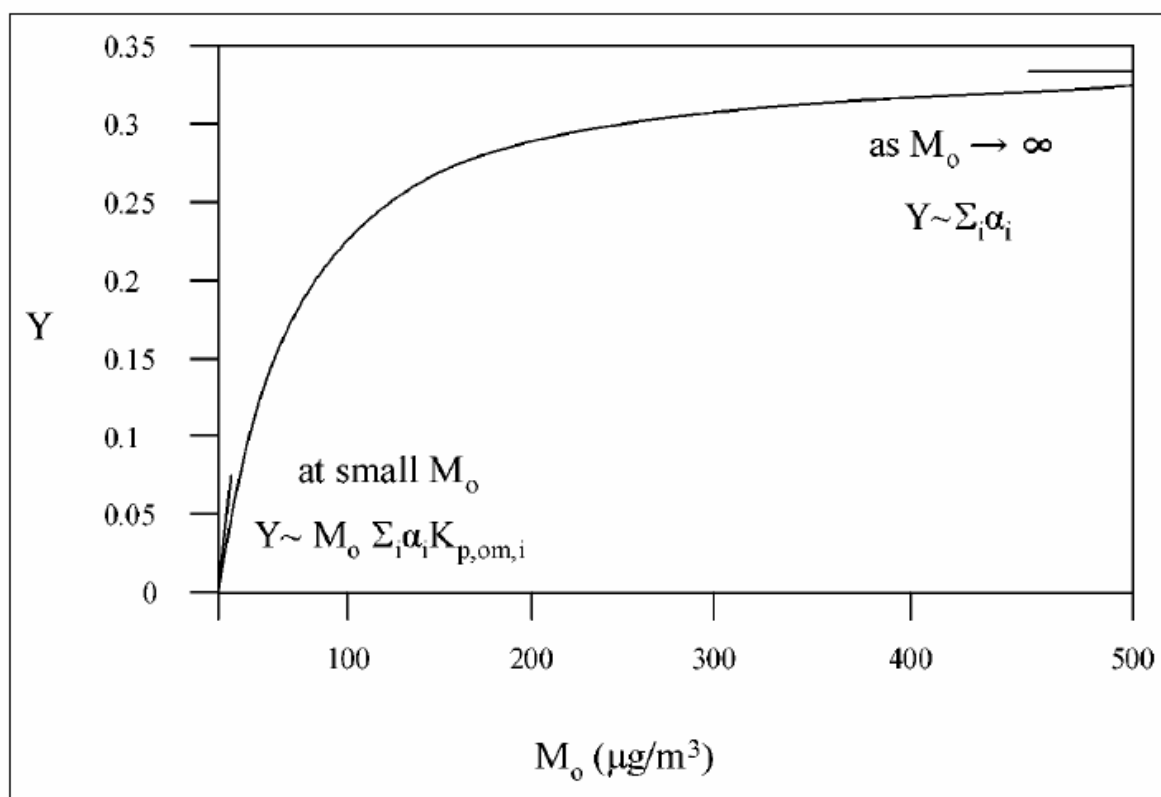


Figure 1-11 : Coefficient de transfert Y de la phase gazeuse vers la phase particulaire en fonction de la masse d'aérosol organique produite M_0 .

Pour de faibles masses d'aérosol produites, Y dépend essentiellement de la quantité de matière organique produite en phase particulaire et du coefficient de partage entre les phase gazeuse et la phase particulaire. Y va donc dépendre de la composition de ces deux phases. Pour des valeurs élevées de M_0 , Y est fonction principalement des coefficients stoechiométriques et donc des produits formés. Plus la quantité de produits formés est importante, plus Y sera important et donc plus la phase gaz se transférera vers la phase particulaire.

Les valeurs expérimentales de Y obtenues en chambre de simulation seront plus amplement discutées dans le chapitre 5 spécifiquement pour l'étude de l' α -pinène. Toutefois les principales tendances sont les suivantes.

Une très grande variabilité est observée pour les valeurs de Y et de masse d'aérosol produite en fonction des conditions expérimentales. Cette variabilité dépend principalement de la température, des concentrations initiales en réactifs, de l'ensemencement préalable ou non par des particules, de la présence d'un scavenger de radicaux OH et de d'humidité relative.

L'augmentation de la température induit une diminution des taux de transferts liés à l'augmentation de la pression de vapeur des composés (Hoffman et al., 1997, Presto et al., 2005, Donahue et al., 2005, Stenby et al., 2006).

Des concentrations initiales en réactifs élevées favorisent quant à elles l'augmentation de M_0 , des processus d'adsorption et donc des taux de transfert Y (Seinfeld et Pankow, 2003, Hoffmann et al., 1997, Griffin et al., 1999a, Odum et al., 1996).

L'influence de l'humidité relative n'a pas été démontrée de manière claire et fait l'objet de contradictions (Kamens et Jaoui, 2001). Elle dépend à la fois de l'hydrophobicité des composés formés (Seinfeld et al., 2001), et du fait que l'eau agit comme un scavenger de biradical de Criegee (Lee et Kamens, 2005), bloquant la formation des produits de réaction. Ainsi, Cocker et al. (2001a) et Seinfeld et al. (2001) rapportent une augmentation des taux de transfert associés à l'augmentation de l'humidité relative. Bonn et al. (2002a) remarquent quant à eux, des comportements différents selon les concentrations initiales en réactifs, avec une absence d'influence de l'humidité relative sur les taux de transfert pour de fortes concentrations initiales en réactifs.

Pour l'ozonolyse, l'influence des radicaux OH a été montrée notamment par Iinuma et al. (2005). La présence d'un scavenger de radicaux OH diminue l'oxydation des composés, le

nombre et la quantité de produits formés, et ainsi diminue la production d'AOS.

L'influence de l'ensemencement est importante principalement pour des particules acides. Iinuma et al. (2005) ont fait une compilation des études précédentes qui montrent une augmentation significative de la masse d'AOS produite en présence de particules acides et donc des taux de transfert. La présence de particules non acides n'induit pas de modification notable des taux de transfert (Cocker et al., 2001a).

L'estimation des taux de conversion des composés organiques volatils en AOS est par conséquent délicate en ce qui concerne les conditions atmosphériques. Cependant de grandes tendances sont observées.

Ainsi, dans des conditions de concentration et d'oxydation proches de l'atmosphère réelle de jour, les valeurs de Y pour les monoterpènes sont de l'ordre de 5 à 40% (Hoffmann et al., 1997, Griffin et al., 1999a).

Le taux de transfert est particulièrement important pour les sesquiterpènes (50-100% selon Griffin et al., 1999a, 100-120% selon Hoffmann et al., 1997, pour le caryophyllène) qui constituent donc une source importante d'AOS alors que leurs émissions primaires dans l'atmosphère sont faibles par rapport à celles des monoterpènes.

L'ozonolyse favorise la production d'AOS, avec des taux de transferts largement supérieurs à ceux rapportés relatifs à la réaction avec les radicaux OH (Bonn et al., 2002b). Hoffmann et al. (1997) obtiennent une augmentation d'un facteur 2-3 pour la valeur de Y obtenue par ozonolyse (par rapport à la photolyse) pour l' α -pinène et le Δ^3 -carène. Les radicaux NO₃ favorisent aussi la production d'AOS, notamment pour le β -pinène, avec des taux de transfert qui passent de 10-20% (réaction avec OH) à plus de 80% (réaction avec NO₃) dans des conditions similaires de concentration (Griffin et al., 1999a).

Enfin, les composés de type aromatique sont de faibles producteurs d'AOS. Ainsi, Jang et Kamens (2001) donnent des taux de transfert inférieurs à 10% pour la photooxydation du toluène. Na et al. (2006) rapportent des taux de transfert d'environ 5% pour l'ozonolyse du styrène. Enfin, Odum et al., 1996, estiment à moins de 5% la production d'AOS par photooxydation de composés aromatiques du type xylène, triméthylbenzène pour des concentrations supérieures aux concentrations atmosphériques.

Malgré les disparités qui demeurent dans les valeurs de taux de transfert de la phase gazeuse vers la phase particulaire, la formation théorique des AOS est de mieux en mieux cernée, tout du moins du point de vue de la condensation de la phase gazeuse.

Récemment, certaines études ont suggéré que d'autres réactions (oligomérisation, réactions multiphasiques), pouvaient intervenir non pas dans le processus direct de nucléation, mais dans le processus de croissance et de vieillissement de l'AOS.

II.2.3 Vieillissement

Le vieillissement de l'AOS est la conséquence des réactions ayant lieu en phase particulaire ou à la surface des AOS (réactions hétérogènes). La dénomination de ces réactions n'est pas univoque, puisque certains auteurs les nomment réactions d'accrétion, d'autres réactions de polymérisation ou d'oligomérisation. De même, les produits formés sont appelés polymères ou oligomères (généralement constitués de quelques motifs monomériques), ou encore HULIS (HUMic LIke Substances). La différence entre les termes polymères et oligomères est faible. Un polymère est défini comme un composé de masse moléculaire élevée constitué d'un enchaînement de multiples unités de faible masse moléculaire. L'addition ou la suppression d'une ou de quelques unités ne change pas les propriétés du polymère (Baltensperger et al., 2005). Un oligomère est un composé de masse moléculaire moins élevée, dont les propriétés changent par addition ou suppression d'une ou de quelques unités (monomère). Dans cette partie, nous utiliserons les termes rapportés par les auteurs.

En 2004, une étude de Kalberer et al. a mis en évidence la modification de la faculté des aérosols organiques secondaires à se volatiliser lors d'expériences menées dans le but de mieux comprendre le vieillissement des particules organiques (figure 1-12). Ainsi, au fur et à mesure de leur vieillissement, les particules deviennent de moins en moins volatiles, témoignant d'une modification progressive de leur composition chimique vers des molécules à faible pression de vapeur.

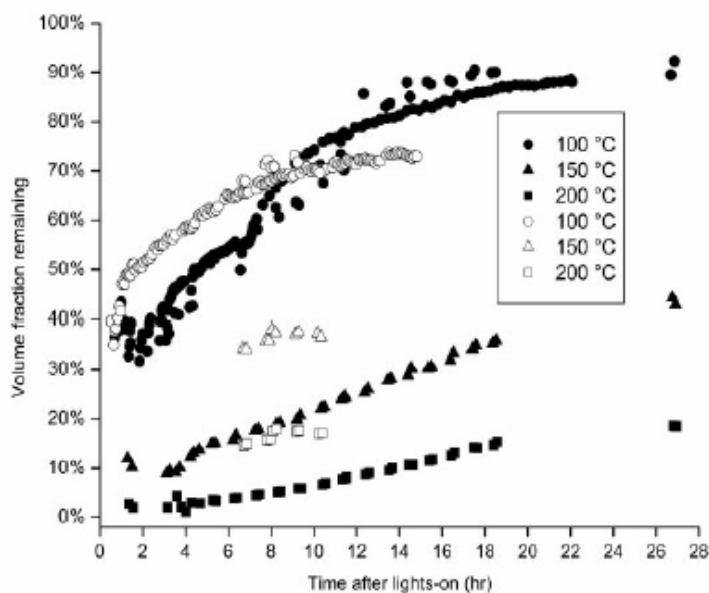


Figure 1-12 : Fraction non volatilisée de l'aérosol obtenu par photooxydation du triméthylbenzène (TMB) en fonction du temps de réaction et de la température. (Kalberer et al., 2004, Paulsen et al., 2005). En noir : pour de fortes concentrations en TMB, en blanc : pour de faibles concentrations en TMB.

Parallèlement à cette modification de la volatilité des particules, Kalberer et al. (2004) ont mis en évidence, par spectrométrie de masse à désorption et ionisation laser (LDI-MS), l'apparition progressive de fragments lourds (entre 480 et 530 uma), organisés en motifs réguliers (figure 1-13). Ces fragments témoignent de la formation de matériaux à hauts poids moléculaires : des polymères.

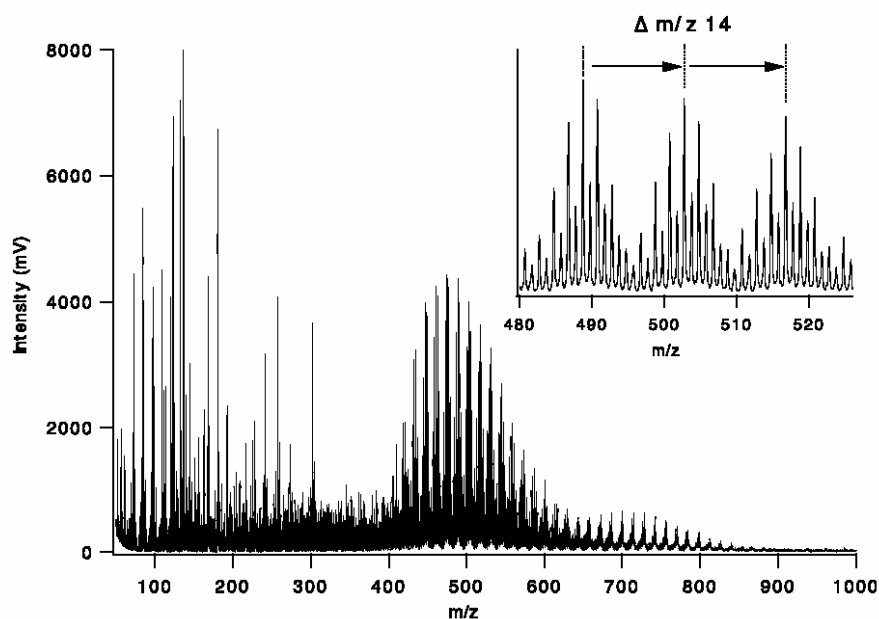


Figure 1-13 : spectre de masse obtenu par analyse LDI-MS de l'aérosol formé par photooxydation du triméthylbenzène. (Kalberer et al., 2004). Les pics observés dans la région 480-530 uma montrent la présence de polymères.

Selon Kalberer et al. (2004), ces polymères proviendraient de la réaction de carbonyles avec leurs hydrates pour former des polyacétals (figure 1-14). Ces composés pourraient représenter jusqu'à 50 % de la masse de l'AOS après 20h de réaction. Ces réactions de polymérisation seraient des réactions hétérogènes qui auraient lieu à la surface des particules. Au-delà de cet exemple, il semble que les phénomènes de polymérisation de la matière organique particulaire soient ubiquistes dans l'atmosphère, bien que le champ d'investigation soit encore très large. Cet exemple montre également que ces réactions de polymérisation sont susceptibles de modifier les propriétés macroscopiques de l'aérosol.

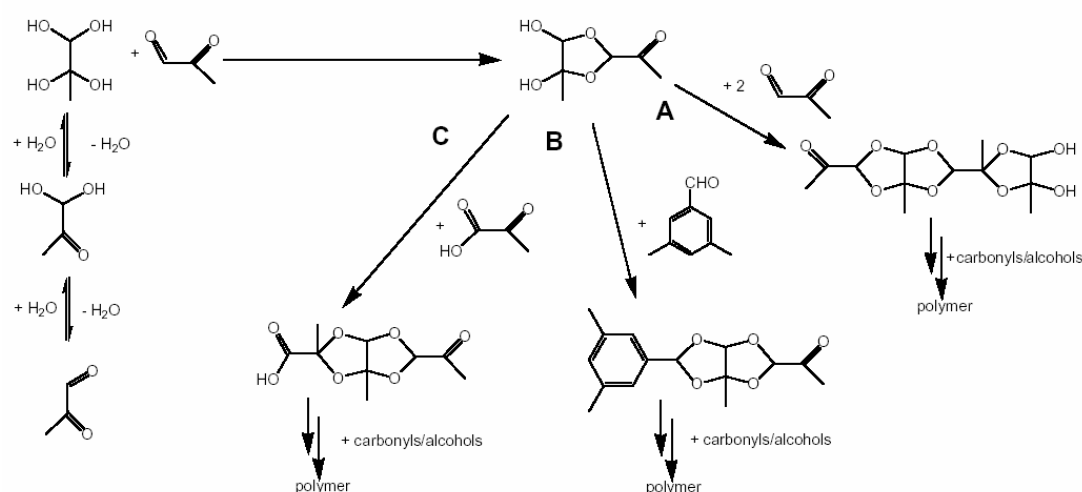


Figure 1-14 : réactions de polymérisation en phase particulaire proposée par Kalberer et al. (2004) pour expliquer les polymères observés dans l'aérosol obtenu par photooxydation du triméthylbenzène (figure 1-13).

Plus récemment, les mêmes observations ont été rapportées pour la photooxydation de l' α -pinène (Alfarra et al., 2006, Kalberer et al., 2006, Baltensperger et al., 2005). Alfarra et al. (2006) ont étudié la formation d'oligomères à partir du méthylglyoxal (produit majoritaire de la photooxydation du triméthylbenzène) et du méthanol sans irradiation et ont également observé la présence d'oligomères. Alfarra et al. (2006) en ont conclu que la photooxydation n'était pas une condition nécessaire à l'oligomérisation du méthylglyoxal.

Une autre approche permettant de mettre en évidence les phénomènes de polymérisation a été apportée en étudiant l'influence de la présence de particules ou plus exactement celle de leur acidité sur les taux de transfert (Y) (Gao et al., 2004, Jang et al., 2003, Czoschke et al., 2003). En effet, les réactions de polymérisation induisent une consommation de composés en phase

particulaire. Cette perte est compensée par un déplacement de l'équilibre gaz/particules vers la phase particulaire pour les composés impliqués dans ce type de réaction augmentant ainsi les taux de transfert. La majorité de ces études montre une augmentation de la masse d'aérosol produite en présence de particules acides $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ qui favoriseraient les réactions à l'origine de réaction de polymérisation ou d'oligomérisation. Ainsi, Gao et al. (2004) rapportent une augmentation de 10 à 40% des taux de transfert vers la phase particulaire en présence de particules acides pour l'ozonolyse de l' α -pinène. Czoschke et al. (2003) rapportent des augmentations supérieures à 100% en présence d'aérosol acide pour l'ozonolyse de l'isoprène et de l' α -pinène. Jang et al. (2003) ont également réalisé plusieurs expériences avec ensemencement de particules acides ou non, en injectant directement des composés carbonylés purs gazeux dans un tube à écoulement. Ils ont observé une augmentation du rendement en masse d'aérosol formé de 50 à 400 % par ajout de particules acides.

Concernant les mécanismes de formation de ces polymères ou oligomères à partir de composés carbonylés, Jang et al. (2002, 2003) concluent à un mécanisme réactionnel observé en phase aqueuse qui aurait lieu en phase particulaire : une hydratation suivie soit d'une acétalisation, soit d'une polymérisation (réaction gem-diol) ou encore d'une condensation aldol (figure 1-15).

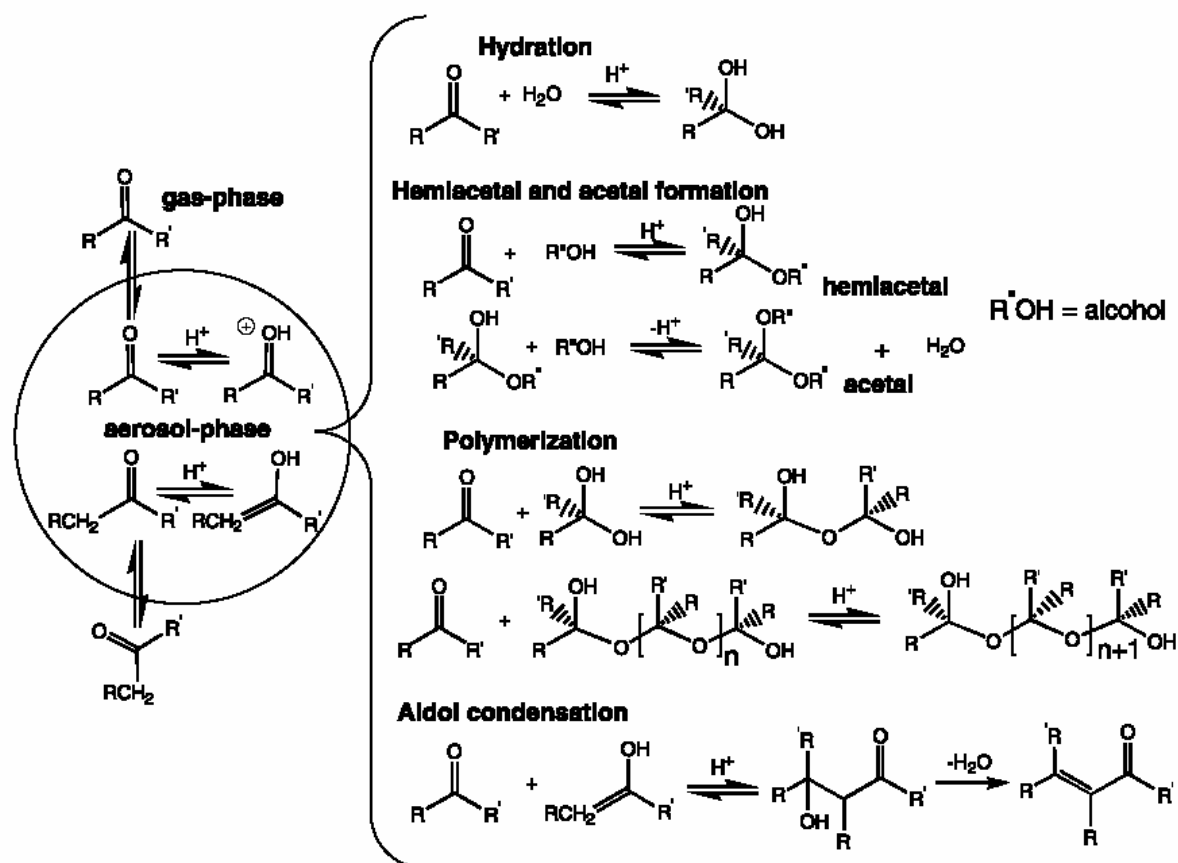


Figure 1-15 : mécanisme possible pour les réactions d'acétalisation, de polymérisation (gem-diol) et de condensation aldol proposé par Jang et al. (2002).

Récemment, les études menées sur l'ozonolyse de l' α -pinène en présence de particules acides (Tolocka et al., 2004, Gao et al., 2004) ont permis d'identifier les oligomères formés par des réactions du même type sur les produits connus de la réaction de l'ozone sur l' α -pinène en phase gazeuse. Tolocka et al. (2004) explique la dimérisation du pinonaldéhyde par condensation aldol ou réaction gem-diol.

La même étude réalisée avec des particules non acides (Gao et al., 2004) montre une diminution significative de la quantité d'oligomères formés, et de faibles quantités de ces oligomères ont été observées en l'absence d'ensemencement (Gao et al., 2004). En l'absence de particules acides, les auteurs expliquent les réactions observées par l'acidité des composés générés lors de l'oxydation du COV de départ en phase gazeuse.

Les composés carbonylés ne sont pas les seuls composés concernés par ce type de réactions. Des études ont également porté sur la polymérisation de l'isoprène et de l' α -pinène (Limbeck

et al., 2003). Limbeck et al. (2003) ont montré la formation de substances du type humique par réaction de l'isoprène et de l'acide sulfurique qui pourrait avoir lieu en atmosphère réelle.

Récemment, Barsanti et Pankow (2005, 2006) ont utilisé un modèle thermodynamique pour prévoir la faisabilité des réactions d'accrétion (réactions en phase particulaire précédemment citées). Leurs études ont montré que ces réactions pour le 1,4-butanediol, la 2,3-butanedione, et la 2,5-hexanedione étaient défavorisées. Pour le glyoxal et les diols, la formation d'oligomères est favorisée, ainsi que la condensation aldol pour le méthylglyoxal. Pour les acides (Barsanti et Pankow, 2006), les réactions d'estérifications sont favorisées sous certaines conditions. Par exemple l'estérification de l'acide pinique aura lieu préférentiellement à de faibles concentrations d'acide pinique ($0,1 \mu\text{g.m}^{-3}$).

Les phénomènes de vieillissement de l'aérosol sont infiniment complexe et n'ont été que très récemment mis en évidence. Si la majorité des études semble privilégier la formation de molécules de haut poids moléculaire par catalyse acide, ces réactions ne semblent pas thermodynamiquement favorisées pour toutes les molécules et ne sont réalisables que sous certaines conditions. De plus, l'absence d'ajout d'acide, s'il diminue les quantités de polymères présents, ne semble pas les inhiber totalement. Enfin, d'autres voies de formation de ces polymères observés dans l'aérosol semblent possibles, comme par exemple la voie photochimique.

Les polymères observés pourraient expliquer l'observation en phase particulaire de produits trop volatils pour condenser par partition gaz/particule et qui proviendraient de la fragmentation de ces polymères lors des analyses par spectrométrie de masses utilisant des techniques d'ionisation fortes (laser, impact électronique).

II.3. Conclusion

L'aérosol organique secondaire est donc une composante très importante de l'aérosol atmosphérique et le cycle de vie de l'AOS est un ensemble de processus complexes. La génération de particules en chambres de simulation permet d'étudier en laboratoire, avec des conditions expérimentales contrôlées, l'aérosol organique secondaire aux différents stades de sa formation et de son évolution. Si des techniques d'analyse de la physique de l'aérosol sont aujourd'hui adaptées et fournissent des mesures en temps réel, le véritable défi réside en la

mise au point de méthodes adaptées à la mesure de la composition chimique des AOS. La partie suivante s'attache donc à décrire les principales méthodes développées jusqu'ici pour analyser cette composition chimique.

III Mesure de la composition chimique des particules

III.1. Instrumentation traditionnelle

Les toutes premières méthodes d'analyse dédiées à l'étude de la composition chimique de l'aérosol organique, et qui sont encore largement utilisées et développées de nos jours, étaient off-line (analyse différée dans le temps par rapport au prélèvement). Cette partie n'a pas pour but d'établir une liste exhaustive de ces méthodes, mais simplement de mettre en avant les avantages et inconvénients de ces méthodes et leur complémentarité avec les méthodes on-line développées actuellement. Une étude détaillée des méthodes de prélèvements et d'analyse est réalisée par McMurry (2000) et Turpin et al. (2000).

Le principe des méthodes off-line consiste, dans un premier temps, à collecter l'aérosol, puis d'en extraire les composés à l'aide d'un solvant ou d'un mélange de solvants. L'extrait est ensuite analysé, la plupart du temps après reconcentration.

III.1.1 Prélèvements

Deux systèmes sont classiquement utilisés pour le prélèvement de la matière organique particulaire.

- Les impacteurs : les particules sont impactées sur une surface, par exemple en aluminium. Un prétraitement de la surface d'impact est nécessaire pour permettre l'adhésion des particules et donc ceci nécessite que la composition chimique des particules ne soit pas modifiée par le traitement utilisé. L'utilisation d'impacteurs en cascade permet de réaliser une sélection en taille des particules (McMurry, 2000). Les plus grosses particules s'impactent tandis que l'inertie des plus petites particules ne leur permet pas de s'extraire du flux d'air.

- Les prélèvements sur filtre sont plus généralement utilisés car ils sont moins coûteux et permettent de traiter des volumes plus grands (Turpin et al., 2000). Les filtres les plus utilisés sont en quartz, fibre de verre, téflon, ou encore en fibre de verre téflonnée.

Le principal avantage de ces méthodes est leur facilité de mise en oeuvre. Cependant, elles sont soumises à des artefacts inhérents aux caractéristiques physico-chimiques de la matière organique (pression de vapeur, adsorption, stabilité chimique) :

- Les phénomènes d'adsorption de composés organiques présents en phase gazeuse sur le média filtrant tendent à surestimer la quantité de composés prélevés (artefact positif).
- Les phénomènes de volatilisation de la matière organique prélevée, dus à des variations de pression au niveau de la surface de collecte. Cet artefact est un artefact négatif car il tend à sous estimer la quantité de matière organique prélevée. Il est potentiellement plus important pour les impacteurs, qui sont soumis à des pressions plus faibles et donc favorisent une volatilisation des composés organiques. L'appauvrissement de la phase gazeuse à travers un dénudeur peut aussi engendrer ce type de phénomènes.
- Des réactions hétérogènes peuvent avoir lieu à la surface de collecte (filtre ou impacteur), essentiellement avec les oxydants atmosphériques qui traversent le système de prélèvement, et peuvent ainsi modifier la composition chimique de la matière organique prélevée.

Si ces artefacts sont aujourd'hui connus, leur estimation quantitative reste cependant délicate. Ainsi, Turpin et al. (2000) rapportent des estimations de 10 à 70% de perte par volatilisation de la matière organique. Turpin et al. (1994) et Eatought et al. (1990) estiment à 80% en masse les pertes par volatilisation et à 50% en masse le gain par adsorption pour des mesures de carbone organique.

Pour mieux garantir la représentativité du prélèvement, des tubes dénudeurs ont été développés récemment. Ces tubes permettent de piéger la phase gazeuse préalablement à la collecte des particules. Le principe consiste à faire traverser le flux d'air à échantillonner dans le dénudeur, les molécules de gaz diffusent vers les parois et sont piégées par ces dernières (figure 1-16a). Les particules, beaucoup moins soumises aux phénomènes de diffusion car de taille beaucoup plus importante, traversent le dénudeur et sont collectées sur filtre (figure 1-16b). Des absorbants solides peuvent être également placés en aval du filtre pour recueillir les composés organiques désorbés du filtre.

Différents types de dénudeurs existent, notamment les dénudeurs à plaques de charbon actif (chapitre 3) qui piègent entièrement les COV en phase gazeuse sans possibilité d'extraction, et les dénudeurs enduits de résine, qui permettent de piéger la phase gazeuse et de l'extraire ensuite pour l'analyser (Temime et al., 2002a).

Ces systèmes sont très efficaces en termes de transfert des particules et de piégeage de la phase gazeuse (Temime et al., 2004a et b). En outre, ils piègent également les oxydants atmosphériques (Goriaux et al., 2006). Leur utilisation garantit donc une bonne représentativité de l'échantillon collecté.

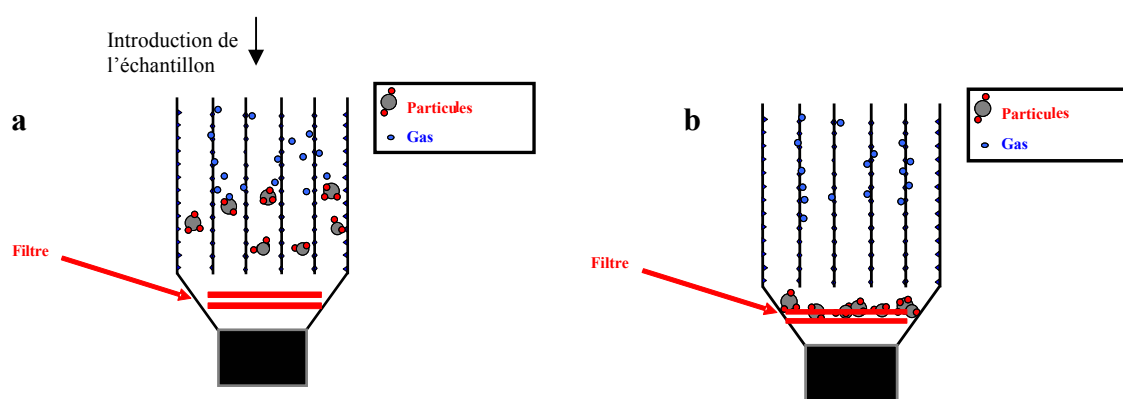


Figure 1-16 : principe de prélèvement par combinaison dénudeur-filtre. Les gaz sont piégés par diffusion et adsorption sur les parois du dénudeur (a) tandis que les particules traversent le dénudeur et sont collectées sur le filtre (b).

Néanmoins, le principal inconvénient de ces techniques est qu'elles nécessitent des temps de prélèvements longs, rarement en dessous de 4h en milieu ambiant. Ces durées d'échantillonnage diminuent donc considérablement la résolution temporelle des mesures et empêchent donc l'étude des processus rapides.

III.1.2 Extraction et analyse

L'extraction de la matière organique est réalisée à l'aide de soxhlet, d'extracteur haute pression, d'ultrasons ou de micro-ondes avec un solvant organique seul ou plusieurs en mélange (hexane, dichlorométhane, méthanol...) ou de l'eau pour la fraction organique soluble. Les composés organiques analysés étant généralement présents à l'état de traces, l'échantillon doit subir une étape de concentration souvent synonyme de pertes. Une étape de

dérivatisation est également souvent indispensable, particulièrement pour les composés polaires (Yu et al., 1998, Glasius et al., 2000, Koch et al., 2000).

L'analyse de l'extrait ainsi obtenu peut être réalisée par un large éventail d'instruments. Le choix est imposé par les propriétés physico-chimiques des molécules étudiées.

Pour l'analyse au niveau moléculaire de la fraction organique de l'aérosol, l'instrumentation la plus utilisée associe la chromatographie en phase gazeuse (CPG) ou liquide (HPLC) à des techniques de détection comme la détection UV ou fluorimétrique ou encore la spectrométrie de masses.

Par exemple, pour les composés très polaires et peu volatils, la chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masses est une technique adaptée (Winterhalter et al., 2003, Gao et al., 2004). Néanmoins, les couplages CPG/spectrométrie de masses sont les plus couramment utilisés car la chromatographie offre une capacité de séparation des composés plus efficace et plus étendue.

Enfin, des méthodes d'analyse plus directes ont été développées, qui s'affranchissent de l'étape de préconcentration, comme par exemple l'extraction par fluide supercritique couplée à la GC/MS (Hansen et al., 1995, Forstner et al., 1997, Chiappini et al., 2006) appliquée à l'analyse de la composition chimique de l'aérosol atmosphérique ou de l'aérosol organique secondaire obtenu en chambre de simulation.

III.1.3 Conclusions sur les méthodologies d'analyse off line

Ces méthodes ont permis d'acquérir le fondement des connaissances relatives à l'aérosol organique, notamment en ce qui concerne la nature chimique des particules, et leur usage est encore largement répandu. En effet, leur mise en œuvre est simple puisqu'elle se limite en général à des prélèvements sur filtre qui ne nécessitent pas un appareillage important sur le terrain.

L'avantage de la séparation préalable des constituants (c'est-à-dire avant leur analyse en spectrométrie de masses) est l'identification de chaque composé sans recouvrement possible. En effet, chaque composé est identifié par rapport à un standard et la séparation ne permet pas ou peu d'ambiguïté face à cette identification.

Cependant, ces méthodes induisent un certain nombre d'artefacts qui limitent leurs potentialités.

Le plus important est le temps de prélèvement. Les concentrations atmosphériques étant relativement faibles (de l'ordre du ppt_v) les méthodes off-line nécessitent en général une quantité d'échantillon importante, qui se traduit par une durée de prélèvement de plusieurs heures. La méthode de prélèvement et d'extraction ne permet pas d'accéder à une information structurée des particules, car elles sont partiellement ou entièrement dissoutes dans le solvant d'extraction. Enfin, le dernier inconvénient de ces méthodes est qu'elles ne donnent en moyenne accès qu'à environ 30% de la fraction organique de l'aérosol en milieu ambiant (Rogge et al., 1998, Turpin et al., 2000).

En conclusion, les méthodes off-line possèdent un certain nombre de limitations ne donnant accès qu'à une information partielle à propos de la composition chimique de l'aérosol organique. C'est pour cette raison que depuis quelques années, de nombreuses études se sont attachées à développer des mesures en ligne, et spécifiquement des spectromètres de masse.

La partie suivante s'attache donc à faire un bilan des principaux spectromètres de masse dédiés à l'analyse en ligne de l'AOS.

III.2. Les spectromètres de masse 'aérosol' : mesure en ligne de la composition chimique de l'aérosol organique

Récemment, plusieurs spectromètres de masses 'aérosol' ont été mis au point afin de permettre la mesure en temps réel de la composition chimique de l'aérosol. Suess et Prather (1999) et plus récemment Sullivan et Prather (2005) ont recensé les développements récents dans ce domaine. Nous nous attacherons dans cette partie à décrire les principaux spectromètres de masses développés, en ciblant notre étude sur les spectromètres de masses alliant la thermo-désorption à l'ionisation chimique.

III.2.1 Principe général

Le principe général d'un spectromètre de masses aérosol est d'analyser les particules in situ. Que ce soit une analyse globale (c'est-à-dire sur un aérosol total) ou particule par particule, ces techniques permettent de s'affranchir des perturbations induites par le changement d'état

des composés de la particule. Les particules sont introduites dans l'appareil puis vaporisées, le gaz résultant est ensuite ionisé et les ions sont analysés par spectrométrie de masses (figure 1-17).

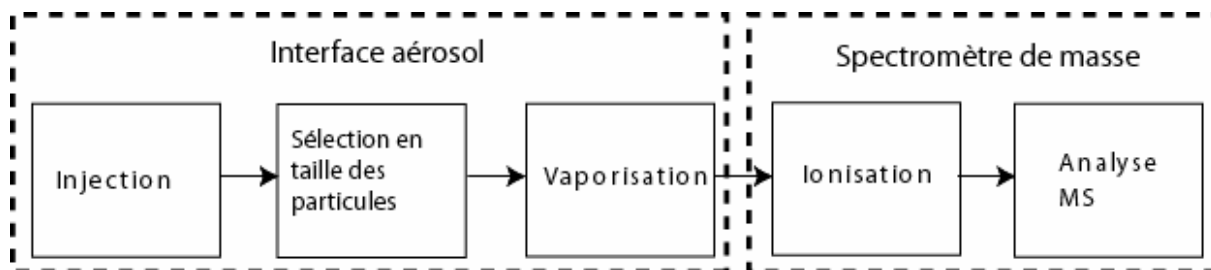


Figure 1-17 : principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse pour l'analyse des aérosols.

Un spectromètre de masses pour l'analyse en ligne de l'aérosol est constitué d'une interface aérosol (injection - sélection en taille - vaporisation), qui va permettre de conditionner l'aérosol pour l'analyse, et du module de spectrométrie de masse à proprement parlé (ionisation - analyse MS).

Pour chacune de ces étapes, plusieurs solutions techniques sont possibles, chacune étant adaptée à une utilisation particulière de l'appareil (Jimenez, 2004).

III.2.1.1 Systèmes d'injection

Trois systèmes d'injection sont majoritairement utilisés pour l'introduction des aérosols dans le spectromètre de masses.

Le premier système est constitué de lentilles aérodynamiques. Ces lentilles permettent, en exposant le flux à des pressions de plus en plus faibles, de focaliser la trajectoire des particules tout en diminuant progressivement la concentration de la phase gazeuse. Ces lentilles permettent l'injection d'une gamme de taille de particules (Jayne et al., 2000) sans favoriser en particulier une taille de particules. Cependant, il existe pour chaque système une plage de taille de particules optimale pour la transmission puisque les petites particules ne possèdent pas l'inertie nécessaire pour être focalisées et les plus grosses peuvent heurter les lentilles de focalisation (Jayne et al., 2000).

La seconde manière d'introduire l'aérosol consiste à utiliser un tube ou un embout capillaire qui va permettre de réaliser la perte en charge nécessaire à l'obtention du vide dans le

spectromètre de masse. Ce type de système d'introduction est cependant dommageable pour l'aérosol qui est soumis à des contraintes physiques importantes (pertes par diffusion, pression réduite) et la transmission des particules est souvent diminuée (Czizco et al., 2003).

Enfin, de simples orifices critiques peuvent être utilisés mais une fois encore l'efficacité de transmission est très variable d'un orifice à l'autre (Jimenez, 2004).

III.2.1.2 Sélection en taille des particules

Si les SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer, Annexe 1) sont classiquement utilisés pour étudier la répartition en taille des particules indépendamment de leur composition chimique, certains spectromètres de masses permettent aussi de fournir cette répartition en utilisant une détection optique, le temps de vol des particules associé à une détection laser, ou encore en plaçant une colonne DMA (Differential Mobility Analyser, Annexe 1) en amont de la source d'ionisation (Jimenez, 2004).

III.2.1.3 Désorption/ionisation

Si les étapes de désorption et d'ionisation font partie respectivement de l'interface aérosol et du module d'ionisation/détection (figure 1-17), elles sont en réalité étroitement liées et sont intégrées généralement dans le même module, et ont parfois lieu simultanément.

La thermo-désorption a pour but de vaporiser les particules introduites dans l'interface aérosol, afin de pouvoir ensuite ioniser le gaz résultant. Cette étape peut être réalisée par un laser (Prather et al., 1994), par impaction sur une surface chauffée (Smith et al., 2004), ou encore par un passage de l'aérosol dans un tube chauffé (Hearn et al., 2004, notre étude). Les avantages et inconvénients de ces méthodes seront étudiés au travers des différents appareils décrits par la suite.

L'ionisation permet de former des ions à partir du gaz généré par l'étape précédente. Trois principales méthodes d'ionisation sont actuellement utilisées : l'ionisation laser (Prather et al., 1994), l'impact électronique (Jayne et al., 2000) et l'ionisation chimique (Warscheid et Hoffman, 2001a, notre étude).

Les molécules ainsi ionisées sont ensuite introduites dans le système de détection qui va les séparer puis les compter afin de produire un spectre donnant pour chaque ion son intensité en fonction du rapport de sa masse (m) sur sa charge (z).

III.2.1.4 Les techniques de séparation des ions

La première et plus ancienne technique de spectrométrie de masse utilisée est la technique du secteur magnétique. Les ions produits dans la source sont ensuite accélérés par un champ électrique et leur trajet est modifié à l'aide d'un champ magnétique transversal. Ce trajet est relié à la fois à la valeur des deux champs qui sont appliqués et à la vitesse des ions qui est elle-même fonction uniquement du rapport m/z . En plaçant ainsi un détecteur fixe et en faisant varier les champs magnétique et électrique, on peut compter les ions en fonction de leur rapport m/z . Ce type d'appareils est largement utilisé pour des applications nécessitant une grande résolution, mais ils sont peut adaptés à la mesure de la composition chimique de l'aérosol.

La seconde technique, plus récente, utilise des quadripôles pour sélectionner les ions. En arrivant dans le quadripôle, les ions subissent l'influence de deux champs électriques continus et variables qui les font osciller selon une trajectoire bien précise. Selon leur masse, les oscillations des ions vont être plus ou moins importantes pour des valeurs de champ électrique données, et les ions qui ne correspondent pas à ceux sélectionnés vont être éjectés du quadripôle (figure 1-18).

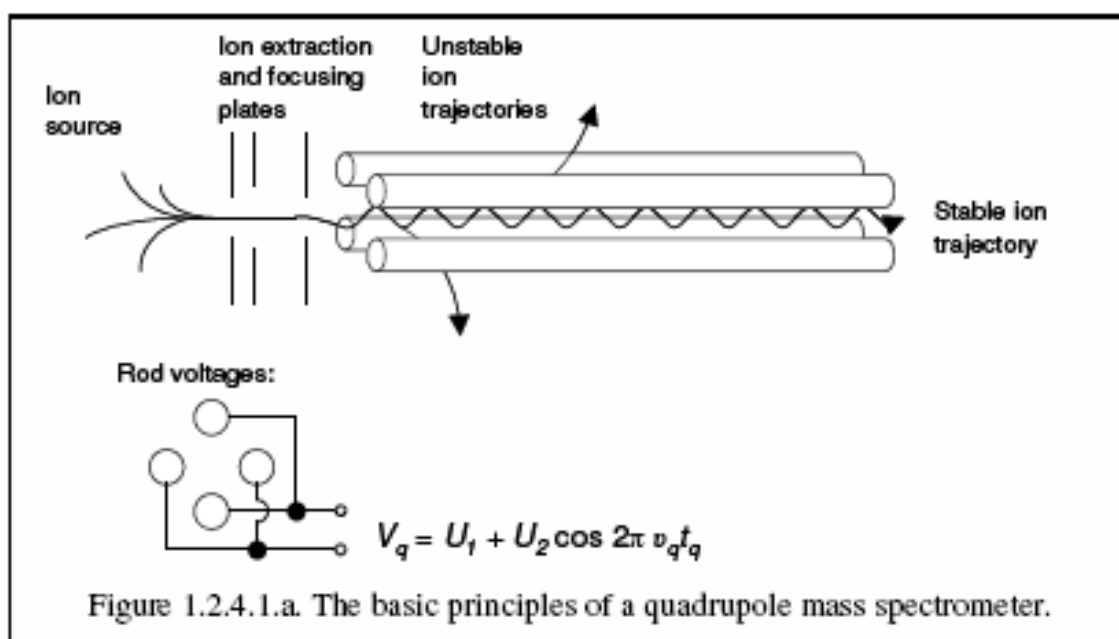


Figure 1-18 : trajectoire des ions dans un quadripôle (Allan, 2004)

Le champ électrique continu agit en augmentant les oscillations des ions ayant un rapport m/z élevé et le champ alternatif en diminuant les oscillations des ions ayant un petit rapport m/z . Les ions sont ensuite comptés classiquement par un électromètre ou un multiplicateur d'électrons. L'avantage du spectromètre de masses quadripolaire par rapport à un secteur magnétique tient à son design plus compact, ce qui le rend plus facilement déplaçable. Le temps passé dans un quadripôle étant très faible la résolution en masse est plus faible que pour un secteur magnétique.

La troisième technique de détection est la méthode du temps de vol. Les ions accélérés sont séparés en fonction du temps qu'ils mettent à traverser une certaine distance. Cette méthode est surtout utilisée pour des composés possédant une grande masse moléculaire car elle n'est limitée, en terme de rapport m/z , que par son design et la distribution des ions avant leur entrée dans le tube de vol.

Enfin, la dernière méthode de séparation des ions dans un spectromètre de masse est la trappe ionique. Le principe est de piéger les ions dans un tube (électrode circulaire) fermé par deux électrodes selon un principe similaire aux quadripôles. Le réglage des deux champs électriques, semblables à ceux utilisés dans un quadripôle, permet de séparer les ions.

Si les techniques de séparation varient d'un spectromètre de masse à l'autre (Suess et Prather, 1999), elles sont aujourd'hui assez bien connues et le principal défi dans la réalisation d'un spectromètre de masse réside plutôt dans la conception de l'interface entre la particule et le spectromètre de masses, où les particules sont vaporisées et ionisées. La partie suivante décrit les principaux spectromètres de masses développés récemment.

III.2.2 Les principaux appareils développés

Comme énoncé précédemment, une revue de tous les spectromètres de masse pour l'analyse en ligne de l'aérosol a été publiée par Sullivan et Prather (2005). Cette partie s'attache à décrire les principaux instruments en se focalisant sur ceux donnant accès à la composition de la fraction organique de l'aérosol.

III.2.2.1 Un exemple de desorption/Ionisation laser :

l'ATOFMS (Aerosol Time Of Flight Mass Spectrometer, TSI).

L'ATOFMS est une version plus évoluée du TOFMS (Prather et al., 1994) et qui est aujourd'hui commercialisée (figure 1-19).

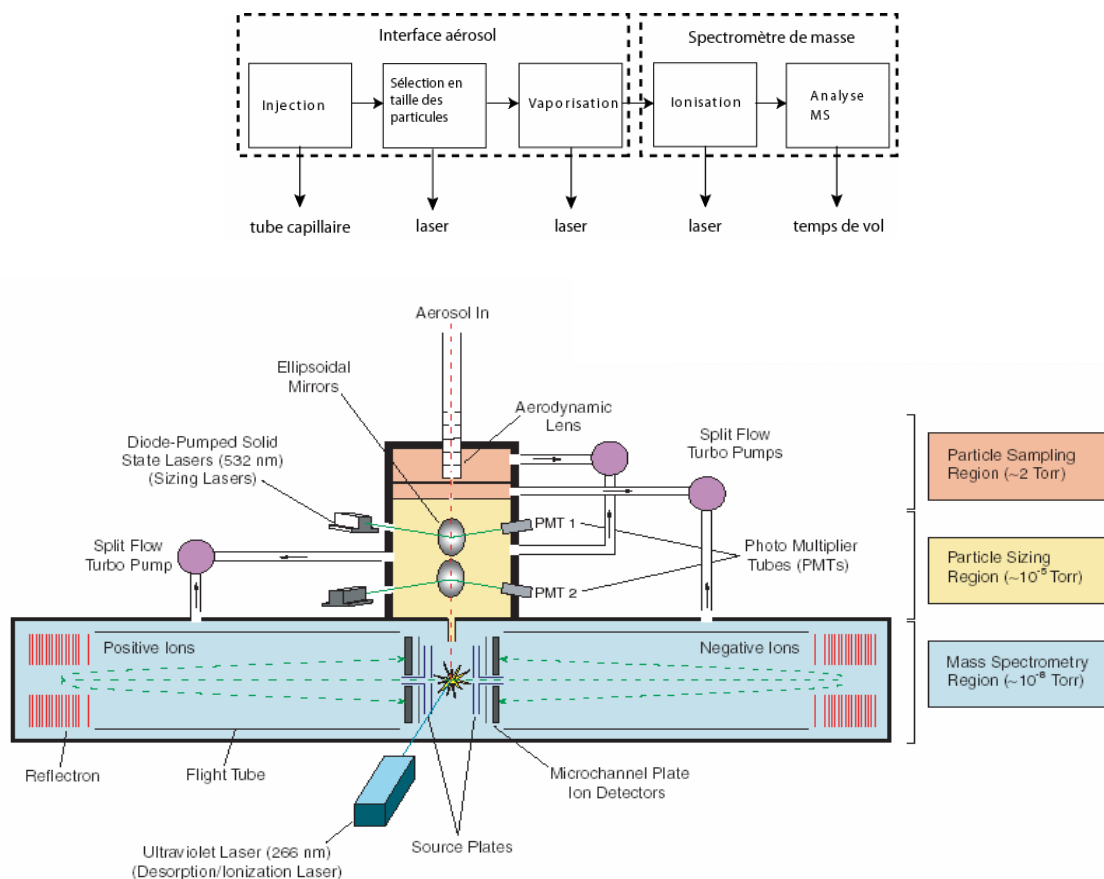


Figure 1-19 : Principe de l'ATOFMS. (<http://www.tsiinc.fr>)

Les particules sont introduites grâce à un système de lentilles aérodynamiques (pression de sortie 2 mTorr), puis deux lasers (532 nm) sont utilisés pour déterminer la taille et la masse des particules dans une chambre à 10^{-5} Torr. Un laser UV effectue les étapes de vaporisation et d'ionisation simultanément à 10^{-8} Torr. Ensuite, deux systèmes de plaques permettent de séparer les ions positifs des ions négatifs et de les envoyer dans deux tubes de vol séparés. On obtient ainsi le spectre de masse des composés présents en phase particulaire.

Si cette technique a permis d'obtenir des informations qualitatives importantes, elle possède néanmoins un certain nombre de limitations et d'inconvénients, notamment pour accéder à des mesures quantitatives.

Le tout premier problème causé par ce type d'ionisation est la forte fragmentation induite par le laser. En effet, sous l'action de l'énergie fournie par le laser, les espèces vont être fragmentées et perdre leur intégrité structurale. Ceci nous permet d'accéder à des données quantitatives concernant la composition élémentaire (Sullivan et Prather, 2005), mais ne nous permet pas d'étudier les molécules, et tout spécialement les molécules organiques, d'un point de vue de leur structure. La solution est alors de diminuer l'intensité du laser, permettant ainsi de moins dégrader les molécules, mais la désorption est alors moins efficace et les particules sont plus ou moins bien détectées. A ceci s'ajoute une interaction entre les composés désorbés et non désorbés ou entre composés désorbés entre eux. Dans cette configuration où la désorption et l'ionisation se déroulent en une seule et même étape, l'une est souvent améliorée au détriment de l'autre.

Pour les raisons évoquées jusqu'ici, il faut noter enfin que cet appareil ne permet pas d'analyser la composition chimique de l'intégralité des particules introduites, puisqu'une partie de l'information est perdue dans l'étape de désorption/ionisation (figure 1-20).

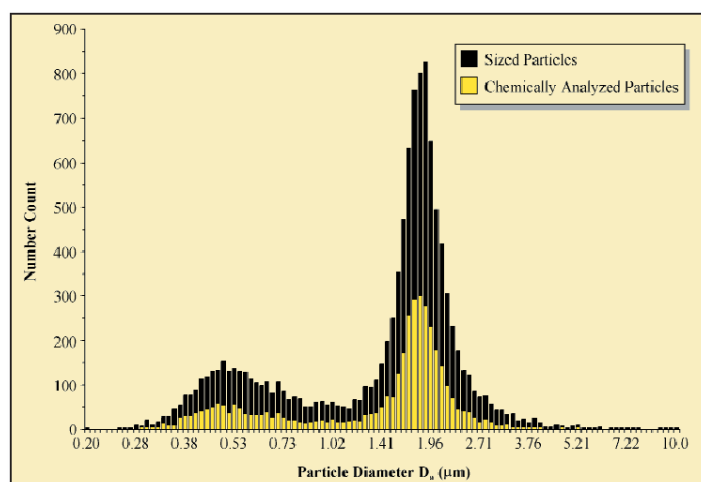


Figure 1-20 : Exemple d'une distribution en nombre de particules obtenue avec l'ATOFMS. L'analyse chimique ne porte que sur moins de la moitié des particules comptées. (<http://www.tsiinc.fr>).

Récemment, un autre spectromètre de masses utilisant la technologie laser a été développé (PIAMS : Photo-Ionisation Aerosol Mass Spectrometer, Oktem et al., 2004) en dissociant les étapes de vaporisation et d'ionisation. Cette avancée permet de réduire les problèmes de fragmentation mais la qualité des spectres dépend encore beaucoup des composés analysés (Oktem et al., 2004).

III.2.2.2 Thermo désorption et impact électronique : AMS et TDPBMS

Deux principaux spectromètres de masses utilisant la thermo-désorption couplée à l'impact électronique ont été développés et ont un fonctionnement semblable : le Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer (TDPBMS) (Tobias et al., 2000) et l'Aerosol Mass Spectrometer (AMS, Aerodyne) (Jayne et al., 2000; Jimenez et al., 2003). Seul l'AMS sera présenté ici.

L'analyse par AMS se décompose en quatre étapes : la sélection des particules par lentilles de focalisation, leur thermo-désorption, l'ionisation par impact électronique et la séparation des ions par quadripôle (figure 1-21).

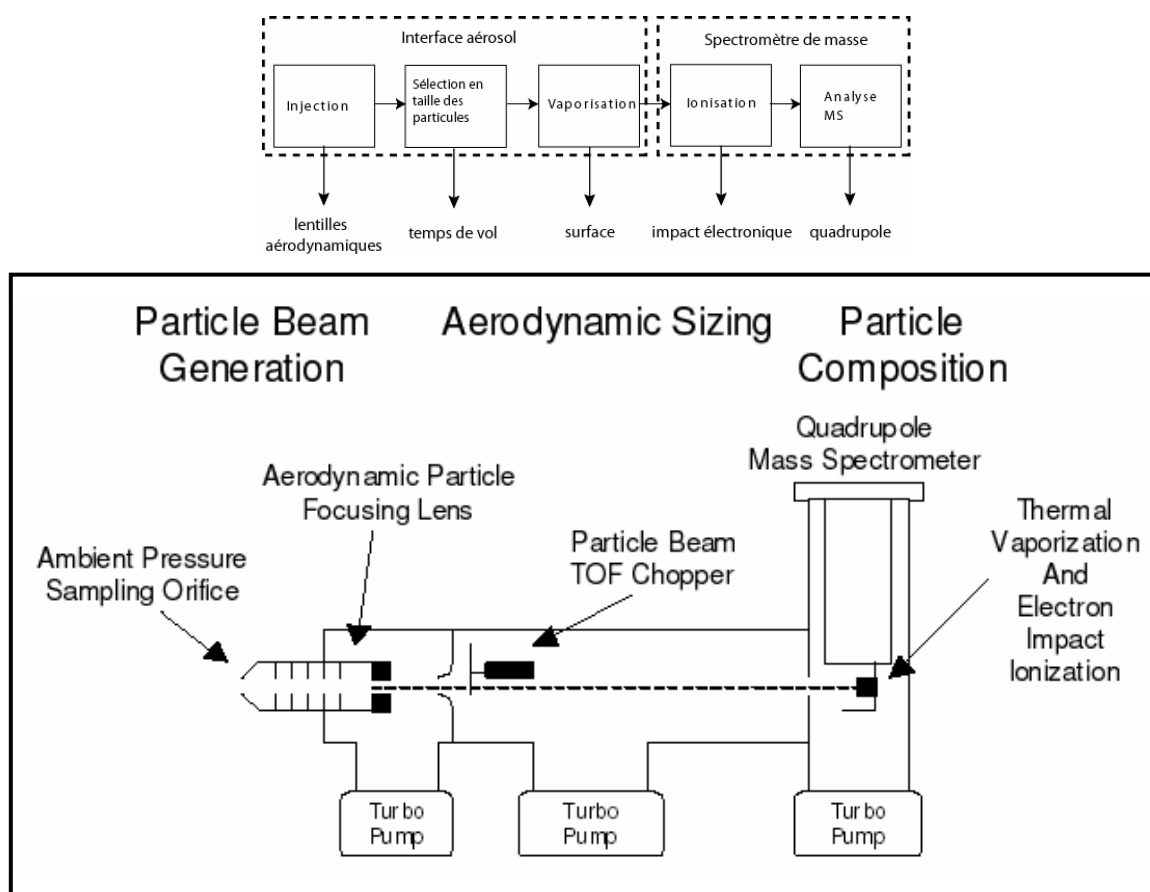


Figure 1-21 : Fonctionnement de l'aerodyne Aerosol Mass Spectrometer.

Les particules sont introduites dans les lentilles de focalisation (cf système d'introduction) qui concentrent le flux en particules. Le "chopper" est un disque ouvert tournant qui permet de contrôler la quantité de particules introduites et de déterminer la répartition en taille des

particules. Les particules sont ensuite soumises à une désorption sur surface chauffée puis ionisées par impact électronique (EI). Les ions positifs sont ensuite dirigés vers un quadripôle et comptés par un multiplicateur d'électrons.

Cet instrument permet de s'affranchir dans un premier temps des inconvénients liés à l'utilisation des lasers. Pourtant, la température utilisée lors de la thermo-désorption (supérieure à 400-500°C) peut endommager considérablement l'aérosol et tout particulièrement l'aérosol organique (voir chapitre 2). De plus, le vide poussé utilisé pour séparer les phases gaz et aérosol est susceptible de détériorer les molécules ou du moins d'en désorber une partie avant l'étape de détection et ainsi de perdre une partie de l'information pour les composés volatils. Enfin, si l'ionisation par impact électronique est adaptée à la mesure des molécules inorganiques (sulfates, nitrates, ammonium) et permet aussi de quantifier l'ensemble de la matière organique, elle augmente considérablement la fragmentation des molécules organiques et empêche d'accéder à la plupart des informations structurales (figure 1-22).

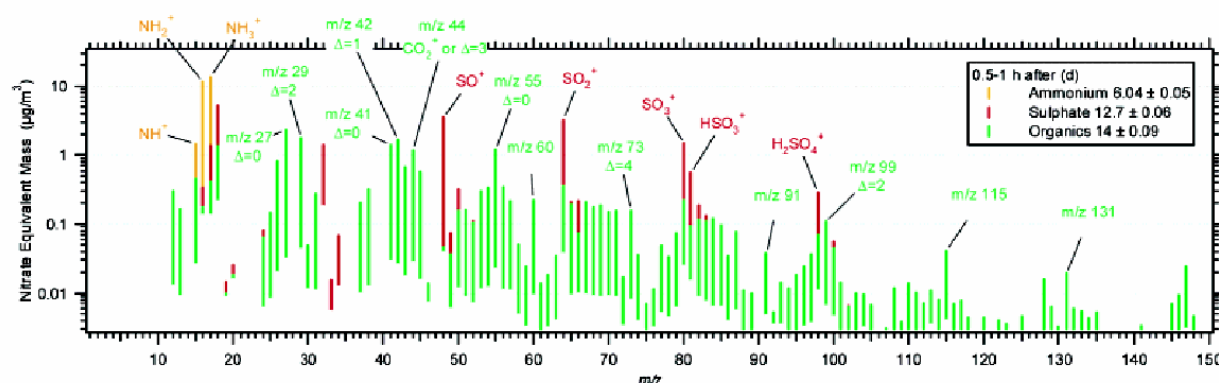


Figure 1-22 : Spectre de masse obtenu par AMS pour des particules (diamètre moyen 400nm) formées par ozonolyse du cyclohexene (Bahreini et al., 2005).

III.2.2.3 Thermo désorption et ionisation chimique : TDCIMS, A-CIMS, APCI-MS

Afin de s'affranchir ou du moins de limiter une partie des inconvénients posés par les techniques étudiées précédemment, une alternative consiste à utiliser la désorption thermique et de la coupler à l'ionisation chimique.

Le principe de l'ionisation chimique est en général basé sur le transfert de proton entre un gaz réactif et les composés de l'aérosol organique. Plusieurs instruments utilisant le couplage thermo-désorption/ionisation chimique ont été développés (tableau 1-6).

| Appareil | Description | Introduction | Source d'ions | Thermo-désorption | analyseur | Référence |
|----------|--|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------|--|
| APCI-MS | Atmospheric Pressure Chemical Ionisation Mass Spectrometer | Tube 1,1 mm | Décharge Corona | Tube chauffant (>350°C) | Trappe d'ions | <i>Hoffmann et al., 2002</i> |
| A-CIMS | Aerosol Chemical Ionisation Mass Spectrometer | Orifice 0,5 mm | Radioactive ^{210}Po | Tube chauffant (480°C) | quadripôle | <i>Hearn et al., 2004 (a et b)</i> |
| TDCIMS | Thermal Desorption Chemical Ionisation Mass Spectrometer | Précipitation électrostatique | Radioactive ^{231}Am | Surface (filament) 400°C | Triple quadripôle | <i>Smith et al., 2004, Voisin et al., 2003</i> |

Tableau 1-6 : principaux spectromètres de masse utilisant la thermo-désorption et l'ionisation chimique.

Les sources d'ionisation chimique sont variées, allant des sources radioactives comme celles utilisées par Smith (^{241}Am) ou Hearn (^{210}Po) aux décharges corona (Hoffmann et al., 2002), afin de produire des ions qui vont réagir ensuite par transfert de proton avec les molécules à analyser. Le descriptif détaillé de cette dernière technique (décharge corona) est réalisé dans le chapitre 2. Les techniques de détection sont elles aussi variables, allant du temps de vol à la trappe d'ion ou encore les analyseurs quadripolaires.

Smith et al. (2004) ont axés le développement du TDCIMS (figure 1-23) sur des particules ambiantes et ont développé un système d'injection des particules qui permet de prélever et d'accumuler les particules pendant un temps donné (quelques minutes) afin d'atteindre des concentrations situées dans les limites de quantification de l'appareil (1-5 pg collectés).

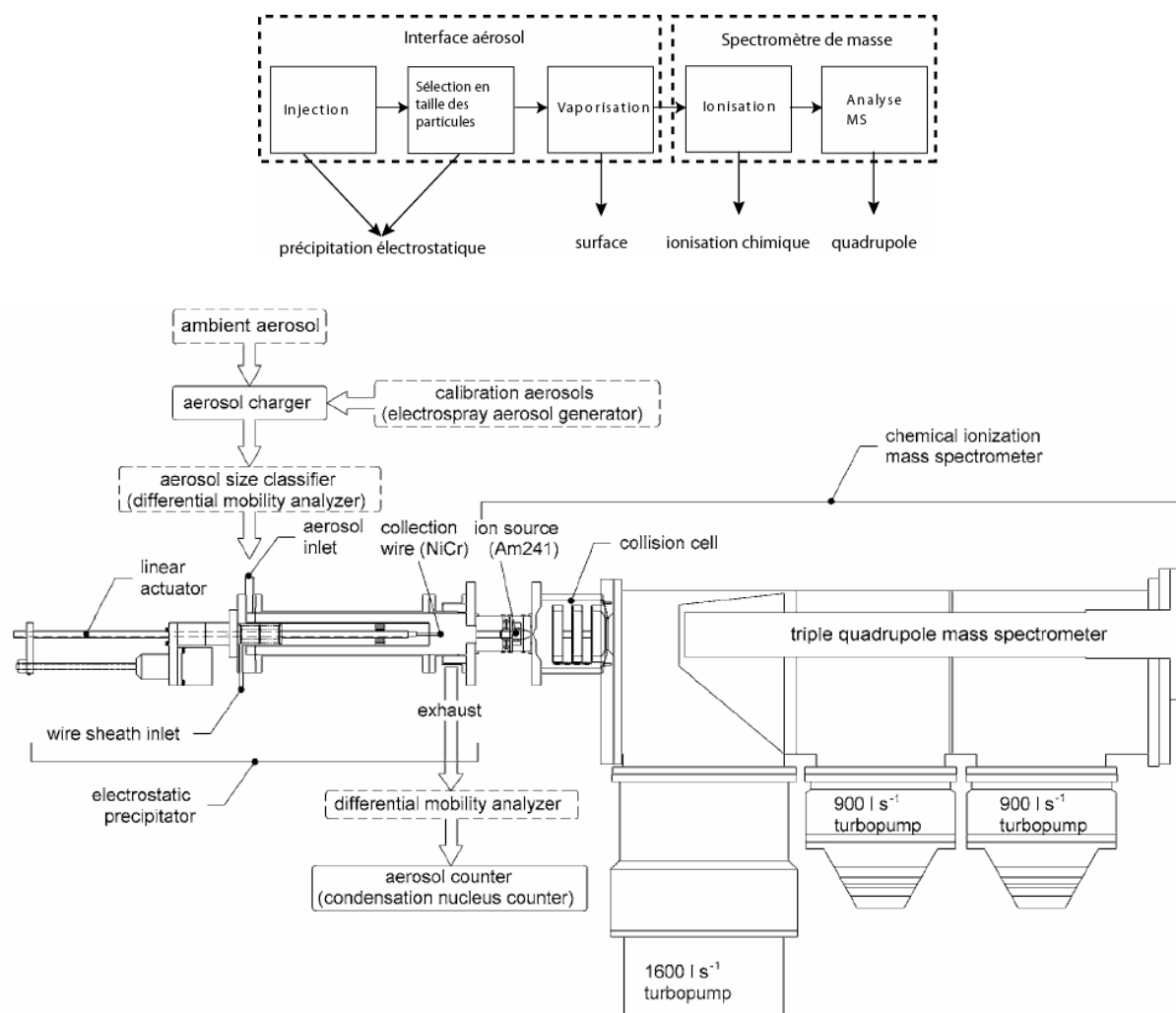


Figure 1-23 : Schéma de principe du TDCIMS. (Voisin et al., 2003).

Les particules sont sélectionnées en taille grâce à une colonne DMA (Differential mobility analyser, Annexe 1) puis collectées sur un filament en Nickel/Chrome. Ce filament est ensuite chauffé (400°C) pour thermo-désorber les molécules contenues dans l'aérosol, qui sont ionisées par ionisation chimique. Une source radioactive est utilisée pour fournir des ions positivement chargés qui vont permettre de réaliser l'ionisation chimique (Chapitre 2). Smith et al. (2004) se sont principalement focalisés sur des petites particules (de taille inférieure à 20 nm) et ont montré les potentialités de leur instrument pour mesurer la composition en sulfate et nitrate de l'aérosol ambiant. Toutefois, l'utilisation de l'appareil est limitée en termes de classes de particules puisque l'efficacité de collection chute rapidement avec l'augmentation de la taille des particules. Ainsi, si cette efficacité est de 100 % pour des particules de 5 nm, elle diminue rapidement à 40% pour des particules de 10 nm et 15% pour des particules de 15 nm. Les paramètres de l'appareil sont modulables mais ne permettent

l'analyse que d'une classe bien précise de taille de particules. D'autre part, la température utilisée est peu adaptée aux molécules organiques qui peuvent se dégrader à haute température.

Cet appareil a donc été essentiellement conçu pour la mesure de la composition chimique de l'aérosol atmosphérique non organique (sulphates, nitrates) et ultrafin (< 20 nm). Cependant, il n'est pas adapté dans sa configuration actuelle à l'analyse de la fraction organique de l'aérosol, tout spécialement de l'AOS formé en chambre de simulation, qui évolue très rapidement vers des tailles de particules importantes (environ 250 nm) et contient uniquement des molécules organiques en l'absence d'ensemencement.

Hearn et al. (2004a et b) ont également utilisé la thermo-désorption associée à l'ionisation chimique pour concevoir le A-CIMS (figure 1-24).

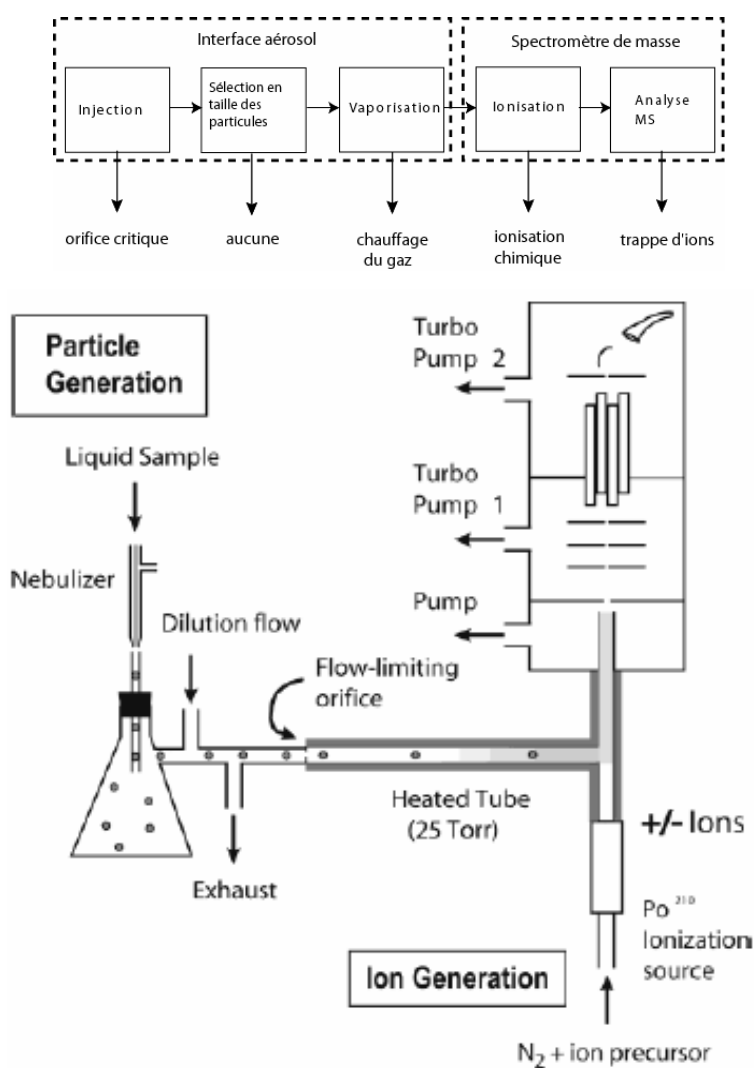


Figure 1-24 : Fonctionnement du A-CIMS.

Les particules sont introduites au travers d'un orifice critique dans un tube chauffé à 480°C et sous une pression de 25 Torr. L'aérosol est thermo-désorbé dans le tube chauffé et une source radioactive produit les ions nécessaires à l'ionisation chimique de la même manière que pour le TDCIMS. Les ions produits sont ensuite dirigés vers un triple quadripôle pour être analysés. Hearn et al. (2004b) ont montré les potentialités de cette technique pour analyser un aérosol polydispersé de taille comprise entre 1 et 2 μm et constitué d'acide oléique. Les limites de détections obtenues sont de l'ordre de 5 à 20 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour l'acide oléique. Une étude a aussi été menée sur l'étude des produits de dégradation de l'acide oléique par ozonolyse et a permis de détecter les principaux produits de dégradation.

Enfin, Warscheid et Hoffmann (2001a) ont utilisé le même principe (thermo-désorption et ionisation chimique) à partir d'un appareil commercial pour la mesure de composés organiques (figure 1-25).

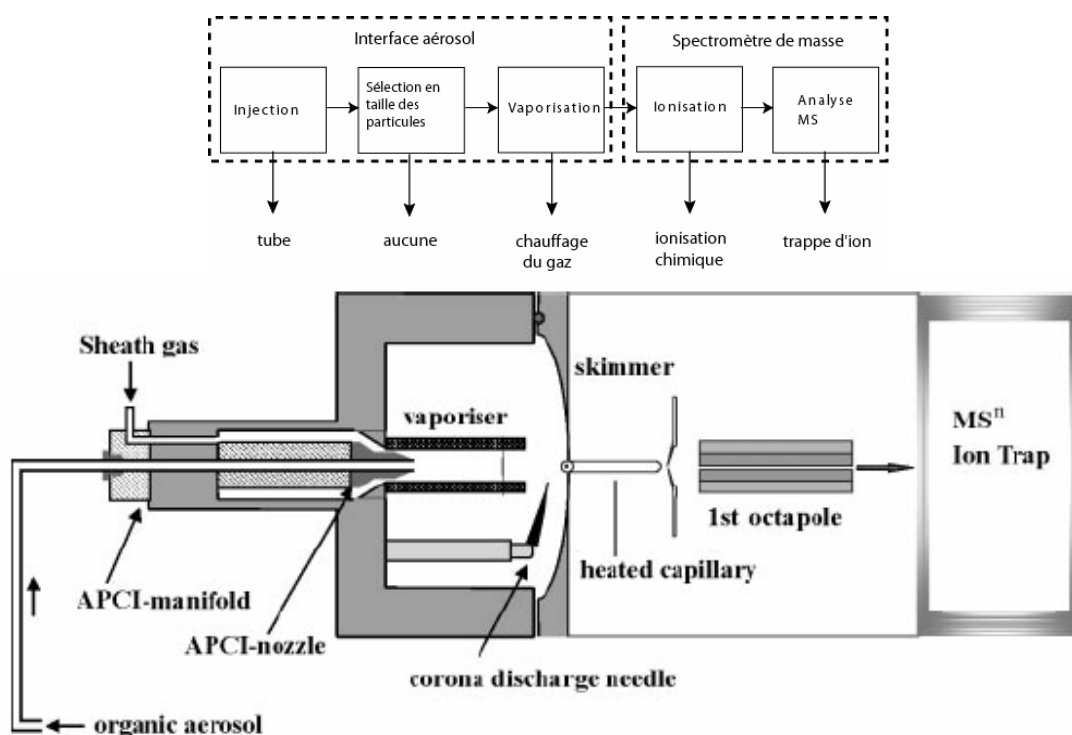


Figure 1-25 : Fonctionnement de l'APCI-MS. (Warscheid et Hoffmann, 2001a)

L'aérosol est injecté par un tube de 1,1 mm de diamètre puis thermo-désorbé à une température de l'ordre de 400°C, puis une décharge corona sert à produire les ions utilisés

pour l'ionisation chimique (chapitre 2). Les molécules sont donc ionisées à pression atmosphérique et les ions sont dirigés ensuite dans une trappe d'ion.

Cet appareil a permis d'identifier par analyse MS simple, et de caractériser la structure par analyse MSⁿ, certains produits d'oxydation par ozonolyse de l' α -pinène (Hoffmann et al., 1998), du sabinène (Hoffmann et al., 2002), du β -pinène, du 3-carène et du limonène (Warscheid et Hoffmann, 2001a et 2002). La température du module de vaporisation (figure 1-25) est choisie (350°C) pour obtenir un signal maximum à partir de l'injection d'un aérosol d'acide pinique (Hoffmann et al., 1998).

D'un point de vue quantitatif, le pinonaldéhyde produit par l'ozonolyse de l' α -pinène a été analysé par l'APCI-MS grâce à un système de génération de gaz standard (Warscheid et Hoffmann, 2001b). De plus, Warscheid et al. (2003) ont quantifié la sabinacétone en phase particulaire produite par ozonolyse en phase gaz du sabinène à partir d'ajout dosés de nopinone en phase liquide.

D'autre part, Kückelmann et al. (2000) ont étudié qualitativement la formation de dimères par ozonolyse de l' α -pinène. Ces expériences ont montré l'apparition de dimères d'acide pinique et pinonique pour une température de thermo-désorption au delà de 250°C (aérosol généré par réaction d'ozonolyse). Cette étude montre aussi la diminution des monomères pour une augmentation de la température au delà de 250°C. Une augmentation de la température dans la source semble donc être à l'origine de l'augmentation des dimères au détriment des monomères observés (Kückelmann et al., 2000).

III.3. Conclusions

La technique de thermo-désorption associée à l'ionisation chimique (TD+CI) semble donc être adaptée à la mesure de la composition chimique de l'aérosol (figure 1-26) et tout particulièrement de la fraction organique de l'aérosol.

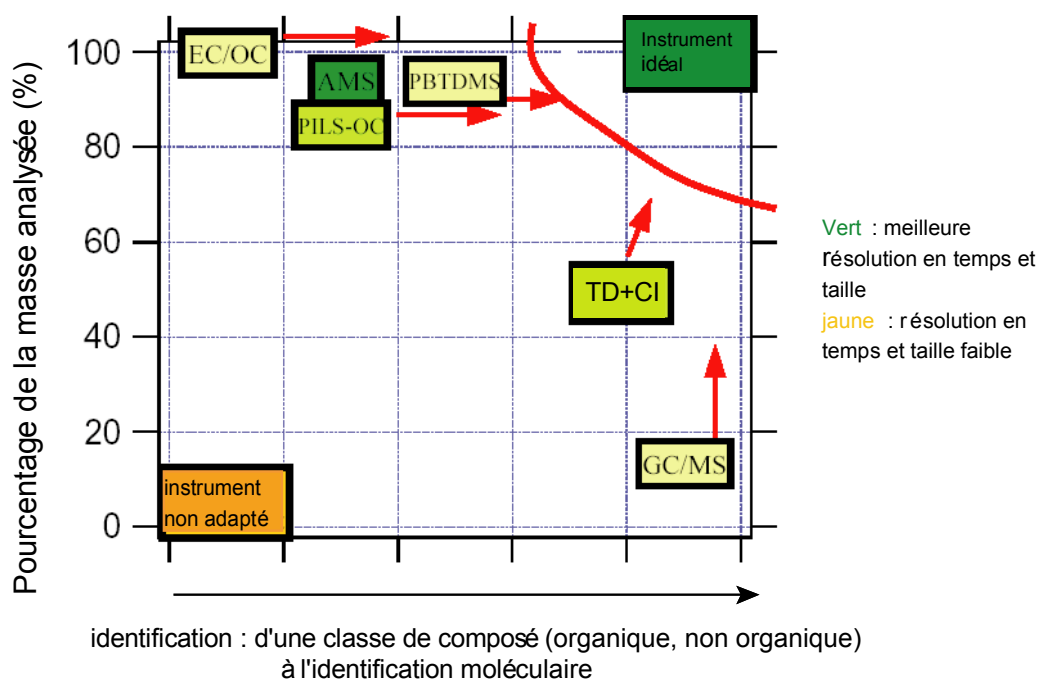


Figure 1-26 : intérêt et application des méthodes de mesure de la composition de l'aérosol.

(adapté d'après Jimenez, 2004)

Si la mesure de la composition de l'aérosol ambiant avec ce type d'instrument nécessite un système de pré-concentration (Smith et al., 2004), les appareils dépourvus de ces systèmes possèdent une résolution temporelle instantanée et sont particulièrement adaptés à la mesure de l'aérosol organique généré en chambre de simulation où les concentrations en particules sont souvent bien plus élevées que sur le terrain (Hearn et al., 2004b, Hoffmann et al., 2002). En effet, l'ionisation chimique étant une méthode d'ionisation douce, les molécules ne sont pas détériorées par un laser ou par impact électronique. De plus, l'utilisation de la pression atmosphérique (Hoffmann et al., 2002) ne soumet pas les particules à un vide poussé et permet ainsi de préserver leur intégrité jusqu'à leur entrée dans le système de séparation du spectromètre de masses.

Ce travail de thèse s'inspire des précédents travaux réalisés par Hoffmann et al. (2002) afin de mettre au point un spectromètre de masses utilisant la thermo-désorption et l'ionisation chimique. La partie suivante de ce manuscrit est consacrée au développement instrumental et la partie III rassemble les résultats obtenus lors d'une campagne de mesure en chambre de simulation atmosphérique.

Partie II : Le TDCIAMS

**(Thermal Desorption Chemical Ionization Aerosol Mass
Spectrometer)**

Principe et développement

Chapitre 2 : De l'APCI/MS/MS au TDCIAMS

Le TDCIAMS (Thermal Desorption Chemical Ionisation Aerosol Mass Spectrometer) est construit sur la base d'un couplage chromatographie liquide haute performance/spectrométrie de masses (CLHP/MS) triple quadripôle équipé d'une source d'Ionisation Chimique à Pression Atmosphérique (APCI). Ce chapitre est consacré à la description de l'instrument dans sa configuration usuelle, puis aux développements instrumentaux réalisés pour développer le TDCIAMS. Les modifications apportées au couplage APCI/MS/MS sont totalement réversibles et peuvent être appliquées à la plupart des couplages commerciaux. Seuls les développements mis en place sont décrits dans ce chapitre. Leur caractérisation en termes de performances fait l'objet du chapitre 3.

I Principe de l'APCI/MS/MS et appareil utilisé

Cette partie décrit le principe de fonctionnement du spectromètre de masse à ionisation chimique à pression atmosphérique. Une étude plus poussée des différentes techniques de spectrométrie de masse est réalisée dans le chapitre 1.

Dans sa configuration usuelle, le spectromètre de masse utilisé dans ce travail est un instrument de la compagnie Varian de référence 1200L (figure 2-1).



Figure 2-1 : Spectromètre de masses Varian 1200L.

I.1. Caractéristiques générales de l'appareil

Le spectromètre de masses permet de séparer avec une résolution de masse unitaire des fragments moléculaires de masse comprise entre 10 et 1500 unités de masse atomique (uma). Les principales caractéristiques techniques du spectromètre de masse sont reportées dans le tableau 2-1.

| <i>Spectromètre de Masse (Varian 1200L)</i> | |
|---|---|
| Vitesse de balayage | 500-6000 uma/s |
| Résolution | 1 uma |
| Stabilité du signal | ±0,1 uma sur 24h |
| Pompes turbo | Double pompage : 230/170 L/sec N ₂ |
| Gamme de masse | 10-1500 uma |

Tableau 2-1 : caractéristiques du spectromètre de masse 1200 L Varian.

Dans la configuration originelle de l'appareil, les molécules organiques solvatées dans l'éluant de la chromatographie liquide sont séparés dans la colonne de chromatographie pour

être analysées indépendamment les unes des autres dans le spectromètre de masse. Elles sont alors introduites dans la source APCI (figure 2-2) par un tube capillaire en peek (de diamètre interne 4 μm). Le débit classiquement utilisé est 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

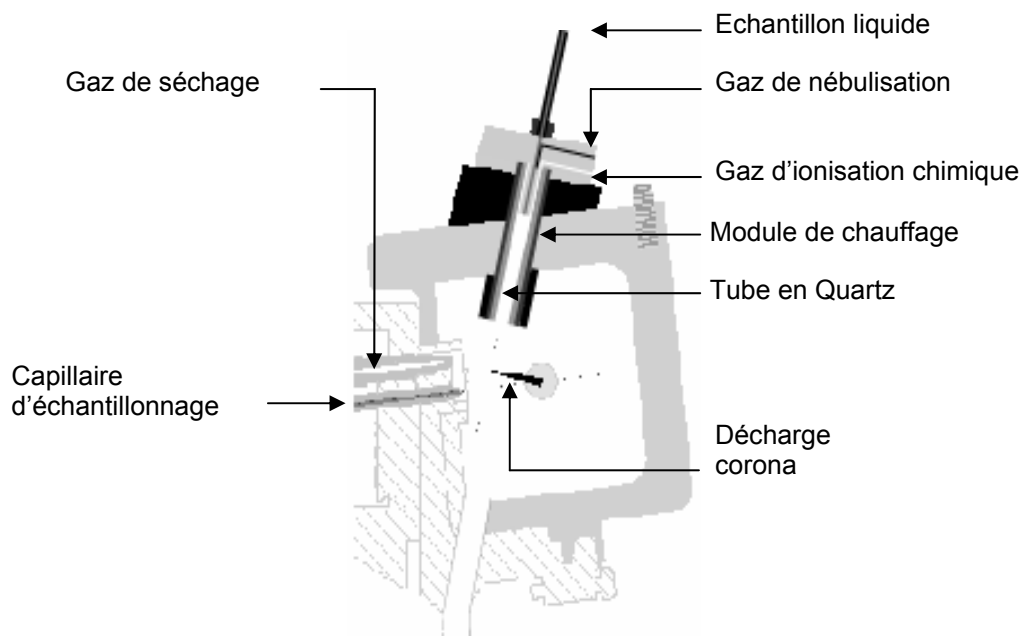


Figure 2-2 : Représentation en coupe de la source APCI commerciale.

I.2. La source d'ionisation

I.2.1 Le module de chauffage

La phase liquide contenant les molécules à analyser est nébulisée à l'aide d'un flux d'air de 1,5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ et chauffée dans le module de chauffage de la source (figure 2-2) afin de volatiliser à la fois les molécules organiques et l'éluant chromatographique. La température au sein du module de chauffage peut être ajustée entre 150 et 550 $^{\circ}\text{C}$.

I.2.2 L'ionisation chimique

La figure 2-3 résume le procédé d'ionisation ayant lieu dans la source APCI.

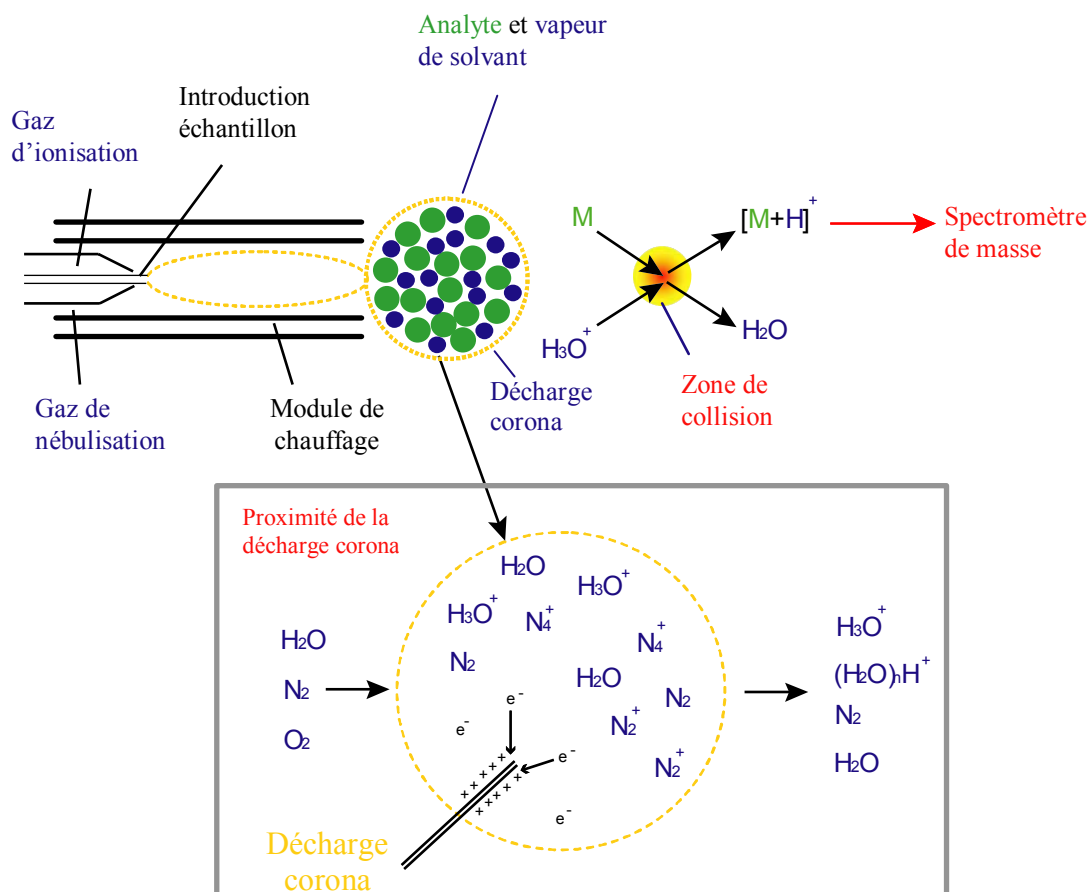
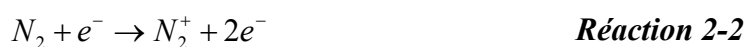


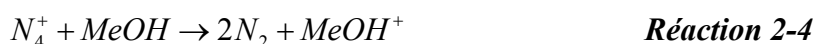
Figure 2-3 : principe de la décharge corona et formation des ions primaires dans une source APCI - exemple de l'eau.

(Adapté d'après : <http://www.bris.ac.uk/nerclsmsf/techniques/hplcms.html>)

A la sortie du module de chauffage, une décharge corona produit des ions primaires à partir d'un flux additionnel de gaz (gaz d'ionisation chimique) qui est introduit à un débit de l'ordre de $0,5 \text{ L.min}^{-1}$. En l'absence de gaz spécifique (comme, par exemple, le méthane ou l'ammoniac), les gaz d'ionisation et de nébulisation sont les mêmes. Dans notre configuration, ces gaz sont de l'air synthétique (pureté 5.0). La décharge corona fournit un électron qui, selon le mode de fonctionnement utilisé (positif ou négatif), va charger positivement ou négativement les molécules du gaz d'ionisation (Réactions 2-1 et 2-2).



Ces ions vont ensuite ioniser les molécules de solvant, ici le méthanol (MeOH), volatilisées dans le module de chauffage (Réactions 2-3 à 2-7) (Warscheid et Hoffmann, 2001a).



Les équations ci-dessus traitent l'exemple de l'ionisation en mode positif avec le méthanol comme solvant et l'azote en gaz d'ionisation (figure 2-3). Les ions primaires $H^+(MeOH)_n$ ou O_2^- produits vont alors ioniser les composés organiques analytes (M) volatilisés dans la partie chauffante de la source APCI par un phénomène de transfert de proton (réactions ion-molécule en phase gazeuse) pour former des ions analytes protonés $[M+H]^+$ ou déprotonés $[M-H]^-$.

L'appareil peut travailler selon deux modes d'ionisation adaptés à chaque type de transfert de proton : des molécules vers les ions primaires (mode négatif) ou de ces ions primaires vers les molécules (mode positif). Le mode positif est adapté à des molécules qui captent facilement un proton et qui contiennent donc un hétéroatome comme l'azote ou l'oxygène. En mode négatif, les ions primaires O_2^- peuvent arracher directement un proton aux molécules et donc ce mode est tout spécialement adapté à des espèces acides, comme les acides carboxyliques et dicarboxyliques. Ainsi, beaucoup d'espèces organiques contenues dans l'aérosol peuvent être analysées avec cette technique d'ionisation. On obtient ainsi une importante formation d'ions $[M-H]^-$ en mode négatif et d'ions $[M+H]^+$ en mode positif.

En mode positif, une source de proton (ions $H^+(\text{solvant})_n$) est nécessaire pour l'ionisation. Dans la configuration standard de la source APCI (*i.e.* connectée à la LC), les protons proviennent le plus souvent du solvant d'élution (CH_3OH , H_2O , CH_2Cl_2 ...). En mode négatif, les ions O_2^- sont apportés par l'oxygène de l'air.

I.2.3 Le séchage du solvant

Après l'ionisation, il se peut que des gouttelettes de solvant se soient formées dans la chambre d'ionisation. Pour éviter qu'elles ne pénètrent dans le capillaire de transfert reliant l'APCI à l'hexapôle, un flux d'azote (drying gaz) est injecté à contre flux au niveau de l'entrée du capillaire de transfert (figure 2-4). Son débit est de $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

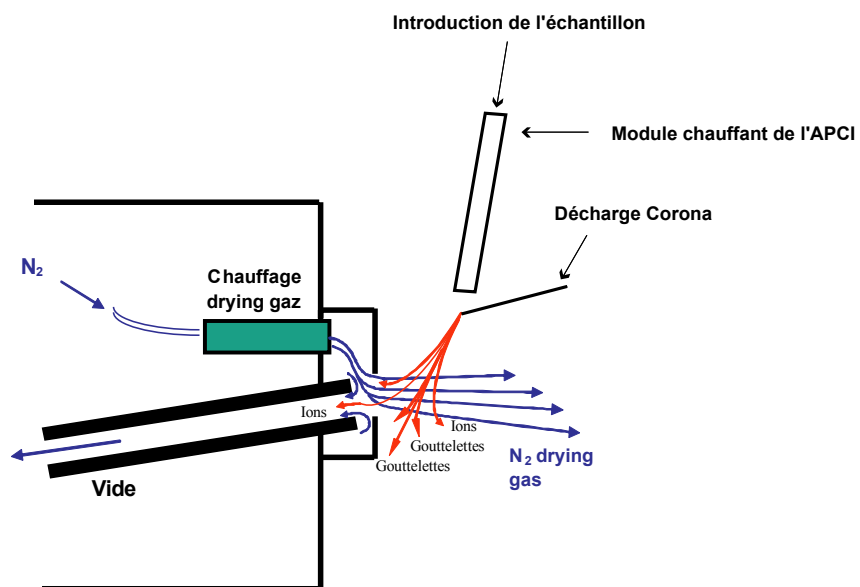


Figure 2-4 : rôle du drying gaz (Varian.inc).

I.3. Le système de sélection et de détection des ions formés

Après l'ionisation, les ions sont dirigés vers un analyseur quadripolaire (figure 2-5).

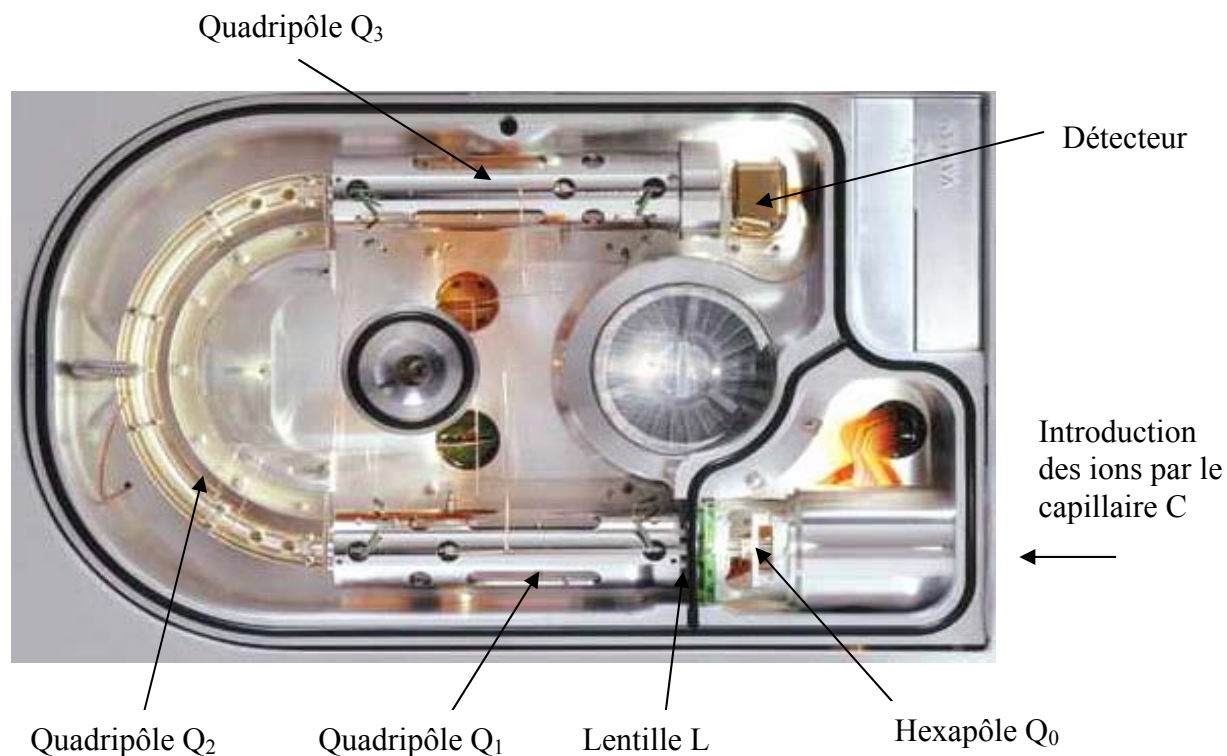


Figure 2-5 : analyseur quadripolaire (Varian 1200L) utilisé pour la séparation des ions formés dans l'APCI.

Deux pompes turbomoléculaires sont utilisées afin d'obtenir un vide d'environ 2.10^{-6} Torr à l'intérieur de cet analyseur et d'assurer la circulation des ions jusqu'au détecteur.

Un capillaire (figure 2-6) permet d'assurer une perte en charge suffisante pour obtenir le vide dans la partie contenant les quadripôles.

Un hexapôle Q_0 et une lentille de focalisation L permettent de focaliser les ions et de les diriger vers le premier quadripôle.

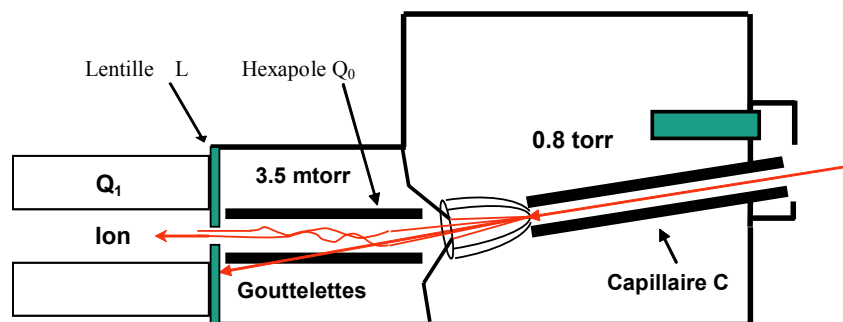


Figure 2-6 : injection et focalisation des molécules ionisées dans l'analyseur : rôle du capillaire et du système de focalisation des ions.

Au sortir de la lentille, les ions pénètrent dans le premier quadripôle (Q_1). A ce stade, deux types d'analyse sont possibles : l'analyse en MS simple et l'analyse MS/MS.

I.3.1 L'analyse en mode MS simple

L'analyse dite MS simple se réfère au fait que la séparation des fragments ioniques produits dans la source d'ions n'est assurée que par un seul quadripôle. Une description détaillée du principe de l'analyseur quadripolaire est réalisée dans le chapitre 1.

La partie détection s'effectue grâce à un multiplicateur d'électrons 5 kV constitué d'une cathode de conversion et d'un enchaînement de dynodes (figure 2-7) qui transforme le flux ionique en flux électrique.

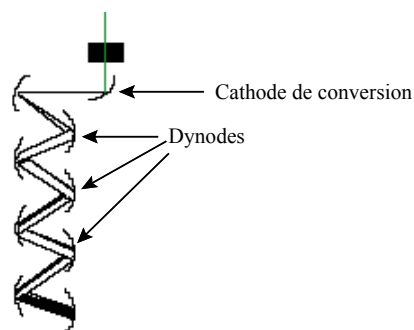


Figure 2-7 : principe du multiplicateur d'électron.

Les ions arrivent dans le détecteur et se heurtent à la surface métallique d'une cathode de conversion et provoquent ainsi l'émission d'électrons secondaires. Ces derniers sont accélérés et dirigés sur une 2^{ème} électrode (dynode). L'impact électron-dynode provoque une nouvelle émission électronique. Les électrons issus de cette dynode sont dirigés vers la dynode suivante, et ainsi de suite. Le processus d'amplification continue ainsi jusqu'à la dernière dynode. Les courants atteints sont alors exploitables.

L'analyse en MS simple n'offre donc qu'une identification à une seule dimension. Quand elle est couplée à une ionisation chimique, qui induit une très faible fragmentation (Chapitre 3 § II.2), cette identification est basée essentiellement sur l'ion moléculaire ($[M-H]^-$ ou $[M+H]^+$). Ainsi, si plusieurs composés de même masse moléculaire s'ionisant dans le même mode (positif ou négatif) sont injectés simultanément dans le spectromètre de masse, il devient impossible de les différencier par cette méthode d'analyse.

Une dimension supplémentaire d'identification est obtenue en effectuant une séparation chromatographique préalablement à l'analyse ou en travaillant en mode MS/MS.

I.3.2 L'analyse en mode MS/MS

L'analyse en tandem ou MS/MS consiste, dans un premier temps, à sélectionner un fragment ou ion moléculaire parent dans le premier quadripôle (Q1) en fonction de sa masse et de sa charge. Ensuite, cet ion est dirigé vers le second quadripôle (Q2) (figure 2-5). A l'intérieur de celui-ci, l'ion d'intérêt, préalablement sélectionné, est fragmenté par collision avec de l'argon à une pression de l'ordre de 2 mTorr. Les ions fils créés par cette fragmentation, caractéristiques du composé étudié, sont ensuite analysés par le troisième quadripôle (Q3). Chaque molécule est ainsi caractérisée par un couple d'ions : un ion parent et un ion fils.

Cette méthode permet de lever en partie le doute concernant l'identification de molécules de même masse moléculaire et permet de s'affranchir des problèmes de recouvrements de fragments en les différenciant grâce à leurs ions fils.

Dans le cas de matrices complexes, l'étude en mode MS/MS permet ainsi de préciser l'identification moléculaire des composés. Par exemple (figure 2-8), l'acide pinique (produit d'oxydation de l' α -pinène et du β -pinène) peut être étudié en mode négatif MS/MS en axant l'analyse sur la paire d'ions 185/141. Concrètement ne seront comptés par le détecteur que les fragments ioniques $m/z=141$ provenant d'un fragment parent $m/z=185$, par perte de CO_2 .

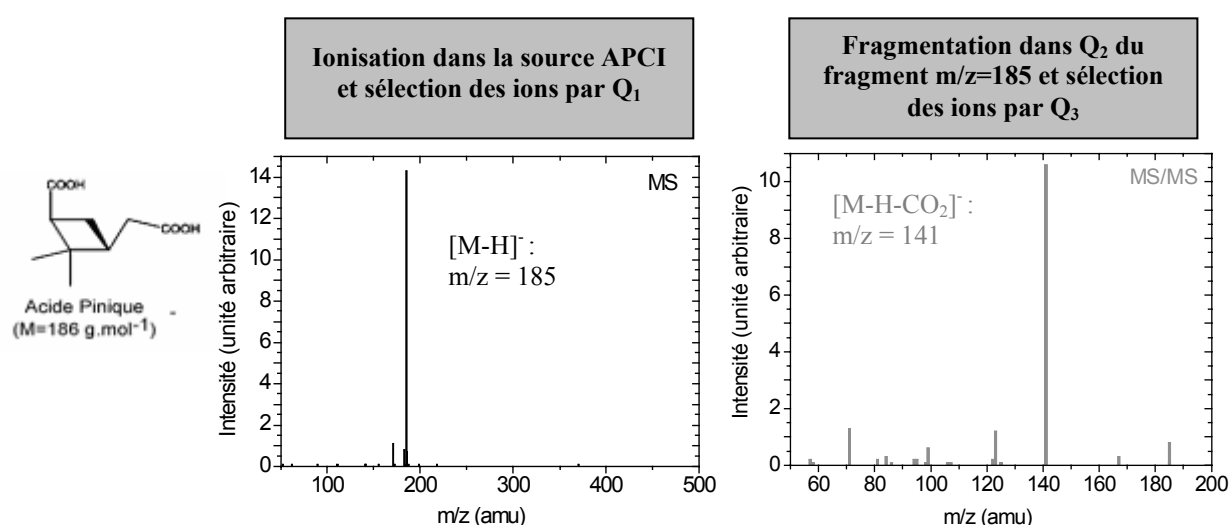


Figure 2-8: Exemple d'ionisation par APCI/MS et fragmentation APCI/MS/MS de l'acide pinique.

II Le challenge : l'interface

Comme décrit dans le chapitre 1, le véritable défi de la réalisation d'un spectromètre de masse aérosol réside dans la conception de l'interface entre l'aérosol à analyser et le spectromètre de masse. Nous nommerons cette interface dans la suite du document : interface aérosol.

Afin de permettre l'analyse en ligne de l'aérosol organique, le cahier des charges imposé à l'interface aérosol doit être le suivant :

- **S'affranchir de la phase gazeuse en équilibre avec les espèces condensées**
- **Permettre l'introduction des aérosols**
- **Assurer la volatilisation quantitative des aérosols**
- **Assurer une efficacité d'ionisation suffisante permettant l'analyse**

Dans le but répondre à ce cahier des charges, les solutions les plus simples ont été privilégiées afin qu'elles puissent être transposables à une large gamme de couplage APCI/MS/MS commerciaux. Enfin, pour garantir la polyvalence de l'instrument, seules les modifications facilement réversibles ont été retenues.

III Choix mis en place

III.1. Piégeage de la phase gazeuse

Afin d'analyser uniquement la phase particulaire de l'effluent atmosphérique, les composés organiques présents en phase gazeuse sont piégés par un tube dénudeur. Les systèmes dénudeurs exploitent la propriété qu'ont les espèces gazeuses à diffuser plusieurs ordres de grandeur plus rapidement que les particules. Moyennant un revêtement approprié des parois internes du tube, les espèces gazeuses seront, dans un écoulement laminaire, retenus par adsorption lors de la traversée du tube tandis que les particules seront transmises sans perte significative.

Le dénudeur choisi pour le TDCIAMS est à plaques parallèles enduites de charbon actif, adapté du modèle utilisé dans le système PC-Boss (Eathough et al., 1993; Eathough et al., 1999). Ce type de dénudeur a été choisi pour sa faculté à piéger la quasi totalité des composés en phase gazeuse et sa facilité d'utilisation, notamment en ce qui concerne le remplacement des plaques. De plus, comme ce travail est axé sur l'analyse de l'aérosol et non de la phase gazeuse, il ne nous est pas nécessaire de récupérer cette dernière phase. Donc ce dénudeur est parfaitement adapté au cadre de notre étude.

Il est composé (figure 2-9) de 6 plaques imprégnées de charbon actif de 86*16,5 mm fournies par Schleicher et Schuell. Ces bandes sont séparées sur leur longueur par des rainures d'aluminium de 2 mm de large. Le socle rectangulaire contenant les plaques parallèles est

contenu dans un tube en aluminium de section 12*18 mm et de 20 cm de long. Ce dénudeur a été conçu et redimensionné dans l'optique de conserver le même temps de résidence que pour le tube du système PC BOSS (*i.e.* 0,6 s pour un débit de 2 L.min⁻¹ – cf Chapitre 2, §III.2 dans le dénudeur du TDCIAMS et 32 L.min⁻¹ dans le dénudeur PC-BOSS). Les deux connexions en entrée et en sortie du tube dénudeur sont assurées par des raccords swagelock ¼ de pouce et les feuilles de charbon actif sont facilement démontables. Elles sont renouvelées régulièrement afin d'éviter toute saturation du dénudeur. Le changement des bandes intervient après environ deux expériences, afin de s'assurer qu'elles ne soient pas saturées par les gaz piégés.

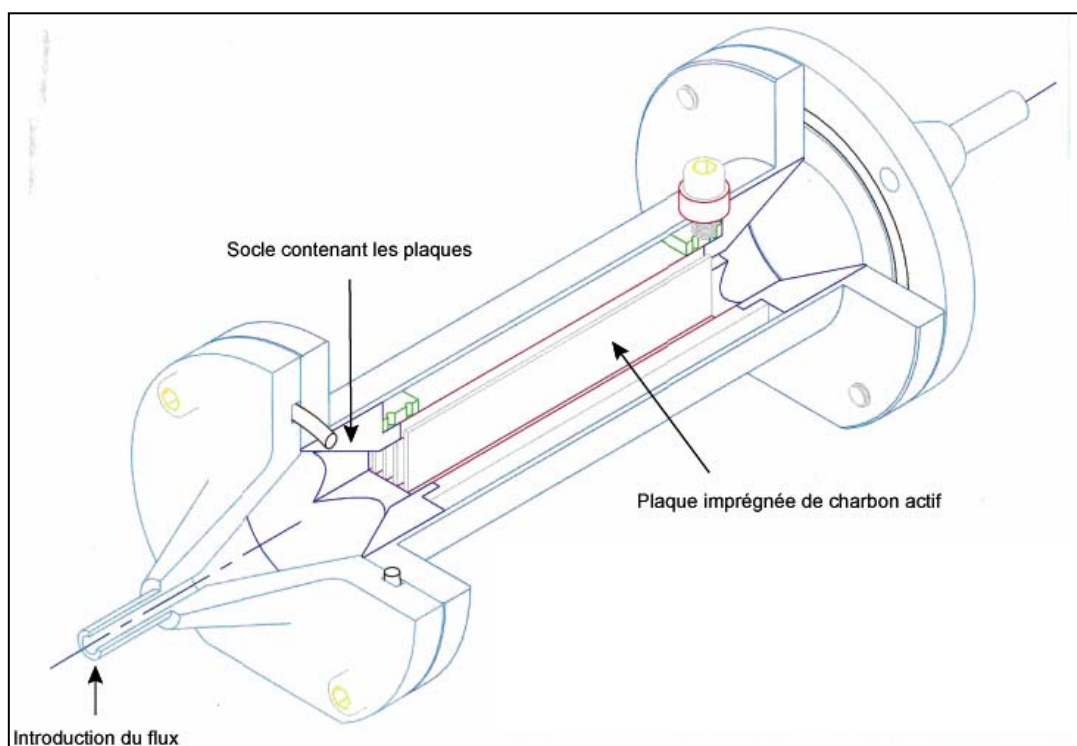


Figure 2-9 : dénudeur du TDCIAMS.

III.2. Introduction des particules et gestion des débits

Les modifications de l'injection doivent permettre l'introduction d'un effluent gazeux tout en limitant les phénomènes de perte par diffusion des particules.

Inspiré des travaux de Warscheid et Hoffmann (2001a), une pièce en inox a été conçue pour remplacer le système d'injection en peek (configuration commerciale, figure 2-10a) par un

système muni d'une entrée $\frac{1}{4}$ pouce. Cette modification permet d'introduire l'aérosol directement à l'entrée du tube en quartz chauffé, qui constitue le module de thermodésorption de la source APCI modifiée. Ce tube est d'un diamètre interne de 5 mm et d'une longueur de 9 cm (figure 2-10b).

Notons que cette nouvelle interface ne permet plus l'arrivée des gaz de nébulisation ($1,5 \text{ L.min}^{-1}$) et d'ionisation ($0,5 \text{ L.min}^{-1}$). Le gaz de séchage reste, lui, inchangé (2 L.min^{-1}).

L'introduction des particules dans la source d'ionisation est assurée par aspiration en aval de la source à l'aide d'une pompe dont le débit est ajusté par une vanne pointeau (figure 2-10b). La production de particules de composition connue, tout comme la génération de gaz étalon pour les molécules organiques constitutives de l'aérosol à des concentrations permettant la calibration étant encore difficilement réalisable, la gestion du débit d'échantillonnage a été étudiée afin de permettre une calibration de l'appareil par injection liquide (configuration commerciale). L'introduction dans le spectromètre de masses des fragments ioniques produits dans la source est assurée par le gradient de pression existant entre la chambre d'ionisation, l'hexapôle et les quadripôles (figure 2-6). La quantité de fragments pénétrant effectivement dans le spectromètre de masses est donc directement liée à la quantité d'ions présents dans la chambre. Afin d'assurer des temps de renouvellement des ions dans la chambre égaux pour les deux modes de fonctionnement (TDCIAMS et injection liquide), le débit d'échantillonnage (TDCIAMS) doit être égal à la somme des débits des gaz de nébulisation et d'ionisation, c'est-à-dire 2 L.min^{-1} . Le débit de la pompe placée en aval de la source doit donc être fixé à 4 L.min^{-1} (débit d'échantillonnage + débit du gaz de séchage).

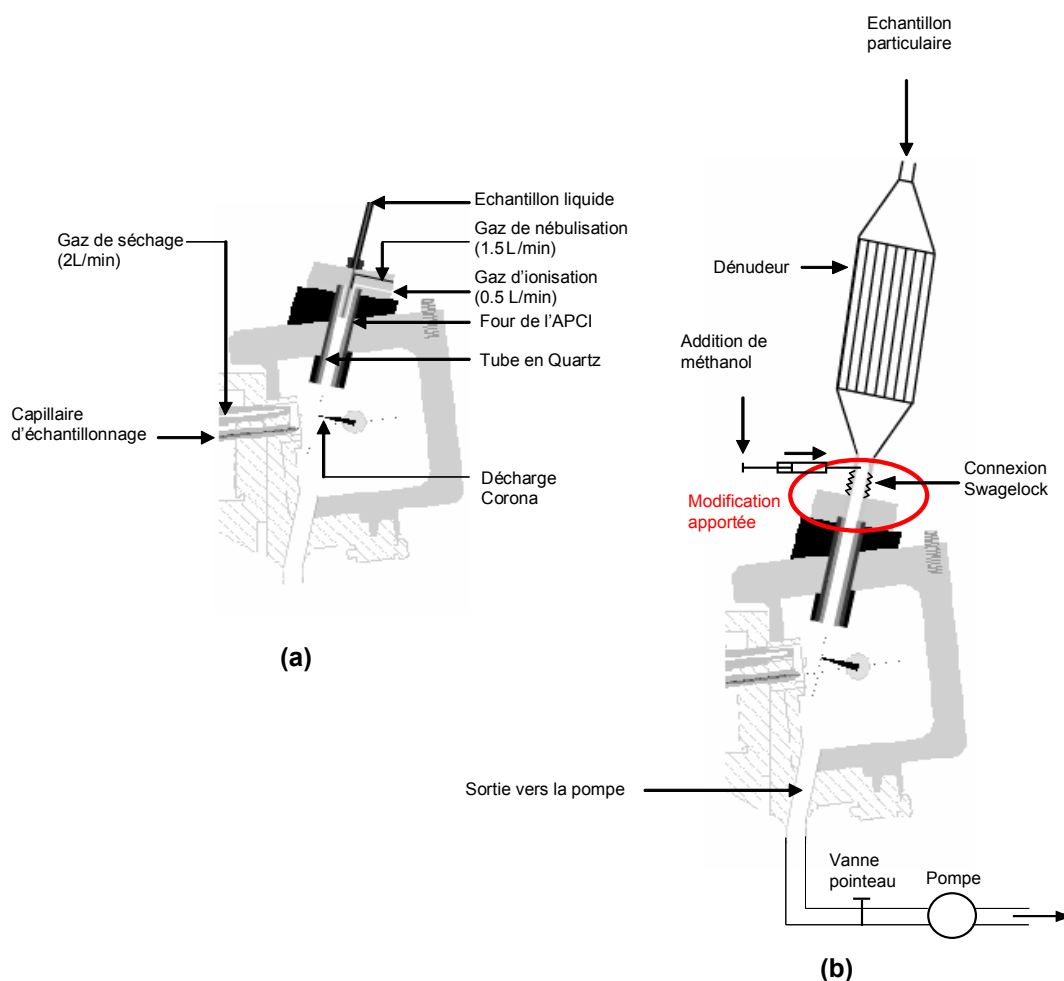


Figure 2-10a et 2-10b: La source APCI avant et après modifications.

III.3. Volatilisation des particules

A la sortie du tube dénudeur, les particules, débarrassées de la phase gazeuse, sont injectées dans la source APCI. La source APCI étant munie d'un module chauffant (Chapitre 3, § I.1.2.1), assurant la volatilisation des solvants d'élutions dans son fonctionnement usuel, notre principale interrogation a porté sur l'efficacité de ce module chauffant pour la volatilisation de la fraction organique de l'aérosol. En effet, compte tenu des dimensions de la partie chauffante et du débit utilisé, le temps de résidence des particules dans ce module chauffant est inférieur à 0,1 seconde soit un à deux ordres de grandeur inférieurs à ceux caractérisant les systèmes classiques assurant la volatilisation des aérosols, comme les unités chauffantes des VTDMA (Volatility Tandem Differential Mobility Analyser) (cf Chapitre 3, §I.1.4.1).

Deux options ont donc été envisagées : la première consistait à supposer que le module chauffant de l'APCI était suffisant pour vaporiser la fraction organique de l'aérosol. La

seconde était d'insérer un four supplémentaire entre le dénudeur et l'APCI. Bien que d'apparence plus satisfaisante, cette seconde option impose une discontinuité dans le chauffage de l'aérosol et donc de probables problèmes de recondensation au niveau du point froid, entre le four placé en amont et la source APCI. La première option a donc été privilégiée d'autant qu'elle semble, bien que non véritablement testée, avoir donné satisfaction dans les travaux menés par Warscheid et Hoffmann (2001a). De plus, elle est la plus simple à mettre en place. Un important travail de caractérisation des performances en termes d'efficacité de volatilisation est toutefois nécessaire pour valider cette approche. Ce travail est décrit dans le chapitre 3.

III.4. L'ionisation des molécules

La modification de la source APCI entraîne également des changements au niveau de l'ionisation. Tout d'abord l'éluant, porteur de protons, a été remplacé par l'air contenant les particules à analyser. Ensuite, le gaz d'ionisation a été supprimé.

III.4.1 Apport de protons

Afin d'analyser directement l'aérosol, un apport de proton est nécessaire, particulièrement en mode positif. Cet apport est réalisé à l'aide d'un ajout continu de méthanol à un débit de $9,75 \mu\text{l}.\text{min}^{-1}$ (cf chapitre 3 §II.4.1) perpendiculairement au flux d'air entre le dénudeur et la source APCI (figure 2-10 et 2-11). Un tube en verre permet de contrôler en permanence cette injection. Si de nombreux solvants peuvent être utilisés, notre choix s'est porté sur le méthanol en raison de sa volatilité élevée ($p^L_0=97,3 \text{ Torr}$) qui favorise sa volatilisation rapide. De plus, les composés organiques possèdent une grande solubilité dans ce solvant facilitant la préparation de solutions étalon pour la calibration de l'appareil.

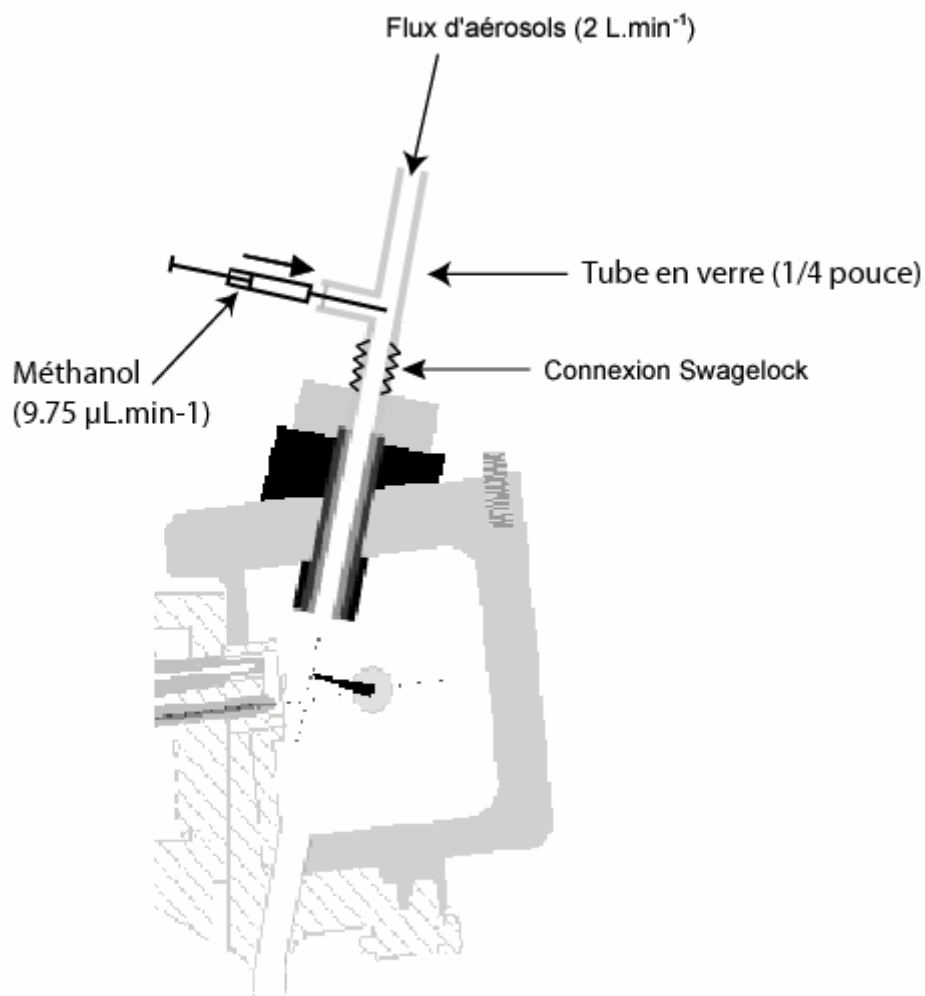


Figure 2-11 : apport de proton.

III.4.2 Gaz d'ionisation

D'après le fonctionnement de la source APCI, l'ionisation repose, outre l'apport de proton, sur un gaz capable d'être ionisé par décharge corona pour fournir les ions primaires. Ces ions sont :

- Les ions N_2^+ en mode positif
- Les ions O_2^- en mode négatif.

Le flux échantillonné devra donc contenir de l'azote et de l'oxygène afin de permettre une ionisation comparable à celle obtenue dans des conditions classique (APCI/MS). Si ce n'est

pas le cas, un ajout de gaz devra être réalisé en entrée de la source APCI. L'influence de la composition de ce gaz vecteur sera étudiée par la suite (chapitre 3).

IV Synthèse

Le fonctionnement global du TDCIAMS peut donc être synthétisé de la façon suivante (figure 2-12).

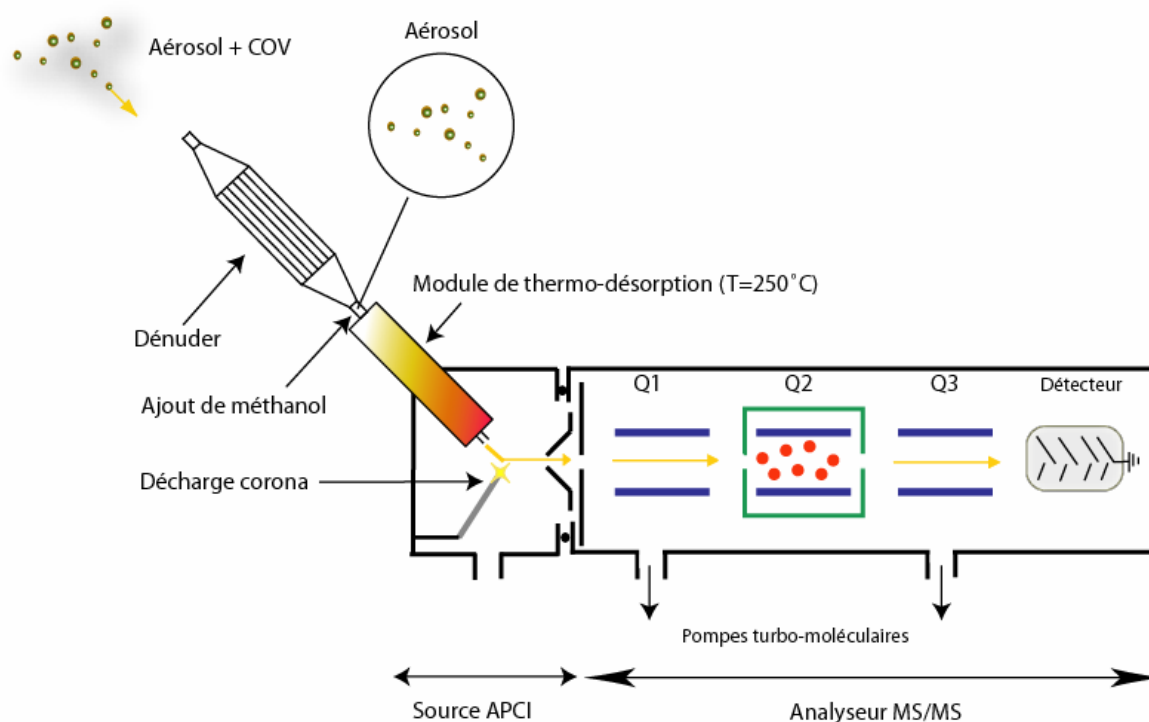


Figure 2-12 : fonctionnement général du TDCIAMS.

Le flux de 2 L.min^{-1} contenant les particules et les composés organiques volatils est débarrassé de la phase gazeuse à travers le tube dénudeur du TDCIAMS. A la sortie du dénudeur, un ajout de méthanol ($9,75 \text{ } \mu\text{L.min}^{-1}$) est effectué pour réaliser l'ionisation. Le flux de particules et de méthanol gazeux est ensuite injecté dans le module de thermo-désorption du TDCIAMS pour volatiliser les particules. Le gaz ainsi produit est ensuite ionisé par les ions primaires produits par la décharge corona et pénètre dans l'analyseur quadripolaire où les ions sont analysés soit par la méthode MS simple soit en MS/MS.

Toutefois, pour que les résultats obtenus par le TDCIAMS puissent être interprétés de façon quantitative, il est nécessaire de caractériser ses performances. Pour cela deux points essentiels seront étudiés dans le chapitre 3 :

- Les performances de l'interface aérosol (tube dénudeur + APCI modifiée) d'un point de vue transmissions et efficacités de volatilisation des particules. ;
- Les caractéristiques de l'analyse chimique allant des performances de l'ionisation jusqu'à la quantification des composés organiques.

Chapitre 3 : Caractérisation des performances **et calibration du TDCIAMS**

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des performances du TDCIAMS. Il est organisé en deux parties.

La première est consacrée à la caractérisation physique des performances de l'interface aérosol et s'intéresse tout particulièrement à l'efficacité de volatilisation du module de thermo-désorption de l'APCI vis-à-vis de l'aérosol organique, et à la caractérisation du tube dénudeur en termes d'efficacité de piégeage de la phase gazeuse et d'efficacité de transmission des particules.

Dans un deuxième temps, la capacité du TDCIAMS à fournir des données quantitatives sur la composition de l'aérosol sera étudiée. Nous nous intéresserons à la détection des composés organiques, à l'optimisation et au traitement du signal du TDCIAMS, à la calibration et enfin aux limites de détection de l'instrument.

Ces différentes étapes de caractérisation seront effectuées à l'aide d'aérosols organiques secondaires et de leurs constituants.

I Caractérisation physique des performances de l'interface aérosol

Le développement de l'interface aérosol a nécessité la mise en place de choix (exposés au chapitre précédent). Parmi ces choix, le plus déterminant et le plus lourd en terme de validité des résultats fournis par le TDCIAMS a consisté à considérer comme suffisant le module de thermo-désorption de l'APCI. Autrement dit, le module de thermo-désorption de l'APCI permet-il de volatiliser une fraction quantitative de l'aérosol organique ?

Egalement et bien que moins incertain, car ayant fait l'objet de nombreuses études au préalable, le choix du dénudeur doit être validé, particulièrement pour de l'aérosol purement organique généré en chambre de simulation.

I.1. Efficacité de volatilisation du module de thermo-désorption de l'APCI

I.1.1 Dispositif expérimental

I.1.1.1 Principe

La figure 3-1 présente le montage utilisé pour déterminer les efficacités de volatilisation du module de thermo-désorption de l'APCI.

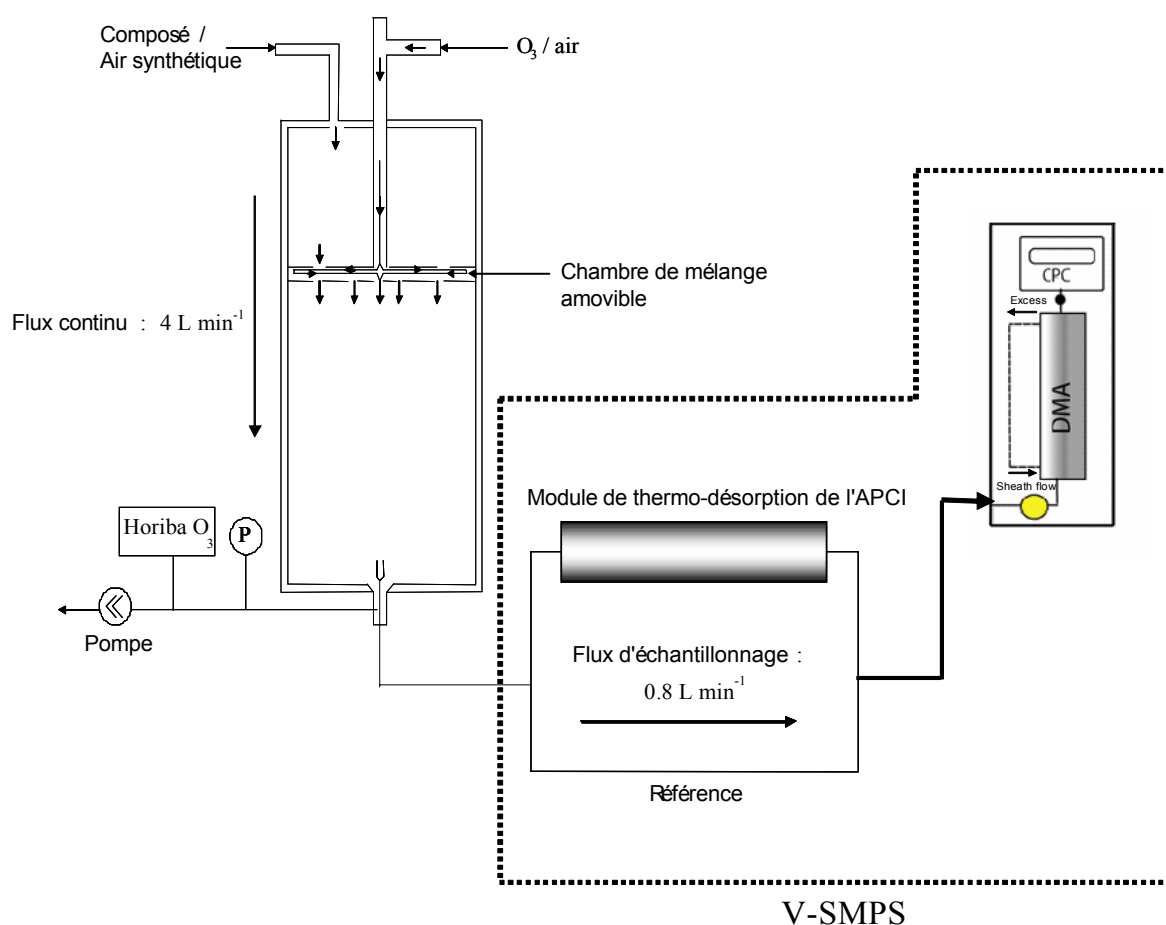


Figure 3-1: Dispositif expérimental de génération de l'aérosol et de mesure des efficacités de volatilisation du module de thermo-désorption de la source APCI.

Afin de déterminer ces efficacités de volatilisation, un réacteur à flux continu est utilisé pour produire un aérosol organique secondaire qui est ensuite introduit dans un système V-SMPS (Volatility-Scanning Mobility Particle Sizer). Le système V-SMPS permet de déterminer la distribution granulométrique de l'aérosol généré par le réacteur soit directement (référence)

soit après passage dans le module de thermo-désorption de l'APCI. Par différence il est alors possible de calculer, moyennant quelques précautions, la quantité de matériaux organiques désorbés dans le module chauffant de l'APCI.

I.1.1.2 Le réacteur à flux continu

Le réacteur utilisé lors de cette étude est le réacteur à flux continu du LCSR (Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs), qui permet de générer un aérosol organique secondaire (figure 3-1). Ce réacteur à flux continu est un système dynamique où l'ozone et le composé organique volatil sont injectés en continu. Le dispositif expérimental est similaire dans son principe à celui utilisé par Bonn et al. (2002a). Le tube à écoulement, positionné verticalement, est constitué d'un tube en pyrex de 10 cm de diamètre interne et de 95 cm de long. L'injecteur mobile en acier inoxydable possède un diamètre externe de 1,2 cm. Les réactifs (l'ozone et le composé organique) sont introduits dans le réacteur au travers de l'injecteur mobile. Le composé organique volatile et l'air synthétique ($\approx 3 \text{ L.min}^{-1}$) sont introduits à la périphérie de l'injecteur mobile tandis que l'autre flux (ozone/Air, $\approx 2 \text{ L.min}^{-1}$) est introduit dans le réacteur à travers une entrée fixe dans la partie centrale de cet injecteur. Les deux flux sont entièrement mélangés dans une chambre de mélange à l'intérieur de l'injecteur mobile avant leur entrée dans la partie réactive du tube à écoulement, ce qui assure un flux laminaire dans le réacteur à écoulement. Les réactifs et produits, tout comme l'aérosol produit, sont collectés au niveau d'une position fixe à la sortie du réacteur. La position de l'injecteur mobile détermine le temps de renouvellement dans le réacteur. Dans le cadre de notre étude, ce temps de renouvellement est inférieur à 75 s.

I.1.1.3 Le système V-SMPS

Le montage V-SMPS est connecté en sortie du réacteur à flux continu du LCSR. Il est constitué du module de thermo-désorption de la source APCI placé en amont d'un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) (figure 3-1).

Le SMPS est un classifieur électrostatique qui permet d'obtenir la distribution granulométrique, basée sur la mobilité électrique. Le système SMPS est constitué d'un analyseur à mobilité différentielle, colonne DMA (Differential Mobility Analyser : modèle

3080, TSI, Inc, USA) opérant à des débits d'échantillonnage et de gaz auxiliaire respectivement de 0,8 et 8,0 L.min⁻¹. Ces débits permettent un échantillonnage des aérosols ayant une taille comprise entre 8,35 et 340 nm. Le système utilise un compteur de particules à condensation (CPC TSI3022A). Le fonctionnement du SMPS utilisé lors de cette étude est détaillé dans l'annexe 1.

I.1.1.4 Limitations du système V-SMPS

Les mesures d'efficacité de volatilisation sont habituellement effectuées à l'aide de systèmes V-TDMA (Bilde et Pandis, 2001, Rose et al., 2006). De tels systèmes permettent de contrôler précisément l'aérosol introduit dans la partie chauffante du système en sélectionnant précisément un diamètre de particule à l'aide de la première colonne DMA. Comparé à un système V-TDMA, notre dispositif expérimental a deux limitations majeures :

- Premièrement, il ne permet pas de contrôler la granulométrie de l'aérosol entrant dans le module de thermo-désorption de la source APCI. Or, afin d'obtenir des efficacités de volatilisation stables, il est nécessaire que la distribution granulométrique de l'aérosol organique incident soit stable entre la mesure de la référence et la mesure après thermo-désorption. Il est donc nécessaire que l'aérosol organique produit par le réacteur à flux continu évolue peu dans le temps.
- Deuxièmement, ce manque de contrôle de l'aérosol incident permet à des particules hors gamme de mesure ($D_p > 340$ nm) de parvenir jusqu'au classifieur électrostatique. Ces particules ne sont donc pas comptabilisées dans la mesure de l'aérosol de référence, alors qu'après thermo-désorption ces mêmes particules seront comptabilisées si leur diamètre devient inférieur à 340 nm. Ce biais engendrera une sous-estimation des efficacités de volatilisation.

Cependant ce dispositif expérimental offre une très bonne approximation, tout d'abord parce que la stabilité de l'aérosol est contrôlée entre chaque changement de température, et ensuite car nous n'avons observé qu'un très faible nombre de particules de diamètre supérieur à 300 nm durant toute la durée des expériences, exception faite de l'expérience α -pinène 1 (tableau 3-1). Enfin, ce système permet de travailler sur un aérosol organique complexe, dont la composition est plus proche et représentative de l'aérosol atmosphérique qu'un aérosol produit à partir d'un unique composé ou d'un mélange de composés organiques.

Enfin, indépendamment du montage expérimental mis en place, la détermination des efficacités de volatilisation n'a pu être effectuée qu'à un débit d'aérosol de $0,8 \text{ L.min}^{-1}$, débit maximum d'utilisation du SMPS du LCSR. Les efficacités de volatilisation calculées dans cette section sont donc globalement surévaluées, par rapport à celles intervenant dans les conditions de fonctionnement du TDCIAMS (débit d'aérosol de 2 L.min^{-1}).

I.1.2 Conditions expérimentales

Tous les débits sont contrôlés et ajustés par débitmètres à flux massique. Les expériences sont réalisées à une pression de 770 Torr dans le réacteur et à température ambiante (tableau 3-1). L'ozone est produit par photolyse de l'oxygène à l'aide d'une lampe à mercure et sa concentration est mesurée à la sortie du réacteur à l'aide d'un analyseur d'ozone (Horiba, APOA-360).

Afin de caractériser l'interface aérosol de la source APCI du TDCIAMS pour une large gamme de masse d'aérosols, de distribution et de compositions, nous avons effectué des expériences à partir de deux composés organiques volatils différents : l' α -pinène ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) et le 2-butène-1-ol ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$). Avant injection dans le réacteur, les composés organiques sont pré-mélangés avec de l'air synthétique dans un ballon de 10L pour former un mélange contenant entre 0,1 et 0,24% de COV, à une pression de 950 Torr. Toutes les expériences ont été réalisées avec un excès de COV par rapport à l'ozone. Les rapports de mélange, définis comme le rapport entre la concentration initiale en COV et la concentration initiale d'ozone, sont respectivement de 15, 3 et 5 pour les expériences 2-butène-1-ol, α -pinène 1 et α -pinène 2. Ce choix permet de donner à l'ozone le rôle de réactif limitant, ce qui rend le système plus sensible à une modification de la concentration d'ozone qu'à une modification de la concentration en COV. Il est en effet plus aisé de garantir la stabilité de la concentration en ozone que de celle en COV avec le système employé. La concentration en COV en entrée de réacteur chute progressivement avec la diminution de la pression dans le ballon. Cette configuration avec un excès d'ozone est ainsi choisie afin de garantir une population stable en particules organique à la sortie du réacteur.

Une expérience a été réalisée avec le 2-butène-1-ol et deux avec l' α -pinène pour deux concentrations initiales différentes (tableau 3-1). Pour l'expérience α -pinène 2, les concentrations en ozone et α -pinène ont été divisées par 2,4 et 1,5, respectivement, en

comparaison à l'expérience α -pinène 1 afin d'obtenir un aérosol organique secondaire plus réaliste, en termes de concentration totale, avec ceux habituellement rencontrés lors d'expériences menées en chambre de simulation. Cette diminution des concentrations initiales restreint en outre le nombre de particules aux bornes supérieures du domaine de mesure du SMPS (>300 nm) limitant ainsi le deuxième artefact présenté au paragraphe précédent.

| Nom de l'expérience | "2-butèn-1-ol" | " α -pinène 1" | " α -pinène 2" |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Réaction | 2-butèn-1-ol + O ₃ | α -pinène + O ₃ | α -pinène + O ₃ |
| Débit d'O ₃ (L.min ⁻¹) | 2,2 | 2,2 | 2,3 |
| Débit COV (L.min ⁻¹) | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Débit total (L.min ⁻¹) | 4,2 | 4,2 | 4,3 |
| Temps de renouvellement (min) | 1,3 | 1,7 | 1,6 |
| $l_{\text{réacteur}}$ (cm) ^a | 70 | 89 | 89 |
| $T_{\text{réacteur}}$ (°C) | 31 | 31 | 36 |
| $P_{\text{réacteur}}$ (Torr) | 770 | 770 | 770 |
| Concentrations [O ₃] ₀ (ppm) | 1,5 | 1,7 | 0,7 |
| initiales [COV] ₀ (ppm) | 22,7 | 5,4 | 3,5 |
| Rapport de mélange | 15 | 3 | 5 |

Tableau 3-1: Conditions expérimentales lors de l'ozonolyse du 2-butèn-1-ol et de l' α -pinène dans le réacteur à flux

continu. ^a $l_{\text{réacteur}}$ = position de l'injecteur mobile dans le réacteur.

Dans de telles conditions expérimentales, la durée de chaque expérience est approximativement de 90 min.

Tous les gaz utilisés sont des gaz synthétiques provenant d'Airliquide, l' α -pinène (99%) est fourni par Aldrich et le 2-butèn-1-ol (97%) par Fluka.

I.1.3 Caractéristiques physiques et stabilité de l'aérosol formé

I.1.3.1 Caractéristiques physiques de l'AOS formé

Les principales caractéristiques de l'aérosol obtenu par ozonolyse du 2-butène-1-ol et de l' α -pinène dans le réacteur à flux continu sont présentés dans le tableau 3-2 et la figure 3-2.

| Nom de l'expérience | | "2-butène-1-ol" | " α -pinène 1" | " α -pinène 2" |
|--------------------------|---|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Concentrations initiales | $[O_3]_0$ (ppm) | 1,5 | 1,7 | 0,7 |
| | $[COV]_0$ (ppm) | 22,7 | 5,4 | 3,5 |
| AOS formé | N_0 (cm^{-3}) ^a | $5,0 (\pm 0,4) \cdot 10^5$ | $8,7 (\pm 0,2) \cdot 10^5$ | $4,0 (\pm 0,07) \cdot 10^5$ |
| | DS Max ^b | 19% | 29% | 25% |
| | M_0 ($\mu g \cdot m^{-3}$) ^c | 73 (± 7) | 1000 (± 148) | 250 (± 23) |
| | mode : Dp_0 (nm) | 46 (± 1) | 100 (± 4) | 91 (± 3) |

Tableau 3-2: Caractéristiques de l'AOS obtenu lors de l'ozonolyse du 2-butène-1-ol et de l' α -pinène dans le réacteur à flux continu.

^a N_0 = concentration totale en nombre. ^b DS Max = déviation standard maximum de la concentration en nombre pour des particules de diamètre supérieur à 45nm pour " α -pinène 1" et " α -pinène 2" et à 25 nm pour "2-butène-1-ol".

^c M_0 = concentration massique totale en aérosols (en considérant $\rho = 1 g \cdot cm^{-3}$).

Les distributions moyennes en nombre de particules ($dN/d\log Dp$) pour chacune des expériences sont présentées sur la figure 3-2 pour "2-butène-1-ol" et " α -pinène 1 et 2".

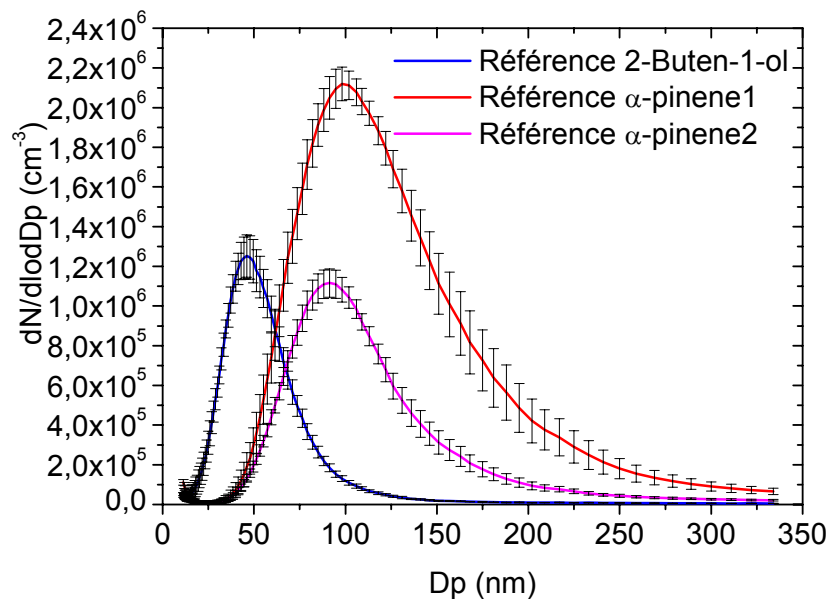


Figure 3-2: distribution en nombre d'aérosol (référence) pour les expériences 2-butène-1-ol, α -pinène1 et α -pinène2.

Des distributions monomodales sont observées, centrées sur 50, 102 et 92 nm (Dp_0) pour les expériences 2-butèn-1-ol, α -pinène 1 et α -pinène 2 respectivement. Il est cependant important de noter que l'ozonolyse de l' α -pinène produit également des nano-particules de taille inférieure à 10 nm. Seule la fin de ce mode est observable (figure 3-2).

Les concentrations massiques en aérosol (M_0 , en considérant une masse volumique $\rho=1\text{g.cm}^{-3}$) varient, elles, entre 70 et 1000 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Les plus importantes concentrations en particules sont observées pour l'ozonolyse de l' α -pinène.

Les concentrations en nombre (N_0) présentent une variabilité moindre. Les concentrations totales sont, pour les trois expériences menées, comprises entre 4 et $8,7.10^5\text{ cm}^{-3}$.

I.1.3.2 Stabilité de l'AOS formé

L'utilisation du réacteur à flux continu a pour premier objectif d'assurer la formation d'un aérosol organique secondaire de granulométrie constante pendant un temps suffisamment long à la sortie du réacteur à flux continu pour déterminer avec précision les efficacités de volatilisation du module de thermo-désorption de la source APCI. Pendant toute la durée des expériences (~90 min), la position du mode principal reste très stable. En effet, la valeur de Dp_0 est de $46 \pm 1\text{ nm}$, $100 \pm 4\text{ nm}$ et $91 \pm 3\text{ nm}$ respectivement pour les expériences 2-butèn-1-ol, α -pinène 1 et α -pinène 2. Les distributions en nombre d'aérosol sont également très stables (figure 3-2) au cours de chacune des expériences. Les incertitudes présentées sur la figure 3-2 et reportées dans le tableau 3-2 correspondent aux déviations standard (Ecart type/valeur moyenne) calculées pour chaque diamètre sur la totalité des distributions granulométriques obtenues dans la ligne référence pour chaque expérience. Les déviations standard maximums des concentrations en particules sont de 19, 29 et 25% pour les expériences 2-butèn-1-ol, α -pinène 1 et α -pinène 2, respectivement. Il faut cependant noter que les plus fines particules (<45 nm pour " α -pinène 1 et 2" et <25 nm pour "2-butèn-1-ol") ne sont pas prises en compte dans l'établissement de ces variabilités maximales, car la forte variabilité associée à ces particules (pouvant atteindre 100%) est directement liée à leur faible concentration. Elles représentent, de plus, une fraction négligeable de la masse de l'aérosol (<0,5%). Pour les particules de diamètre Dp_0 ce coefficient de variation ne dépasse jamais 6%.

Enfin, pour les expériences d'ozonolyse de l' α -pinène, bien que la position du mode soit invariante, nous observons une faible augmentation de la concentration en particules autour de $2Dp_0$ tout au long des expériences. Le réacteur à flux continu ne semble donc pas être dans un état stationnaire parfait.

La stabilité de la distribution granulométrique de l'aérosol en sortie du réacteur à flux continu est donc tout à fait satisfaisante pour le cadre de notre étude. Toutefois, afin de corriger la légère dérive observée pour les expériences d'ozonolyse de l' α -pinène, l'aérosol de référence pris en compte dans les calculs d'efficacité de volatilisation correspond à la moyenne des distributions obtenues directement avant et après chaque introduction de l'aérosol dans le module de thermo-désorption de l'APCI.

I.1.4 Conditionnement thermique de l'aérosol et efficacité de volatilisation dans le module chauffant de l'APCI

I.1.4.1 Conditionnement thermique de l'aérosol : problématique

La température nécessaire pour volatiliser entièrement la matière organique est une question complexe, à laquelle il n'existe pas de réponse univoque. Cette température doit être suffisante pour volatiliser la matière organique, mais pas trop élevée pour éviter les phénomènes de pyrolyse des composés organiques. Un consensus semble s'établir pour des valeurs de 250-300°C (Philippin et al., 2004, Villani et al., 2004, Rose et al., 2006). De plus, Kückelmann et al. (2000) ont montré qu'une température de volatilisation supérieure à 250°C entraînait une dimérisation significative des composés d'intérêt dans la source d'ionisation, dans le cadre d'une analyse en ligne de l'aérosol par APCI/MS (Cf Chapitre 1).

D'autre part, le spectromètre de masse impose un débit d'air de 2 L.min⁻¹. Dans ces conditions, le temps de résidence des particules dans la partie chauffante de la source APCI est inférieur à 0,1 s. Ce temps de séjour est inférieur d'un à deux ordres de grandeur à celui utilisé dans la plupart des modules de thermo-désorption des systèmes VTDMA (Volatility Tandem Differential Mobility Analyzer). Ces temps de séjour sont classiquement compris entre 2 et 15 secondes (Wehner et al., 2002; Villani et al., 2004). Cependant, Paulsen et al. (2006) ont récemment utilisé un système VTDMA avec une unité de thermo-désorption caractérisée par un temps de séjour de 0,3 s dans le but d'étudier l'aérosol organique

secondaire formé par photooxydation du 1,3,5-triméthylbenzene. Le temps de résidence des particules dans notre système chauffant paraît donc à priori être trop faible pour permettre une volatilisation complète à une température raisonnable. La principale interrogation réside donc dans l'efficacité de volatilisation du module de thermo-désorption de la source APCI.

I.1.4.2 Efficacité de volatilisation du module de thermo-désorption de la source APCI

La caractérisation du module de thermo-désorption de la source APCI consiste à déterminer la fraction volumique résiduelle (VFR) définie comme le rapport entre le volume total de particules après volatilisation (V_{volat}) et le volume total des particules incidentes (V_{init}) (Equation 3-1).

$$VFR = \frac{V_{\text{volat}}}{V_{\text{init}}} \quad \text{Equation 3-1}$$

Le volume (V_{init}) a été déterminé en utilisant la ligne "référence" du dispositif expérimental (figure 3-1).

Les efficacités de volatilisation ont été calculées sur une gamme de températures comprises entre 100 et 300°C. Entre chaque température testée, l'aérosol est injecté dans la ligne de référence afin de disposer d'une distribution de l'aérosol incident avant et après thermo-désorption. V_{init} est calculé à partir de la moyenne de ces distributions granulométriques. Les VFR et les efficacités de volatilisation (1-VFR) mesurées sont reportées dans le tableau 3-3. La figure 3-3 représente les VFR mesurés pour chaque matrice organique et température testée.

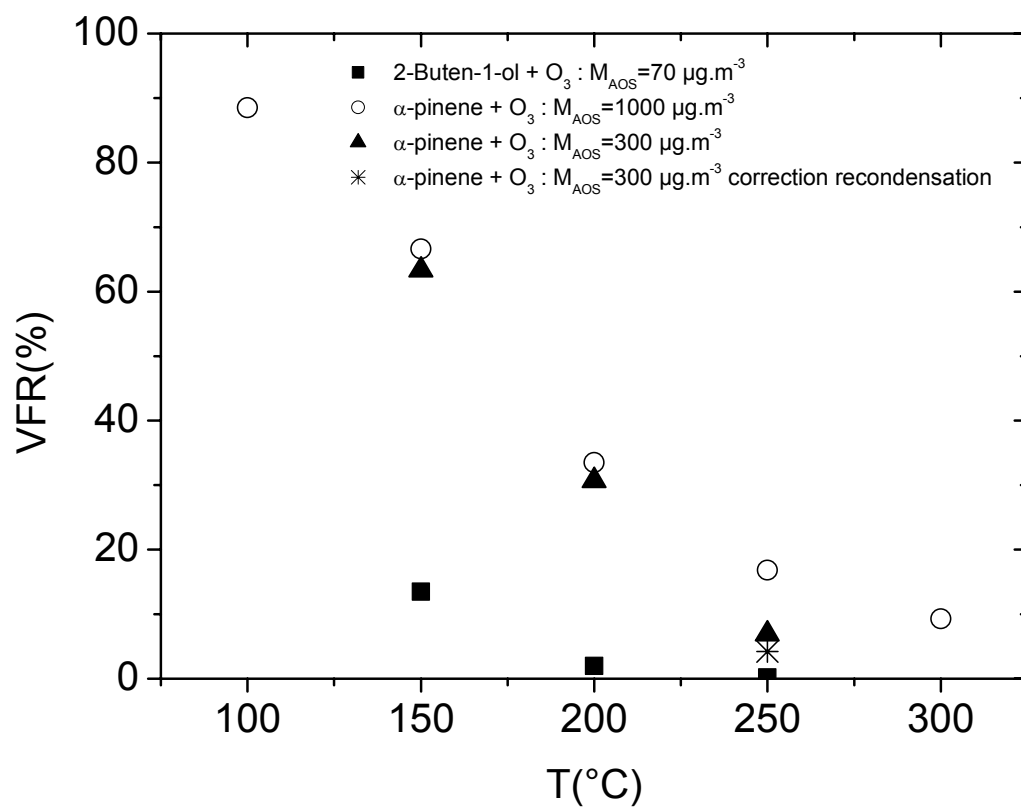


Figure 3-3 : VFR du module de thermo-désorption de l'APCI pour chaque expérience en fonction de la température.

| Nom Exp | "2-Buten-1-ol" | | | | "α-pinene1" | | | | "α-pinene2" | | | |
|------------------------|-------------------------------|-----------------------|---|-----------------------|--------------------------|----------|--|-----------------------|--------------------------|----------|--|-----------------------|
| | 2-Buten-1-ol + O ₃ | | | | α-pinene+ O ₃ | | | | α-pinene+ O ₃ | | | |
| Réaction | VFR ¹ % | Eff ² % | N _{total} ³ 10 ⁵ cm ⁻³ | Dp ₀ nm | VFR % | Eff % | N _{total} 10 ⁵ cm ⁻³ | Dp ₀ nm | VFR % | Eff % | N _{total} 10 ⁵ cm ⁻³ | Dp ₀ nm |
| Référence ⁴ | - | - | 5,0 (±0,4) | 46 (±1) | - | - | 8,7 (±0,2) | 100 (±4) | - | - | 4,0 (±0,07) | 91 (±3) |
| T (°C) | | | Référence ⁵ | | | | Référence | | | | Référence | |
| 100 | | | | | 89 (±9) | 11 | 8,6 (±0,1) | 98 (±4) | | | | |
| 150 | 14 (±2) | 86 | 2,90 (±0,05) | 25 (±1) | 67 (±7) | 33 | 8,4 (±0,1) | 84 (±2) | 63 (±7) | 37 | 3,6 (±0,1) | 78 (±2) |
| 200 | 2 (±2) | 98 | 0,65 (±0,04) | 15 (±1) | 33 (±4) | 67 | 8,2 (±0,1) | 64 (±3) | 31 (±2) | 69 | 3,3 (±0,1) | 61 (±1) |
| 250 | 0,0 (±0,2) | 100 | 0,02 (±0,02) | 22 (±1) | 17 (±2) | 83 | 17 (±0,1) | 40 (±3) | 7 (±1) | 93 | 4,3 (±0,1) | 35 (±1) |
| 300 | | | | | 9 (±2) | 91 | 17 (±0,5) | 39 (±2) | | | | |
| 250 + dénudeur | | | | | | | | | 4 (±1) | 96 | 3,2 (±0,1) | 35 (±1) |
| dénudeur seul | 89 (±7) | | 4,2 (±0,2) | 46 (±2) | | | | | 85 (±7) | | 3,8 (±0,1) | 87 (±2) |
| | | | 4,4 (±0,1) | | | | | | | | 4,0 (±0,3) | |

Tableau 3-3 : VFR et efficacité de volatilisation des particules dans le module de thermo-désorption de l'APCI à un débit d'échantillonnage de 0.8 L min⁻¹ et à différentes températures et dans le tube dénudeur. ¹ VFR = fraction volumique restante; ² Eff = efficacité = 1-VFR; ³ N_{total} = concentration en nombre d'aérosols totale; ⁴ référence = moyenne de toutes les concentrations en nombre d'aérosols, et de Dp₀ dans la ligne référence (figure 3-1); ⁵ référence = moyenne de toutes les concentrations en nombre d'aérosols dans la ligne référence (figure 3-1) avant et après la température correspondante.

Pour l'aérosol organique secondaire généré par l'ozonolyse du 2-butène-1-ol, le VFR décroît rapidement avec l'augmentation de la température. A 150°C, la fraction volumique résiduelle ne représente plus que 14% (± 2) de l'aérosol incident et une efficacité de volatilisation de 100% ($\pm 0,2$) est atteinte à 250°C. Cette décroissance rapide est illustrée par la figure 3-4a représentant la distribution en nombre des particules ($dN/d\log D_p$) obtenue pour l'ozonolyse du 2-butène-1-ol pour les différentes températures testées.

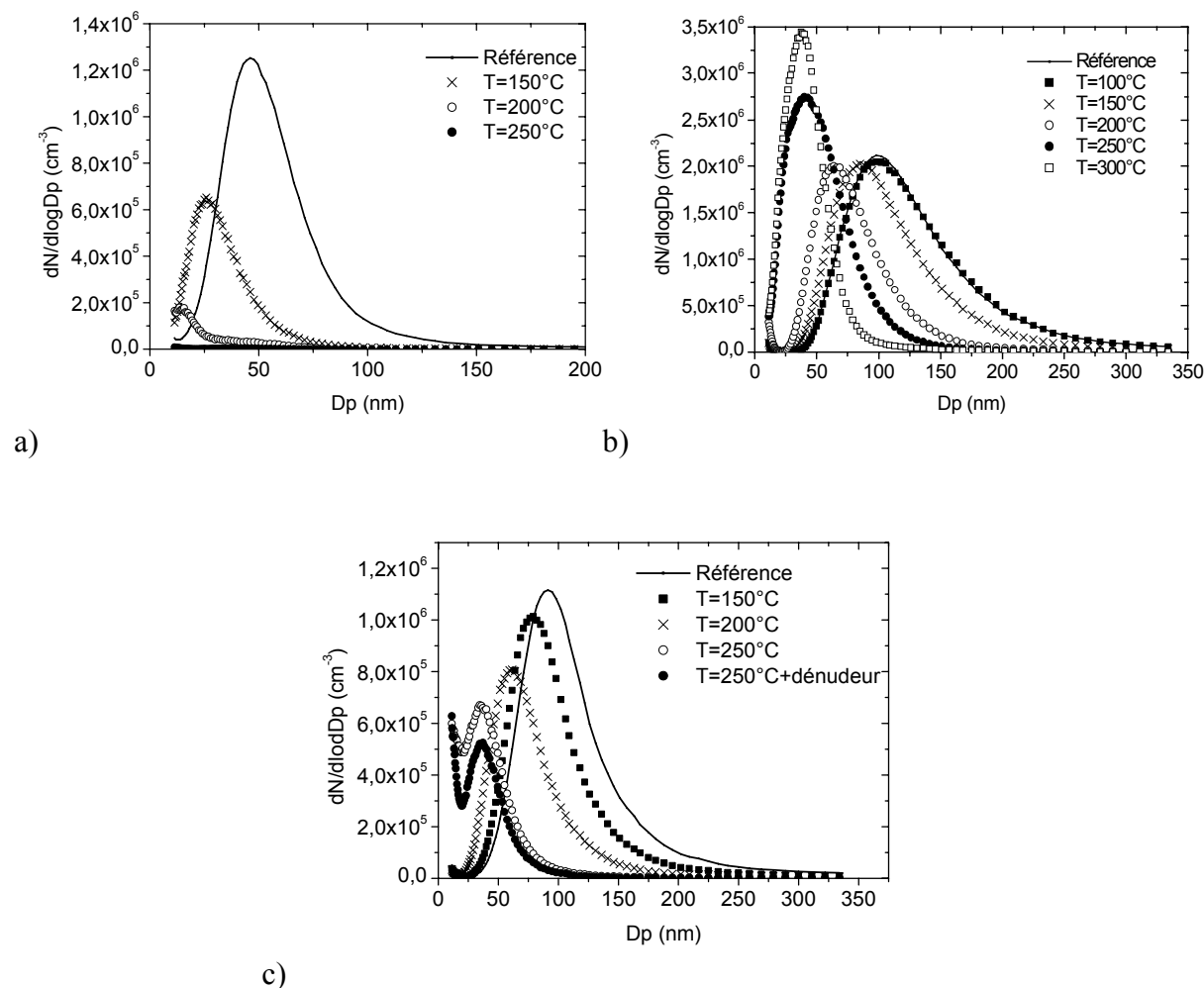


Figure 3-4: Distribution en nombre d'aérosols pour les expériences a) 2-butène-1-ol b) α-pinène 1 et c) α-pinène 2 à différentes températures du module de thermo-désorption de l'APCI.

Le nombre total de particules transmises par le module de thermo-désorption diminue également rapidement passant de $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ à température ambiante à $2,9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ à 150°C et $0,65 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ à 200°C. A 250°C, le nombre total de particules transmises par le module de thermo-désorption est non nul ($0,02 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$). Il est toutefois 250 fois inférieur au nombre de particules incidentes.

Pour les expériences menées avec l' α -pinène comme réactif, la situation est plus complexe. Deux comportements en termes d'efficacité de volatilisation sont observés : (i) en dessous de 200°C, et (ii) au dessus de 200°C.

* en dessous de 200°C

Nous n'observons pas de modification significative entre l'aérosol de référence et l'aérosol porté à 100°C (VFR=89%) (Figure 3-4b et 3-4c). Jusqu'à 200°C, les valeurs de VFR, qui sont semblables pour les expériences α -pinène 1 et α -pinène 2, diminuent très significativement avec l'augmentation de la température pour atteindre une trentaine de pourcents à 200°C (33 et 31% pour les expériences α -pinène 1 et α -pinène 2, respectivement). A cette température, plus de 70% (en volume) de l'aérosol est donc volatilisé dans le module de thermo-désorption de l'APCI. A l'inverse des résultats obtenus avec l'ozonolyse du 2-butène-1-ol, le nombre total de particules ne diminue pas significativement avec l'augmentation de la température (figure 3-5). La diminution du VFR n'est donc pas accompagnée d'une réduction du nombre total de particules, mais d'une diminution homogène de la taille de l'aérosol (Dp_0) pour les deux expériences (figure 3-4b et 3-4c), cette diminution provenant d'un phénomène de thermo-désorption du matériau organique.

*Au dessus de 200°C :

Au dessus de 200°C, les valeurs de VFR diminuent également significativement avec l'augmentation de la température, mais ne sont plus comparables entre les deux conditions initiales testées. A 250°C, la fraction résiduelle représente en effet, respectivement 17 et 7% du volume de l'aérosol incident, pour les expériences α -pinène 1 et α -pinène 2.

Conjointement à cet écart entre les deux expériences, le nombre total en particules augmente significativement avec l'augmentation de la température. Ce phénomène est particulièrement marqué pour l'expérience α -pinène 1 ($M_0 = 1000 \mu\text{g.m}^{-3}$) où un doublement du nombre total de particules est observé quand la température du module de thermo-désorption est portée de 200°C à 250°C (figure 3-5, Tableau 3-3). A 250°C, le taux de transmission (nombre total de particules transmises par le module de thermo-désorption/nombre total de particules incidentes) est alors de plus 190%. Pour l'expérience α -pinène 2, caractérisée par de plus faibles concentrations en particules ($M_0 = 250 \mu\text{g.m}^{-3}$), ce phénomène est moins marqué.

L'augmentation du nombre total de particules en sortie du module de thermo-désorption, n'est que de 130% entre 200 et 250°C. Et à 250°C, la concentration totale en particules transmises ne diffère également que très faiblement du nombre de particules incidentes $(4,0 (\pm 0,1) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3})$ en entrée et $4,3 (\pm 0,2) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ en sortie du module de thermo-désorption ; tableau 3-3) Ainsi, lorsque la température augmente au delà de 200°C, l'efficacité de volatilisation est d'autant plus importante que la masse totale d'aérosols organiques secondaires (AOS) est faible. Parallèlement, l'augmentation du nombre total de particules dans le module de thermo-désorption est moins importante quand la masse totale d'AOS incidente est plus faible.

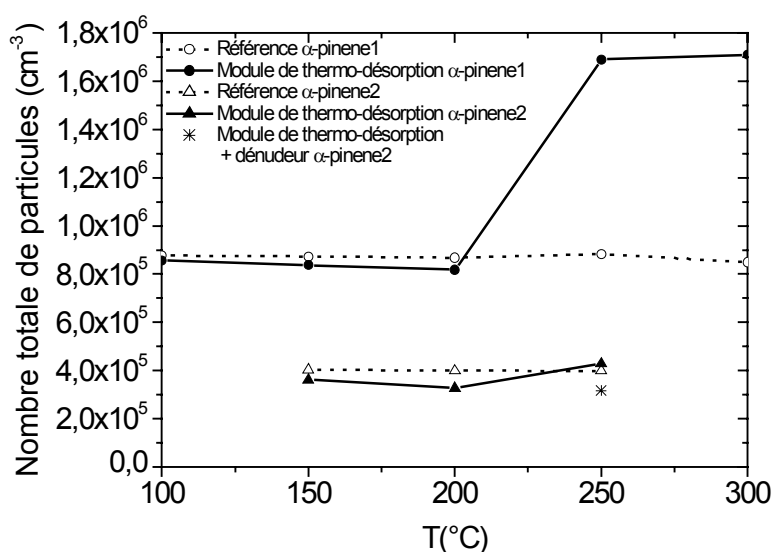


Figure 3-5 : nombre total d'aérosols produit par l'oxydation de l' α -pinène par l'ozone pour deux concentrations en α -pinène.

*Discussion

Ces observations peuvent être expliquées par des phénomènes de re-condensation des composés organiques volatilisés. Ces phénomènes se produisent vraisemblablement entre la sortie du module de thermo-désorption et le SMPS, où la température chute rapidement abaissant ainsi la pression de vapeur saturante des composés organiques présents. Ces hypothèses semblent confirmées, par la figure 3-4c (α -pinène 2) illustrant la diminution du diamètre du mode principal, de $91 \pm 3 \text{ nm}$ en entrée du module de thermo-désorption à $35 \pm 1 \text{ nm}$ à sa sortie à 250°C, associée à une augmentation brutale de l'intensité d'un second mode centré sur des particules plus fines ($D_p < 20 \text{ nm}$). Pour l'expérience α -pinène 1, le grand nombre de particules ainsi produites favorise les phénomènes de coagulation et les deux

précédents modes apparaissent comme confondus. Ces très fines particules semblent donc constituées de molécules très peu volatiles qu'il est difficile de vaporiser dans nos conditions expérimentales. Lee et Kamens (2005) ont suggéré récemment que ces particules pourraient être constituées de dimères résultant de la recombinaison d'intermédiaires de Criegee stabilisés (cf Chapitre 5).

Ces dimères sont beaucoup moins volatils que les molécules qui les forment et donc recondensent aisément. Leurs pressions de vapeur sont considérées comme étant plus faible de plusieurs ordres de grandeurs que celle de l'acide cis-pinique (Lee et Kamens, 2005) pour lequel $p^L_0 \sim 3,4.10^{-7}$ Torr (Capouet et Müller, 2006).

Malgré l'existence de ce noyau peu volatil et des phénomènes de recondensation, des efficacités de volatilisation supérieures à 80% à 250°C sont obtenues pour chacune des expériences réalisées (tableau 3-3). A 300°C, pour l'expérience α -pinène 1 (c'est-à-dire celle qui produit la plus forte masse d'aérosol), l'efficacité de volatilisation augmente jusqu'à 91%. Cependant, le nombre total de particules et le mode principal ne changent pas de manière significative entre 250°C et 300°C. Le nombre total de particules passe ainsi de $17 (\pm 0,1).10^5 \text{ cm}^{-3}$ à 250°C, à $17 (\pm 0,5).10^5 \text{ cm}^{-3}$ à 300°C et le mode de $40 \pm 3 \text{ nm}$ à 250°C, à $39 \pm 2 \text{ nm}$ à 300°C. Les composés évaporés au delà de 200°C étant probablement moins volatils que ceux volatilisés à une température inférieure, ils peuvent rapidement nucléer (figure 3-4) dès que la température dans le flux d'air diminue. A 300°C, le flux d'air ne se refroidit vraisemblablement pas assez rapidement avant de pénétrer dans le SMPS, limitant l'importance des phénomènes de condensation. Le VFR est donc plus faible que celui obtenu à 250°C.

I.1.5 Phénomène de recondensation : évaluation/correction

Afin d'évaluer l'importance de ces phénomènes de recondensation, le tube dénudeur a été placé juste en aval du module de thermo-désorption de l'APCI. Dans cette nouvelle configuration, les composés organiques volatilisés dans le module de thermo-désorption sont piégés par les parois du tube dénudeur limitant ainsi les phénomènes de recondensation. Cette étude n'a pu être menée que dans les conditions de l'expérience α -pinène 2 et à une température de module de thermo-désorption de 250°C. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3-3 et illustrés sur les figures 3-3, 3-4c et 3-5.

L'allure générale des distributions granulométriques des particules est conservée (figure 3-4c) et les deux mêmes modes sont observés (<20 nm et ~35 nm). Toutefois, l'intensité du mode principal (à ~35 nm) diminue alors que l'intensité du mode plus fin semble augmenter. Le nombre total de particules décroît légèrement (figure 3-5) passant de 4,3 à 3,2.10⁵ cm⁻³. Le VFR diminue donc logiquement (figure 3-3) de 7 à 4%. Ces observations confirment l'importance des phénomènes de recondensation.

En considérant que l'ajout du dénudeur empêche toute recondensation, il est possible d'évaluer la fraction η du volume total résiduel qui est liée aux phénomènes de recondensation selon l'équation 3-2.

$$\eta = \frac{V_{\text{volat.250}} - V_{\text{volat.250+dénudeur}}}{V_{\text{volat.250}}} = 1 - \frac{VFR_{250+\text{dénudeur}}}{VFR_{250}} = 43\% \quad \text{Equation 3-2}$$

où $V_{\text{volat.250}}$ et $V_{\text{volat.250+dénudeur}}$ représentent respectivement les volumes résiduels de l'aérosol porté à une température de 250°C sans et avec dénudeur placé en aval du module de thermo-désorption.

Cette estimation montre qu'au moins 43% du volume de l'aérosol résiduel serait lié à des processus de recondensation, dans ces conditions.

Nous ne pouvons cependant pas exclure une perte de particules par diffusion dans le dénudeur. Développée dans le paragraphe I.2.2, cette estimation de la perte de particules dans le dénudeur est complexe pour des particules purement organiques. Cependant, pour l'aérosol de référence correspondant à l'expérience α -pinène 2, nous observons une perte de 6% du nombre total de particules dans le dénudeur (tableau 3-3). Cette perte ne peut donc pas expliquer à elle seule les différences observées lorsque le dénudeur est placé juste en sortie du module de thermo-désorption de la source APCI. Nous pouvons donc estimer qu'à 250°C l'efficacité de volatilisation dans le module de thermo-désorption de la source APCI est d'environ 96%.

Il est difficile d'affirmer que le phénomène de recondensation n'apparaît pas dans la chambre d'ionisation, notamment en ce qui concerne les composés les moins volatils. Cependant, nous pouvons considérer que l'importance de ce phénomène est très limitée par rapport à celle observée lors des expériences de volatilisation, pour deux raisons. Tout d'abord, le volume de la source APCI est beaucoup plus important que celui des tubes transportant l'aérosol de la sortie du module de thermo-désorption au SMPS (d'au moins un facteur 10). Les composés organiques volatilisés sont donc significativement plus dilués dans la chambre d'ionisation et les pressions de vapeur saturante moins aisément atteintes. Ensuite, dans la configuration du

TDCIAMS (chapitre 2 figure 2-11), l'ionisation à proximité de la décharge corona a lieu immédiatement à la sortie du module de thermo-désorption (~1 cm). Le flux d'aérosols n'a donc probablement pas le temps de se refroidir suffisamment pour permettre la recondensation des composés volatilisés.

I.2 Caractérisations des performances du tube dénudeur

Les résultats de la section précédente ont été obtenus en considérant une efficacité du tube maximale, que ce soit pour le piégeage des composés organiques volatils ou pour la transmission des particules. Ces performances ont été testées séparément avec nos conditions expérimentales.

Comme décrit au chapitre 2, le dénudeur utilisé dans le TDCIAMS est adapté du dénudeur du système PC BOSS (Eatough et al., 1999, Eatough et al., 2003, Ding et al., 2002). Il est constitué de 6 plaques de papier imprégnées de charbon actif contenues dans un tube d'aluminium à section carrée.

I.2.1 Efficacité de piégeage des composés organique en phase gazeuse

L'efficacité de piégeage des composés organiques volatils dans le tube dénudeur a été testée en utilisant un dispositif expérimental simple. Un flux d'air synthétique contenant un composé organique volatil est introduit alternativement dans le dénudeur et dans une ligne de référence, puis analysé par le TDCIAMS. Ce test a été réalisé pour l'ozone et l' α -pinène. Le flux d'ozone (1 ppm) est introduit à 1 L.min⁻¹ et celui d' α -pinène (1 ppm) à 2 L.min⁻¹. Pour les deux composés et dans ces conditions de fortes concentration (figure 3-6), nous observons une baisse de l'intensité du signal de plus de 92% (93,0% pour l'ozone et 92,4% pour l' α -pinène). Ces efficacités de piégeage sont en accord avec celles obtenues dans la littérature (Eatough et al., 2003, Ding et al., 2002). Leur étude reporte une efficacité de piégeage approchant les 97% (Eatough et al., 1999) avec un débit de 32 L.min⁻¹ (équivalent à 2 L.min⁻¹ pour le dénudeur du TDCIAMS). Nous pouvons donc estimer des efficacités de piégeage des composés organiques présents en phase gazeuse au moins supérieurs à 90%.

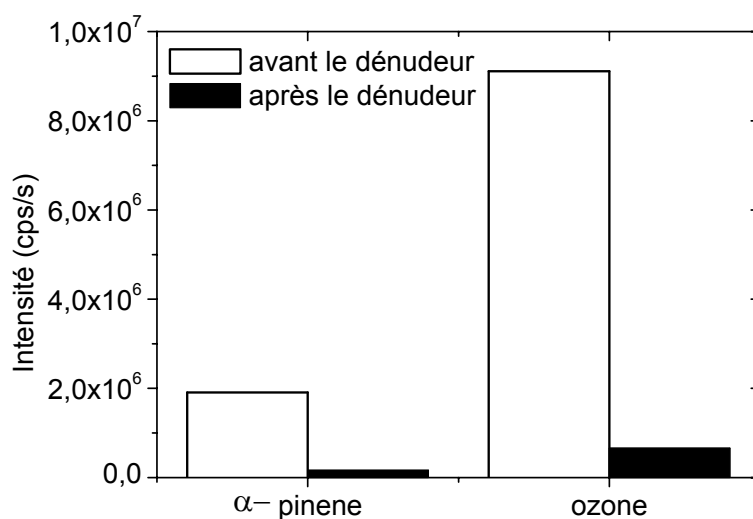


Figure 3-6: Efficacité de piégeage du dénudeur pour l' α -pinène et l'ozone en phase gazeuse.

I.2.2 Efficacité de transmission des particules : Evidence d'une modification de la partition gaz/particule

L'efficacité de transmission des particules dans le tube dénudeur a été évaluée en utilisant le même dispositif expérimental que celui présenté sur la figure 3-1 où le module de thermo-désorption de l'APCI a été remplacé par le tube dénudeur. Le tube dénudeur est placé verticalement pour éviter les phénomènes de sédimentation des particules sur les parois des plaques parallèles du dénudeur. Ces tests ont été effectués en utilisant l'aérosol organique secondaire formé dans le réacteur à flux continu lors des expériences 2-butèn-1-ol et α -pinène 2 (tableau 3-2). Afin d'éliminer le biais induit par la légère dérive de la distribution granulométrique de l'aérosol en sortie du réacteur (cf §I.1), l'aérosol pris comme référence dans les calculs correspond à la moyenne des distributions obtenues immédiatement avant et après le test de perte dans le dénudeur.

Les résultats montrent que pour ces deux expériences, en terme de nombre total de particules, seulement 6% des particules (pour la gamme de 11,3 à 340 nm) sont perdus dans le dénudeur. Ce résultat est en parfaite adéquation avec les résultats obtenus précédemment dans la littérature (Fan et al., 1995, Temime-Roussel, 2004a, Ding et al., 2002, Eatough et al., 1999). Dans les études menées par Ding et al. (2002) et Eatough et al. (1999), décrivant l'utilisation d'un dénudeur semblable à celui utilisé dans le cadre de notre étude, aucune perte

significative n'a pu être mise en évidence pour des particules de suie et de sulfate dans une gamme de taille allant de 0,1 à 2,5 μm .

Pour ce qui est de notre étude, si les pertes en terme de nombre de particules sont négligeables, les pertes en terme de volume sont significatives. Les efficacités de transmission en volume sont, en effet, de 89% et 85% respectivement pour les AOS obtenus à partir de l'ozonolyse du 2-butèn-1-ol et de l' α -pinène (tableau 3-3). Ces résultats montrent que les pertes sont plus importantes pour les grosses particules que pour les fines et ne peuvent donc être uniquement expliquées par la théorie de diffusion des particules. Ces observations sont corroborées par la figure 3-7, présentant la comparaison entre les distributions granulométriques de l'aérosol obtenu par ozonolyse de l' α -pinène avec et sans dénudeur. Cette figure met en évidence un déplacement de la distribution vers les plus fines particules après passage dans le dénudeur. Afin d'obtenir des informations plus précises sur la perte des particules dans le dénudeur, l'efficacité de transmission (TE) en fonction du diamètre des particules est tracée figure 3-8. L'efficacité de transmission (TE) est calculée pour chaque diamètre de particules selon l'équation 3-3.

$$TE = \frac{\left(\frac{dN}{dDp} \right)_{\text{dénudeur}}}{\left(\frac{dN}{dDp} \right)_{\text{référence}}} \quad \text{Equation 3-3}$$

où $(dN/dDp)_{\text{dénudeur}}$ est la distribution en nombre d'aérosols après passage dans le dénudeur et $(dN/dDp)_{\text{référence}}$ est la distribution en nombre d'aérosols de référence.

Pour les particules d'une taille supérieure à Dp_0 (91 nm), l'efficacité de transmission diminue de 95% à Dp_0 jusqu'à approximativement 75% pour des particules de 150 nm. L'efficacité de transmission augmente alors de manière continue pour se stabiliser autour de la valeur de 80%. Pour des particules d'un diamètre inférieur à Dp_0 , l'efficacité de transmission augmente pour atteindre 125% (avec des valeurs de 110% à 140%) au centre du mode ($Dp=35$ nm). L'efficacité de transmission diminue alors jusqu'à 80% pour les particules d'un diamètre de 11 nm. La même tendance est observée pour l'aérosol organique secondaire obtenu à partir de l'ozonolyse du 2-butèn-1-ol.

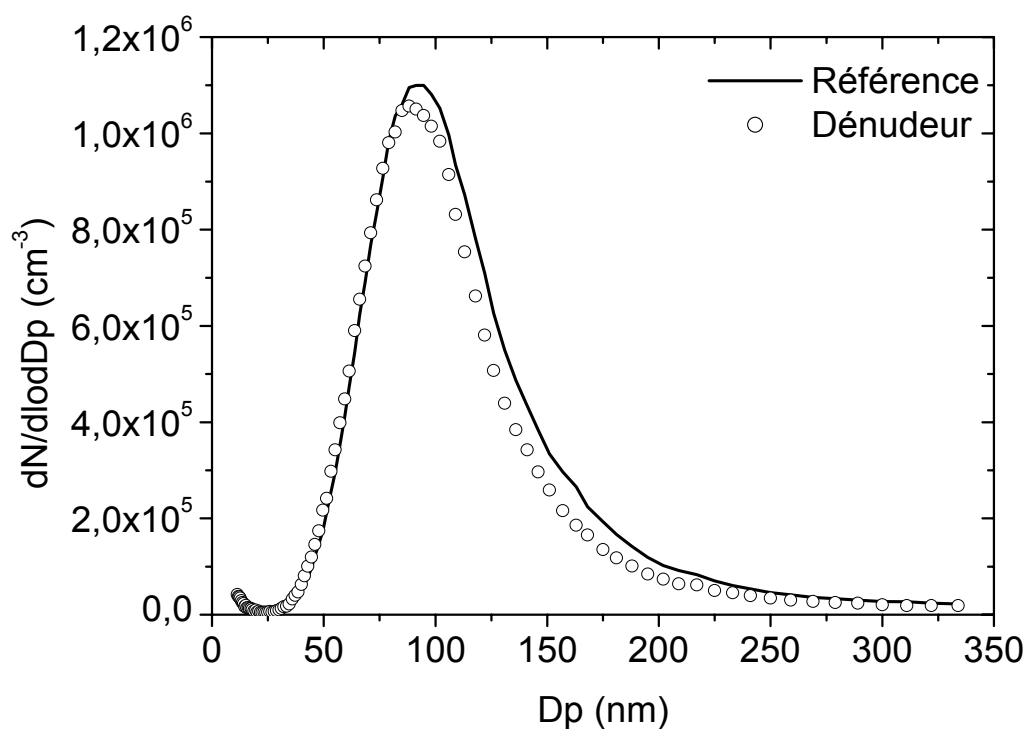


Figure 3-7 : distribution en nombre d'aérosols produits par l'oxydation de l' α -pinène par l'ozone avec et sans tube dénudeur.

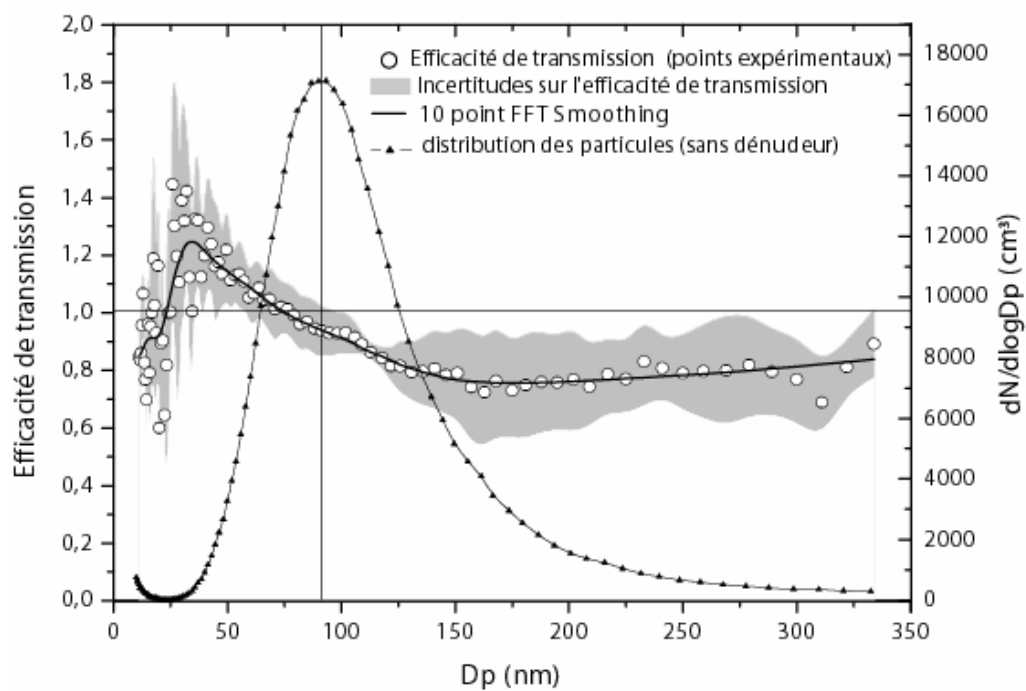


Figure 3-8: fonction de transfert du tube dénudeur pour l'aérosol produit par ozonolyse de l' α -pinène.

* Discussion

L'efficacité de transmission à travers le tube dénudeur semble donc être régie par des processus de partition gaz/particules des composés organiques. En effet, dans le dénudeur la phase gazeuse de ces composés organiques est piégée par les plaques imprégnées de charbon actif. Leur concentration en phase gazeuse diminue dans le tube dénudeur engendrant une modification de l'équilibre Gaz/Particules pour ces composés en équilibre entre les phases. Pour rétablir l'équilibre, une fraction de ces composés organiques est transférée de la phase particulaire vers la phase gazeuse. Ce transfert est accompagné d'une perte de matière, et donc le diamètre des particules diminue. Il en résulte un déplacement de la distribution granulométrique vers les plus fines particules. Un tel phénomène de pertes de matière en phase particulaire au cours de la traversée d'un système dénudeur a déjà été suggéré par Kamens et Coe (1997), mais il s'agit ici de la première mise en évidence expérimentale directe.

Pour notre application, il s'agit de savoir si ce phénomène induit un artefact sur la mesure (*i.e.* une sous estimation des concentrations). En considérant que l'efficacité de piégeage des gaz dans le dénudeur n'est pas totale pour les composés organiques présents initialement en phase gazeuse (cf I.2.1) et que l'équilibre entre les phases est établi à la sortie du tube dénudeur (c'est-à-dire que la quantité de composés désorbés correspond exactement à celle des composés piégés sur les plaques du dénudeur), ce phénomène n'induit probablement pas d'artefact supplémentaire dans la mesure effectuée par le TDCIAMS.

I.3 Conclusions

L'efficacité de volatilisation de la partie chauffante de la source d'ionisation du TDCIAMS ainsi que les efficacités de piégeage des gaz et de transmission des particules dans le tube dénudeur ont été mesurées et les conditions de prélèvement ont pu être optimisées. Nos résultats montrent des efficacités de piégeage des espèces en phase gazeuse dans le dénudeur supérieures à 90%. Il a également pu être mis en évidence que le diamètre des particules après passage dans le dénudeur est légèrement modifié en faveur des particules les plus fines en raison d'une modification de l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase particulaire. En tenant compte de cette observation, la caractérisation de l'interface aérosol a montré que l'efficacité de volatilisation des particules augmente lorsque la masse totale de particules

diminue. Ces efficacités de volatilisation sont de (i) 100% à 200°C pour une masse totale de particule de $73\mu\text{g.m}^{-3}$ (aérosol organique secondaire formé par ozonolyse du 2-butèn-1-ol), (ii) 96% à 250°C pour une masse totale de particules de $250\mu\text{g.m}^{-3}$ (aérosol organique secondaire formé par ozonolyse de l' α -pinène), et (iii) 91% à 300°C pour une masse totale de particules de $1000\mu\text{g.m}^{-3}$ (aérosol organique secondaire formé par ozonolyse de l' α -pinène). Nous en concluons que la nature des particules et leur concentration en masse influence les performances du TDCIAMS. Ces efficacités sont toutefois totalement satisfaisantes et permettent les études quantitatives de l'AOS.

II TDCIAMS : de l'ionisation à la quantification

Après avoir caractérisé les performances de l'interface aérosol, de nombreuses étapes de caractérisation sont encore nécessaires afin d'obtenir des résultats quantitatifs. La seconde partie de ce chapitre est dédiée à l'optimisation des paramètres du spectromètre de masses, au traitement du signal, à la calibration de l'instrument et aux incertitudes de mesure.

Ce travail s'appuie sur les composés organiques secondaires générés par ozonolyse de l' α -pinène. Ce système a été choisi car il est l'un des principaux pourvoyeurs d'AOS au niveau global (près de 20% de la production globale d'AOS selon Chung et Seinfeld, 2002). A ce titre, il est l'un des plus étudiés et a fait l'objet de nombreux travaux. La confrontation de nos résultats à ceux déjà publiés permettra l'inter-comparaison du TDCIAMS aux autres techniques précédemment développées, finalisant ainsi sa validation.

II.1 Les composés étalons

Les précédentes études (Winterhalter et al., 2003, Yu et al., 1998, Calogirou et al., 1999, Glasius et al., 2000) ont pu identifier plus d'une trentaine de composés dans l'aérosol organique secondaire formé par oxydation de l' α -pinène (Winterhalter et al., 2003).

Parmi ces molécules, nous avons choisi 7 composés représentatifs, dont les principales caractéristiques sont présentées dans le tableau 3-4. Six de ces composés sont commerciaux. Le pinonaldéhyde a été synthétisé en collaboration avec le laboratoire de Synthèse par Voie Organométallique (Université Aix-Marseille III) selon la méthode de Barton et Fontana (1996). Le protocole expérimental employé est présenté en annexe 2.

De plus, afin de calibrer le TDCIAMS sur une gamme de masse plus large, nous avons utilisé la nopinone, composé caractéristique de l'ozonolyse du β -pinène.

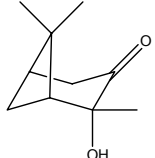
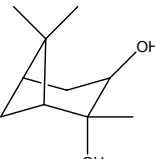
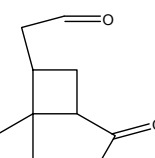
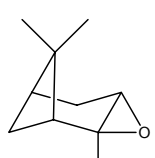
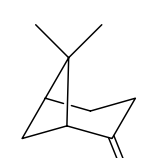
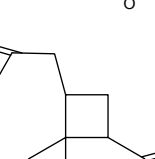
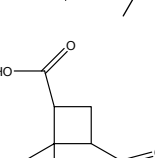
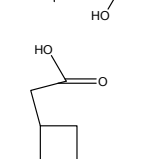
| Composés identifiés | Formule/ Structure | MW (g mol ⁻¹) | Densité | p [°] _L (Torr) à 298 K ^(a) | Teb (°C) |
|----------------------|---|------------------------------|---------|---|-------------|
| 2-hydroxy-3-pinanone |  | 168,2 | 1,059 | 2,5.10 ⁻¹ | 245 |
| Pinandiol |  | 170,2 | 1,04 | 5,9.10 ⁻⁴ | 239,3 |
| Pinonaldéhyde |  | 168 | 1,0261 | 3.10 ⁻² | 256,2 |
| α-pinène-oxyde |  | 152 | 0,964 | 8,7 | 137,3 |
| Nopinone |  | 138,2 | 0,981 | 8,8 | 209 |
| Acide Pinonique |  | 184,2 | 1,04 | 6,7.10 ⁻⁵ | 328,6 |
| Acide Norpinique |  | 172 | 1,18 | 3,2.10 ⁻⁶ | 337,2 |
| Acide Pinique |  | 186,2 | 1,15 | 3,4.10 ⁻⁷ | 370,7 |

Tableau 3-4 : propriétés physico-chimiques des standards utilisés.^(a) estimation par la méthode de Zhao et al. (1999) (Annexe 3)

II.2 Fragmentations et mode d'analyse : MS et MS/MS

Afin de pouvoir réaliser une calibration sur un mélange complexe, nous devons tout d'abord travailler indépendamment sur les composés afin de connaître leurs fragmentations dans la source et dans la cellule de collision (Q2) (figure 2-5, Partie 2 chapitre 2) et d'optimiser la sensibilité pour les fragments d'intérêt. La description de l'optimisation des différents paramètres de l'analyse pour chaque molécule est détaillée en annexe 4.

II.2.1 Fragmentation des composés dans la source d'ion et analyse en mode MS

Comme décrit au chapitre 2 (§I.1.2.2), des ions primaires sont produits par la décharge corona qui vont arracher ou fournir un proton aux molécules à analyser, selon le mode préférentiel d'ionisation de ces molécules, pour former les ions moléculaires ($[M-H]^-$ ou $[M+H]^+$). Ce processus d'ionisation peut également engendrer une fragmentation de la molécule. Les ions ainsi formés sont ensuite analysés par le premier quadripôle (Q1).

Les spectres de masses des 8 molécules références sont présentés sur la figure 3-9. Ces spectres ont été optimisés pour chaque mode d'ionisation (négatif et positif). Les paramètres d'ionisation optimisés (Annexe 4) constituent donc un compromis entre les paramètres optimum pour chaque molécule analysée dans un mode d'ionisation donné. Ils ont été obtenus par injection en continu de solutions contenant 1 composé (C=1 mM) dilué dans le méthanol. Aucun des produits détectés dans un mode n'a été détecté dans l'autre mode.

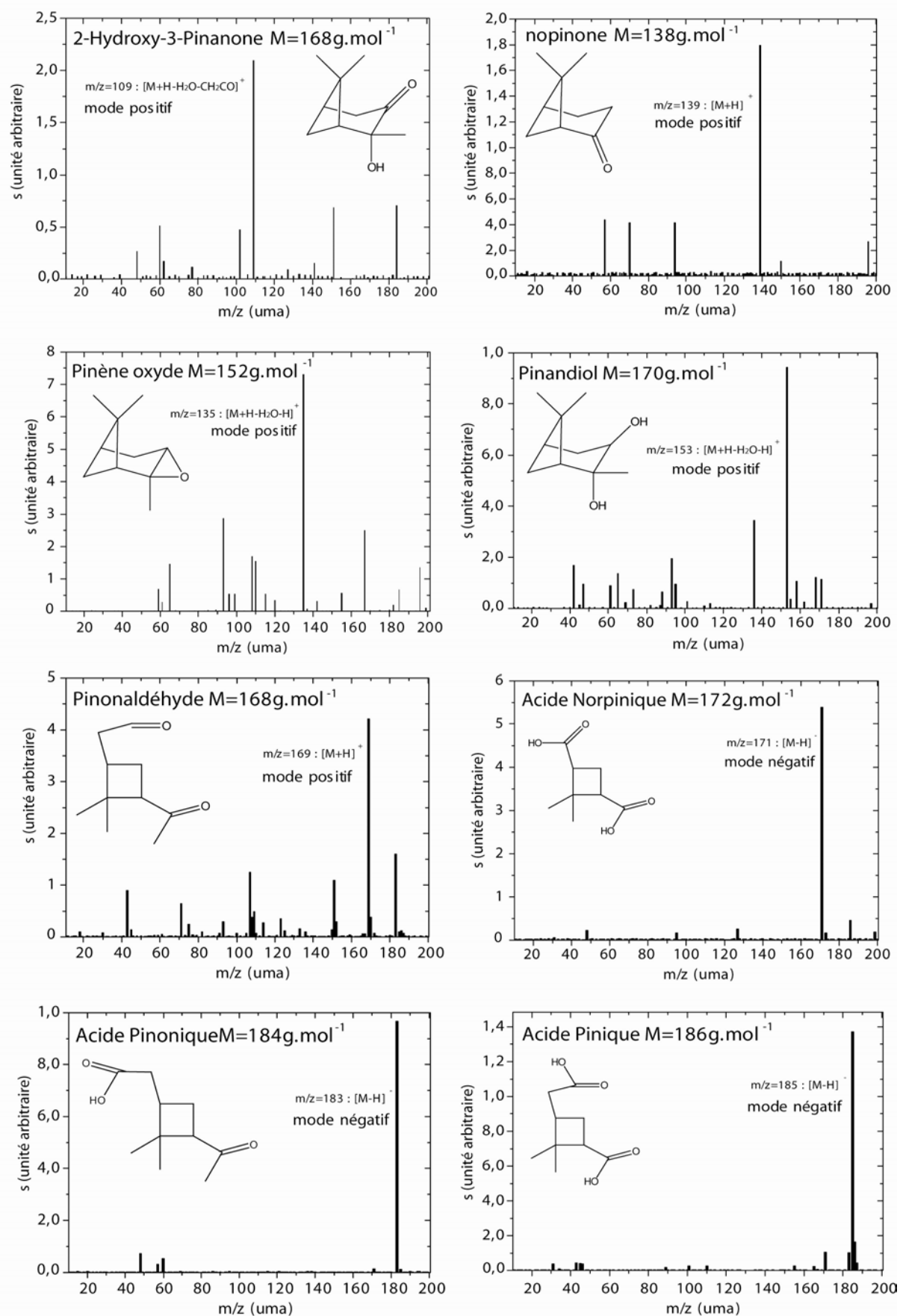


Figure 3-9 : fragmentation des composés en mode MS simple.

Notons également qu'aucun fragment n'a été observé au delà de 200 uma.

A l'exception du pinandiol, de l' α -pinène oxyde et de la 2-hydroxy-3-pinanone, toutes les ionisations ont pu être optimisées de telle sorte que l'ion moléculaire soit majoritaire. Cette optimisation est particulièrement efficace pour les acides, analysés en mode négatif, pour lesquels la fragmentation est quasiment inexistante et l'ion moléculaire représente le seul fragment significatif. En mode positif, la fragmentation est plus marquée. Le fragment neutre perdu est le plus souvent H₂O. Cette fragmentation non négligeable entraînera une interprétation des spectres de masses obtenus par le TDCIAMS plus délicate pour ce mode. Pour la 2-hydroxy-3-pinanone, qui possède la même masse moléculaire que le pinonaldéhyde, le fragment $m/z=109$ est choisi pour caractériser ce composé. Il est toutefois important de noter que l'ionisation du pinonaldéhyde engendre également un fragment à $m/z=109$. Une correction devra donc être appliquée à l'intensité de ce fragment pour distinguer la contribution provenant de 2-hydroxy-3-pinanone de celle provenant de la fragmentation du pinonaldéhyde. Cet exemple illustre la difficulté de l'interprétation sans équivoque des spectres de masses obtenus en mode MS simple. Une dimension supplémentaire à l'identification des molécules et à la séparation des fragments est obtenue par le mode d'analyse MS/MS.

II.2.2 Fragmentation dans la cellule de collision et analyse en mode MS/MS

Ce mode d'analyse permet l'étude quantitative de composés préalablement choisis. Elle constitue ainsi un complément à l'analyse MS simple mais ne donne donc pas accès à l'exploration exhaustive qualitative de la matrice analysée.

Tout en conservant les paramètres précédemment établis pour l'analyse en mode MS, chaque étalon ($C = 1 \text{ mM}$) est injecté en continu à un débit de $13,5 \text{ } \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$. Sélectionné par le premier quadripôle (Q1), l'ion parent majoritaire est fragmenté dans la cellule de collision (Q2) et les ions fils sont analysés par le troisième quadripôle (Q3).

La pression d'argon dans la cellule de collision est un paramètre invariant pour une méthode donnée. Dans le cadre de notre application, cette pression a été fixée à une valeur de 2 mTorr, valeur optimale pour la quantification des standards étudiés. Les fragmentations optimisées pour chaque composé sont illustrées par la figure 3-10.

En mode négatif, les acides perdent systématiquement un fragment neutre CO₂, de masse 44, dans la cellule de collision. L'optimisation du signal a consisté à ajuster les différents

paramètres de collisions et de sélections des fragments fils (Annexe 4) afin de favoriser la perte de ce fragment CO_2 . Ainsi, par exemple, l'acide pinique sera analysé en suivant le fragment 141 provenant du fragment 185.

En mode positif, une très importante fragmentation dans la cellule de collision est observée pour toutes les molécules. Ainsi aucun ion fils ne peut être caractérisé avec une intensité suffisante permettant une détection et donc une quantification satisfaisante.

La détection et la quantification des composés en mode positif se limiteront donc à une étude en mode MS simple pour les produits d'oxydation de l' α -pinène. Des précautions seront donc nécessaires.

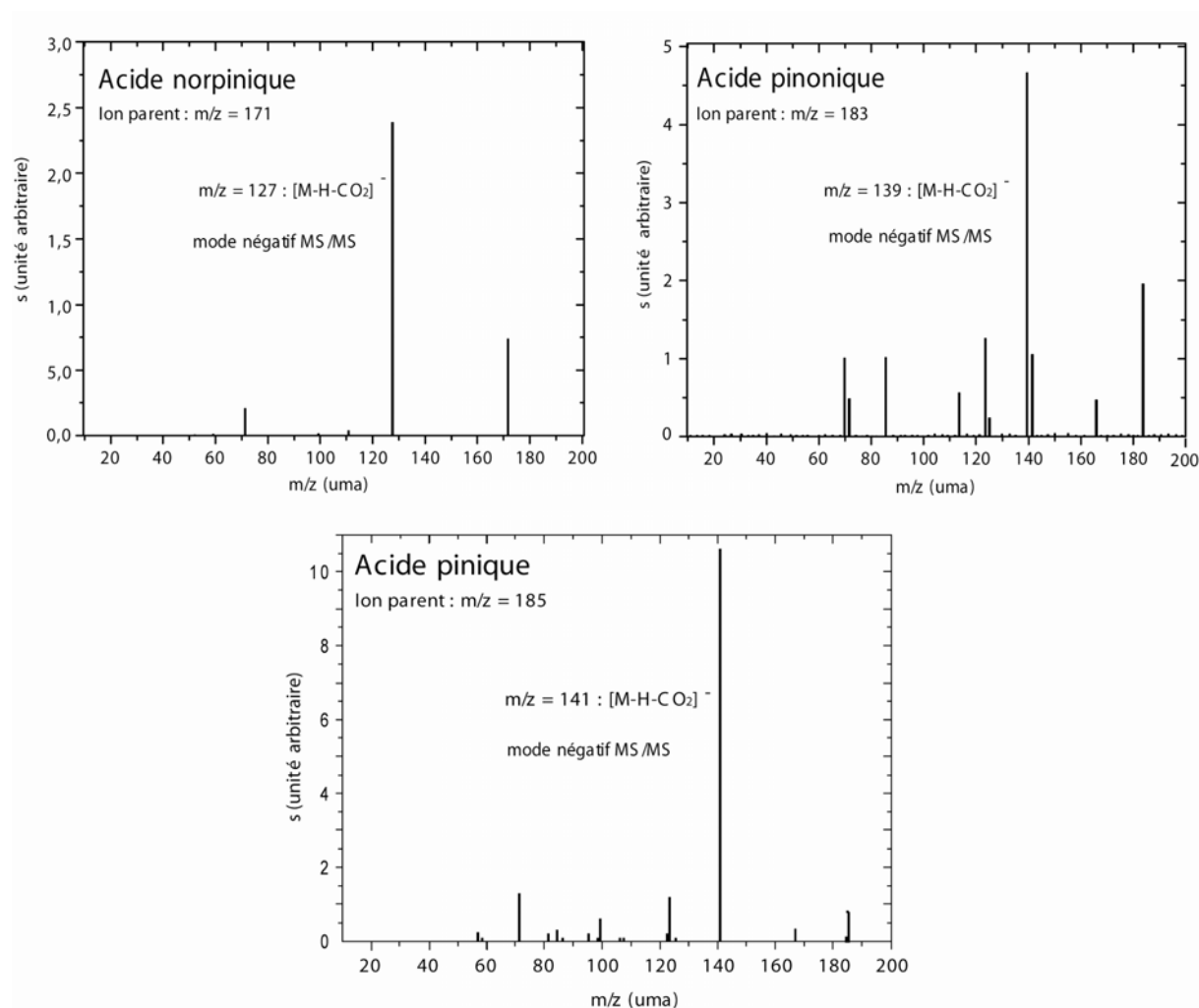


Figure 3-10 : fragmentation des ions en mode négatif MS/MS.

II.3 Traitement du signal et reproductibilité

II.3.1 Traitement du signal

II.3.1.1 Acquisition des données

Avant de déterminer quantitativement la variabilité de la mesure, nous avons procédé à une diminution qualitative de cette variabilité.

Le logiciel utilisé pour le traitement de données du spectromètre de masses (star) effectue par défaut une acquisition de spectre toutes les 0,2 s (temps de scan). Ce paramètre induit une forte variabilité sur la valeur du signal en acquérant environ 300 spectres par minute. En augmentant ce temps de scan, cette variabilité diminue avec le nombre de point de mesure (spectres acquis).

Afin de diminuer au maximum la variabilité du signal, nous avons augmenté le temps de scan jusqu'à la valeur de 2 s (valeur maximale permise par le logiciel). Ceci nous permet d'acquérir 30 spectres par minute, valeur tout à fait satisfaisante, et de diminuer notablement la variabilité.

Cependant, cette variabilité reste élevée et nécessite une approche quantitative, que nous allons aborder dans le paragraphe suivant.

II.3.1.2 Variabilité du signal selon le mode

La figure 3-11 représente la variabilité du signal en mode positif (a), négatif (b) et négatif MS/MS (c). Les points observés correspondent à l'écart type sur la valeur moyenne (sur 1 minute) du signal du pic de l'ion majoritaire des étalons utilisés, avec un temps de scan de 2 s. Ils ont été obtenus aussi bien en configuration APCI/MS/MS qu'en configuration TDCIAMS et pour les huit étalons utilisés. Cette approche nous permet de caractériser la variabilité du signal indépendamment des composés étudiés et uniquement par rapport à la valeur du signal obtenu et du mode utilisé.

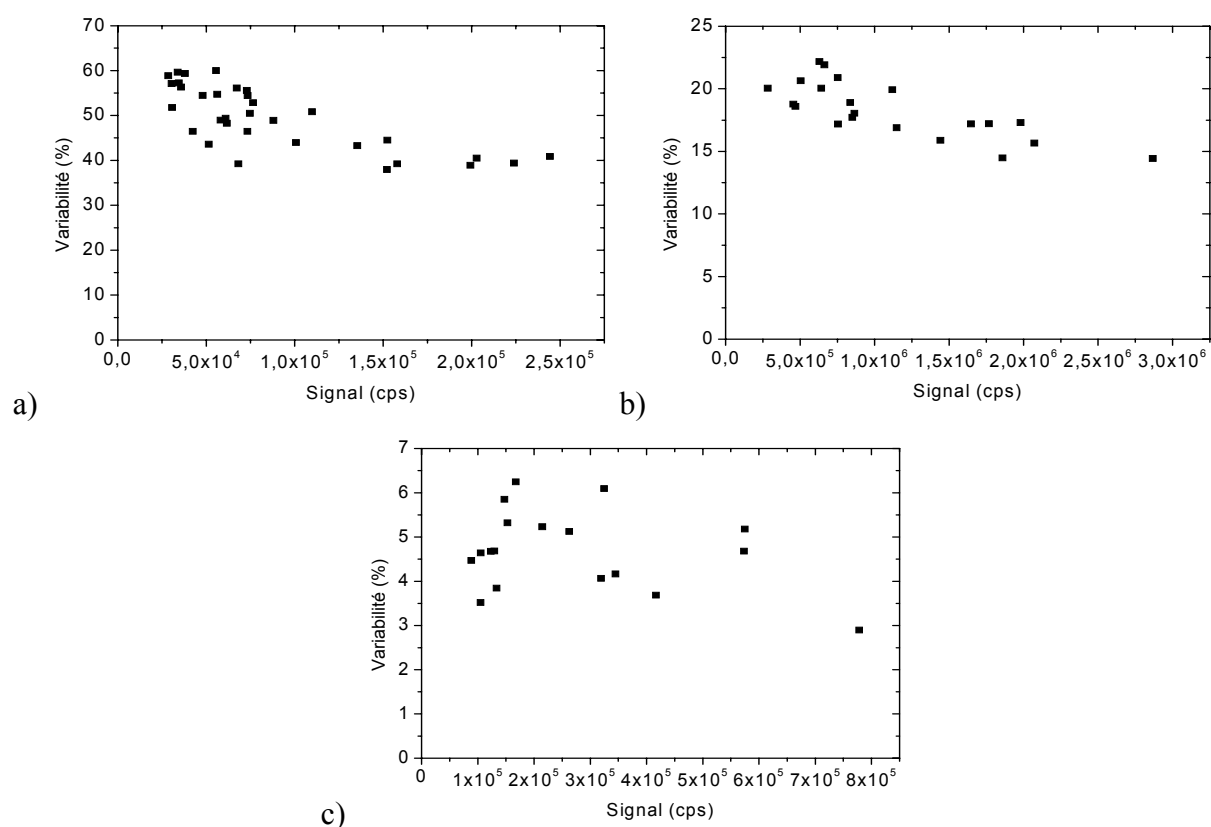


Figure 3-11 : Variabilité du signal en mode a) positif MS, b) négatif MS, et c) négatif MS/MS.

La variabilité du signal dépend fortement du mode utilisé. Ainsi, si elle est très élevée en mode positif MS (entre 40 et 60%), elle reste inférieure à 25% en mode négatif MS et à 7% en mode négatif MS/MS. Notons également qu'en mode positif cette variabilité diminue lorsque le signal augmente, puisque pour une valeur du signal de $2,5 \cdot 10^4$ cps elle est de 60%, alors que pour une signal supérieur à $2 \cdot 10^5$ cps, la variabilité est inférieure à 40%. La même tendance a été observée en mode négatif MS.

Le mode négatif MS/MS sera préférentiellement utilisé (par rapport au mode négatif MS) car en plus de limiter l'ambiguïté d'identification des molécules, il induit une variabilité du signal très faible (inférieure à 6% pour la plupart des points de mesure).

La variabilité observée implique qu'à chaque point expérimental est associé un écart type important, particulièrement en mode positif MS (entre 40 et 60%).

Si la variabilité du signal précédemment discuté est potentiellement préoccupante, particulièrement en mode positif, le point crucial réside dans la capacité de l'instrument à

fournir une mesure invariante quand il est soumis à une même quantité de composés à analyser.

II.3.2 Reproductibilité des injections

Afin de déterminer cette reproductibilité, 11 injections consécutives d'une solution contenant les huit composés choisis précédemment ont été réalisées. Pour chaque injection, la solution est analysée en mode positif, négatif et négatif MS/MS selon les procédures mises en place précédemment (temps d'intégration : 1 min; temps de scan : 2 s). Entre chaque injection un nettoyage au méthanol et une alternance de 2 minute pour chaque mode sont effectués. Pour chaque composé et chaque injection, seule la valeur moyenne du signal obtenu est extraite. Pour un composé donné, la reproductibilité analytique est donc caractérisée par le rapport entre l'écart type sur les valeurs moyennes précédemment extraites et la valeur moyenne globale du signal.

Le tableau 3-5 rassemble les résultats obtenus pour les huit composés.

| composé | Mode d'analyse | Signal moyen obtenu (cps) | Ecart type (cps) | Ecart type (%) |
|------------------------|----------------|---------------------------|------------------|----------------|
| 2H3P | Positif MS | $3,2 \cdot 10^5$ | $1,3 \cdot 10^4$ | 3,9 |
| α -pinène oxyde | Positif MS | $2,4 \cdot 10^5$ | $1,4 \cdot 10^4$ | 6,0 |
| nopinone | Positif MS | $3,8 \cdot 10^5$ | $1,7 \cdot 10^4$ | 4,3 |
| pinandiol | Positif MS | $1,1 \cdot 10^5$ | $1,1 \cdot 10^4$ | 10,1 |
| pinonaldéhyde | Positif MS | $2,3 \cdot 10^5$ | $1,4 \cdot 10^4$ | 6,0 |
| Acide Norpinic | Négatif MS | $1,6 \cdot 10^6$ | $7,6 \cdot 10^4$ | 4,7 |
| Acide pinonic | Négatif MS | $2,8 \cdot 10^6$ | $1,1 \cdot 10^5$ | 3,8 |
| Acide pinique | Négatif MS | $1,3 \cdot 10^6$ | $7,4 \cdot 10^4$ | 5,4 |
| Acide Norpinic | Négatif MS/MS | $2,8 \cdot 10^5$ | $1,0 \cdot 10^4$ | 3,6 |
| Acide pinique | Négatif MS/MS | $2,2 \cdot 10^5$ | $6,0 \cdot 10^3$ | 2,8 |
| Acide pinonique | Négatif MS/MS | $1,9 \cdot 10^5$ | $4,9 \cdot 10^3$ | 2,6 |

Tableau 3-5 : Reproductibilité des injections en APCI/MS.

Si la reproductibilité varie selon les composés étudiés (entre 2,6% pour l'acide pinonique et 10,1% pour le pinandiol), elle ne dépasse pas 10,1%, quelque soit le mode. L'analyse est donc fiable.

II.4 Optimisation des rendements d'ionisation dans la source

II.4.1 Effet du débit de méthanol

Au chapitre 2 (§III.4), la nécessité d'ajouter une source de proton au flux d'air entrant dans l'APCI a été mise en évidence. Ces protons sont apportés par le méthanol, injecté en continu juste en amont du module de thermo-désorption de la source APCI. Si la présence de méthanol est indispensable à l'ionisation, la question de la quantité nécessaire à ajouter et donc du débit d'injection reste entière. Warscheid et al. (2003) ont néanmoins montré qu'un débit de méthanol supérieur à $5 \mu\text{L}.\text{min}^{-1}$ suffisait pour obtenir des rendements d'ionisation constants.

Le système d'injection du méthanol dans le TDCIAMS ne permettant pas un contrôle optimal du débit particulièrement pour les faibles valeurs ($<5 \mu\text{L}.\text{min}^{-1}$), l'étude de l'influence du débit de méthanol s'est limitée à s'assurer que les rendements d'ionisation étaient stables pour une large gamme de débits. La génération dans un effluent gazeux d'un flux constant des composés d'intérêt étant extrêmement délicate à assurer, une approche indirecte a été mise en place. Elle consiste à injecter des solutions étalons dans l'APCI, fonctionnant dans sa configuration commerciale, à des débits différents. A chaque débit testé, les concentrations des solutions étalons sont ajustées de telle sorte que les débits molaires des composés d'intérêt entrant dans la chambre d'ionisation soient constants. Ainsi pour chaque cas, la quantité de molécules d'intérêt à ioniser est constante, alors que la quantité de méthanol varie.

Deux solutions, contenant en proportion équimolaire les cinq composés analysés en mode positif, à deux concentrations différentes ont été préparées (tableau 3-6). L'une de ces deux solutions est injectée à un débit de $9,7 \mu\text{L}.\text{min}^{-1}$ et l'autre à un débit de $24,4 \mu\text{L}.\text{min}^{-1}$, de telle sorte que le débit molaire de chaque composé injecté dans la source soit de $6,5.10^{-10} \text{ mole}.\text{min}^{-1}$. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3-12.

| C (mM) | Débit ($\mu\text{L}.\text{min}^{-1}$) | Débit ($\text{mole}.\text{min}^{-1}$) ^(a) |
|--------|---|--|
| 0,067 | 9,7 | $6,5.10^{-10}$ |
| 0,027 | 24,4 | $6,5.10^{-10}$ |

Tableau 3-6 : débits volumiques et molaires en entrée de l'APCI/MS. ^(a) débit molaire de chaque composé.

Pour les deux débits testés, l'intensité du signal pour les 5 composés est identique, aux incertitudes près (figure 3-12). Les rendements d'ionisation sont donc indépendants du débit de méthanol, dans les conditions testées.

Nous avons opté pour un débit d'ajout de méthanol de $9,7 \mu\text{L}.\text{min}^{-1}$. Ce choix nous permet de nous affranchir de la formation de gouttelettes de méthanol en amont du module de thermo-désorption de l'APCI, qui pourraient piéger les composés à analyser. A ce débit le méthanol est immédiatement vaporisé au contact de l'effluent gazeux.

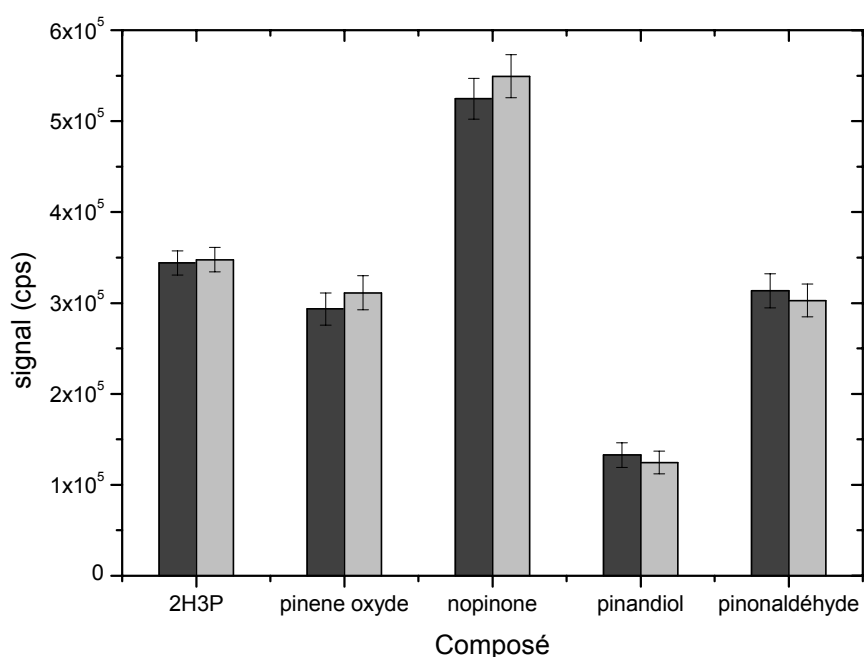


Figure 3-12 : effet du débit de méthanol sur l'intensité du signal pour les cinq composés injectés en mode MS simple positif et deux débits de méthanol différents.

II.4.2 Effet de la composition du gaz vecteur

En mode d'ionisation négatif, le paramètre primordial à caractériser est l'influence de la composition du gaz d'ionisation sur les rendements d'ionisation. Comme exposé au chapitre II, la déprotonation des molécules d'intérêt dans la source APCI du TDCIAMS est initiée par les ions primaires O^{2-} . L'oxygène est apporté par l'effluent gazeux à analyser.

Afin de déterminer la composition optimale du gaz d'ionisation et plus particulièrement l'influence de la proportion en dioxygène sur les efficacités d'ionisation, le dispositif expérimental présenté sur la figure 3-13 a été mis en place (François et al., 2005). Une solution aqueuse d'acide acétique ($C=1$ mM) est injectée en continu dans un serpentin dans lequel circule un gaz vecteur qui se charge progressivement en acide acétique gazeux jusqu'à l'équilibre de Henry. Au sortir du serpentin, le gaz chargé d'acide acétique est injecté dans le TDCIAMS et l'excès de solution aqueuse est recueilli. Trois proportions en dioxygène dans le diazote ont été testées comme gaz vecteur : 0%, 20% et 50%.

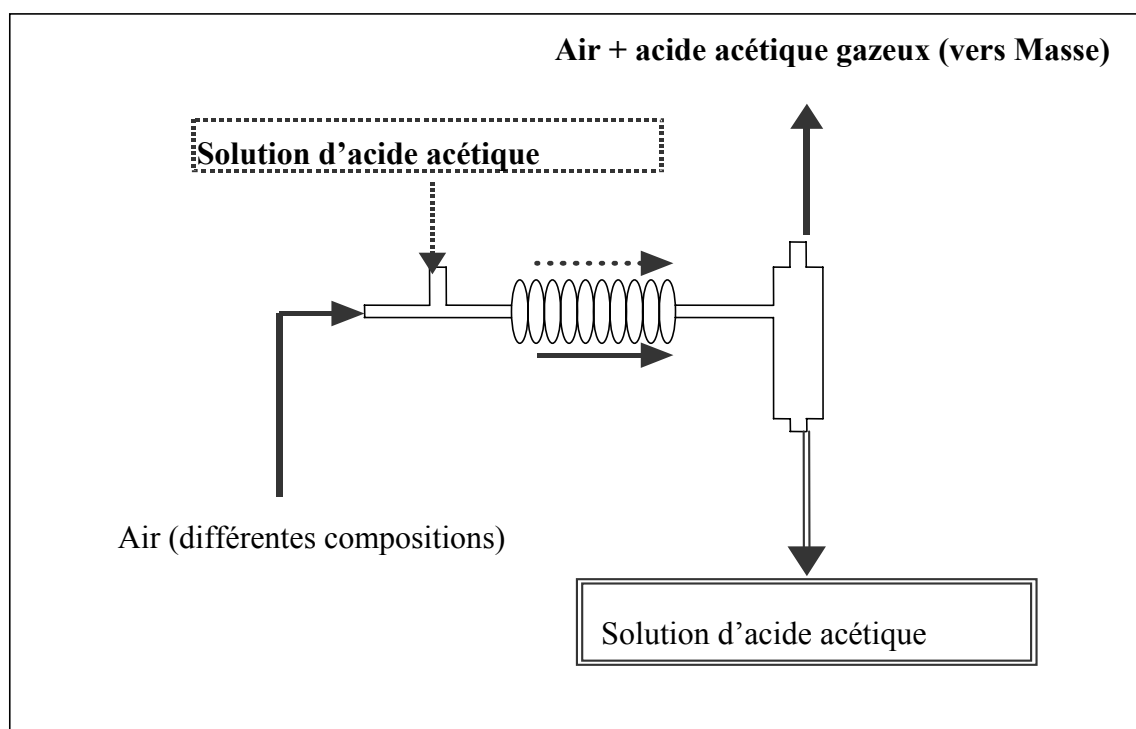


Figure 3-13 : système de génération d'un flux d'acide acétique gazeux : utilisation de l'équilibre de Henry.

L'analyse est réalisée en mode MS simple négatif et en suivant l'intensité du fragment $m/z=59$ ($[CH_3-COO^-]$). Comme le confirme la figure 3-14 la présence d'oxygène est

indispensable à l'ionisation en mode négatif et une proportion en dioxygène de 20% est suffisante. Aucune augmentation significative des rendements d'ionisation n'est en effet observée pour des proportions en dioxygène supérieures à 20%. L'air synthétique (20% en dioxygène) est donc totalement adapté à notre système.

Ainsi, lorsque l'analyse porte sur des particules en suspension dans l'air, aucune addition d'oxygène supplémentaire n'est nécessaire.

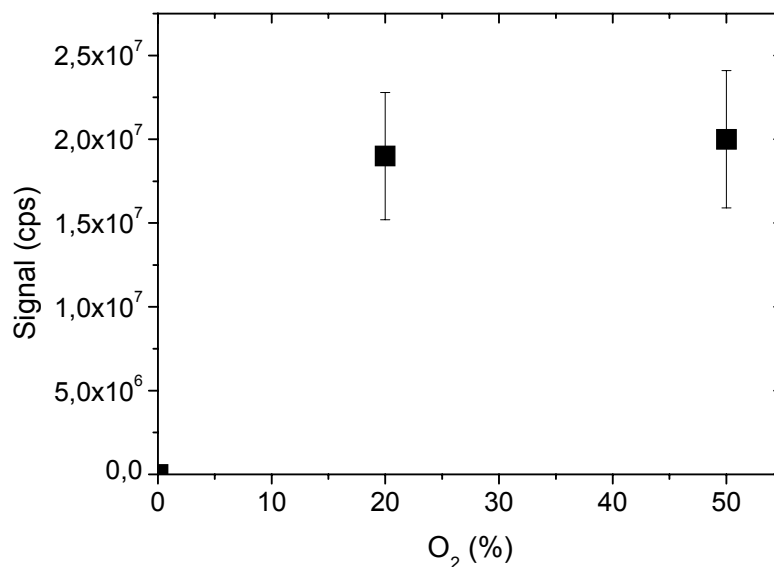


Figure 3-14 : influence du taux d'oxygène dans le gaz d'ionisation sur la réponse du TDCIAMS pour une introduction d'acide acétique constante.

II.5 Calibrations

Comme décrit au chapitre 2 (§III.2), la gestion des débits des différents gaz entrant dans la source APCI a été conçue de telle sorte que le temps de résidence des composés d'intérêt dans la source d'ions soit identique quelque soit la configuration du spectromètre de masse (commercial -injection liquide- et TDCIAMS). Ce choix permet de calibrer le TDCIAMS directement en injection liquide. Une calibration en mode TDCIAMS, pour laquelle les composés sont injectés en phase gazeuse, a également été réalisée et comparée à la calibration liquide.

II.5.1 Mode opératoire

▪ Calibration liquide

Après avoir déterminé les paramètres optimaux d'ionisation et de détection des produits étudiés, la calibration du TDCIAMS a été réalisée à l'aide d'une solution composée des 8 molécules choisies (tableau 3-4) diluées dans le méthanol. Dans cette solution, la concentration de chaque composé est identique. La calibration a été effectuée avec 11 solutions de concentrations comprises entre 0,01 mM et 0,20 mM.

Le débit de liquide est régulé par un pousse-seringue fonctionnant à $13,75 \mu\text{L}.\text{min}^{-1}$. Les débits des gaz de nébulisation, d'ionisation et de séchage sont respectivement de 1,5, 0,5 et $2,0 \text{ L}.\text{min}^{-1}$ (Chapitre 2, §III.2).

Les solutions sont injectées en infusion continue de la moins concentrée à la plus concentrée. Pour chacune de ces solutions, une analyse est effectuée en mode positif MS simple et une autre en mode négatif MS/MS.

Entre chaque mode d'analyse, des périodes de stabilisation du signal sont nécessaires. Ces périodes de stabilisation sont classiquement de 1 min pour une transition entre positif MS et négatif MS. Pour une transition entre une analyse MS et MS/MS, le temps de stabilisation est plus long, de l'ordre de 5 min, en raison du temps nécessaire pour remplir et vider le gaz de collision (Ar) dans le quadripôle 2.

▪ Calibration en phase gazeuse

Afin de s'assurer de l'invariance du signal observé entre les deux configurations du spectromètre de masse (commercial et TDCIAMS), une calibration en phase gazeuse du TDCIAMS a été testée.

La principale difficulté réside dans la génération des composés d'intérêt en phase gazeuse. Leur concentration doit, en outre, être connue avec précision et ajustable. La méthodologie employée a donc consisté à injecter les solutions précédemment préparées dans un flux d'air (air comprimé qualité 5.0) de débit $2 \text{ L}.\text{min}^{-1}$, débit d'utilisation du TDCIAMS (Chapitre 2, §III.2). Le débit d'injection des solutions est identique à celui utilisé précédemment (*i.e.* $13,75 \mu\text{L}.\text{min}^{-1}$). La zone d'injection est constituée d'un tube en forme de T en inox de diamètre $\frac{1}{4}$ de pouce et de longueur 5 cm placé juste en amont du module de thermo-

désorption de la source d'ions (figure 3-15). Ce tube est chauffé à l'aide d'un fil chauffant de telle sorte que la température en sortie du tube T est de 180°C. Ce chauffage est destiné à évaporer le méthanol et à limiter les pertes par adsorption sur les parois du tube des molécules étudiées.

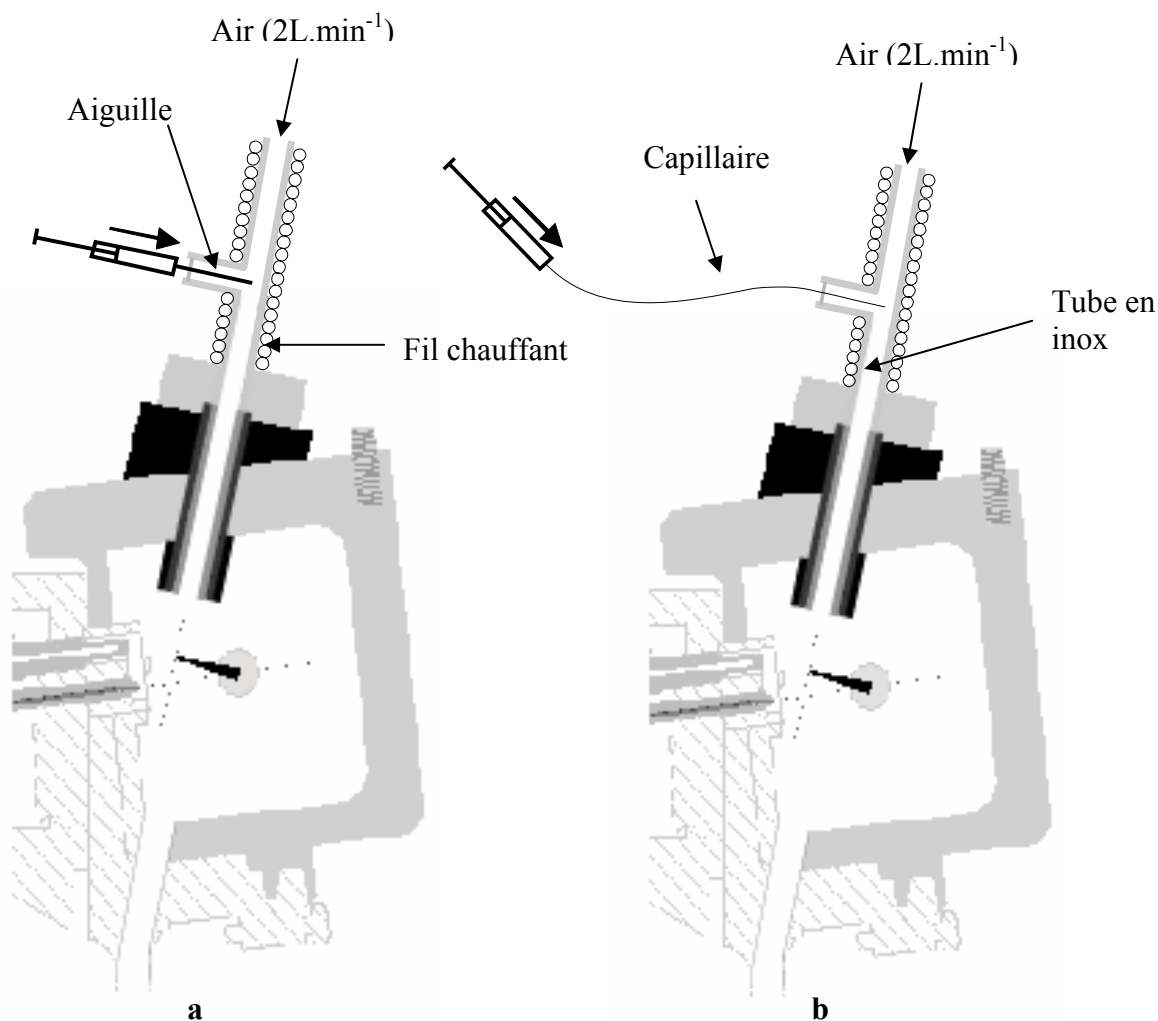


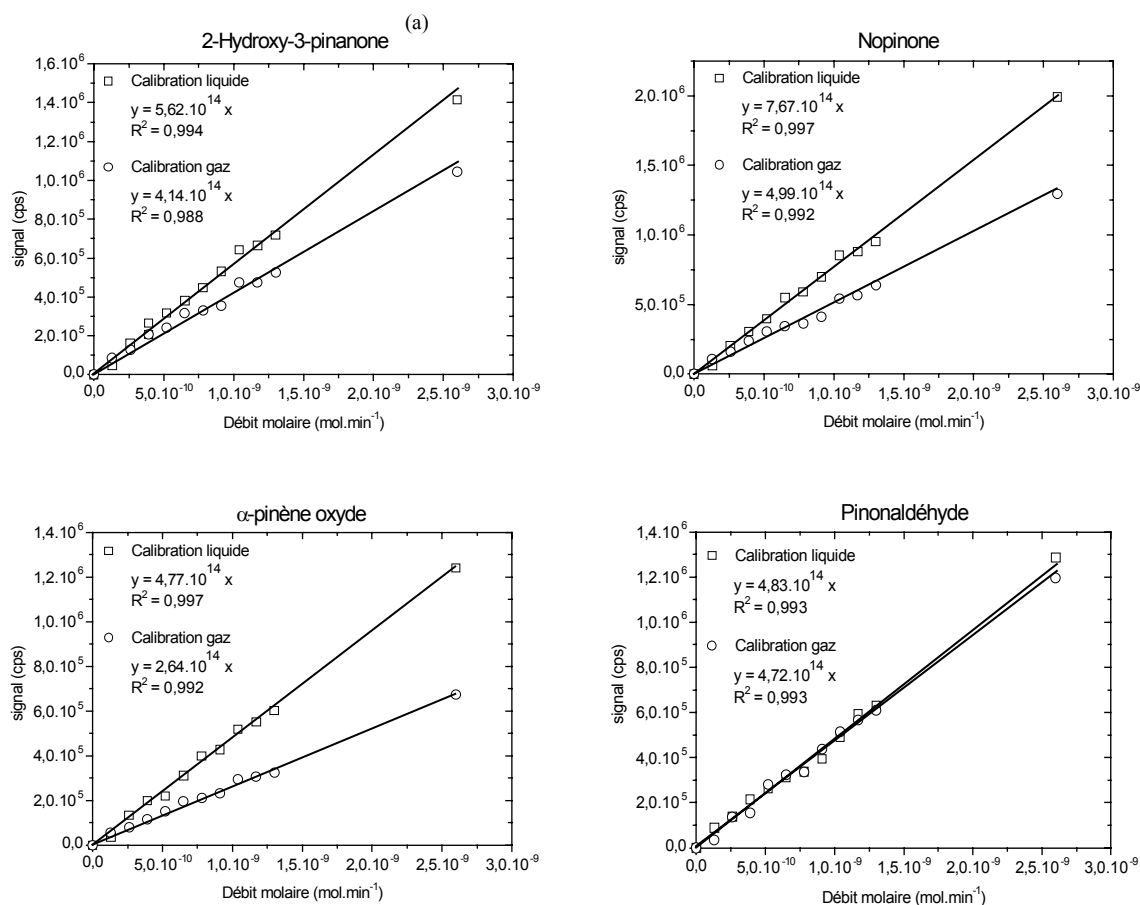
Figure 3-15a et 3-15b : systèmes d'introduction pour la calibration en phase gazeuse.

Deux configurations ont été testées (figure 3-15a et 3-15b). Dans la première (figure 3-15a), la solution étalon est injectée à l'aide d'une seringue de 1 mL et d'une aiguille de diamètre interne 100 μm perpendiculairement au flux d'air entrant dans l'APCI. Ce système n'a pas permis d'obtenir un signal stable, vraisemblablement en raison d'un phénomène de formation de gouttelettes à la sortie de l'aiguille de la seringue, qui périodiquement pénètrent dans l'APCI induisant une introduction séquentielle des étalons dans la source APCI.

Dans la seconde configuration (figure 3-15b), l'aiguille a été remplacée par un capillaire de même diamètre (4 μm) que celui utilisé en injection liquide classique (chapitre 2). Ce système permet d'obtenir un filet de liquide continu qui, chauffé à 180°C, doit permettre la volatilisation et l'introduction homogène des étalons. Ce système a permis d'obtenir une variabilité du signal du même ordre que celle observée au paragraphe II.3.1.2. Notons que la position de la sortie du capillaire a été calculée pour se situer au centre du flux d'air descendant. Toutefois, aucun contrôle visuel n'est possible et une variabilité significative du signal est observée à la moindre modification de cette position. La position a été maintenue constante durant toute la durée de l'expérience.

II.5.2 Droites de calibration : Liquide vs gaz

Les droites de calibration obtenues en phase gazeuse et liquide sont présentées figure 3-16.



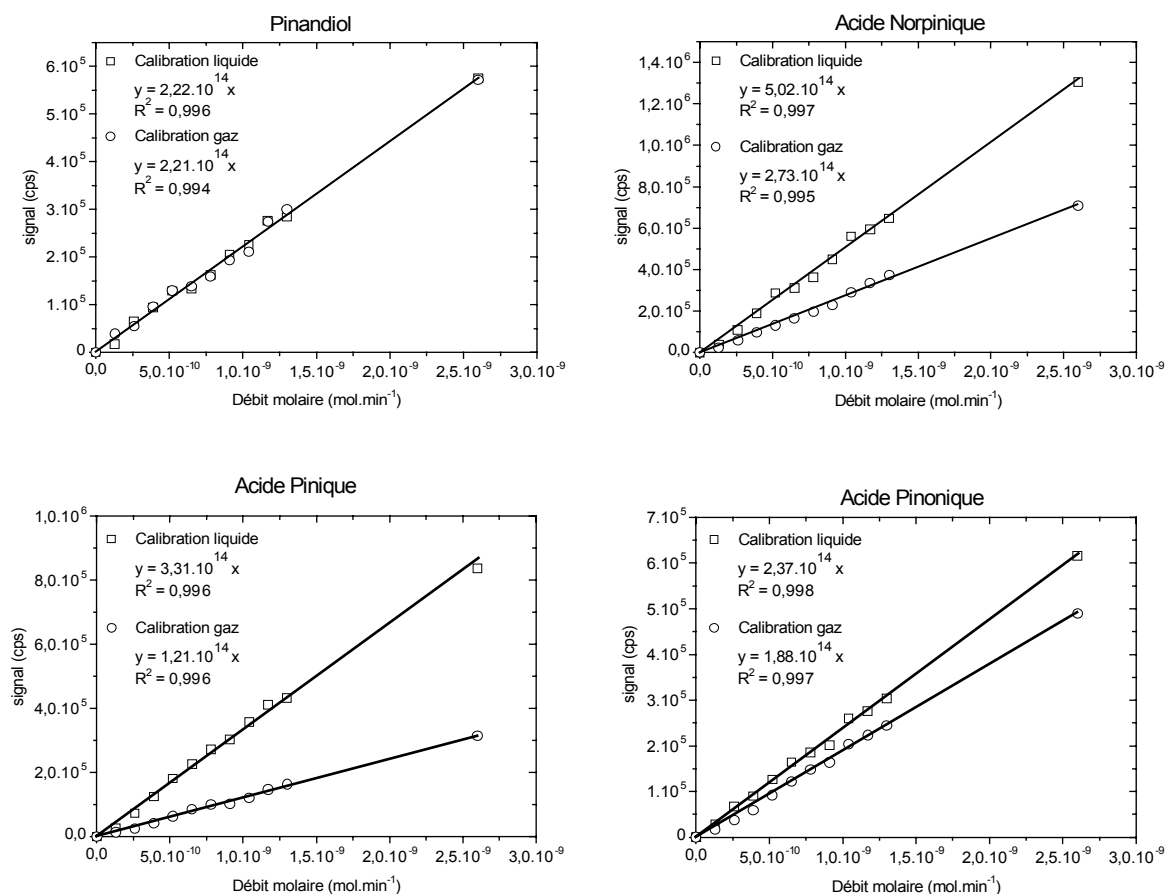


Figure 3-16 : Droites de calibration obtenues pour les huit étalons étudiés en mode d'injection liquide et gazeuse. Les blancs ont été retranchés pour l'obtention de ces droites de calibration. ^(a) pour la 2-hydroxy-3-pinanone les contributions au fragment 109 du Pinonaldéhyde ont été retranchées.

Pour chaque composé et quelle que soit la méthodologie de calibration employée, une forte linéarité ($R^2 > 0,98$) est observée dans la gamme de concentration testée ($< 2,5 \cdot 10^{-9}$ mole.min⁻¹). Si pour le pinonaldéhyde et le pinandiol aucune différence n'est observée entre les deux méthodes de calibration, pour les 6 autres composés les pentes calculées lors de la calibration en phase gazeuse sont systématiquement inférieures à celles déterminées en phase liquide. L'écart le plus important entre les deux modes de calibration est observé pour l'acide pinique, où un facteur proche de 3 est mis en évidence.

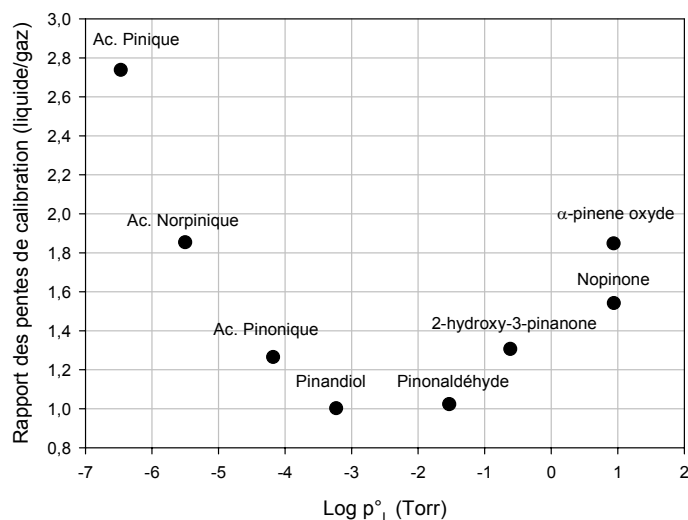


Figure 3-17 : Rapport entre les pentes de calibration obtenues par injection liquide et gazeuse en fonction de la pression de vapeur des composés. Les pressions de vapeur sont estimées selon la méthodologie proposée par Zhao et al. (1999) (Annexe 3)

Expliquer les différences entre ces deux modes de calibration n'est pas aisé. Aucun biais systématique n'est observé et les différences dépendent de la nature du composé organique. La tension de vapeur semble jouer un rôle important comme illustré par la figure 3-17, représentant le rapport entre les deux modes de calibration en fonction du logarithme de la pression de vapeur de chaque composé. Les

pressions de vapeur ont été estimées par la méthodologie proposée par Zhao et al. (1999) (Annexe 3).

Pour les composés présentant des pressions de vapeur inférieures à celle du pinandiol, la différence entre les deux modes de calibration s'accroît au bénéfice de l'injection liquide. Ainsi, moins le composé est volatil, plus le signal détecté en mode de calibration en phase gazeuse est faible comparé à celui observé en mode injection liquide. Ces résultats sont cohérents avec des phénomènes de recondensation des composés sur les parois du tube en acier inoxydable au voisinage de la sortie du capillaire d'injection. Pour le pinonaldéhyde et le pinandiol, plus volatils, les pertes par recondensation ne sont pas significatives et aucune diminution de signal n'est observée. Il est beaucoup plus délicat d'interpréter les différences entre les deux modes de calibration pour les composés plus volatils que le pinonaldéhyde (2-hydroxy-3-pinanone, nopinone et α-pinène oxyde). Notons que parmi les étalons étudiés, deux de ces trois composés n'ont pu être caractérisés par leur fragment moléculaire lors de l'optimisation des fragmentations (§ II.2.1.1). Cette caractéristique commune témoigne d'une certaine instabilité de ces composés lors du processus de vaporisation/ionisation. Il est donc envisageable que ces composés soient thermiquement dégradés au cours de la phase d'injection/vaporisation en amont du module de thermo-désorption de l'APCI. Toutefois, aucune modification qualitative du spectre de masses n'est observée entre les deux modes de calibration. Cette hypothèse ne peut donc pas être confirmée et des travaux complémentaires doivent être entrepris pour mieux comprendre ce phénomène.

Néanmoins, il apparaît relativement clairement que les écarts observés entre ces deux modes de calibration sont essentiellement à mettre en relation avec des biais engendrés par le système employé pour générer les composés en phase gazeuse. Ces biais apparaissent, de plus, étroitement liés à la nature chimique des composés. Enfin, la concordance parfaite des deux modes de calibrations pour deux composés (pinandiol et pinonaldéhyde) assure un bon niveau de confiance aux calibrations liquides.

II.6 Limites de détection

Afin de caractériser au mieux notre instrument, il est nécessaire de déterminer les limites de détection propres aux composés quantifiés lors de l'étude. Nous nous attacherons donc ici à déterminer les limites de détection de l'appareil en mode MS/MS négatif et en mode MS simple positif.

Les limites de détection (a_1) sont calculées selon Freinberg (2004) :

$$a_1 = 3 \times \sigma + a_0 \quad \text{Equation 3-4}$$

où σ et a_0 représentent respectivement la variabilité (écart type) et l'intensité du signal obtenues pour le blanc. La valeur du blanc correspond à une moyenne de 15 blancs obtenus par injection de méthanol et d'air selon la procédure mise en place pour les mesures en configuration TDCIAMS (débit de méthanol de $9,75 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ et débit de prélèvement d'air de $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$).

La variabilité du signal a été déterminée dans le paragraphe II.3.1.2. Les limites de détection ainsi calculées sont présentées dans le tableau 3-7.

| | 2H3P | α -pinène oxyde | nopinone | pinandiol | pinonaldéhyde | acide norpinique | acide pinonique | acide pinique |
|--|----------------------|---------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Blanc a_0 | 20550 | 17710 | 14840 | 15220 | 16640 | 60030 | 59050 | 58540 |
| Ecart type σ | 12330 | 10630 | 8902 | 9130 | 9980 | 2700 | 2660 | 2630 |
| Débit molaire ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$) | $6,1 \cdot 10^{-11}$ | $6,7 \cdot 10^{-11}$ | $3,5 \cdot 10^{-11}$ | $1,2 \cdot 10^{-10}$ | $6,2 \cdot 10^{-11}$ | $1,6 \cdot 10^{-11}$ | $3,4 \cdot 10^{-11}$ | $2,4 \cdot 10^{-11}$ |
| Limite de détection ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) ^a | 5,1 | 5,1 | 2,4 | 10,2 | 5,2 | 1,4 | 3,1 | 2,2 |

Tableau 3-7 : détermination des limites de détection pour les 8 composés étudiés.

^a pour un débit de $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$

Pour l'ensemble des composés, la limite de détection est inférieure à $11 \mu\text{g.m}^{-3}$. La limite de détection est plus faible en mode négatif MS/MS qu'en mode positif, ceci en raison de l'importance du bruit de fond en mode positif. Pour une majorité des composés en mode positif (excepté le pinandiol), la limite de détection est cependant inférieure à $6 \mu\text{g.m}^{-3}$. En mode négatif MS/MS, cette limite de détection descend en dessous de $4 \mu\text{g.m}^{-3}$ et atteint $1,4 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour l'acide norpinique. Si les concentrations atmosphériques en phase particulaire sont inférieures à 1 ng.m^{-3} pour les composés étalons étudiés (Yu et al., 1999b), les concentrations habituellement rencontrées en chambre de simulation sont de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour ces mêmes composés (Winterhalter et al., 2003, Glasius et al., 2000). Le TDCIAMS est donc particulièrement adapté à la mesure en chambre de simulation atmosphérique et ne peut pas dans cette configuration être utilisé en atmosphère ambiante.

II.7 Conclusions

La caractérisation chimique du TDCIAMS allant de l'ionisation à la quantification des molécules organiques a été étudiée sur un système d'intérêt atmosphérique majeur : l'ozonolyse de l' α -pinène. Les produits de dégradation de l' α -pinène étudiés ont permis d'établir les limites de détection du système, sa reproductibilité, et une optimisation des paramètres d'ionisation et de la procédure de traitement du signal a été effectuée. L'étude de la fragmentation des ions issus des molécules choisies a montré globalement une faible fragmentation des ions mais aussi une fragmentation dépendante des molécules et du mode d'ionisation. D'autre part, la gestion des débits des différents flux de gaz entrant dans la source APCI, telle que décrite précédemment, permet une calibration de l'instrument dans sa configuration commerciale, c'est-à-dire en injection liquide. Enfin, le TDCIAMS présente des limites de détection élevées qui limitent son champ d'action aux chambres de simulation atmosphérique. Sans pré-concentrateur, il ne peut être déployé sur le terrain.

III Conclusion du développement du TDCIAMS

La caractérisation du TDCIAMS a permis de démontrer les capacités de cet instrument pour l'analyse quantitative en ligne de l'aérosol organique produit en chambre de simulation atmosphérique. Pour le dénudeur placé en amont du système, les efficacités de piégeage de la phase gazeuse sont supérieures à 90%.

L'étude de l'efficacité de transmission des particules par le dénudeur a, quant à elle, mis en relief un résultat original : la diminution de la taille des particules par transfert de la phase particulaire vers la phase gazeuse suite à l'adsorption de cette dernière sur les plaques imprégnées de charbon actif. Il s'agit, à notre connaissance, de la première mise en évidence directe de ce phénomène. De ce fait, il est difficile de déterminer précisément l'efficacité de transmission des particules dans le dénudeur. Néanmoins, les pertes peuvent être considérées comme marginales.

Les efficacités de volatilisation du module de thermo-désorption du TDCIAMS ont été déterminées pour plusieurs températures et atteignent plus de 96% à 250°C pour l'AOS généré par ozonolyse de l' α -pinène. D'autre part, ces expériences ont révélé la présence de matériaux réfractaires dans l'aérosol, qui ne peuvent être volatilisés par le module de thermo-désorption de la source APCI, même à une température de 300°C. Toutefois les efficacités de volatilisation sont tout à fait satisfaisantes pour la mesure en ligne de la composition chimique de l'AOS en chambre de simulation.

L'optimisation des paramètres d'analyse et du traitement du signal a permis de calibrer l'instrument avec des composés étalons caractéristiques de l'oxydation de l' α -pinène. Les limites de détection du système et sa reproductibilité ont été déterminées. De plus, l'appareil induit une faible fragmentation pour la plupart des molécules étudiées. Les limites de détection étant relativement élevées (entre 1,4 et 10,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), son utilisation est particulièrement adaptée à des mesures en chambre de simulation atmosphérique (CSA). La partie suivante est donc consacrée à son utilisation lors d'une campagne de mesure en CSA faisant partie du programme PRIMEQUAL et qui s'est déroulée en décembre 2005-janvier 2006 dans la CSA du LCSR à Orléans.

**Partie III : Applications du
TDCIAMS à l'aérosol
produit en Chambre de
Simulation Atmosphérique
(CSA)**

Introduction

Après avoir caractérisé les performances et défini les conditions optimales de fonctionnement du TDCIAMS, cette partie est axée sur l'application du TDCIAMS à la mesure de la composition chimique de l'aérosol organique. Pour cela, nous avons étudié la formation d'Aérosols Organiques Secondaires (AOS) en chambre de simulation atmosphérique à partir de l'ozonolyse de composés organiques volatils. Ces mesures ont été effectuées dans le cadre d'un programme PRIMEQUAL ("Génération et vieillissement des AOS"), la campagne s'est déroulée pendant le mois de décembre 2005 au LCSR à Orléans. Trois composés d'intérêt atmosphérique ont été étudiés : l' α -pinène ($C_{10}H_{16}$), le 2-méthylstyrène (C_9H_{10}) et l'indène (C_9H_8).

Le choix de l' α -pinène est détaillé dans la partie II et celui des deux autres composés sera exposé dans le chapitre 6.

Cette partie est divisée en trois chapitres (chapitres 4, 5 et 6).

Le chapitre 4 est consacré à la partie matériel et méthodes de la campagne de mesure. Tout d'abord, il décrit la chambre de simulation atmosphérique et tout le matériel analytique dédié à l'analyse de la phase gazeuse et de l'aérosol, puis la procédure utilisée lors des expériences pour chacun des composés étudiés.

Le chapitre 5 est dédié aux résultats obtenus lors de l'ozonolyse de l' α -pinène. Dans un premier temps, nos résultats sont comparés aux données de la littérature afin de valider le TDCIAMS. Ensuite, les résultats innovants apportés par le TDCIAMS sont discutés, pour enfin proposer un mécanisme pour l'ozonolyse de l' α -pinène et discuter de la formation des premiers noyaux d'aérosol.

Enfin, le chapitre 6 présente les résultats obtenus pour les deux autres composés, avec dans un premier temps le méthylstyrène et dans un deuxième temps l'indène. Pour les deux composés, les résultats sont présentés et intercomparés avec ceux obtenus par une autre méthode d'analyse des aérosols qui a participé à la campagne (SFE-GC-MS développé par Chiappini (2006)), pour enfin proposer un mécanisme d'ozonolyse de ces deux composés.

Chapitre 4 : Présentation de la campagne de mesure

I Dispositif expérimental

I.1 La chambre de simulation atmosphérique du LCSR

Les expériences d'ozonolyse ont été réalisées dans la grande Chambre de Simulation Atmosphérique (CSA) du LCSR d'Orléans, qui a permis la génération et le vieillissement d'aérosols organiques secondaires à partir de l'ozonolyse de trois composés organiques volatils : l' α -pinène, le 2-méthylstyrène et l'indène.

La CSA du LCSR ainsi que son dispositif analytique sont représentés sur les figures 4-1 et 4-10. Les parois de cette enceinte réactionnelle sont constituées de feuilles de téflon de 0,05 mm d'épaisseur. Ces parois souples rendent le système insensible à des petites variations de pression et permet donc, en dépit des opérations de pompage et de remplissage de la chambre, de rester à pression atmosphérique tout au long de l'expérience (Cocker et al., 2001b). Ces feuilles sont soutenues par une structure rigide en métal. L'étanchéité du système est assurée par des mousses au niveau des raccords entre les feuilles et la structure métallique. Cette structure forme un parallélépipède de dimension 2,2 m x 1,5 m x 2,2 m. Son volume est de 7,3 m³ et son rapport surface sur volume est de 3 m⁻¹. De nombreux orifices permettent l'introduction des différents réactifs, ainsi que les prélèvements du milieu réactionnel. Un système de pompage permet de remplir ou de vider en permanence la chambre. Les débits d'entrée et de sortie sont réglés à environ 25 L.min⁻¹ pendant le nettoyage, et environ 3 L.min⁻¹ lors des expériences. Deux ventilateurs en téflon permettent d'assurer l'homogénéité du système en moins de deux minutes.

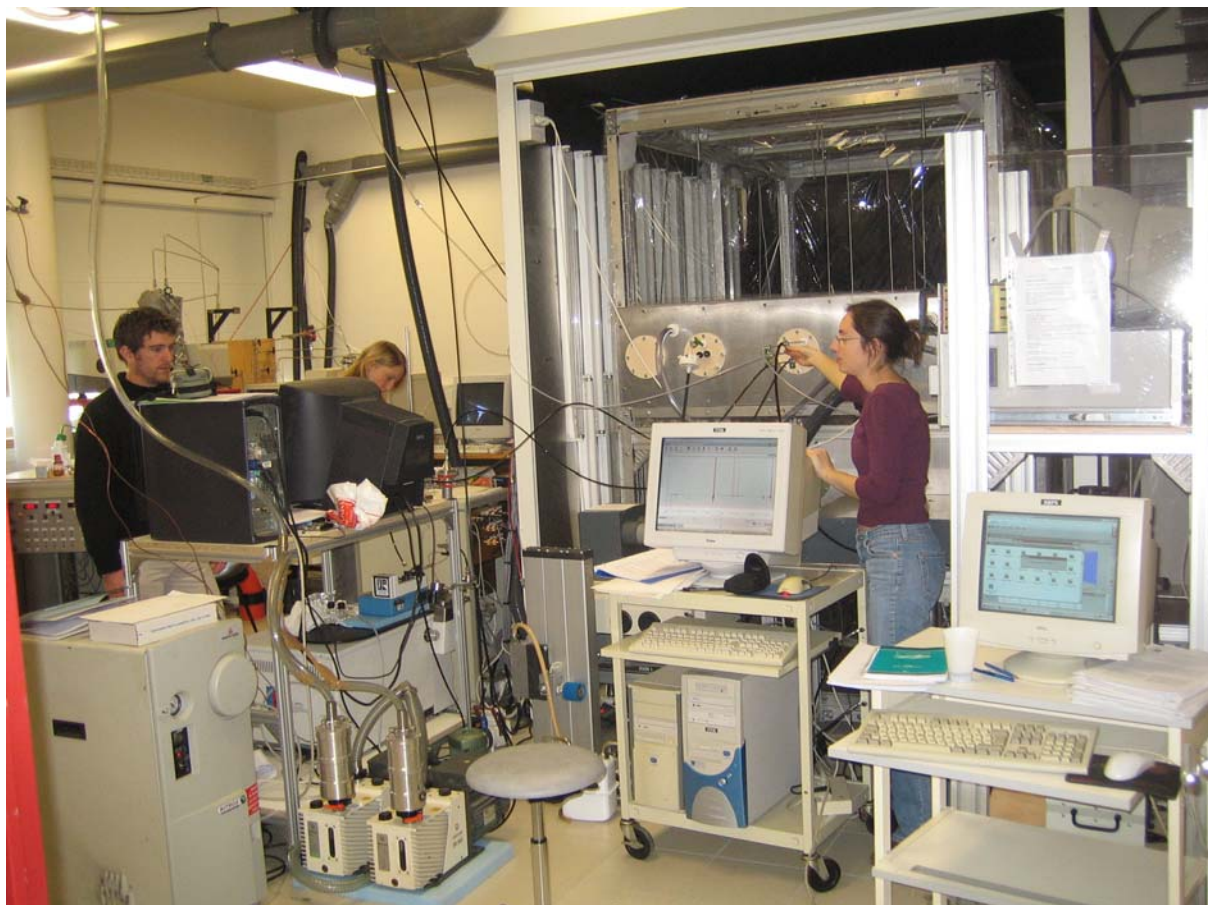


Figure 4-1 : Chambre de simulation atmosphérique du LCSR.

I.2 Introduction des réactifs

La figure 4-2 présente les systèmes employés pour l'introduction des réactifs. Les capteurs de pression et les cylindres (0,9 et 4,87 L) sont utilisés pour contrôler le volume de réactif introduit et éventuellement pour homogénéiser ou diluer les flux de gaz (réactifs) avant leur entrée dans la chambre. Entre chaque injection, un système de pompage permet de faire le vide dans le circuit afin de purger le système d'injection et de prévenir toute contamination.

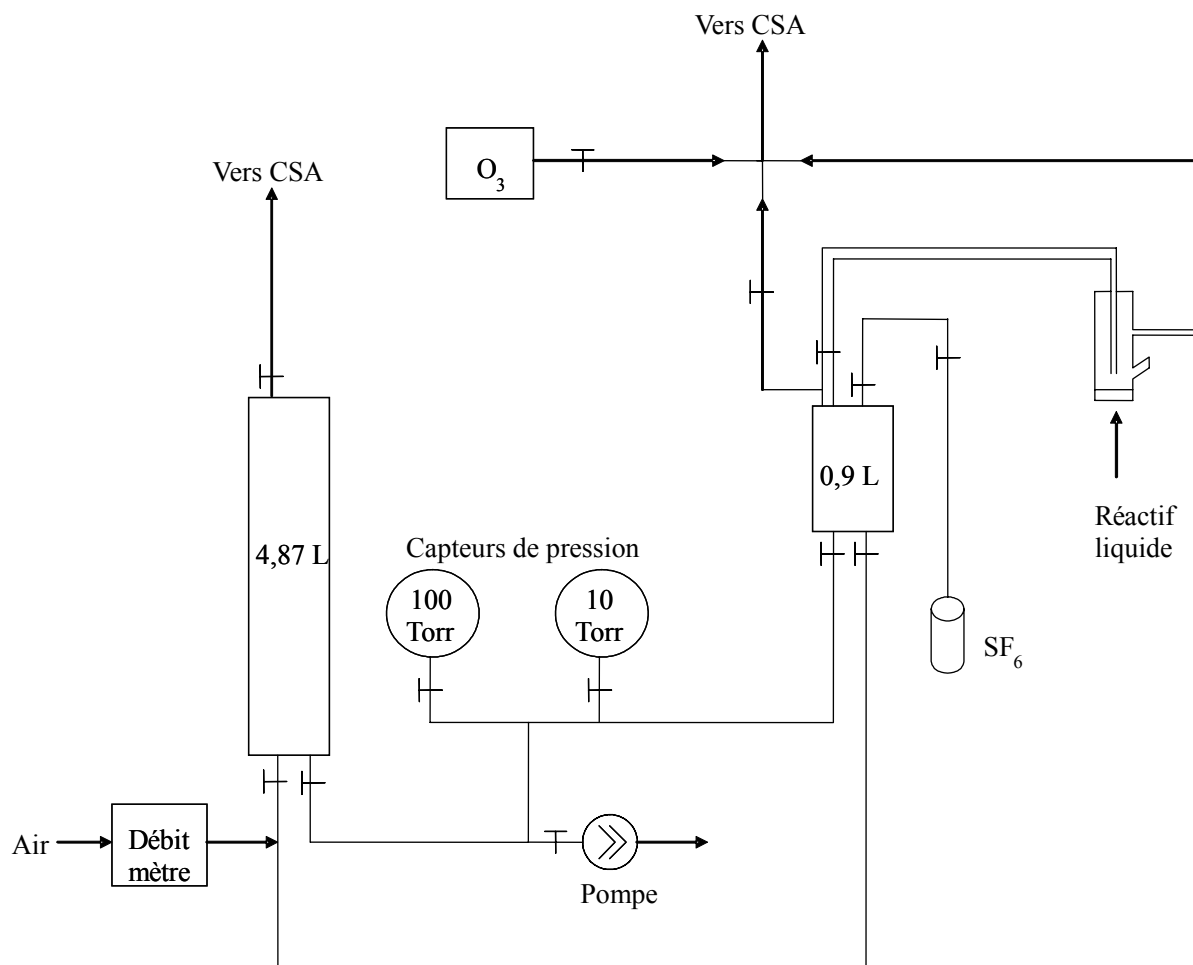
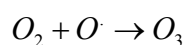
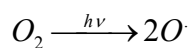


Figure 4-2 : Dispositif d'introduction des réactifs dans la grande chambre de simulation atmosphérique du LCSR d'Orléans.

I.2.1 Ozone

L'ozone est produit par photolyse de l'oxygène dans l'UV ($\lambda < 242$ nm). Le système, connecté à la chambre, est formé d'une ampoule en Pyrex dans laquelle est placée une lampe à vapeur de mercure basse pression. Le rayonnement émis par la lampe permet de photolyser l'oxygène et de produire l'ozone (réaction 4-1).



Réaction.4-1

Ce système de production d'ozone (figure 4-3) utilise un débit d'air synthétique dilué qui traverse une ampoule irradiée par la lampe. Ce débit est ensuite dilué deux fois avant de

pénétrer dans la chambre. L'oxygène étant très dilué, nous obtenons un faible débit d'ozone à l'entrée de la chambre et le temps d'introduction est donc relativement long (plusieurs heures). Le temps d'introduction du composé organique volatil étant lui de l'ordre de quelques minutes, l'ozone a été introduit en premier pour toutes les expériences réalisées durant cette campagne de mesure.

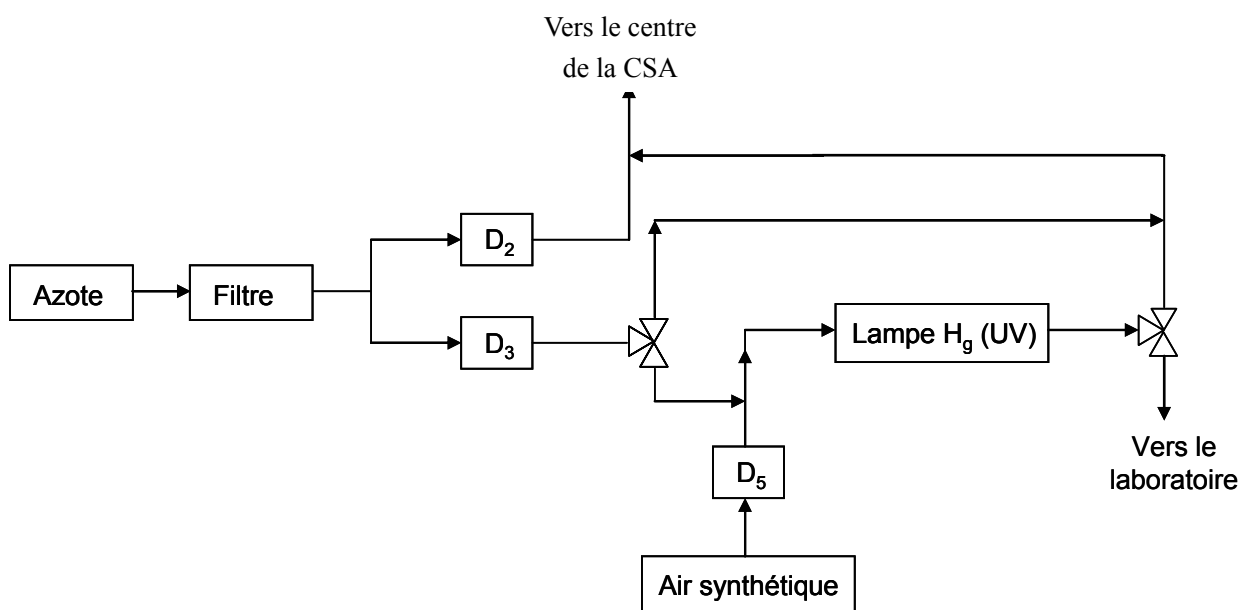


Figure 4-3 : Représentation schématique du système de production d'ozone.

(D2, D3 et D5 représentent des débitmètres massiques).

I.2.2 Traceur de dilution (SF_6)

Le volume de la chambre devant être constant, un débit d'air entrant est ajouté et ajusté de telle sorte qu'il compense l'air prélevé pour les mesures (environ $3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$). La dilution induite est mesurée à l'aide d'un traceur inerte : l'hexafluorure de soufre (SF_6). Ce traceur est introduit à l'aide d'un cylindre de volume connu (0,9 L voir figure 4-2) : la pression dans le cylindre (environ 1 Torr) permet de connaître la concentration dans la chambre et le suivi de la bande d'absorption correspondante à SF_6 en spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier fournit le facteur de dilution à partir du spectre de référence du SF_6 .

I.2.3 Composés Organiques Volatils

Comme nous l'avons vu au paragraphe I.2.1, le dispositif d'introduction de l'ozone nous contraint à introduire le COV en dernier. Celui-ci est introduit pur dans une ampoule (figure 4-4) traversée par un flux d'air de 3 L.min^{-1} qui permet de volatiliser le composé. En fonction de la volatilité du composé étudié, un léger chauffage est appliqué à l'ampoule afin d'accélérer l'introduction du réactif.

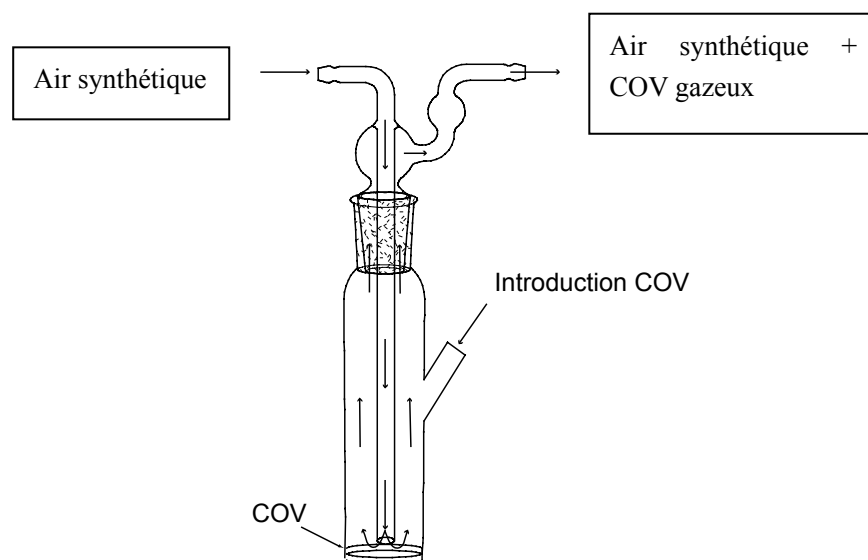


Figure 4-4 : système d'introduction du composé organique volatil.

I.3 Dispositif analytique

Outre le TDCIAMS, la chambre de simulation atmosphérique du LCSR est équipée de plusieurs dispositifs analytiques permettant l'analyse de la phase gazeuse et de la phase particulaire ainsi que le contrôle des conditions de l'expérimentation :

- IRTF (spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier) : analyse des COV en phase gazeuse et de SF_6
- SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) : granulométrie des particules
- Capteurs : Température, Humidité
- Analyseur d'Ozone (Horiba) : concentration d'ozone
- Préleveur sur filtre

I.3.1 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La chambre est équipée d'un spectromètre IRTF (Nicolet Magna 5700) (figure 4-5). Ce système permet d'analyser en permanence la phase gazeuse présente dans la chambre et de suivre notamment l'évolution des concentrations des réactifs en fonction du temps.



Figure 4-5 : Spectromètre Infra-Rouge à Transformée de Fourier.

Les détails concernant le fonctionnement de l'IRTF sont présentés en annexe 5. L'instrument effectue une mesure toutes les 2 secondes et le signal est moyenné sur une période de 4 minutes.

I.3.2 Analyseur d'ozone

La concentration d'ozone est mesurée par un analyseur HORIBA (APOA-360) identique à celui utilisé pour la caractérisation de la source APCI avec le réacteur à écoulement (chapitre 3). L'appareil fonctionne par absorption dans l'UV à 254 nm et effectue un point de mesure toutes les 5 secondes. Il est utilisé pour la mesure de l'ozone lors des expériences d'ozonolyse de l' α -pinène. Pour les expériences mettant en jeu des composés aromatiques, leur absorption dans l'UV à 254 nm perturbe la mesure de l'ozone et donc les mesures d'ozone seront effectuées par IRTF.

I.3.3 SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)

Les caractéristiques physiques des particules produites dans la chambre sont mesurées à l'aide d'un SMPS (Modèle TSI3080) constitué d'une colonne DMA (Differential Mobility Analyser : Modèle 3081) et d'un compteur de particules à condensation (CPC : Modèle TSI3022A) (figure 4-6). Ce SMPS est identique à celui utilisé avec le réacteur à écoulement (Chapitre 3).



Figure 4-6 : SMPS (Modèle TSI3080) : Caractérisation des propriétés granulométriques de l'aérosol.

Les détails relatifs au fonctionnement de l'instrument sont disponibles en annexe 1. Le SMPS a déjà été présenté dans le chapitre 2 de la partie II. Il permet d'accéder aux caractéristiques granulométriques de l'aérosol : la distribution en taille, nombre total et masse de particules dans la gamme de mesure.

Certaines précautions sont à prendre en ce qui concerne l'utilisation du SMPS. Les mesures effectuées sont, en effet, basées sur des débits d'échantillonnage qui influent sur la gamme de taille des particules prise en compte lors de la mesure. Ainsi, avec le système SMPS utilisé, pour un débit d'échantillonnage de $0,2 \text{ L.min}^{-1}$, les particules mesurées ont un diamètre compris entre 20,5 et 835 nm alors que pour un débit d'échantillonnage de $0,5 \text{ L.min}^{-1}$, les particules d'un diamètre compris entre 11,1 et 470 nm sont détectées.

La figure 4-7 montre l'influence de la gamme de taille sur la masse totale de particules. Pour un débit identique, la masse de particules a été calculée pour deux gammes de tailles. La masse augmente ainsi de plus de 40% lorsqu'on considère la gamme de taille la moins étendue à la plus étendue.

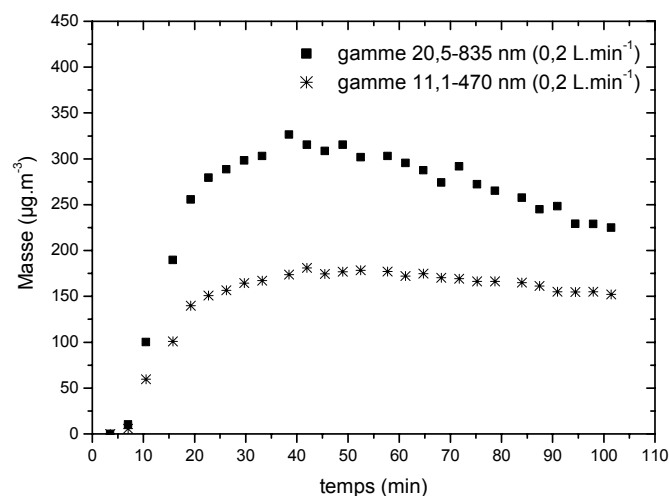


Figure 4-7 : Masse totale d'aérosols formés lors de l'ozonolyse du 2-méthylstyrène.

Même si elles sont peu nombreuses (figure 4-8) (0,02% du nombre total), les particules les plus grosses (entre 470 et 835 nm) influencent énormément la masse totale d'aérosols (40% de la masse totale à 60 minutes). Aussi, pour chaque résultat présenté, il est impératif de spécifier la gamme de taille de particules considérée.

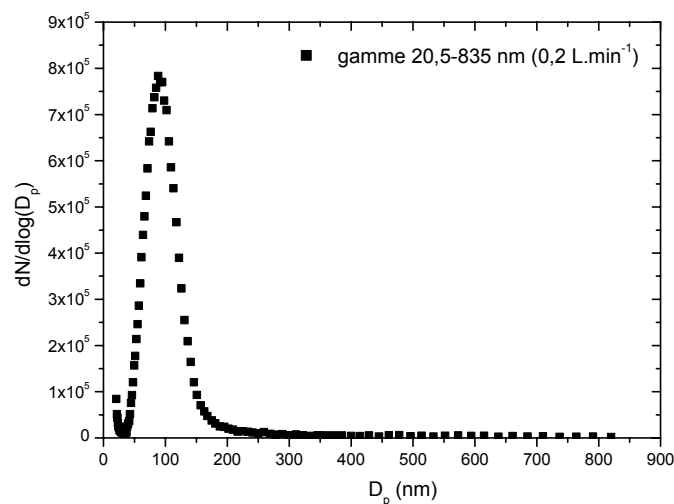


Figure 4-8 : distribution en nombre de l'AOS obtenu par ozonolyse du 2-méthylstyrène (mstvr1) à t=60 min.

I.3.4 SFE-GC-MS

Le Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) de l'université de Paris 12 a développé une méthode d'analyse de la phase particulaire par extraction supercritique couplée à une analyse par GC-MS (Chiappini et al., 2006). Des filtres sont donc prélevés lors de chaque expérience afin de permettre une inter-comparaison des résultats obtenus par cette méthode avec ceux obtenus par le TDCIAMS (cet aspect sera uniquement développé pour l'ozonolyse du 2-méthylstyrène). Pour plus de détails sur le développement de la méthode employée par le LISA, le lecteur est invité à consulter la thèse de Laura Chiappini (Chiappini, 2006).

II Procédure et conditions expérimentales

II.1 Procédure générale

La procédure expérimentale adoptée lors de cette campagne de mesure est la suivante (figure 4-9): l'ozone est introduit pendant environ 2h afin d'atteindre des concentrations de l'ordre du ppm. La stabilité du système est suivie pendant environ 30 minutes avant l'injection du COV et autres scavengers (acide formique). Ce temps est également mis à profit pour les blancs, permettant de caractériser le milieu réactionnel avant toute réaction. Les blancs réalisés par prélèvement sur filtre et pour le TDCIAMS sont indiqués sur la figure 4-10. Pour le SMPS, les blancs sont effectués avant introduction du COV, pour l'IRTF, avant chaque introduction d'un composé et pour l'analyseur d'ozone juste avant d'allumer la lampe UV. Ensuite, le réactif est introduit en quelques minutes, le début d'introduction déterminant le temps $t=0$. Le système est ensuite suivi pendant environ 3h.

En fin d'expérience, la chambre est nettoyée pendant environ 24 h grâce à un système de vannes permettant à la fois l'entrée et l'évacuation d'air à un débit de 25 L.min^{-1} .

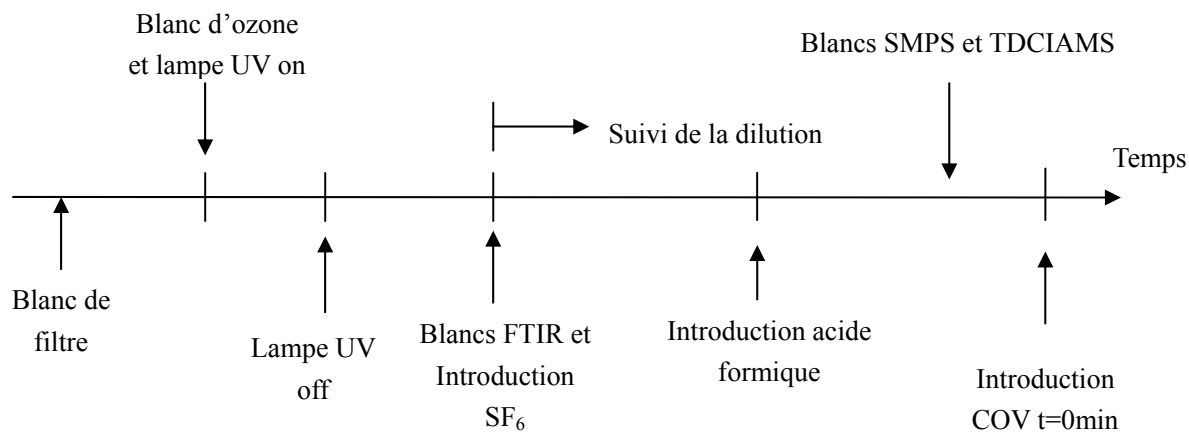


Figure 4-9 : Procédure générale d'une expérience d'ozonolyse.

Sur la figure 4-10 est schématisée la CSA avec l'emplacement de chaque dispositif de prélèvement ou d'analyse.

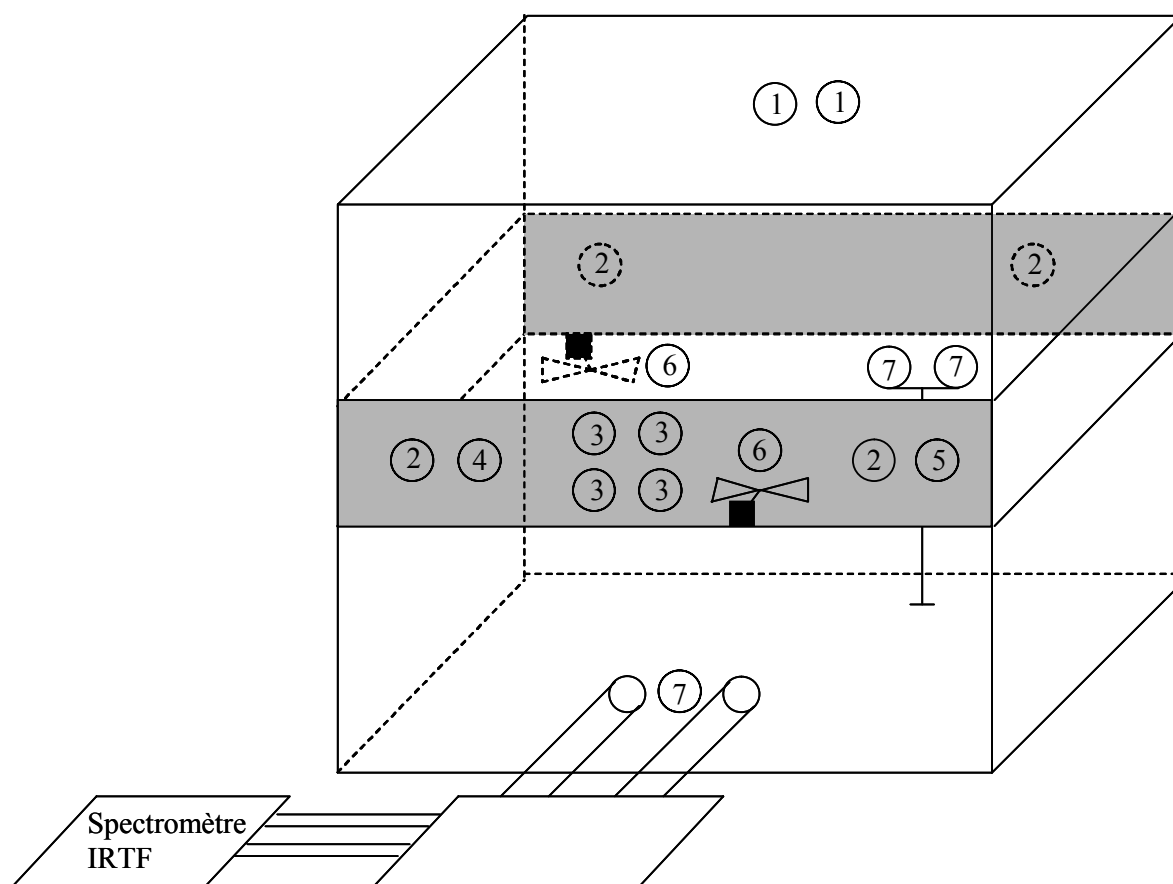


Figure 4-10 : Dispositif expérimental de la grande chambre de simulation atmosphérique du LCSR d'Orléans.

- (1) Introduction au centre de la CSA (O_3 et réactifs). (2) extraction d'air. (3) prélèvements (SMPS, Moniteur d'ozone Horiba, TDCIAMS). (4) collecte de filtres. (5) Capteur de température et humidité relative. (6) ventilateur (homogénéité de la chambre). (7) miroirs in situ pour IRTF.

II.2 Procédure spécifique au TDCIAMS

La connexion du TDCIAMS à la chambre de simulation atmosphérique est réalisée à l'aide d'un tube semi rigide en polyamide (Le gris PO25) de diamètre interne 4 mm.

Les méthodes utilisées pour la détection des produits en mode MS simple positif, négatif et MS/MS négatif sont celles décrites dans le chapitre 3 - Calibration. Après le prélèvement des blancs dans la CSA (juste avant l'introduction du COV) dans les trois modes, nous lançons une séquence de mesures qui permet d'alterner ces trois modes et d'obtenir un point de mesure toutes les 13 minutes. Pour l'ozonolyse de l' α -pinène, la séquence se déroule selon le tableau 4-1. Entre chaque mode, des périodes de stabilisation du signal sont nécessaires. Cette période de stabilisation est augmentée après un passage en mode Négatif MS/MS en raison de la présence du gaz de collision (Argon). Cette période correspond, dans ce cas, au temps d'évacuation de l'Argon.

| Mode | Temps | Objectif de la séquence |
|-------------------|-------|--|
| Négatif MS simple | 1 min | Stabilisation du signal |
| Négatif MS simple | 2 min | Mesure avec et sans dénudeur (1,5 minute/0,5 minute) |
| Négatif MS2 | 1 min | Stabilisation du signal |
| Négatif MS2 | 2 min | Mesure avec et sans dénudeur (1,5 minute/0,5 minute) |
| Positif MS simple | 5 min | Stabilisation du signal + évacuation du gaz de collision |
| Positif MS simple | 2 min | Mesure avec et sans dénudeur (1,5 minute/0,5 minute) |

Tableau 4-1 : séquence utilisée lors des expériences d'ozonolyse de l' α -pinène.

Pour chacune des périodes ne correspondant pas à une stabilisation, 0,5 minute est consacrée à la mesure sans dénudeur, et 1,5 minute mis à profit pour l'analyse avec dénudeur. Un système de vannes permet d'alterner facilement ces deux types de mesures. Le temps de prélèvement effectué sans dénudeur est utilisé en parallèle par le LISA pour effectuer des prélèvements sur filtre.

Pour le 2-méthylstyrène et l'indène, la procédure expérimentale s'est réduite à une étude en mode MS simple positif et négatif. Aucune optimisation préalable n'a pu être effectuée. Les paramètres d'ionisation sont identiques à ceux utilisés pour les expériences d'ozonolyse de l' α -pinène. La séquence adoptée est présentée dans le tableau 4-2.

| Mode | Temps | Objectif de la séquence |
|-------------------|-------|--|
| Négatif MS simple | 2 min | Stabilisation du signal |
| Négatif MS simple | 5 min | Mesure avec et sans dénudeur (3 minutes/2 minutes) |
| Positif MS simple | 2 min | Stabilisation du signal + évacuation du gaz de collision |
| Positif MS simple | 5 min | Mesure avec et sans dénudeur (3 minutes/2 minutes) |

Tableau 4-2 : séquence utilisée lors des expériences d'ozonolyse du 2-méthylstyrène et de l'indène.

Durant toute la durée de l'analyse, le prélèvement s'effectue à un débit de 2 L.min⁻¹ et un débit de méthanol de 9,75 μ l.min⁻¹ est vaporisé en continu dans le flux d'air entre le dénudeur et la source APCI afin de permettre l'ionisation en mode positif (chapitre 3).

II.3 Conditions expérimentales

II.3.1 Réactifs et produits utilisés

Toutes les caractéristiques des réactifs utilisés sont rassemblées dans le tableau 4-3. Lors des expériences d'ozonolyse de l' α -pinène, nous avons réalisé une expérience en présence d'acide formique.

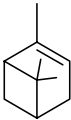
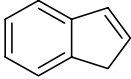
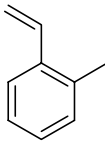
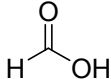
| Propriété | α -pinène | Indène | 2-méthylstyrène | Acide formique |
|--|---|---|--|---|
| Formule brute | $C_{10}H_{16}$ | C_9H_{10} | C_9H_{10} | CH_2O_2 |
| Structure |  |  |  |  |
| Masse moléculaire (g.mol ⁻¹) | 136,16 | 116,16 | 118,18 | 46,03 |
| Température de volatilisation (°C) | 155-156 | 181-182 | 169-171 | 100-101 |
| Pureté (%) | 98 | 99 | 99 | 96 |
| Densité | 0,858 | 0,999 | 0,917 | 1,220 |

Tableau 4-3 : propriétés physico-chimiques des réactifs et scavenger utilisés.

II.3.2 Expériences réalisées

Une série de 9 expériences a été réalisée (tableau 4-4). Chaque composé organique volatil a fait l'objet d'une calibration visant à la fois à observer le comportement du composé seul dans la chambre de simulation afin de détecter d'éventuels phénomènes de recondensation, mais aussi à calibrer le signal de l'IRTF par rapport à chacun des composés, permettant ainsi de quantifier la disparition des réactifs lors des expériences d'ozonolyse. Ensuite, trois expériences ont été réalisées en employant l' α -pinène, une avec l'indène et deux avec le 2-méthylstyrène. Pour l' α -pinène, deux expériences ont porté sur l'étude du système COV+ozone, et la troisième a consisté à réaliser la même ozonolyse en présence d'acide formique, composé ayant pour but de bloquer les intermédiaires de Criegee (Lee et Kamens, 2005).

| DATE | Réaction étudiée | But de l'expérience | Concentrations initiales | | Autre réactif |
|----------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------|-----------|--------------------------|
| | | | O ₃ (ppb) | COV (ppb) | |
| 08_12_05 | α -pinène+O ₃ | Formation AOS | 800 | 985 | Acide formique (7,6 ppm) |
| 09_12_05 | α -pinène+O ₃ | Formation AOS | 680 | 482 | |
| 05_01_06 | α -pinène+O ₃ | Formation AOS | 680 | 482 | |
| 20_12_05 | α -pinène+O ₃ | Calibration et blancs d'aérosols | 0 | 0-2000 | |
| 12_12_05 | 2-méthylstyrène+O ₃ | Formation AOS | 970 | 900 | |
| 13_12_05 | 2-méthylstyrène+O ₃ | Formation AOS | 950 | 1800 | |
| 14_12_05 | 2-méthylstyrène+O ₃ | Calibration et blancs d'aérosols | 0 | 0-2000 | |
| 15_12_05 | Indène+O ₃ | Formation AOS | 1000 | 1000 | |
| 04_01_06 | indène+O ₃ | calibration et blancs d'aérosols | 0 | 0-2000 | |

Tableau 4-4 : récapitulatif des expériences réalisées lors de la campagne de mesure

Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus lors de ces différentes expériences. Pour cela, le chapitre 5 s'intéressera aux résultats des expériences d'ozonolyse de l' α -pinène et le chapitre 6 à ceux de l'ozonolyse du 2-méthylstyrène et de l'indène.



Chapitre 5 : Ozonolyse de l' α -pinène

L'ozonolyse de l' α -pinène a fait l'objet de nombreuses études depuis une dizaine d'années, tant au point de vue de la chimie en phase gazeuse que du point de vue de la formation d'AOS, et plus récemment de la composition chimique des AOS. Ainsi, l'étude de cette réaction nous a permis, d'une part de valider notre instrument par rapport à l'état des connaissances actuelles (formation et composition chimique de l'aérosol organique résultant), et d'autre part, de mettre en avant les potentialités et avancées scientifiques apportées par le TDCIAMS et son analyse en ligne. Ces résultats nous conduiront à discuter, en s'appuyant sur les données obtenues par les autres dispositifs analytiques mis en place lors de la campagne de mesure, de la formation des composés observés en phase particulaire, et des molécules potentiellement responsables de la formation des premiers noyaux, précurseurs de l'AOS.

I Expériences réalisées

Le tableau 5-1 présente les conditions expérimentales utilisées dans le cadre des trois expériences menées sur l'ozonolyse de l' α -pinène.

| Nom de l'expérience | | " α -pinène1" | " α -pinène2" | " α -pinèneformique" |
|-----------------------------|--|----------------------------------|----------------------------------|--|
| Réaction | | α -pinène+ O ₃ | α -pinène+ O ₃ | α -pinène+ O ₃ +acide formique |
| T _{chambre} (°C) | | 25 | 24,5 | 24,6 |
| Taux d'humidité (%) | | 1,9 | 1,3 | 1,5 |
| P _{chambre} (Torr) | | 760 | 760 | 760 |
| Concentrations initiales | [O ₃] ₀ (ppb) | 800 | 680 | 680 |
| | [α -pinène] ₀ (ppb) | 985 | 482 | 482 |
| | Acide formique (ppm) | 0 | 0 | 7,6 |
| Durée de l'expérience (h) | | 3 | 3 | 3 |

Tableau 5-1: Conditions expérimentales pour l'étude de l'ozonolyse de l' α -pinene dans la chambre de simulation atmosphérique.

Trois expériences ont été réalisées avec l' α -pinène à différentes concentrations, avec ou sans ajout d'acide formique. Les concentrations en ozone et α -pinène ont été divisées respectivement par 1,2 et 2 entre les expériences " α -pinène1" et " α -pinène2" afin de déterminer l'influence des concentrations initiales en réactifs sur les AOS formés. Les mêmes concentrations en ozone et α -pinène ont été utilisées pour les expériences " α -pinène 2" et " α -pinèneformique" afin d'observer l'effet de la présence d'acide formique. L'expérience " α -pinèneformique" a été réalisée en présence de 7,6 ppm d'acide formique. La durée de chacune des expériences a été d'environ 3 h.

Nous comparerons tout d'abord les expériences " α -pinène1" et " α -pinène 2" afin de connaître l'influence des concentrations initiales sur les AOS formés, puis les expériences " α -pinène2" et " α -pinèneformique" afin de discuter de l'influence de l'acide formique sur les propriétés de l'AOS formés.

II Caractéristiques physico chimiques de l'aérosol obtenu pour les expériences " α -pinène1" et " α -pinène2" : influence des concentrations initiales

II.1 Caractéristiques physiques des AOS formés

Le tableau 5-2 présente les quantités consommées de réactifs et les principales caractéristiques de l'aérosol formé lors des expériences " α -pinène1" et " α -pinène2".

| Nom de l'expérience | | " α -pinène1" | " α -pinène2" |
|---|---|----------------------|----------------------|
| Concentrations initiales | $[O_3]_0$ (ppb) | 800 | 680 |
| | $[\alpha\text{-pinène}]_0$ (ppb) | 985 | 482 |
| Quantité consommée à $t=45\text{min}^g$ | ΔO_3 (ppb) ^a | 550 | 305 |
| | $\Delta\alpha\text{-pinène}$ (ppb) ^a | 785 | 471 |
| AOS formé | N_0^b (cm ⁻³) | $1,43 \cdot 10^6$ | $1,02 \cdot 10^6$ |
| | mode : Dp_0^c (nm) | 269 | 209 |
| | M_0^d (μg.m ⁻³) | 3841 ^f | 1840 ^f |
| | Y : Rendement massique (%) ^e | 88 ^f | 70 ^f |
| | | | |

Tableau 5-2 : Caractéristiques de l'aérosol obtenu lors de l'ozonolyse de l' α -pinène (expériences " α -pinène1" et " α -pinène2") et consommation des réactifs dans la chambre de simulation atmosphérique.

^a $\Delta C = [C]_t - [C]_0$. ^b Nombre maximal d'aérosol formé. ^c Diamètre maximal du mode de l'aérosol produit. ^d Masse maximale d'aérosols produite. ^e $Y = M_0 / \Delta\alpha\text{-pinène} \cdot 100$ avec M_0 et $\Delta\alpha\text{-pinène}$ en μg.m⁻³. ^f sur la gamme 20,5-835 nm. ^g temps correspondant à la masse maximale d'aérosol produite.

Les masses d'aérosols produits varient entre 1230 et 3841 μg.m⁻³ selon les gammes de tailles de particules et les concentrations utilisées. Ainsi, la plus forte concentration en masse d'aérosol est obtenue pour l'expérience " α -pinène1" (3841 μg.m⁻³ pour des diamètres de particules compris entre 20,5 et 835 nm). Le nombre et la taille des particules diminuent respectivement d'un facteur 1,35 et 1,29 en passant de l'expérience menée aux plus fortes concentrations (" α -pinène1") à celle menée à plus faible concentration (" α -pinène2"). Ces observations sont confirmées par la figure 5-1.

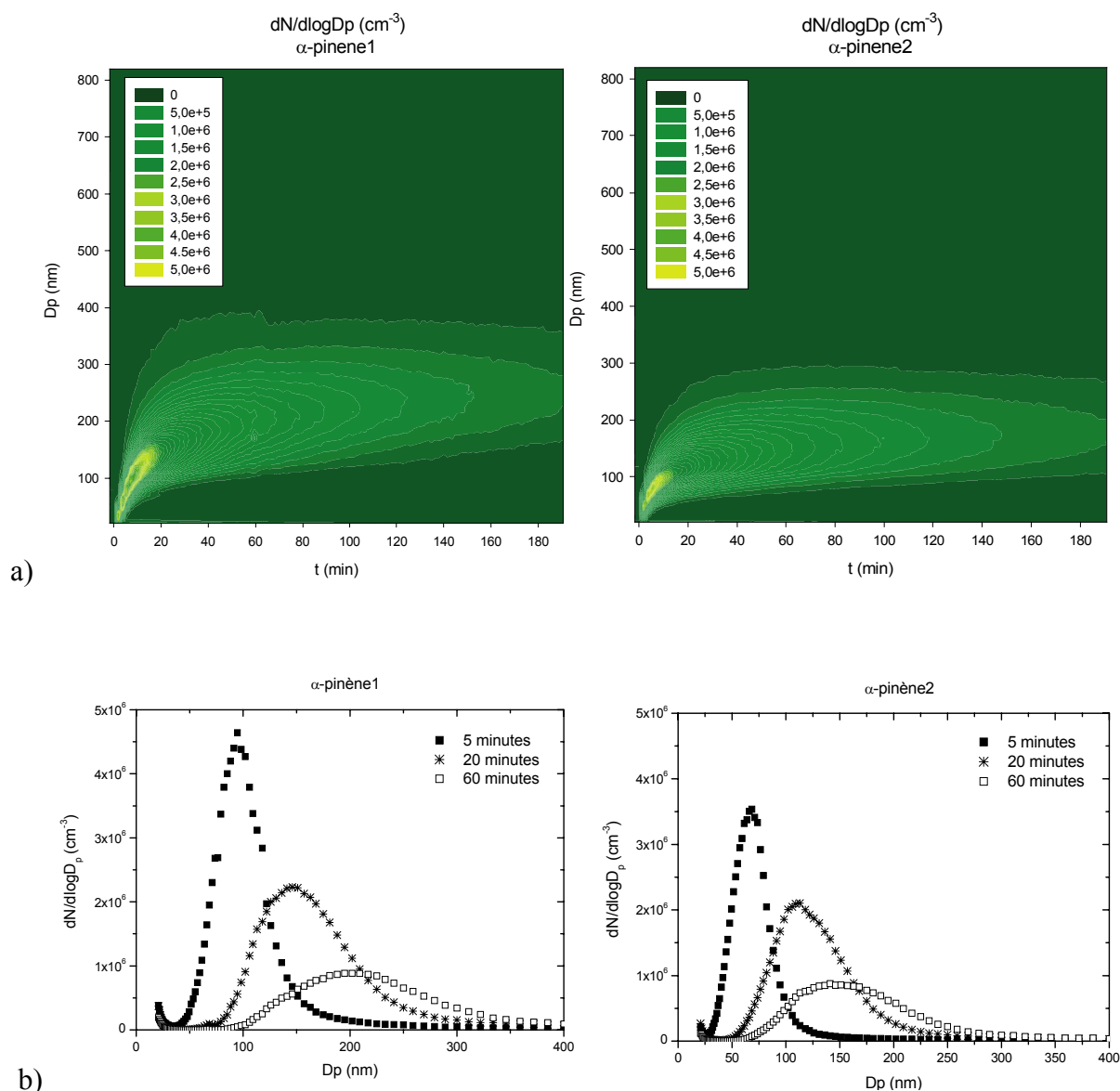


Figure 5-1 : évolution de la distribution en nombre de l'aérosol dans le temps pour les expériences " α -pinène1" et " α -pinène2". a) sur toute la durée de l'expérience. b) Pour 3 instants de la réaction.

Les aérosols obtenus pour les expériences " α -pinène1" et " α -pinène2" sont assez semblables du point de vue de la formation et de l'évolution qualitative des particules (figure 5-1). Le début de la réaction est marqué par une importante production ($>10^6$ part.cm⁻¹) de fines particules ($D_p < 100$ nm), puis les particules grossissent rapidement par coagulation et/ou condensation des produits peu volatils. La taille des particules se stabilise après environ 40 minutes (figure 5-1a). Cependant, la figure 5-1 montre que l'expérience " α -pinène1" forme plus de particules au début de la réaction et que les particules sont globalement plus grosses que l'expérience " α -pinène2", pour laquelle les concentrations initiales sont plus faibles.

Lors de l'ozonolyse de l' α -pinène, l'augmentation des concentrations initiales augmente donc la masse d'aérosol produite, la taille et le nombre de particules.

Le rendement massique en aérosol Y est défini selon l'équation 5-1 (tableau 5-2):

$$Y(\%) = \frac{M_0}{\Delta_{\alpha\text{-pinène}}} \times 100 \quad \text{Equation 5-1}$$

où M_0 est la masse maximale d'aérosols produite et $\Delta_{\alpha\text{-pinène}}$ est la consommation d' α -pinène correspondante à M_0 . Y a été étudié en détails au chapitre 1 (§II.2.2).

La valeur du rendement massique Y (tableau 5-2) n'augmente pas significativement pour l'expérience " α -pinène1" ($88 \pm 13\%$), réalisée à de plus fortes concentrations initiales en réactifs, par rapport à l'expérience " α -pinène2" ($70 \pm 10\%$) où les concentrations initiales en réactifs sont plus faibles. La valeur du rendement massique en aérosol ne semble donc pas, au-delà des concentrations en réactifs utilisées pour l'expérience " α -pinène2", augmenter significativement avec les concentrations initiales en réactifs.

D'après la littérature, la valeur du rendement en masse d'aérosol est une question complexe, car de nombreux facteurs influencent ce rendement. Ainsi, en fonction des conditions expérimentales (tableau 5-3), les rendements massiques en aérosols produits par oxydation de l' α -pinène varient entre 8,3 et 67%.

| Concentration des réactifs (ppb) | Masse maximale d'aérosol produite (M_0) | Rendement Massique (Y) | Gamme de taille de particules mesurées | Température | | | Taux d'humidité | Temps de réaction | Scavenger OH/ensemencement | Référence |
|----------------------------------|---|------------------------|--|-------------|-------|--------|-----------------|-------------------|----------------------------|---|
| | | | | °C | % | heures | | | | |
| COV | Ozone | $\mu\text{g.m}^{-3}$ | nm | | | | | | | |
| 985 | 800 | 88 | 20,5-835 | 25 | 1,9 | 3 | | | Non/non | <i>Ce travail : α-pinène1</i> |
| 482 | 680 | 70 | 20,5-835 | 24,5 | 1,3 | 3 | | | Non/non | <i>Ce travail : α-pinène2</i> |
| 1300 | 490 | n.d. | n.d. | 23-25 | <5% | 1 | | | Non/non | <i>Lee Kamens 2005</i> |
| 16,7 | ~60 | 8,3 | 30-850 | 37 | 5 | 2 | | | oui/oui | <i>Griffin et al., 1999a</i> |
| 65 | ~200 | 18,6 | 30-850 | 35 | 5 | 2 | | | oui/oui | |
| 100 | 140 | 25 | n.d. | 21-30 | 0 | 4 | | | Non/non | <i>Winterhalter et al., 2003</i> |
| 100 | 140 | 18 | n.d. | 21-30 | 45-21 | 4 | | | Non/non | |
| 50 | 115 | 18 | n.d. | 23-25 | 0 | 4 | | | Non/oui | |
| 4500 | 2700 | 50,6 | n.d. | 25-28 | <0,5 | 2 | | | Oui/non | <i>Docherty et al., 2005</i> |
| 4500 | 2700 | 51,9 | n.d. | 25-28 | 50 | 2 | | | Oui/non | |
| 67,2 | 269 | 18,6 | n.d. | 35 | 0 | 5 | | | Oui/oui | <i>Yu et al., 1999b</i> |
| 168 | 13,9 | 23 | 5-850 | 48,6 | / | 2 | | | Oui/oui | <i>Hoffmann et al., 1997</i> |
| 91 | 210 | 18 | 5-850 | 48,6 | / | 2 | | | Oui/oui | |
| 91,5 | 242 | 67 | 5-850 | 16,8 | / | 2 | | | oui/oui | |
| 186 | >558 | 41 | n.d. | 20 | 4,1 | 2 | | | Oui/oui | <i>Lee et al., 2006</i> |

Tableau 5-3 : production en masse d'aérosol obtenu pour l'ozonolyse de l' α -pinène (les rendements en masse d'aérosols sont tous calculés après stabilisation des concentrations en réactifs et pour la masse d'aérosol maximale). n.d. : non déterminé.

Les facteurs influençant le rendement massique sont les suivants :

- **La présence d'un scavenger de radicaux OH :** La production de radicaux OH accentue les processus d'oxydation de l' α -pinène et de ses produits de dégradations primaires (Fick et al., 2003). L'ozonolyse produisant des radicaux OH (Aschmann et al., 2002), la masse d'AOS produite pour de fortes concentrations en ozone (cas de notre étude) est augmentée par la présence des radicaux OH. Ainsi, Glasius et al. (2000) ont remarqué que pour des concentrations de l'ordre du ppm en ozone et en α -pinène, la présence d'un scavenger de radicaux OH diminuait de 25 à 50% les rendements molaires en acides produits (produits majoritairement présents dans l'aérosol), ainsi que le nombre de particules produites par la réaction. Docherty et al. (2005) (tableau 5-3) obtiennent, en présence d'un scavenger de radicaux OH et à partir de concentrations en réactifs 3 à 4 fois plus élevées que dans le cadre de notre étude, des rendements comparables aux nôtres. Récemment, Iinuma et al. (2005) ont également montré que la présence d'un scavenger de radicaux OH diminuait de 40% la production en masse d'aérosol ;

- **L'humidité relative :** L'humidité relative semble aussi être un paramètre important pour la formation des AOS, même si aucune étude ne permet de trancher catégoriquement cette question. Ainsi, Bonn et al. (2002a) concluent à l'augmentation de la masse d'AOS produits lorsque l'humidité relative augmente pour de faibles concentrations en réactifs. Pour des concentrations élevées, aucune influence significative de l'humidité relative sur la masse de particules n'a été observée (Bonn et al., 2002a, Docherty et al., 2005). Jonsson et al. (2006) concluent également à une augmentation de la masse et du nombre de particules pour de faibles concentrations en réactifs et une augmentation de l'humidité relative. Fick et al. (2003) ou encore Rohr et al. (2003) n'ont observé au contraire aucune modification significative de la masse ou du nombre de particules produites lorsque l'humidité relative varie pour de faibles concentrations en réactif. Berndt et al. (2003) ainsi que Lee et Kamens (2005) concluent à une diminution du nombre de particules pour une augmentation de l'humidité relative et aucun effet significatif sur la masse. Winterhalter et al. (2003) remarquent également une diminution du rendement en masse d'AOS formé qui passe de 25 à 18% lors d'une augmentation de l'humidité relative (tableau 5-3). En conclusion, l'influence de l'humidité relative reste encore une question difficile à cerner, et son influence sur la production d'AOS reste encore à déterminer. Afin de limiter les facteurs influençant la production d'AOS, nous avons choisi de fixer le taux d'humidité à une valeur très faible (<2%) ;

- **La présence de particules préexistantes** : Si ces particules bloquent l'étape de nucléation (Winterhalter et al., 2003), aucune tendance générale n'est observée quant à leur influence sur la masse d'aérosol produite pour l'ozonolyse de l' α -pinène. La compétition entre les étapes de nucléation et de condensation reste un phénomène complexe et difficile à quantifier (VanReken et al., 2006). Tout comme l'humidité relative, nous avons choisi de limiter les facteurs dont l'effet sur la masse d'AOS produit est inconnu et donc nos expériences se sont déroulées sans injection préalable de particules ;

- **La température de réaction** : Pour des concentrations initiales en réactifs semblables, une augmentation de la température diminue significativement le rendement en masse d'aérosol (Hoffmann et al., 1997, Takekawa et al., 2003). Pour des températures de l'ordre de 49°C, Hoffmann et al. (1997) obtiennent des rendements de l'ordre de 13-23% (tableau 5-3), alors que pour une température de 16,1°C, le rendement augmente jusqu'à 67% (tableau 5-3). Presto et al. (2005) confirment ce résultat en observant une réduction de la masse d'aérosol produite en passant de 22°C à 40°C. Le même comportement est observé pour l'ozonolyse du β -pinène : Stenby et al. (2006) ont récemment montré l'augmentation de la masse d'AOS produite pour une baisse de la température de 30°C à 5°C. En conclusion, une augmentation de la température modifie l'équilibre gaz/particule et déplace cet équilibre vers la phase gazeuse ;

- **Les concentrations initiales en réactifs** : les rendements en masse d'aérosol augmentent considérablement avec l'augmentation des concentrations initiales en COV et ozone. Ainsi, si les rendements moyens obtenus sont de 10-25% pour des concentrations inférieures à 300 ppb en ozone et COV (Griffin et al., 1999a, Winterhalter et al., 2003, Yu et al., 1999b), Lee et al. (2006) et Docherty et al. (2005) obtiennent des rendements entre 40 et 51% pour des concentrations plus élevées en réactifs (tableau 5-3). Lee et Kamens (2005) ne donnent pas les rendements obtenus, mais ils utilisent des concentrations en réactifs élevées comparables à celles utilisées dans notre étude et obtiennent une masse d'AOS de 2750 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Cette masse est comprise entre les valeurs obtenues pour les expériences " α -pinène1" et " α -pinène2". Ainsi, nos valeurs élevées de rendement par rapport à la plupart des études antérieures sont dues aux concentrations élevées en α -pinène et en ozone et sont en accord avec les études

menées dans des conditions semblables. Les concentrations initiales de réactifs ont donc une influence très importante sur le rendement en masse d'AOS formé.

En conclusion, l'ensemble des études réalisées jusqu'à maintenant montre que les paramètres prépondérants influençant les rendements en masse d'AOS formés sont la température et les concentrations initiales en réactifs. Afin de faciliter l'étude de la composition chimique des AOS, les conditions expérimentales utilisées dans notre étude ont été choisies de manière à favoriser une forte production en masse d'aérosol. En outre, nos résultats sont en accord avec ceux des études antérieures menées dans des conditions expérimentales semblables.

II.2 Caractéristiques chimiques des AOS formés

Sur les deux expériences d'ozonolyse de l' α -pinène réalisées, seule l'expérience " α -pinène2" sera interprétée du point de vue chimique, puisqu'un dysfonctionnement du logiciel de commande du TDCIAMS nous a contraint à arrêter son acquisition pendant l'expérience " α -pinène1".

II.2.1 Composition chimique de l'aérosol

II.2.1.1 Etude qualitative

La figure 5-2 présente l'évolution temporelle des spectres de masses obtenus en mode positif et négatif pour l'expérience " α -pinène2".

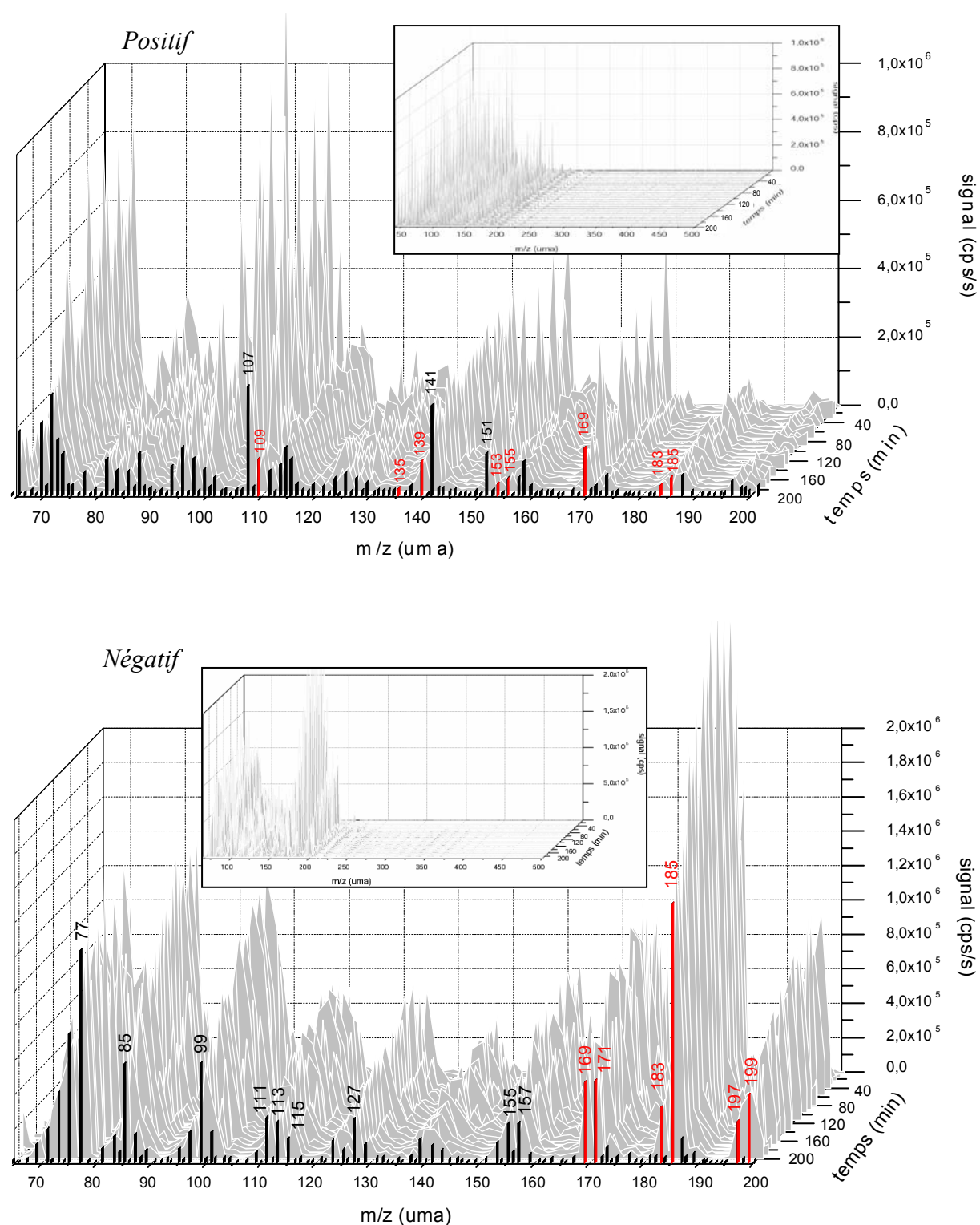


Figure 5-2 : évolution temporelle des spectres de masses obtenus en mode MS positif et négatif pour l'expérience " α -pinène2" sur la plage 65-200 uma et sur toute la gamme de masses balayées (65-500 uma en encadré). Les fragments rouges correspondent aux produits identifiés.

Les spectres 3D obtenus (figure 5-2) permettent d'obtenir une vision d'ensemble de la composition chimique de l'aérosol en fonction du temps, et ainsi par la suite d'extraire chacun des fragments et de déterminer les évolutions temporelles pour chaque composé identifié.

Les fragments obtenus, aussi bien en mode positif que négatif, sont concentrés dans la région 65-200 uma. Aucun pic n'a été observé au-delà de 200 uma (encadrés figure 5-2). Notons aussi que de nombreux fragments sont observés à des masses faibles (entre 65 et 100 uma).

Certains fragments apparaissent rapidement au début de la réaction, puis disparaissent selon la réactivité des produits qu'ils représentent. D'autres fragments apparaissent beaucoup plus lentement et témoignent de l'apparition de produits secondaires voire tertiaires (cf chapitre 1§II.1.2). Ce type de représentation apporte donc des informations essentielles sur la cinétique de la réaction.

Le tableau 5-4 rassemble les fragments observés dans les trois modes, en différenciant les fragments correspondant aux composés quantifiés, aux composés identifiés probables mais non quantifiés, et enfin aux composés non identifiés.





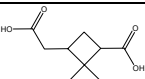
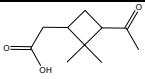
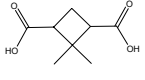
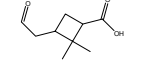
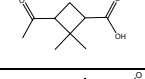

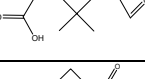
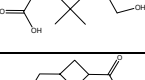
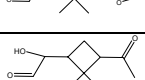
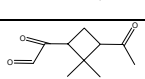
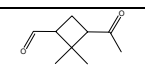
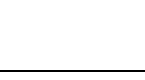
| | m/z majoritaire | Mode | Masse moléculaire | Molécule proposée | Structure chimique |
|--|--|---------|----------------------|----------------------------------|---|
| Composés quantifiés grâce à des étalons (chapitre 3) | 109 | positif | 168 | 2-H-3-P |  |
| | 135 | positif | 152 | α-Pinène oxyde |  |
| | 139 | positif | 138 | MW=138 | |
| | 153 | positif | 170 | Pinandiol |  |
| | 169 | positif | 168 | Pinonaldéhyde |  |
| | 185 (MS)/ 141 (MS/MS) | Négatif | 186 | Acide pinique |  |
| | 183 (MS)/ 139 (MS/MS) | Négatif | 184 | Acide pinonique |  |
| | 171 (MS)/ 127 (MS/MS) | Négatif | 172 | Acide norpinique (+pinolique) |  |
| Composés identifiés, à priori, mais non quantifiés | 169 | négatif | 170 | Acide pinalique |  |
| | | | | Acide norpinonique |  |
| | 171 | négatif | 172 | Acide pinolique |  |
| | 197 | négatif | 198 | Acide ketopinonique |  |
| | 199 | négatif | 200 | Acide OH-pinonique |  |
| | 185 | positif | 184 | Acide pinalique méthyl ester |  |
| | | | | OH-pinonaldéhyde |  |
| | 183 | positif | 182 | Ketopinonaldéhyde |  |
| | 155 | positif | 154 | norpinonaldéhyde |  |
| Principaux fragments non identifiés | 107-141-151 | positif | / | / | |
| | 77-85-99-111- 113-115-127- 155-157 | négatif | / | / | |

Tableau 5-4 : identification des fragments obtenus en mode positif, négatif et négatif MS/MS pour l'ozonolyse de l'α-pinène

L'analyse d'une matrice complexe (sans étape de séparation préalable des composés) comme l'AOS formé par ozonolyse de l' α -pinène implique de prendre certaines précautions concernant l'identification des fragments obtenus. En effet, le niveau d'information fourni par le TDCIAMS se limite à une analyse MS simple en mode positif et négatif et MS/MS pour certains composés en mode négatif.

Cette analyse permet donc d'obtenir différents niveaux d'identification.

Tout d'abord, les nombreux fragments présents dans la région 65-100 uma ne peuvent pas être identifiés, car ils peuvent provenir de la fragmentation de multiples produits de masses plus élevées.

Les produits non calibrés préalablement (ligne du milieu tableau 5-4) sont uniquement identifiés grâce à leur masse moléculaire et à l'ion majoritaire correspondant : $[M+H]^+$ en mode positif (OH-pinonaldéhyde, kétopinonaldéhyde, norpinonaldéhyde) et $[M-H]^-$ en mode négatif (acide pinalique, acide kétopinonique). En considérant l'abondance de fragments observés et non identifiés (notamment dans la région 65-100 uma) et la fragmentation possible de certaines molécules de masse élevée, cette identification n'offre qu'un niveau de confiance relativement limité. Par exemple, la fragmentation de l'acide hydroxypinonique ($M = 200 \text{ g.mol}^{-1}$) (Winterhalter et al., 2003) en mode positif (perte de H_2O) forme un fragment de $m/z=183$ uma confondu avec l'ion moléculaire du kétopinonaldéhyde ($M=182 \text{ g.mol}^{-1}$). Les produits non calibrés ne seront donc pas quantifiés.

Les produits calibrés (première ligne du tableau 5-4) seront identifiés avec un niveau de confiance supplémentaire. Cependant, une incertitude subsiste tout de même en raison des recouvrements de fragments possibles. Ainsi, les rendements obtenus par la suite peuvent être potentiellement surestimés. En mode MS, le pinonaldéhyde est le composé quantifié avec le niveau de confiance le plus élevé. Son fragment caractéristique ($m/z=169$) est en effet un des fragments de plus haute masse détecté en mode positif, limitant les phénomènes de recouvrement. Le pinonaldéhyde est de plus un des composés les plus intensément formés lors de l'ozonolyse de l' α -pinène (Winterhalter et al., 2003, Yu et al, 1998, Calogirou et al., 1999, Jang et Kamens, 1999) et sa fragmentation est faible (Chapitre 3 §II.2.1.1). Les autres produits observés en mode positif MS possèdent des fragments de masse moins élevée et sont donc plus sujets à des recouvrements de fragments. Dans le chapitre 3, nous avons vu que la 2-hydroxy-3-pinanone (2-H-3-P), notamment, possédait un fragment (109 uma) commun avec le pinonaldéhyde. La fragmentation élevée de la 2-H-3-P détectée à 109 uma induit un doute sur sa quantification. Pour la quantification de la 2-H-3-P, la contribution du pinonaldéhyde

au fragment 109 sera déduite. Des tests réalisés sur des étalons de nopinone ont révélé un fragment majeur à 139 uma en mode positif. Cependant, le fragment observé à 139 uma lors de l'ozonolyse de l' α -pinène n'est vraisemblablement pas représentatif de la nopinone, qui est un produit de l'ozonolyse du β -pinène. Ce fragment peut provenir d'un produit de masse plus élevée qui se serait fragmenté. Yu et al., (1998) ont notamment détecté un alcool de masse molaire 156 g.mol^{-1} qui pourrait, après ionisation et perte du fragment H_2O (fragment caractéristique des alcools), donner un fragment de $m/z=139$ uma. Le pinandiol et l' α -pinène oxyde sont également fragmentés en mode MS positif (cf chapitre 3) et leurs fragments peuvent donc aussi se confondre avec des fragments issus de molécules de masse plus élevée. Les fragments correspondants aux produits identifiés en mode positif sont donc potentiellement la somme des fragments de ces produits et/ou d'isomères ou produits de masse plus élevée et fragmentés lors de l'ionisation. Cependant, le pinonaldéhyde apparaît comme le produit détecté avec le plus important niveau de confiance en mode positif. En mode MS négatif, si la fragmentation des composés calibrés est très faible (cf chapitre 1), la complexité de la matrice créée par ozonolyse de l' α -pinène (figure 5-2) ne nous affranchit pas des phénomènes de recouvrement de fragments et des isomères potentiels.

Enfin, l'étude MS/MS réalisée sur les acides pinonique, norpinique et pinique apporte un niveau d'identification supplémentaire. Cependant, les acides perdent classiquement un fragment CO_2 (44 uma) dans la cellule de collision (quadripôle Q_2). Ainsi, l'analyse MS/MS peut potentiellement ne pas distinguer deux composés isomères présentant tous les deux une fonction acide carboxylique. Tel est d'ailleurs le cas de l'acide norpinique et de l'acide pinolique.

Ainsi, certains doutes subsistent sur l'identification de certains produits quantifiés, particulièrement s'il existe des isomères portant les mêmes fonctions chimiques. **Par abus de langage et pour faciliter l'écriture et la lecture de ce document, les fragments majoritaires ayant fait l'objet d'une calibration (Chapitre 3) seront désignés par le nom de la molécule utilisée pour la calibration, à l'exception de la nopinone qui sera notée "MW=138" et de l'acide norpinique qui sera noté "acide norpinique (+pinolique)".** Pour les deux autres acides quantifiés en mode négatif MS/MS (acides pinonique et pinique), aucun isomère n'a pu être identifié dans toute la littérature disponible. Leur quantification présente donc un excellent niveau de confiance.

II.2.1.2 Rendements et contributions à la masse totale des produits quantifiés

Les rendements molaires, massiques et les contributions à la masse totale d'aérosol ont été calculés pour les 8 produits de la réaction qui ont pu être quantifiés (ligne 1 du tableau 5-4). Les résultats obtenus sont comparés avec les valeurs rapportées dans la littérature. Pour cette comparaison, nous avons choisi un instant correspondant à la concentration maximale des produits quantifiés, soit environ 40 minutes après le début de la réaction.

Le tableau 5-5 présente les résultats obtenus pour les huit produits quantifiés lors de cette étude ainsi que lors des principales études précédemment menées et dont les conditions se rapprochent de celles de nos expérimentations.

| Concentrations initiales | Temp. | Gamme de taille de particules | Y | Rendement massique (%) ¹ | | | | | | Rendement molaire (%) ² | | | | | | Contribution massique m/M ₀ (%) ³ | | | | | | référence | | | | | | | | | |
|--------------------------|-------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------------|------------------|---------------|----------------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|------------------|-----------------|----------------------|-----------|-----------------|---|------------------|-----------------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------------|--|
| | | | | Acide pinonique | Acide norpinique | Pinonaldéhyde | 2-H-3-P ⁵ | pinandiol | α-pinène oxyde | Acide pinonique | Acide norpinique | Pinonaldéhyde | 2-H-3-P ⁵ | pinandiol | α-pinène oxyde | Acide pinonique | Acide norpinique | Pinonaldéhyde | 2-H-3-P ⁵ | pinandiol | α-pinène oxyde | | Total | | | | | | | | |
| α-pinène (ppb) | | | % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 482 | 680 | 25 | 20,5-835 | 70 | 7,7 | 3,8 | 0,6 | 1,7 | 1,4 | 0,9 | 0,4 | 1,0 | 5,6 | 2,8 | 0,5 | 1,4 | 1,1 | 0,7 | 0,4 | 1,0 | 17,9 | 7,8 | 1,4 | 3,8 | 3,1 | 2,1 | 0,7 | 2,1 | 38,9 | Ce travail (α-pinène2) | |
| 107,1 | 74 | 33 | nd ⁴ | 16 | 4 | 2 | 0,1 | 1 | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | 2,8 | 1,3 | 0,1 | 0,9 | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | 22,2 | 10 | 0,3 | 6 | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | 38,5 | Seinfeld et al., 2001 | |
| 67,2 | 269 | 35 | nd ⁴ | 19 | 5,3 | 2,1 | 0,1 | 0,4 | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | 3,9 | 1,6 | 0,1 | 0,3 | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | 28,5 | 11,3 | 0,5 | 2,1 | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | 42,4 | Yu et al., 1999b | |
| 59,2 | 237 | 35 | nd ⁴ | 18 | 2,5 | 2,3 | 0,1 | 1 | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | 1,8 | 1,7 | 0,1 | 0,8 | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | 14,2 | 13 | 0,5 | 5,7 | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | 33,4 | | |
| 1800 | 910 | 25 | nd ⁴ | nd ⁴ | 1,9 | 2 | 0,1 | 2,3 | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | 1,4 | 1,5 | 0,04 | 1,9 | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | Glasius et al., 2000 | |
| 38,4 | 47,9 | 23 | nd ⁴ | nd ⁴ | 4,4 | 1,6 | ns ⁴ | ns ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | 3,2 | 1,2 | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | Koch et al., 2000 | |
| 100 | 140 | 21-30 | nd ⁴ | 18-25 | 2,1 | 1 | 0,1 | 0,4 | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | 1,5 | 0,7 | 0,06 | 0,3 | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | 6,9 | 3,1 | 0,2 | 1,2 | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | nd ⁴ | 11,4 | Winterhalter et al., 2003 | |

Tableau 5-5 : Comparaison de nos résultats avec la littérature pour la composition chimique de l'aérosol formé lors de l'expérience α -pinène2. ¹ rendement massique : masse du produit ($\times 100$) divisée par la masse d' α -pinène consommée. ² rendement molaire : nombre de moles du produit ($\times 100$) divisé par le nombre de moles d' α -pinène consommé. ³ contribution à la masse totale d'aérosol : masse m du composé ($\times 100$) divisée par la masse totale d'aérosol M₀. ⁴ non déterminé. ⁵ 2-hydroxy-3-pinanone.

Notons tout d'abord que les résultats apportés par le TDCIAMS sur les huit composés étudiés permettent de quantifier près de 40% de la masse totale d'aérosol (tableau 5-5).

En comparant les valeurs obtenues avec le TDCIAMS avec les autres valeurs obtenues précédemment, il apparaît plusieurs points importants :

- **Les contributions à la masse totale d'aérosol (M_0)** sont en accord avec celles de la littérature. Ainsi, la contribution des acide pinique, pinonique et du pinonaldéhyde (17,9%, 7,8% et 3,8% respectivement) sont comprises dans les gammes de valeurs précédemment établies (6,9-22,2% pour l'acide pinique, 3,1-13,0% pour l'acide pinonique et 1,2-6% pour le pinonaldéhyde). La contribution de l'acide norpinique (+pinolique) (1,4%) est quant à elle plus importante que les autres valeurs reportées (0,2-0,5%) qui ne prennent en compte que la contribution de l'acide norpinique.

- D'autre part, **les rendements massiques et molaires** sont plus importants pour l'expérience " α -pinène2" que pour ceux rapportés dans la littérature. Ainsi, le rendement molaire de l'acide pinique (5,6%) est multiplié par un facteur 1,5 à 3 par rapport aux valeurs des autres études (1,4-3,9%). Le rendement massique de l'acide pinonique (3,8%) est quant à lui supérieur aux rendements massiques précédemment établis (1,0-2,3%). Ces différences sont expliquées par les différences de rendement massique global en aérosol, elles-mêmes dues aux différences de M_0 qui sont principalement expliquées par les différences de conditions initiales entre nos expériences et les autres études.

- L'ordre d'importance de chaque composé est quasiment le même pour toutes les études. Ainsi, l'acide pinique est le composé majoritaire en phase particulaire (6,9-28,5% de la masse d'aérosol). L'acide pinonique est présent en quantité deux fois moins importante environ (entre 3,1 et 13% de la masse d'aérosol). Le pinonaldéhyde constitue une plus faible fraction de l'aérosol (1,2-5,7% de la masse) et l'acide norpinique représente en moyenne moins de 1% de la masse d'aérosol produite.

Enfin notons que les autres composés quantifiés (2-H-3-P, pinandiol, MW=138, α -pinène oxyde) constituent respectivement 3,1, 2,1, 2,1 et 0,7% de la masse d'aérosol. Cependant, pour les raisons évoquées précédemment relatives à leur identification, ces rendements sont probablement surestimés. Les autres études ne fournissent aucune valeur concernant ces composés.

En conclusion les résultats obtenus avec le TDCIAMS lors de l'expérience " α -pinène2" en terme de détermination de la composition chimique de l'aérosol à un instant donné sont en bon accord et très cohérents avec la littérature et permettent de quantifier près de 40% de la masse totale d'aérosol. Le TDCIAMS peut donc être considéré comme très fiable pour l'analyse qualitative mais aussi quantitative de la composition chimique de l'aérosol obtenu en chambre de simulation atmosphérique.

II.2.2 Evolutions temporelles : étude cinétique

Dans cette partie, nous allons d'abord nous intéresser à l'évolution temporelle des réactifs et de la masse totale d'aérosols, puis à l'évolution des produits en phase particulaire et en phase gazeuse. Tous les profils présentés par la suite sont corrigés de la dilution dans la chambre de simulation atmosphérique (cf chapitre 4 §I.2.2).

II.2.2.1 Evolution des réactifs et de la masse totale d'aérosols

La figure 5-3 présente l'évolution des réactifs et de la masse totale d'aérosol produite en fonction du temps, pour les expériences " α -pinène1" et " α -pinène2".

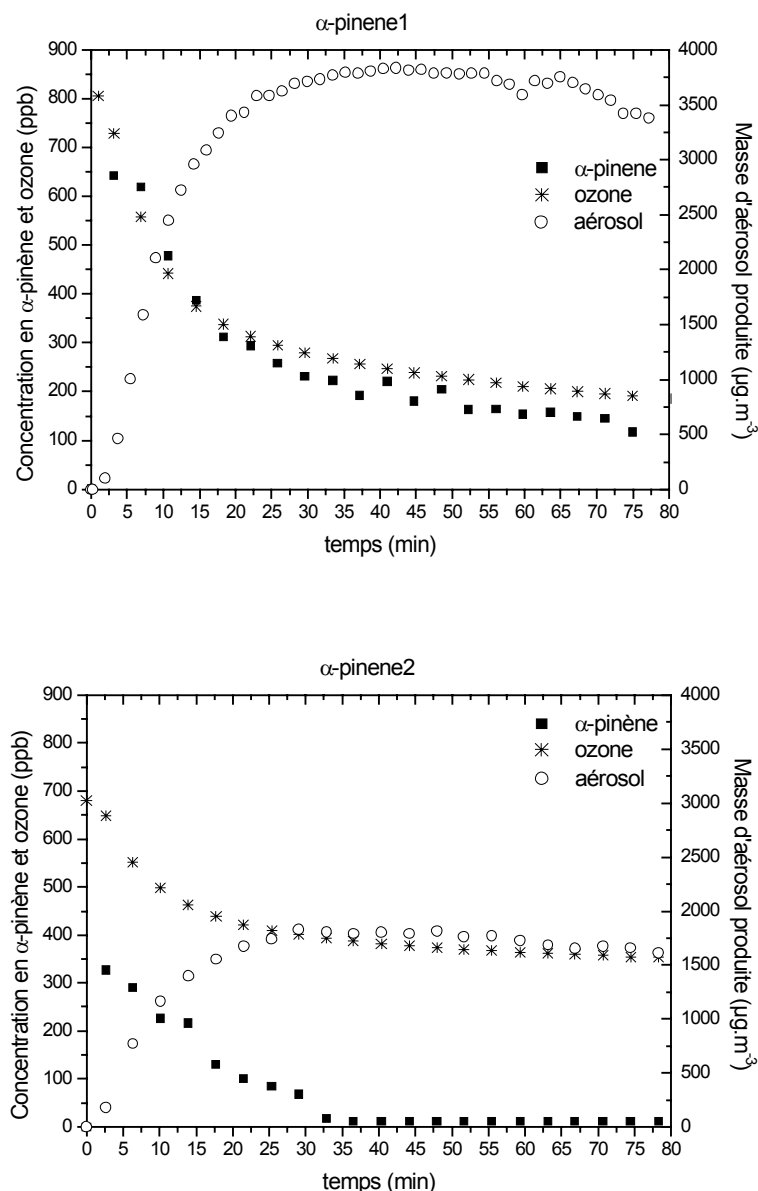


Figure 5-3 : évolution des concentrations en α -pinène, ozone et concentration totale en masse d'aérosol sur la gamme de taille 20,5-835 nm) en fonction du temps pour les expériences " α -pinène 1" et " α -pinène2".

Pour l'expérience " α -pinène2", l' α -pinène est entièrement consommé par la réaction car il est introduit en défaut d'un facteur 2 par rapport à l'ozone et est donc le réactif limitant. Pour l'expérience " α -pinène1", les deux réactifs sont au contraire introduits en concentrations équivalentes. De plus, il est intéressant de noter, pour l'expérience " α -pinène2", que la concentration en α -pinène continue de diminuer après 25 minutes, temps à partir duquel la concentration en ozone se stabilise, ce qui semble indiquer l'existence d'une autre voie d'oxydation de l' α -pinène et/ou une production d'ozone par la réaction.

La masse totale d'aérosol produite augmente fortement dès le début de la réaction pour atteindre un maximum, 40 minutes après introduction des réactifs pour les deux expériences. Ensuite, une décroissance de cette masse est observée au cours du temps. Cette décroissance est due vraisemblablement à des phénomènes de pertes de particules au niveau des parois de la chambre de simulation.

La figure 5-4 représente l'évolution de Δ_{O_3} en fonction de $\Delta_{\alpha\text{-pinène}}$ (quantité de réactif consommée à chaque instant en mole.m^{-3}) pour les expériences " α -pinène 2" et " α -pinène1". Ces valeurs sont définies comme la différence entre la concentration de réactif injectée à $t=0$ min et la concentration du réactif au temps t .

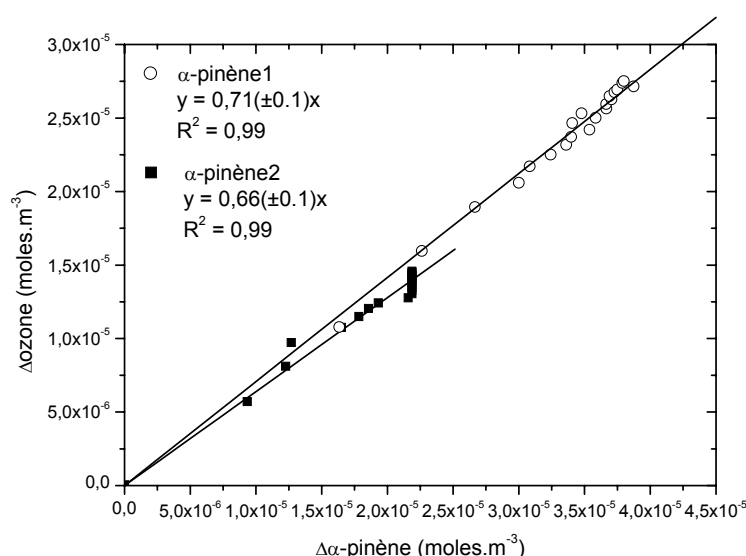


Figure 5-4 : évolution de la consommation d'ozone en fonction de la consommation d' α -pinène pour les expériences " α -pinène1" et " α -pinène2".

Le rendement molaire, correspondant à la pente de chaque droite ($\Delta_{O_3} = f(\Delta_{\alpha\text{-pinène}})$), est inférieur à l'unité pour les deux expériences (0,71 ($\pm 0,1$) et 0,66 ($\pm 0,1$) respectivement pour les expériences " α -pinène1" et " α -pinène2"). Ce résultat implique une consommation en ozone inférieure à celle d' α -pinène, confirmant une production d'ozone au cours de la réaction et/ou l'existence d'une autre voie d'oxydation de l' α -pinène.

La production de radicaux OH par l'ozonolyse de l' α -pinène a été établie dans la littérature (Aschmann et al., 2002, Finlayson Pitts et Pitts, 2000, Koch et al., 2000) et le rendement de cette réaction en production molaire de radicaux OH est d'environ 80%. Les radicaux OH

participent donc à l'oxydation de l' α -pinène lors des expériences " α -pinène1" et " α -pinène2" et seront pris en considération dans les mécanismes que nous établirons par la suite (Cf §III). La production d'ozone reste possible sans qu'aucun élément ne nous permette de le confirmer.

La figure 5-5 représente l'évolution de la masse d'aérosol formé ($\mu\text{g.m}^{-3}$) en fonction de la disparition d' α -pinène pour les expériences " α -pinène1" et " α -pinène2".

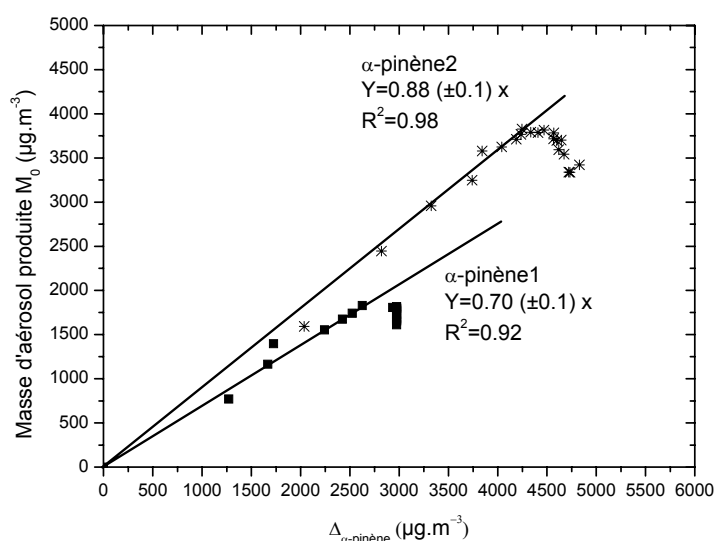


Figure 5-5 : masse d'aérosol produite en fonction de la consommation d' α -pinène pour les expériences " α -pinène1" et " α -pinène2".

A l'exception des points situés à forte concentration en aérosol et forte consommation en α -pinène, caractérisant la perte de particules une fois la réaction terminée, la masse d'aérosol évolue linéairement avec la consommation en α -pinène. Ces relations impliquent donc une proportionnalité directe entre la consommation d' α -pinène et la masse d'aérosol. Les pentes de ces droites représentent le rendement massique de formation d'aérosol (cf tableau 5-2). Les derniers points ne sont pas pris en considération pour le calcul des pentes. L'extrapolation de ces droites pour les faibles consommation d' α -pinène montre une intersection à l'origine nulle, impliquant que les particules sont formées comme un produit d'oxydation de première génération. Ce résultat suggère que les processus de formation des particules impliquent des produits d'oxydation de première génération, c'est-à-dire des produits primaires.

II.2.2.2 Evolution des produits de réaction

L'évolution de la concentration en phase particulaire des composés identifiés et quantifiés en mode négatif MS/MS et l'évolution de leur contribution à la masse totale d'aérosol (sur la gamme 20,5-835 nm) sont présentées sur les figures 5-6a et 5-6b.

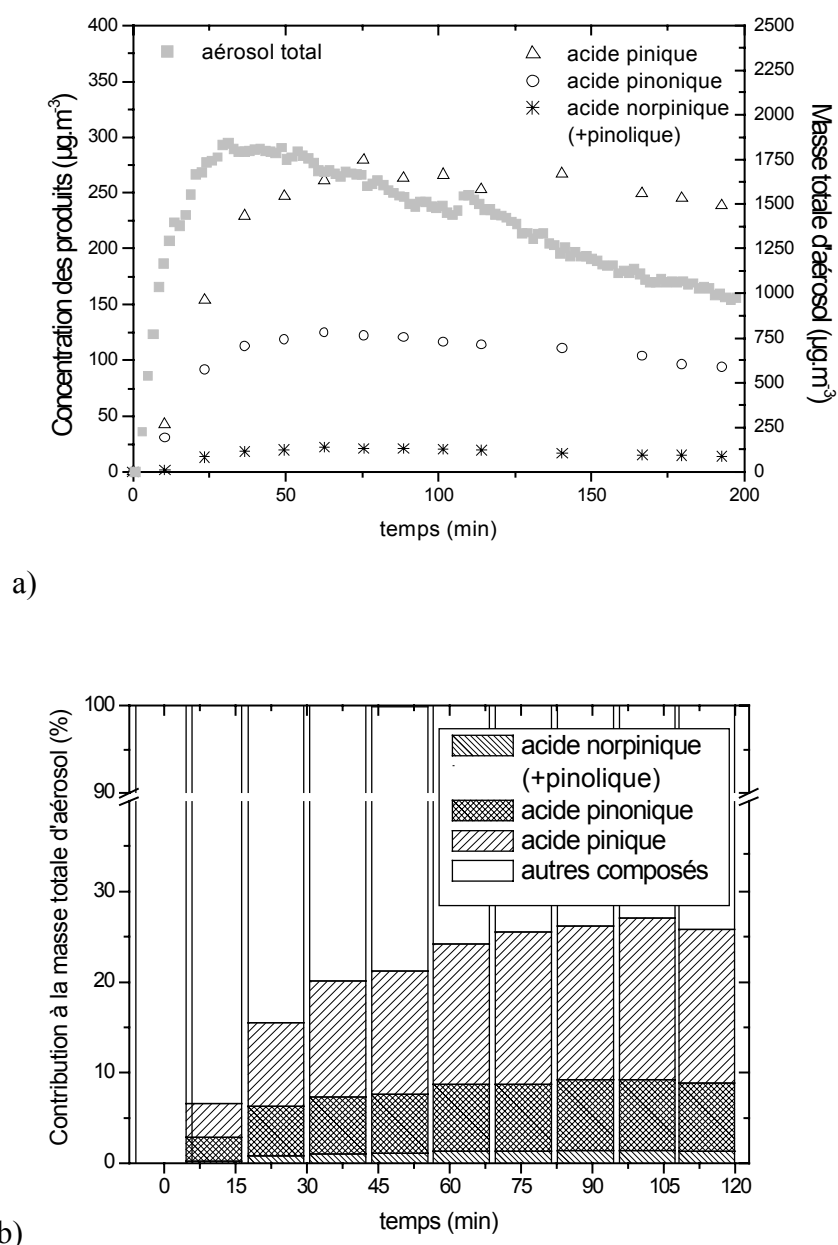


Figure 5-6 : a) concentration et b) contribution à la masse totale d'aérosol des trois acides quantifiés en phase particulaire en mode négatif MS/MS en fonction du temps (sur la gamme de taille de particules 20,5-835 nm).

Les acides participent peu à la masse totale d'aérosol au tout début de la réaction (moins de 5% à 15 minutes) et leur contribution à M_0 se stabilise autour de 25% à partir de 75 minutes

(figure 5-6b). Si ces acides constituent une fraction importante de l'aérosol formé après disparition totale de l' α -pinène (35 min), ils n'apparaissent pas comme les composés majoritaires des premiers noyaux, et ne sont par conséquent pas à l'origine de l'étape de nucléation, comme cela a longtemps été considéré (Christoffersen et al., 1998). Cette conclusion est confirmée par la figure 5-7 qui représente l'évolution de la concentration de chacun des trois acides en phase particulaire en fonction de la disparition d' α -pinène.

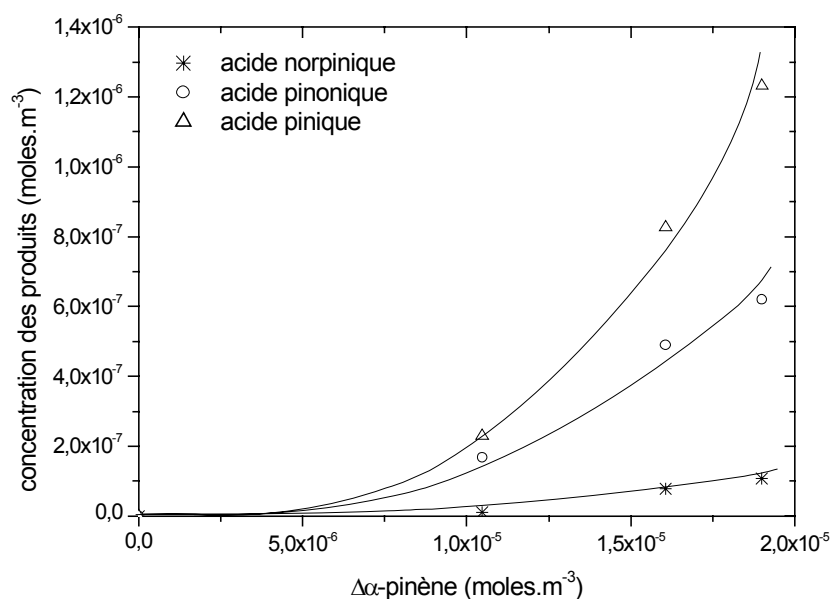


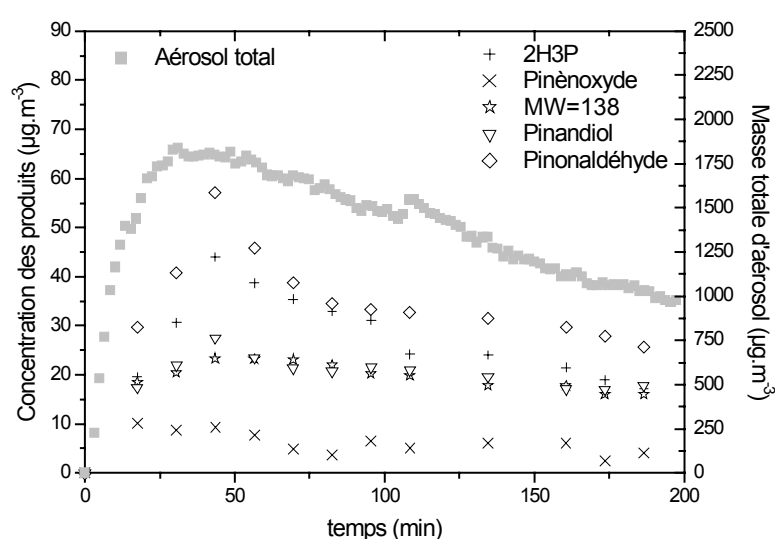
Figure 5-7 : évolution des concentrations des trois acides quantifiés en phase particulaire en fonction de la quantité d' α -pinène consommée.

Ces évolutions montrent que les trois acides sont des produits secondaires de la réaction. En effet, l'évolution de leur concentration en fonction de la disparition d' α -pinène a une allure exponentielle avec une tangente à l'origine nulle, ce qui caractérise un produit de seconde génération. Ces acides sont donc formés après les produits primaires de la réaction et proviennent vraisemblablement de l'oxydation de ces produits. De plus, comme nous avons montré que les particules étaient formées par voie primaire, ces acides ne sont vraisemblablement pas à l'origine de la formation de ces particules, tout du moins sous leur forme libre.

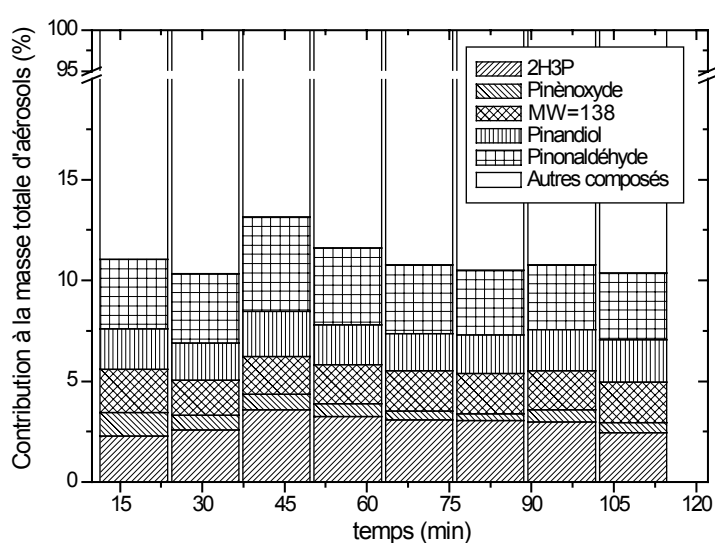
D'autre part, les profils temporels des concentrations de ces trois acides en phase particulaire (figure 5-6a) montrent un net décalage entre le maximum de chacun des trois acides et le maximum de la masse totale d'aérosol. Ceci implique que la concentration des trois acides en phase particulaire continue d'augmenter (après 50 minutes) alors que la masse totale de

particules diminue. Ces acides sont de plus présents, quasi exclusivement en phase particulaire. Il semble donc qu'au moins une fraction de ces acides soit formée directement en phase particulaire.

L'évolution de la concentration des produits identifiés et quantifiés en mode positif et l'évolution de leur contribution à la masse totale d'aérosol (sur la gamme de taille de particules 20,9-835nm) (figure 5-8a et b) est quant à elle très différente de celle observée pour les acides pinique, pinonique et norpinique.



a)



b)

Figure 5-8 : a) concentration et b) contribution à la masse totale d'aérosol de chaque produit quantifié en mode positif en phase particulaire en fonction du temps (sur la gamme de taille de particules 20,5-835 nm).

Les produits en phase particulaire détectés en mode positif évoluent peu au cours de la réaction. En effet, leurs contributions à la masse totale d'aérosol (3,8, 3,1, 2,1, 0,7 et 2,1 % respectivement pour le pinonaldéhyde, la 2-hydroxy-3-pinanone, le pinandiol, l' α -pinène oxyde et MW=138) restent quasiment constantes au cours du temps (figure 5-8b), car leurs évolutions sont étroitement corrélées à celle de la masse totale d'aérosol (figure 5-8a). Ainsi, l'ensemble de ces produits représente environ 12% de la masse totale d'aérosol pendant toute l'expérience.

Le pinonaldéhyde est le produit majoritaire détecté en mode positif puisqu'il représente environ 3,8% de la masse totale d'aérosol tout au long de la réaction. Les autres produits sont présents en quantité moindre, et des incertitudes subsistent quant à leur identification (cf §II.2.1.1). Les aspects développés dans la suite de cette étude et concernant les produits détectés en mode positif s'intéresseront donc particulièrement au pinonaldéhyde.

L'évolution de la concentration du pinonaldéhyde en phase particulaire en fonction de la disparition d' α -pinène est représentée sur la figure 5-9.

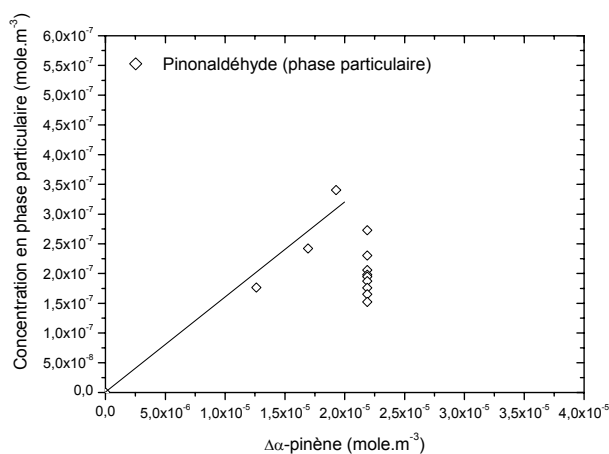


Figure 5-9 : concentration du pinonaldéhyde (particulaire) en fonction de la quantité d' α -pinène consommée.

En ne considérant que les premiers points expérimentaux (cf §II.2.2.1), la figure 5-9 indique que le pinonaldéhyde en phase particulaire est un produit primaire de la réaction.

De plus, contrairement aux acides quantifiés en phase particulaire, aucun décalage n'est observé entre les maxima de pinonaldéhyde et de masse totale d'aérosol (figure 5-8a). L'allure de la courbe du pinonaldéhyde est proche de celle de la masse totale d'aérosol et la contribution du pinonaldéhyde à la masse totale d'aérosol est constante au cours du temps.

Ceci semble indiquer que la concentration du pinonaldéhyde en phase particulaire est régie par la partition gaz/particule. En effet, les études portant sur la vitesse d'échange entre la phase gazeuse et la phase particulaire ont montré que ces échanges étaient rapides (de l'ordre de la minute) (Marcolli et al., 2004, Kamens et Coe, 1997) et prévalaient au niveau cinétique sur les autres phénomènes réactionnels. Cet aspect a été aussi observé dans le chapitre 3 où nous avons vu que l'équilibre gaz/particule dans le dénudeur était modifié alors que le temps de séjour dans le dénudeur était de 0,6 seconde. Ainsi, le pinonaldéhyde est transféré de la phase gazeuse vers la phase particulaire tout au long de la réaction par les échanges gaz/particules et aucun mécanisme de formation ou disparition du pinonaldéhyde en phase particulaire ne semble intervenir.

La comparaison de l'évolution des concentrations du pinonaldéhyde en phase gazeuse et en phase particulaire semble confirmer ce résultat (figure 5-10).

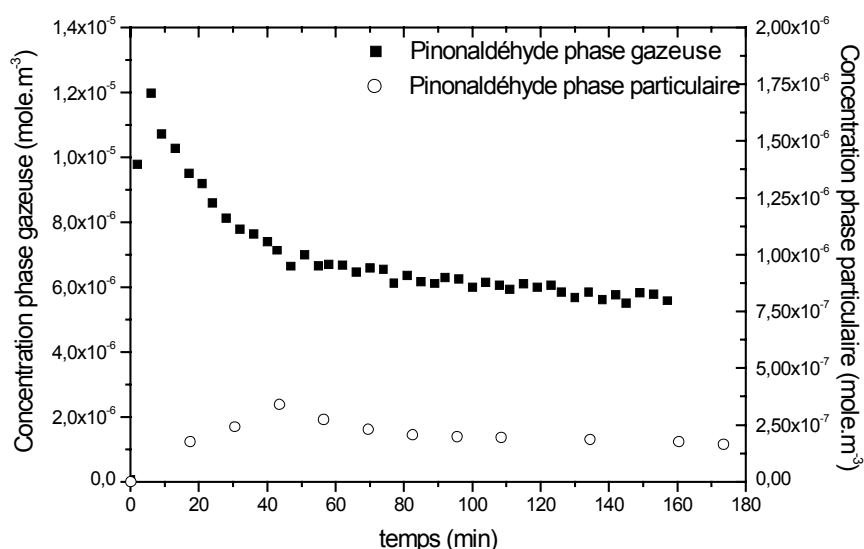


Figure 5-10 : concentration du pinonaldéhyde en phase gazeuse et particulaire au cours du temps.

Sa concentration en phase particulaire représente moins de 5% de sa concentration en phase gazeuse après stabilisation des concentrations ($t = 40$ min) (figure 5-10). De plus, l'allure du pinonaldéhyde en phase particulaire suit l'évolution de la masse totale d'aérosol (figure 5-8a), ce qui montre que le pinonaldéhyde en phase particulaire est principalement issu de la condensation du pinonaldéhyde gazeux sur les particules au fur et à mesure de leur formation. Ainsi, même si la concentration de pinonaldéhyde en phase gazeuse est plus élevée au début de la réaction (avant 40 minutes), une faible quantité de pinonaldéhyde est détectée en phase particulaire car la masse de particule est faible. Ensuite, la masse de particule augmentant, la

concentration du pinonaldéhyde en phase particulaire va suivre son évolution par transfert de la phase gazeuse vers la phase particulaire. D'autre part, l'allure de la concentration en phase gazeuse du pinonaldéhyde suggère que ce composé se comporte presque comme un intermédiaire réactionnel puisqu'il semble être consommé quasiment aussi vite qu'il est formé. La forte décroissance de sa concentration en phase gazeuse observée après 6 minutes ne peut pas être expliquée uniquement par les phénomènes de transfert de la phase gazeuse vers la phase particulaire, impliquant qu'une fraction du pinonaldéhyde gazeux est très certainement consommée par une réaction. La forte décroissance de la concentration du pinonaldéhyde gazeux sera rediscutée en détails dans le paragraphe IV.

En conclusion, l'étude de l'évolution des réactifs et des produits de l'ozonolyse de l' α -pinène indique que cette réaction produit des radicaux OH qui contribuent au processus d'oxydation de l' α -pinène, que les acides pinique, pinonique et norpinique (+pinolique) quantifiés en phase particulaire sont des produits secondaires qui pourraient en partie provenir d'un mécanisme de formation en phase particulaire, et enfin que le pinonaldéhyde particulaire est un produit primaire dont la concentration évolue essentiellement en fonction des équilibres gaz/particule.

A partir de ces conclusions, nous allons maintenant nous intéresser au mécanisme d'oxydation de l' α -pinène par l'ozone, afin d'expliquer la formation des produits qui constituent l'aérosol organique secondaire. Les acides pinonique, pinique et norpinique (+pinolique) étant les produits détectés avec le plus haut niveau d'identification, l'étude mécanistique sera axée sur la formation de ces trois composés en phase particulaire.

III Mécanismes de l'oxydation de l' α -pinène par l'ozone et les radicaux OH

L' α -pinène a fait l'objet de nombreuses études portant sur sa réactivité et sur les mécanismes de formation de ses produits d'oxydation par les radicaux OH (Hakola et al., 1994, Hallquist et al., 1997, Nozière et al., 1999, Orlando et al., 2000, Larsen et al., 2001, Winterhalter et al., 2003, Van den Berg et al., 2000, Jaoui et Kamens, 2003, Capouet et al., 2004, Wisthaler et al., 2001, Reissel et al., 1999, Aschman et al., 2002, et Jang et Kamens, 1999) et par l'ozone (Hakola et al., 1994, Alvarado et al., 1998, Kamens et al., 1999, Yu et al., 1999b, Jang et Kamens, 1999, Schrader et al., 2005, Koch et al., 2000, Orlando et al., 2000, Winterhalter et al., 2003, Yu et al., 1998, Jaoui et Kamens, 2003, Jenkin et al., 2000, et Jenkin, 2004). De plus, l'oxydation par les radicaux OH des produits d'oxydation de l' α -pinène en phase gazeuse tel que le pinonaldéhyde a aussi été étudiée (Glasius et al., 1997, Hallquist et al., 1997, Nozière, 1999, Jaoui et Kamens, 2003, Alvarado et al., 1998).

L'ozonolyse de l' α -pinène est une réaction complexe, et il n'existe pas de mécanisme qui soit accepté unanimement par tous (Schrader et al., 2005) pour la formation de produits tels que les acides pinique, pinonique et norpinique. Ces mécanismes étant influencés par un grand nombre de facteurs tels que l'humidité relative, la température, les concentrations initiales des réactifs, et enfin par les équilibres entre la phase gazeuse et la phase particulaire qui vont favoriser l'une ou l'autre des voies de formation, il est impossible de donner un mécanisme absolu pour l'ozonolyse de l' α -pinène.

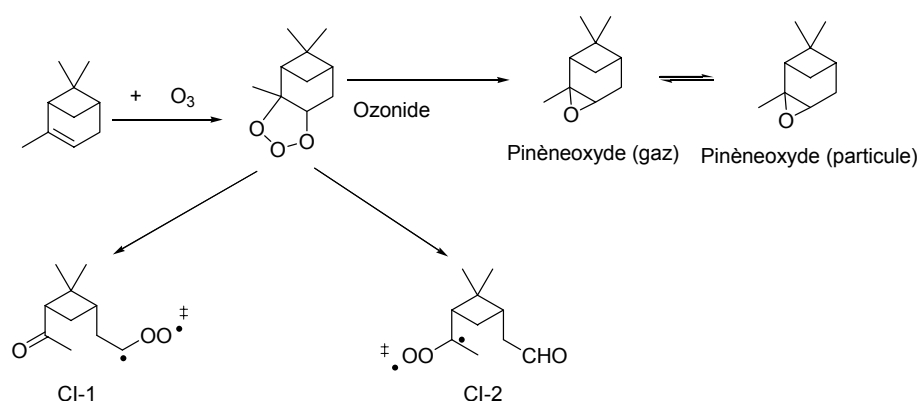
L'objectif de cette partie est - en nous aidant des résultats obtenus sur la composition chimique de l'AOS par le TDCIAMS et des principales voies rapportées de formation de ces produits dans la littérature - d'expliquer la formation des principaux produits de la réaction quantifiés en phase particulaire dans nos conditions expérimentales. Dans ce but, les mécanismes étudiés seront principalement ceux qui expliquent la formation des produits peu volatils (acides pinique, pinonique et norpinique).

La formation de radicaux OH a été démontrée (Aschmann et al., 2002) lors de l'ozonolyse de l' α -pinène, cette partie s'articulera donc autour de deux axes : les mécanismes d'ozonolyse de l' α -pinène et ceux de son oxydation par OH.

III.1 Mécanisme d'oxydation par l'ozone

Les différentes étapes des mécanismes de l'ozonolyse de l' α -pinène sont parfois peu détaillées dans la littérature. Pour cette raison, nous détaillerons dans cette partie les mécanismes aboutissant aux produits obtenus dans nos conditions expérimentales. Certaines incertitudes sur les détails des mécanismes feront référence aux publications s'y rapportant.

La première étape de l'ozonolyse de l' α -pinène débute par l'addition de l'ozone sur la double liaison de l' α -pinène et la formation d'un ozonide. La décomposition de cet ozonide mène majoritairement à deux intermédiaires de Criegee excités, ainsi qu'à l' α -pinène oxyde (Réaction 5-1).



Réaction.5-1

L' α -pinène oxyde (et ses isomères) a été quantifié en phase particulaire et constitue 0,7% de la masse totale d'aérosol. Il a été de plus détecté en phase gazeuse en analyse IRTF mais sans avoir été quantifié en raison de quantités proches des limites de détection. Schrader et al. (2005) rapportent également la formation en phase gazeuse de cet oxyde par décomposition de l'ozonide primaire. Pour la formation de cet oxyde, Atkinson et al. (2006) rapportent un rendement molaire de 2% en phase gazeuse. Il est donc probable que le pinénoxyde gazeux formé directement suive l'équilibre gaz/particule qui favorise la phase gazeuse. Toutefois, les rendements indiquent que cette voie est très minoritaire.

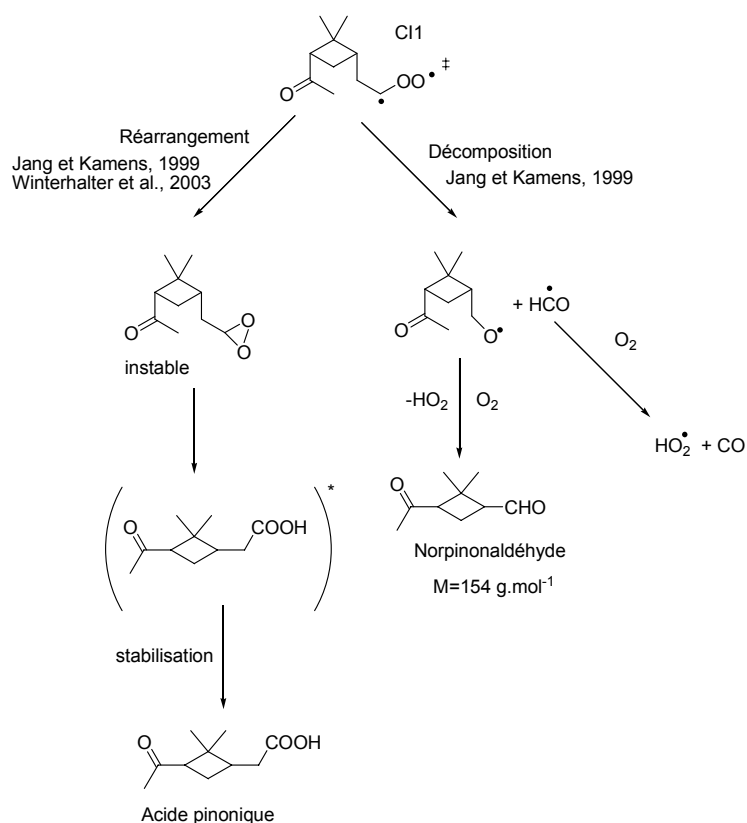
Les intermédiaires de Criegee peuvent ensuite soit se stabiliser par collision avec des molécules de dioxygène ou de diazote puis intervenir dans des réactions que nous étudierons par la suite (Cf §IV), soit se décomposer selon plusieurs voies que nous allons étudier dans cette partie.

Le devenir des intermédiaires de Criegee excités diverge selon les auteurs. La description des mécanismes s'intéressera tout d'abord au devenir de CI1 puis à celui de CI2. Les principales voies de formation seront envisagées puis discutées pour chacun des deux intermédiaires.

III.1.1 Intermédiaire de Criegee 1

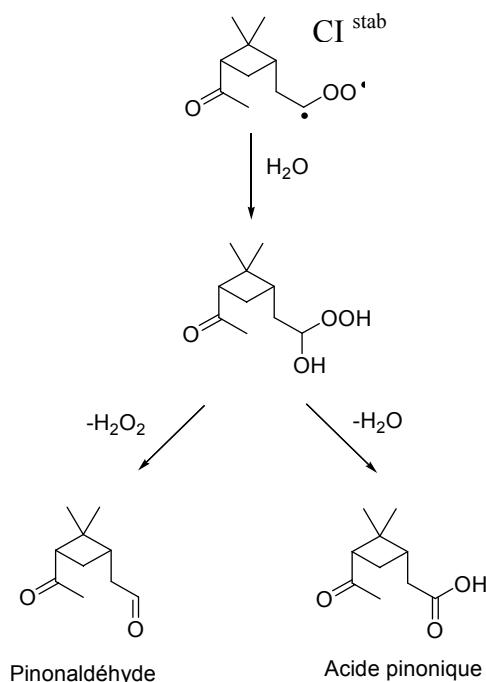
III.1.1.1 Mécanismes proposés dans la littérature

D'après Jang et Kamens (1999) et Winterhalter et al. (2003), le radical CI1 forme du norpinonaldéhyde et de l'acide pinonique primaire par réarrangement ou décomposition (Réaction 5-2).

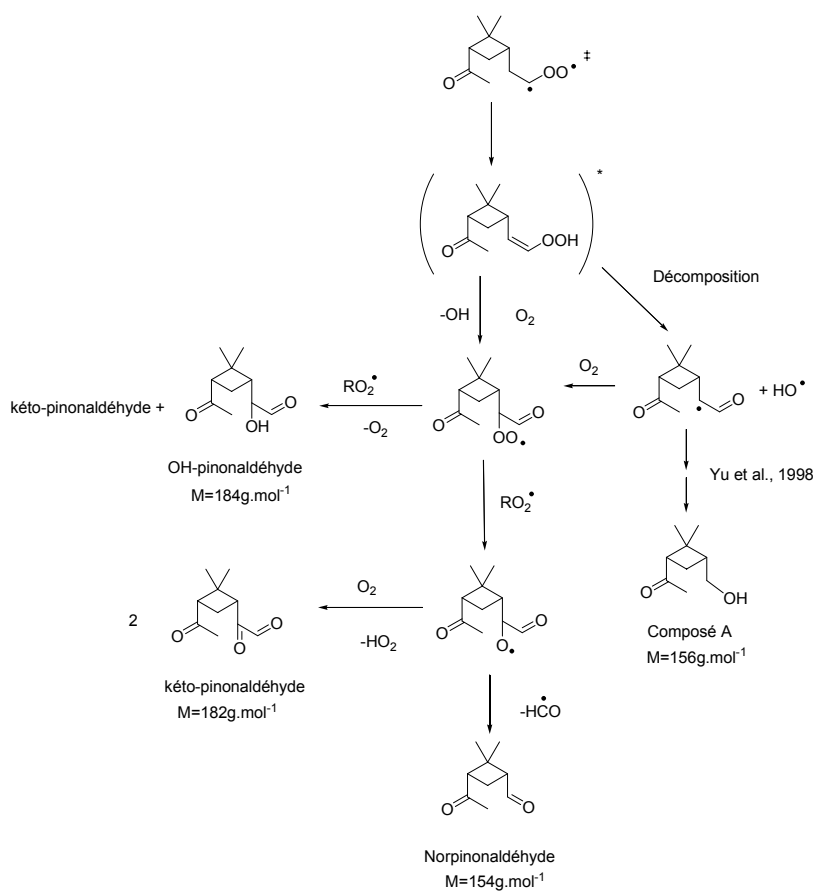


Réaction.5-2

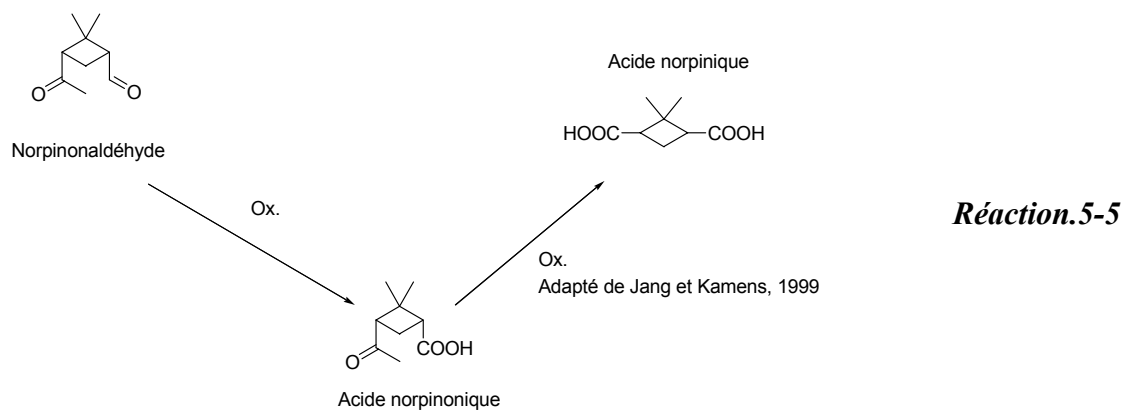
En présence d'humidité, Winterhalter et al. (2003) décrivent la production de pinonaldéhyde et d'acide pinonique (réaction 5-3), cette réaction intervenant sur le radical de Criegee stabilisé.


Réaction.5-3

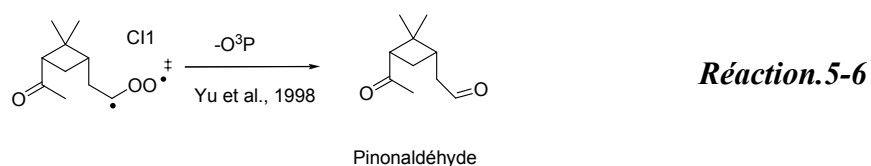
Yu et al. (1998) et Winterhalter et al. (2003) envisagent une troisième voie de dégradation du CI1, la voie hydroperoxyde (réaction 5-4), qui permet notamment d'expliquer la formation des radicaux OH.


Réaction.5-4

De plus, selon Jang et Kamens (1999), Winterhalter et al. (2003) et Yu et al. (1998), le norpinonaldéhyde peut ensuite être oxydé par les radicaux OH pour donner l'acide norpinonique puis l'acide norpinique (réaction 5-5).



Enfin, l'intermédiaire de Criegee 1 excité peut se décomposer en formant le pinonaldéhyde selon la réaction 5-6 :



III.1.1.2 Discussions sur les mécanismes issus de ClI

Les données obtenues au cours de nos expériences permettent de discuter les voies présentées précédemment.

Tout d'abord, l'étude des profils temporels a démontré que l'acide pinonique particulière était un produit secondaire de la réaction. Les réactions 5-2 et 5-3 conduisant à l'acide pinonique primaire (après décomposition d'un produit instable) apparaissent donc très minoritaires, voire inexistantes dans nos conditions.

Nous noterons que la présence de norpinonaldéhyde en phase gazeuse n'a pas pu être vérifiée par analyse IRTF (absence de standard), mais que les données fournies par le TDCIAMS montrent un fragment ($m/z=155$ en mode positif) à une masse qui pourrait correspondre au fragment $[\text{M}+\text{H}]^+$ provenant du norpinonaldéhyde ($M=154 \text{ g.mol}^{-1}$). L'évolution de ce fragment en fonction du temps en phase particulière (annexe 6) est comparable à celle du pinonaldéhyde en phase particulière suggérant que ce produit est un produit primaire de la

réaction. Les observations semblent donc confirmer les voies de formation du norpinonaldéhyde primaire par les réactions 5-2 et 5-4, ainsi que les voies de formation secondaire des acides norpinique et norpinonique en phase particulaire par oxydation du norpinonaldéhyde selon la réaction 5-5. De plus, comme la présence de norpinonaldéhyde en phase particulaire est suspectée, et que nous avons montré que les acides sont formés, au moins en partie en phase particulaire, il est possible qu'une réaction hétérogène entre le norpinonaldéhyde particulaire et les radicaux OH gazeux mène à la formation des acides norpinonique et norpinique. Toutefois, une étude spécifique devra être menée pour confirmer cela.

Le mécanisme proposé par Winterhalter et al. (2003) et Yu et al. (1998) (réaction 5-4) conduit au kétopinonaldéhyde, à l'hydroxypinonaldéhyde, au composé A et au norpinonaldéhyde. Tout comme le norpinonaldéhyde, des fragments ($m/z = 157, 183$ et 185) qui pourraient correspondre respectivement au kétopinonaldéhyde, à l'hydroxypinonaldéhyde et au composé A ont été détectés en mode positif ($M+1$) en phase particulaire par le TDCIAMS. Tout comme pour le norpinonaldéhyde, les profils des fragments correspondant potentiellement à ces produits (annexe 6) suggèrent une formation primaire de ces produits, en accord avec la réaction 5-4.

Selon la réaction 5-5, le norpinonaldéhyde conduit à l'acide norpinonique ($M=170\text{g.mol}^{-1}$) qui serait donc, d'après les observations précédentes, un produit secondaire. Cependant, le fragment de $m/z = 169$ en mode négatif peut représenter à la fois l'acide norpinonique et l'acide pinalique (tableau 5-4) présent en quantités très importantes dans les réactions d'ozonolyse de l' α -pinène (Winterhalter et al., 2003). Or, l'acide pinalique est produit par un processus primaire (oxydation du deuxième intermédiaire de Criegee voir ci-après) (annexe 6) et donc l'acide norpinonique peut être un produit secondaire de la réaction masqué par l'acide pinalique. L'acide norpinique, produit de dégradation de l'acide norpinonique, serait, d'après la réaction 5-5, un produit tertiaire de la réaction. Nos résultats ne nous permettant pas de différencier un produit secondaire d'un produit tertiaire, il est par conséquent impossible de trancher sur l'existence ou non d'une voie de formation de l'acide norpinonique par oxydation du norpinonaldéhyde qui conduirait à l'acide norpinique tertiaire.

De plus, le taux d'humidité étant faible dans nos conditions expérimentales ($<2\%$), la voie conduisant à l'acide pinonique secondaire (Réaction 5-3) est aussi vraisemblablement défavorisée.

Enfin, seules les voies 5-6 et 5-3 mènent au pinonaldéhyde. Cependant la voie 5-6 est très minoritaire (Alvarado et al, 1998) par rapport à la réaction 5-3 qui, dans nos conditions

expérimentales, est également peu probable (faible taux d'humidité). La réaction 5-6 n'est donc pas prise en compte dans les mécanismes d'ozonolyse de l' α -pinène (Winterhalter et al., 2003, Kamens et al., 1999, Jang et Kamens, 1999, Alvarado et al., 1998).

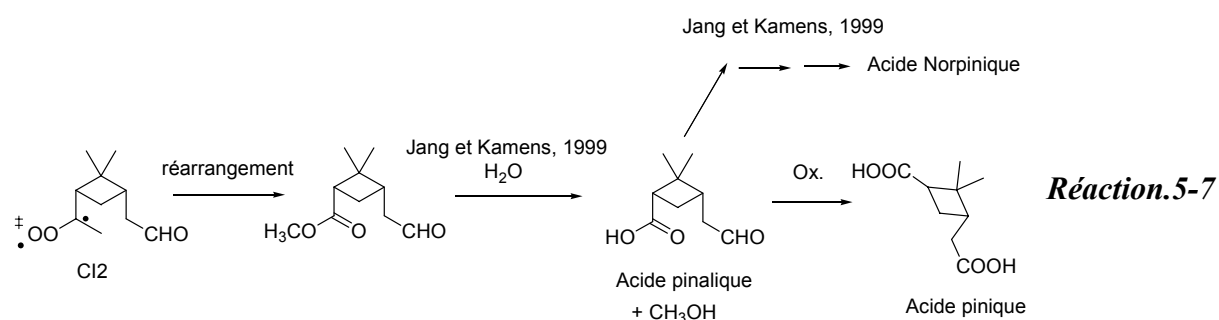
Ainsi, l'intermédiaire de Criegee 1 semble former majoritairement de façon primaire du norpinonaldéhyde, de l'OH-pinonaldéhyde, du kétopinonaldéhyde et le composé A en phase particulaire. Ces composés n'ont pas pu être analysés en phase gazeuse par IRTF et n'ont pas été quantifiés. La formation d'acide pinonique n'est pas expliquée jusqu'ici et nous ne pouvons pas conclure à ce stade de l'étude quant à la formation d'acide norpinique par voie secondaire ou tertiaire. De plus, l'acide pinique, que nous avons observé comme l'un des produits majeurs en phase particulaire, n'est pas expliqué par ces réactions. Il est donc indispensable de se pencher sur le devenir du biradical CI2.

III.1.2 Intermédiaire de Criegee 2

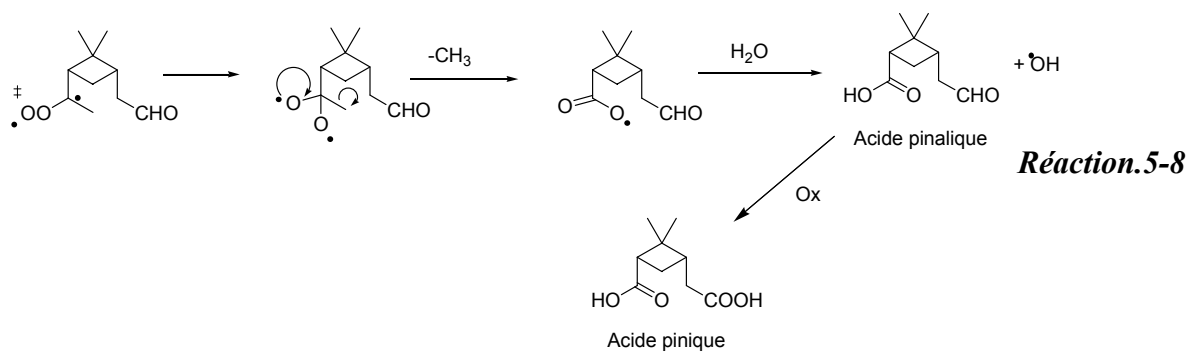
III.1.2.1 Mécanismes proposés dans la littérature

Une fois formé, l'intermédiaire de Criegee 2 peut suivre quatre principales voies de dégradation menant à l'acide pinique ou à l'acide norpinique.

Tout d'abord, il peut emprunter la voie ester (Jang et Kamens, 1999, Winterhalter et al., 2003) (Réaction 5-7).

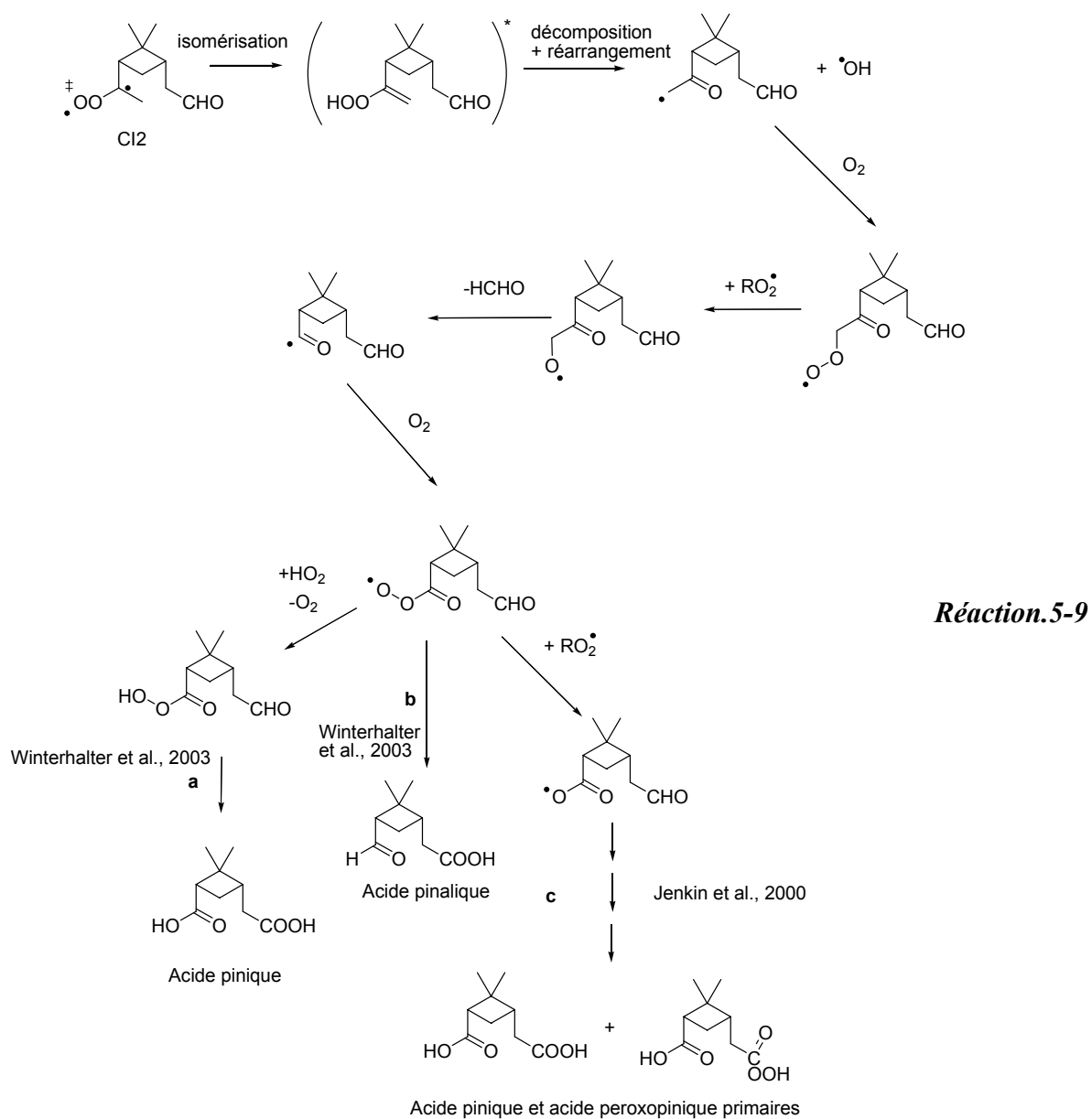


La deuxième voie de formation d'acide pinique consiste en un réarrangement de l'intermédiaire de Criegee 2, qui aboutit à l'acide pinalique (Jang et Kamens, 1999) qui, par oxydation par OH, mène à l'acide pinique (Réaction 5-8).



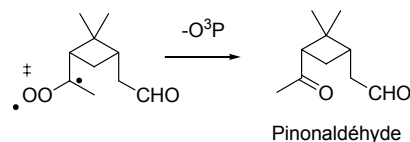
On remarque que la réaction 5-8 fait apparaître la formation de radicaux OH.

Enfin, la voie hydroperoxyde (Winterhalter et al., 2003, Jang et Kamens, 1999, Yu et al., 1998) peut aussi former l'acide pinique en produit secondaire (Réaction 5-9).



En outre, cette voie hydroperoxyde permet également d'expliquer la formation des radicaux OH aux premiers stades de la réaction.

Enfin, une voie semblable à la réaction 5-6 mène au pinonaldéhyde (Yu et al., 1998) selon la réaction 5-10 :



Réaction.5-10

III.1.2.2 Discussion sur les mécanismes issus de CI2

D'après les résultats obtenus avec le TDCIAMS, l'acide pinique est un produit secondaire de la réaction. Les voies susceptibles de mener à l'acide pinique secondaire sont donc les réactions 5-7, 5-8 et 5-9.a et 5-9.b (Winterhalter et al., 2003), la réaction 5-9.c (Jenkin et al., 2000) menant à l'acide pinique primaire.

D'autre part, le faible taux d'humidité dans nos conditions expérimentales tend à privilégier la voie hydroperoxyde (5-9) par rapport aux deux autres voies qui nécessitent de l'eau. De plus, la formation de formaldéhyde en phase gazeuse a pu être vérifiée grâce à l'analyse IRTF (annexe 7), ce qui confirme la formation d'acide pinique par cette voie.

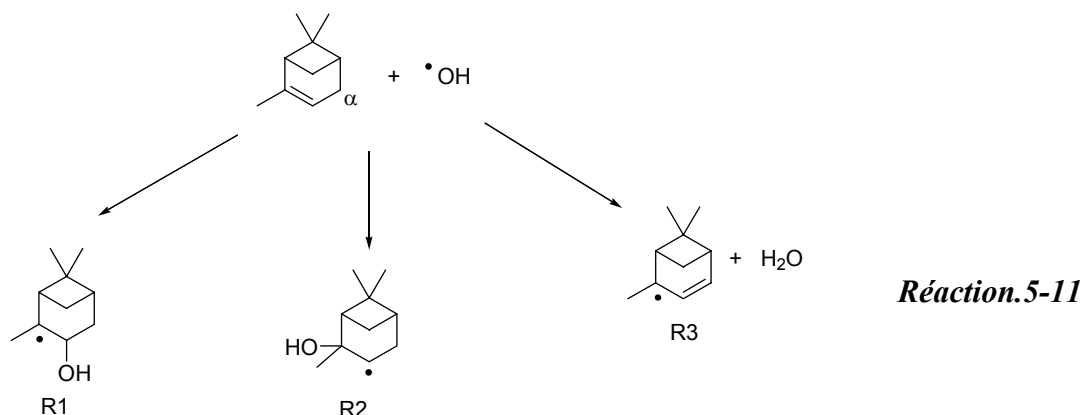
La réaction 5-10, tout comme la réaction 5-6, reste très minoritaire pour les raisons évoquées précédemment (§III.1.1.2).

En conclusion, l'ozonolyse de l' α -pinène permet d'expliquer la formation secondaire en phase particulaire des acides pinique et norpinique, mais met en avant l'impossibilité d'expliquer la formation d'acide pinonique par voie secondaire. Nous allons maintenant nous intéresser aux mécanismes mettant en jeu les radicaux OH.

III.2 Mécanisme d'oxydation par les radicaux OH

La présence et la participation des radicaux OH à la dégradation de l' α -pinène a été démontrée précédemment (Aschmann et al., 2002) et lors de notre travail. L'oxydation par les radicaux OH de l' α -pinène débute par la formation de deux radicaux R1 et R2 par addition de OH sur la double liaison (Winterhalter et al., 2003, Jang et Kamens, 1999). Capouet et al.

(2004) rapportent la formation d'un troisième radical R3 minoritaire obtenu par arrachement d'un atome d'hydrogène sur un carbone en α de la double liaison (réaction 5-11) puis stabilisation du radical secondaire formé (radical tertiaire R₃).

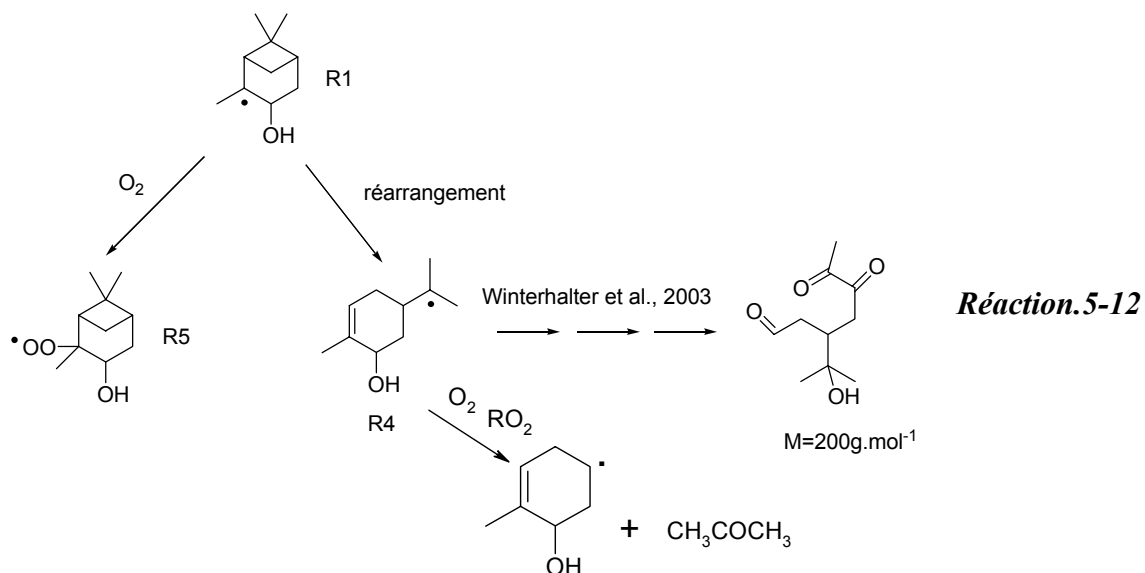


Ces radicaux vont ensuite évoluer selon différentes voies. La description des mécanismes s'intéressera dans un premier temps au radical R1 puis au radical R2, sans considérer le troisième radical, minoritaire.

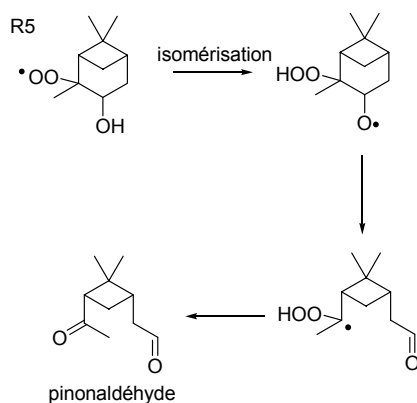
III.2.1 Devenir du radical R1

III.2.1.1 Mécanismes proposés dans la littérature

Le radical R1 peut soit additionner une molécule de dioxygène, soit subir un réarrangement intramoléculaire (Winterhalter et al., 2003, Jang et Kamens, 1999, Capouet et al., 2004) (réaction 5-12).

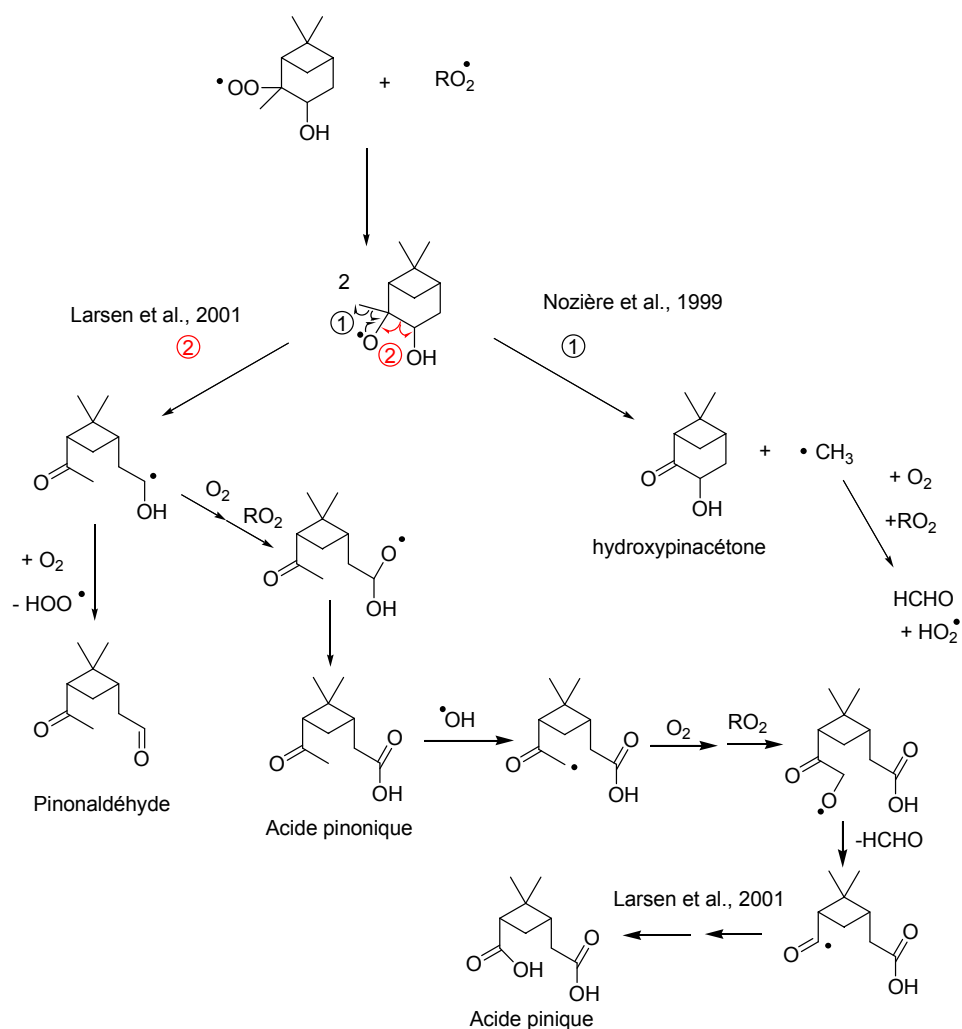


Le radical R5 peut ensuite emprunter soit la voie d'isomérisation de Jang et Kamens (1999) (réaction 5-13),



Réaction.5-13

soit la voie de réaction sur RO₂ pour donner un radical alkoxy, qui ensuite suit la voie de Larsen et al. (2001) et Nozière et al. (1999) (réaction.5-14).



Réaction.5-14

III.2.1.2 Discussions sur le devenir du radical R1

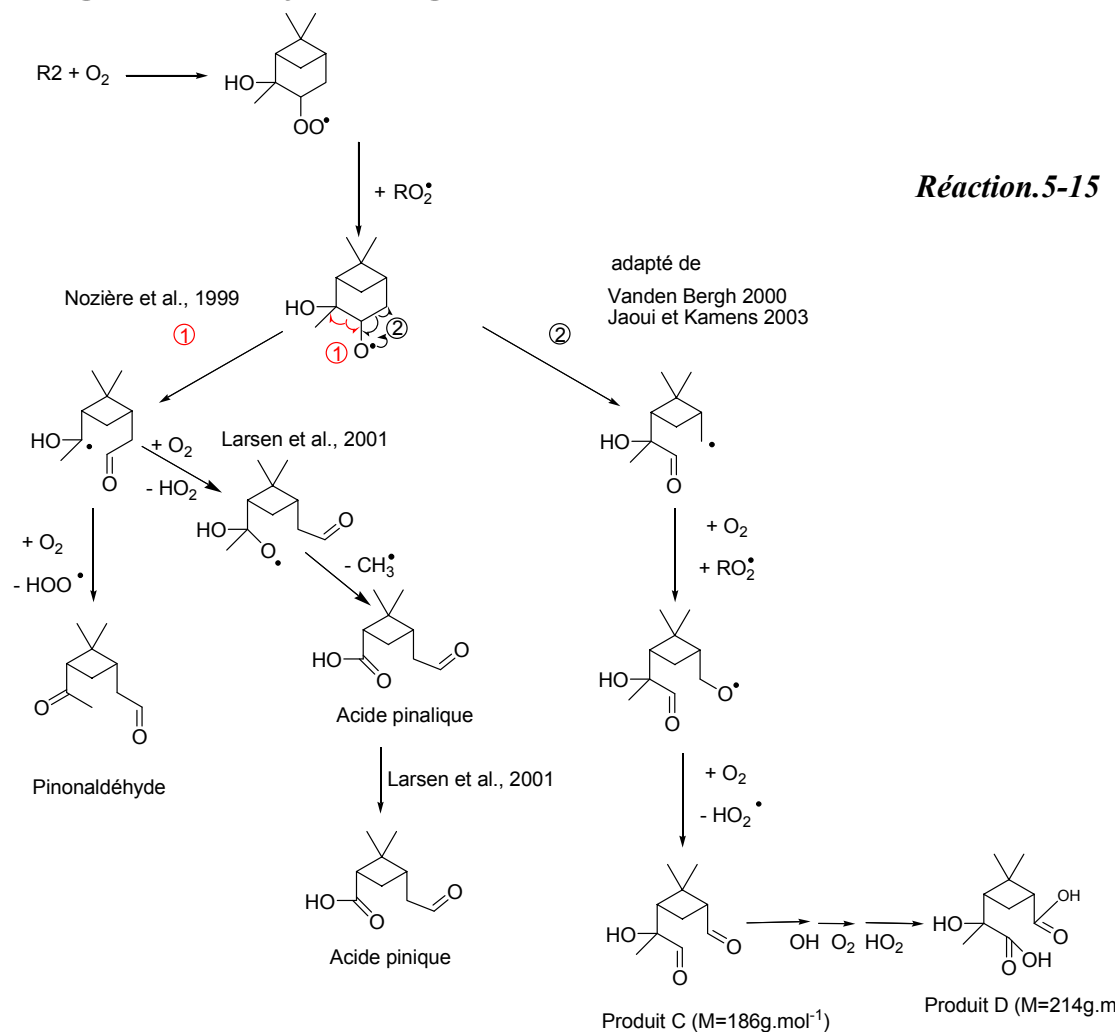
Le radical R4 mène à un produit ($M=200 \text{ g.mol}^{-1}$) qui n'a pas été détecté par le TDCIAMS en phase particulaire. Comme ce composé est vraisemblablement moins volatil que le pinonaldéhyde, qui lui a été détecté en phase particulaire, cette voie de la réaction 5-12 paraît donc minoritaire, voire inexistante.

La formation de R5 dans la réaction 5-12 suivie de 5-13 ou 5-14 est en accord avec nos observations, car elle mène au pinonaldéhyde qui a été détecté comme un produit primaire de la réaction en phase gazeuse et particulaire. L'hydroxypinacétone ($M = 154 \text{ g.mol}^{-1}$) n'a pas été identifié, mais un fragment ($m/z = 155$) qui pourrait correspondre à ce composé a été détecté par le TDCIAMS (annexe 6) en tant que produit primaire en phase particulaire. De plus, l'analyse IRTF (annexe 7) montre la formation de formaldéhyde (probablement primaire), ce qui confirme l'existence de la voie 1 dans la réaction 5-14. Aucun élément ne permet cependant de privilégier 5-13 ou 5-14 pour la formation du pinonaldéhyde, il est donc probable que les deux voies coexistent.

Notons de plus que l'acide pinonique a été détecté en tant que produit secondaire de la réaction ; la voie de formation de l'acide pinonique en tant que produit primaire (réaction 5-14) est donc vraisemblablement minoritaire. Par conséquent, la formation de l'acide pinique par cette voie paraît donc aussi minoritaire.

III.2.2 Devenir du radical R2

Le radical R2 est principalement oxydé selon le même mécanisme que le radical R1 mais sans voie de réarrangement (réaction 5-15) (Larsen et al., 2001, Nozière et al., 1999, Van den Bergh et al., 2000, Jaoui et Kamens, 2003).



Une isomérisation semblable à la réaction 5-13 est également possible et mène majoritairement au pinonaldéhyde.

D'après leurs structures, les produits C et D sont probablement moins volatils que le pinonaldéhyde, qui a été détecté en phase particulaire. Cependant, aucun fragment leur correspondant n'a été détecté par le TDCIAMS, et donc leur voie de formation est peu probable ou du moins minoritaire.

Comme pour l'ozonolyse, l'acide pinique est formé par voie secondaire (réaction 5-15). Cette voie d'oxydation est donc probable, mais reste minoritaire devant la voie menant au pinonaldéhyde (Larsen et al., 2001).

Il apparaît donc que le principal produit de dégradation de l' α -pinène par les radicaux OH est le pinonaldéhyde. Nos données ne permettent cependant pas de privilégier une voie de formation par rapport aux autres.

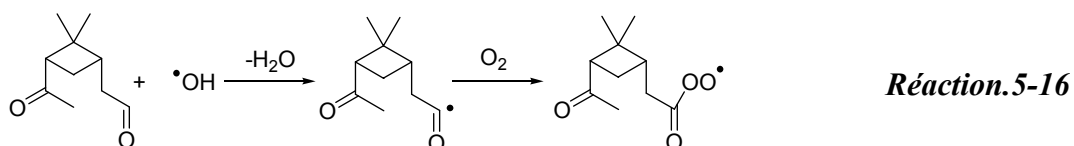
Le pinonaldéhyde peut ensuite être oxydé par les radicaux OH . En effet, nous avons vérifié que son ozonolyse est environ 1000 fois plus lente que son oxydation par les radicaux OH dans nos conditions expérimentales.

Nous nous attacherons donc dans la partie suivante à décrire les mécanismes d'oxydation par les radicaux OH du pinonaldéhyde.

III.2.3 Oxydation du pinonaldéhyde par les radicaux OH

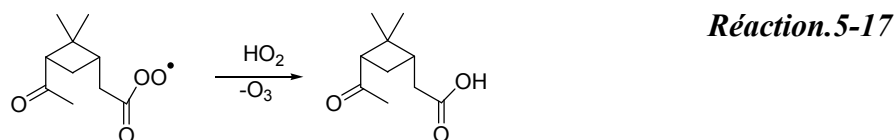
Nous développerons uniquement les mécanismes pouvant mener à l'acide pinonique à partir du pinonaldéhyde, dans le but d'expliquer la formation de cet acide. Les réactions parallèles menant à d'autres produits ne seront pas envisagées.

L'oxydation du pinonaldéhyde débute par la formation d'un radical peroxy selon la réaction 5-16 (Winterhalter et al., 2003, Jaoui et Kamens, 2003, Jang et Kamens, 1999).

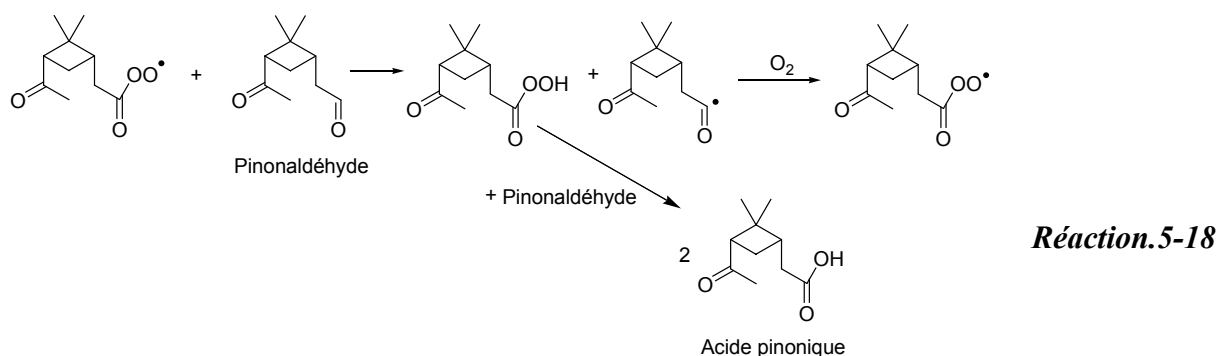


Ensuite, trois voies peuvent être envisagées pour conduire à l'acide pinonique :

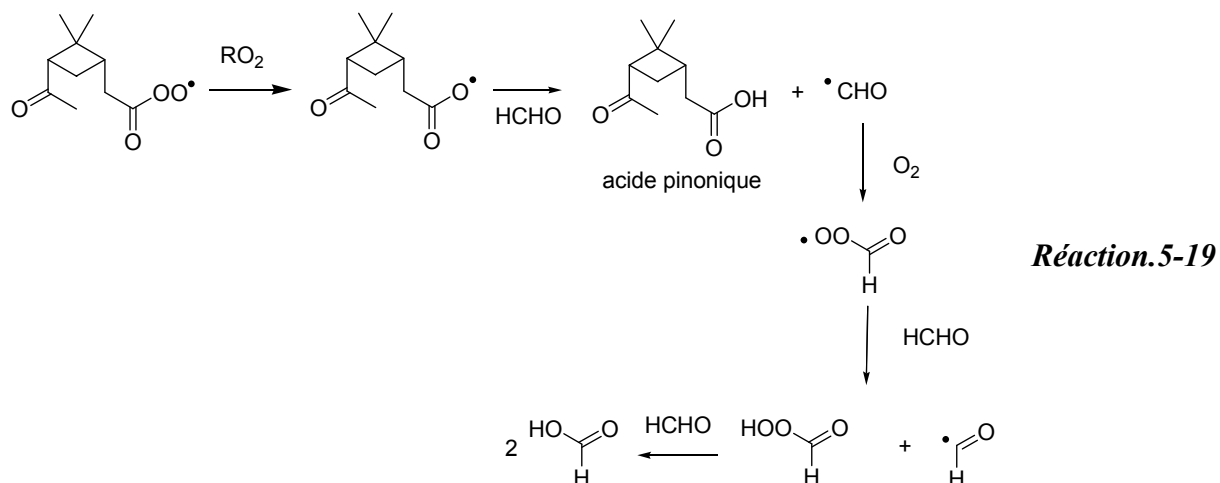
- la réaction 5-17 en phase gazeuse (Jang et Kamens, 1999, Yu et al., 1998, Winterhalter et al., 2003, Jaoui et Kamens, 2003) :



- la réaction, en phase condensée, du radical peroxy qui, dans ce milieu plus concentré, peut rencontrer plus facilement des molécules stables (semi-volatiles) qu'en phase gazeuse. La voie proposée par Jang et Kamens (1999) mène ainsi à l'acide pinonique (réaction 5-18).



- la réaction 5-19 est une adaptation de 5-18, mais en phase gazeuse, avec le formaldéhyde qui remplace le pinonaldéhyde, pour de fortes concentrations en réactifs et produits (cas de nos expériences) :



Le mécanisme de la réaction 5-17 est difficile à expliquer (aucun auteur ne le décrit), mais cette réaction serait à l'origine d'une production d'ozone, comme cela a été envisagé pour les expériences " α -pinène 1" et " α -pinène 2". Néanmoins, il n'est pas possible de discerner, avec nos données expérimentales, une production d'ozone d'une production de radicaux OH.

La réaction 5-18 pourrait expliquer la formation de l'acide pinonique en phase particulaire qui a été observée dans nos expériences (§ II.2.2.2).

L'analyse de la phase gazeuse fournit des informations complémentaires. Les profils obtenus en IRTF (annexe 7) montrent la formation d'acide formique que l'on peut expliquer par la réaction 5-19.

Ces réactions peuvent également être adaptées aux cas de l'acide pinalique et du norpinonaldéhyde, qui mènent respectivement aux acides pinique et norpinonique (puis norpinique) (Cf §III.1). La réaction 5-18, notamment, pourrait expliquer la formation de ces acides (et de l'acide pinonique) en phase particulaire, suggérée par le décalage entre les profils temporels de leurs concentrations et celui de la masse total d'aérosol (Cf § II.2.2.2).

III.3 Conclusion sur les principales voies de formation des acides pinique, pinonique et norpinique

Nous avons pu expliquer la formation des principaux produits détectés dans l'AOS. L'acide pinique est produit majoritairement par la voie hydroperoxyde de l'ozonolyse de l' α -pinène avec Cl_2 (Winterhalter et al., 2003) (réaction 5-9). Une partie de cet acide pourrait être formé par l'oxydation, en phase particulaire, de l'acide pinalique selon une réaction similaire à 5-18. L'acide norpinique semble, quant à lui, produit soit par voie secondaire par oxydation du norpinonaldéhyde, soit par voie tertiaire par oxydation de l'acide norpinonique (réaction 5-5). Une partie de l'acide norpinique pourrait, tout comme l'acide pinique, être formé en phase particulaire selon une réaction similaire à 5-18. Enfin, l'acide pinonique provient essentiellement de l'oxydation du pinonaldéhyde par les radicaux OH (réactions 5-16, 5-17, 5-18, 5-19) en phase gazeuse et/ou particulaire.

IV Influence de la présence d'acide formique sur l'AOS formé

Cette étude sera menée en comparant les résultats obtenus pour les expériences " α -pinène 2" et " α -pinèneformique" réalisées aux mêmes concentrations initiales, mais respectivement sans et avec acide formique. L'acide formique est en effet une molécule qui bloque les intermédiaires de Criegee stabilisés (Bonn et al., 2002a). Le but de cette partie est d'étudier l'influence de l'acide formique sur les caractéristiques physiques des particules, puis de s'intéresser aux propriétés chimiques des AOS formés.

IV.1 Influence de l'acide formique sur les propriétés physiques des particules

L'influence de l'acide formique sur l'ozonolyse de l' α -pinène a déjà été étudiée, principalement lors de deux études : Lee et Kamens, (2005) et Bonn et al. (2002a).

Les observations rapportées par Lee et Kamens (2005) montrent que l'ajout d'acide formique entraîne une diminution de près de 60% du nombre total de particules produites, tandis que la masse de l'aérosol reste inchangée (en considérant ρ constant). Ces résultats impliquent une augmentation moyenne des diamètres des particules formées en présence d'acide formique.

Bonn et al. (2002a) ont observé par ajout d'acide formique, une diminution notable du nombre de particules produites accompagnée d'une faible diminution de la masse d'aérosols produits. Ces deux paramètres n'ont cependant pas été rapportés dans cette étude, si ce n'est qualitativement. Par contre, les auteurs rapportent une augmentation d'un facteur 3 du diamètre des particules pour l'expérience menée avec acide formique.

Les résultats de notre étude sont reportés dans le tableau 5-6 et sur la figure 5-11. Nous avons choisi des conditions expérimentales proches de celles des auteurs précédents afin de compléter leurs observations. Les deux expériences (avec et sans ajout d'acide formique) ont été réalisées dans les mêmes conditions de concentration en ozone et α -pinène (respectivement 680 et 482 ppb).

| Nom de l'expérience | | " α -pinène2" | " α -pinèneformique" |
|---|--|----------------------|-----------------------------|
| Concentrations initiales | $[O_3]_0$ (ppb) | 680 | 680 |
| | $[\alpha\text{-pinène}]_0$ (ppb) | 482 | 482 |
| | Acide formique (ppm) | 0 | 7,6 |
| Quantités consommées à $t=45\text{min}^h$ | ΔO_3 (ppb) ^a | 305 | 355 |
| | $\Delta \alpha\text{-pinène}$ (ppb) ^a | 471 | 360 |
| | Acide formique (ppm) | 0 | 6,9 |
| AOS formé | N_0 (cm ⁻³) ^b | $10,2 \cdot 10^5$ | $1,50 \cdot 10^5$ |
| | mode : Dp_0 (nm) ^c | 209 | 225 |
| | M_0 (μg.m ⁻³) ^d | 1230^f | 882^f |
| | | 1840^g | |
| | Y : Rendement massique (%) ^e | 47^f | 44^f |
| | | 70^g | |

Tableau 5-6 : influence de la présence d'acide formique sur les AOS formés par ozonolyse de l' α -pinène. ^a $\Delta C = [C]_t - [C]_0$. ^b Nombre maximal de particules formées. ^c Diamètre maximal des particules (fin de la réaction). ^d Masse maximale d'aérosols produite. ^e $Y = M_0 / \Delta \alpha\text{-pinène} \cdot 100$ avec M_0 et $\Delta \alpha\text{-pinène}$ en μg.m⁻³. ^f sur la gamme 20,9-461 nm. ^g sur la gamme 20,5-835 nm. ^h temps pour lequel la concentration en α -pinène devient constante (fin de la réaction).

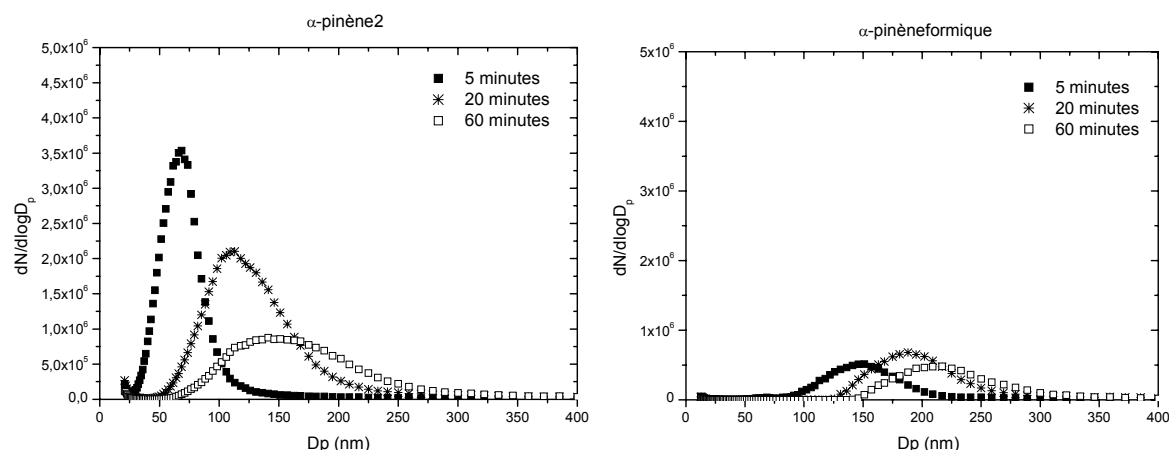


Figure 5-11 : distribution en nombre de l'aérosol pour les expériences " α -pinène2" et " α -pinèneformique" à trois instants de la réaction.

Les résultats montrent que la taille des particules augmente considérablement par ajout d'acide formique. Cette valeur est notamment 3 fois plus importante au tout début de la réaction (5 minutes, figure 5-11) en présence d'acide formique (respectivement 60 et 150 nm pour les expériences " α -pinène2" et " α -pinèneformique"). Bonn et al. (2002a) ont observé également une augmentation de la taille des particules par ajout d'acide formique, en accord avec nos résultats.

De plus, la masse d'aérosol produite (tableau 5-6) passe de 1230 à 882 $\mu\text{g.m}^{-3}$ par ajout d'acide formique dans le cas de notre étude. La masse reste donc du même ordre de grandeur pour les deux expériences. Ce résultat est en accord avec les observations de Bonn et al. (2002a) qui constatent une faible diminution non quantifiée de la masse d'AOS et Lee et Kamens (2005) qui n'observent pas de modification notable de cette masse par ajout d'acide formique.

Notons également que l'acide formique a peu d'influence sur la valeur du rendement en masse d'aérosol qui est très proche pour les deux expériences " α -pinène2" et " α -pinèneformique" (47% et 44% respectivement, tableau 5-6).

D'autre part, l'ajout de 7,6 ppm d'acide formique (expérience " α -pinèneformique") induit une diminution du nombre de particules d'un facteur 7 (de $10,2 \cdot 10^5 \text{ part.cm}^{-3}$ sans acide formique à $1,50 \cdot 10^5 \text{ part.cm}^{-3}$ avec acide formique). Ce résultat est en accord avec les observations de Lee et Kamens (2005) et Bonn et al. (2002a) qui constatent également une diminution significative du nombre de particules produites par ajout d'acide formique.

Notons également que le nombre total de particules n'évolue pas de la même manière en fonction du temps pour les expériences " α -pinène2" et " α -pinèneformique" (figure 5-12).

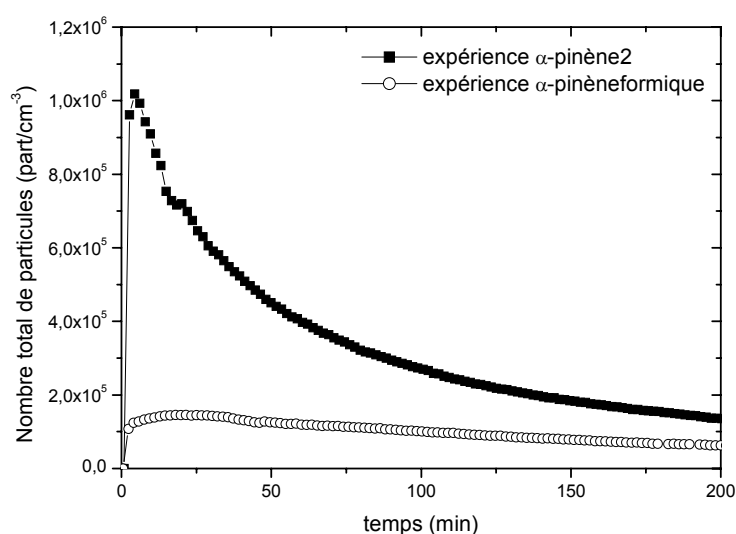


Figure 5-12 : évolution du nombre total d'aérosols pour les expériences " α -pinène2" et " α -pinène formique" en fonction du temps sur la gamme de taille de particules 20,9-461 nm.

En effet, si le nombre de particules augmente au tout début de la réaction pour atteindre $1,02 \cdot 10^6 \text{ part.cm}^{-3}$ et $1,50 \cdot 10^5 \text{ part.cm}^{-3}$ respectivement pour les expériences " α -pinène2" et " α -pinèneformique", il diminue ensuite beaucoup plus tôt ($t = 6$ minutes) pour l'expérience " α -pinène2". Ce résultat peut provenir de la diminution de la taille des particules entre les deux expériences. En effet, les particules produites sans acide formique sont plus fines (60nm à 5 min) que celles de l'expérience " α -pinèneformique" (150 nm à 5 min), et sont donc potentiellement plus sensibles à des phénomènes de pertes aux parois par diffusion ou d'éventuels phénomènes de coagulation, que les particules de taille plus importante.

En conclusion, nos résultats sont en accord avec les précédentes études réalisées dans des conditions similaires (Bonn et al., 2002, Lee et Kamens, 2005). L'ajout d'acide formique n'induit pas de modification importante de la masse d'AOS formée mais implique cependant une augmentation notable du diamètre des particules, essentiellement au début de la réaction, ainsi qu'une diminution très prononcée du nombre de particules formées. L'ajout d'acide formique inhibe donc la nucléation. Les résultats obtenus avec le TDCIAMS vont maintenant être étudiés afin de comprendre si cette modification des propriétés physiques des particules se traduit par une modification de leur composition chimique.

IV.2 Influence de l'acide formique sur les caractéristiques chimiques des AOS formés

IV.2.1 Evolution et bilan de masse

La figure 5-13 représente l'évolution du spectre de masse obtenu en mode positif et négatif pour l'expérience " α -pinèneformique" en fonction du temps.

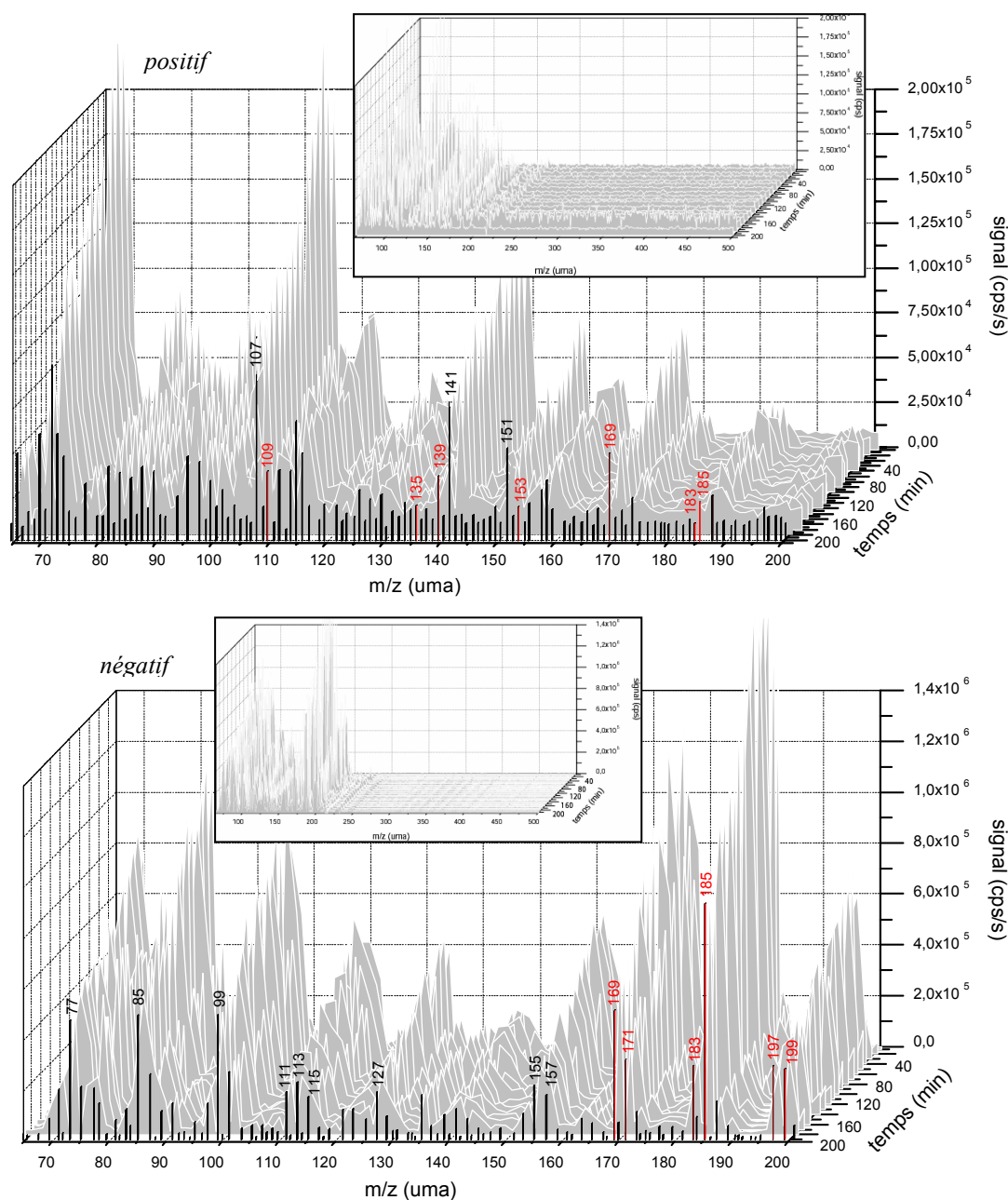


Figure 5-13 : évolution du spectre de masses obtenu en mode positif et négatif pour l'expérience " α -pinèneformique" (phase particulière) sur la plage 65-200 uma et sur toute la gamme de masse balayée (60-500 uma en encadré). Les fragments en rouge correspondent à des produits identifiés.

Les fragments observés sont regroupés, en mode MS positif comme en mode MS négatif, dans la gamme de masse 65-200 uma. Aucun fragment n'a été détecté au delà de 200 uma dans les deux modes. Une importante fragmentation est observée, notamment en mode positif. En mode négatif, les fragments majoritaires sont situés après 150 uma. Les spectres de masses observés n'ont pas montré de différence qualitative majeure avec ceux obtenus pour l'expérience " α -pinène2" : aucun fragment supplémentaire n'a été détecté pour l'une des deux expériences par rapport à l'autre.

L'acide formique ne semble donc pas engendrer de modification qualitative sur les propriétés chimiques de l'aérosol.

Cependant, des différences quantitatives sont observées (tableau 5-7). Les huit composés calibrés ont été détectés lors de l'expérience " α -pinèneformique", mais quatre seulement ont été quantifiés (acide pinonique, acide pinique, acide norpinique (+pinolique) et pinonaldéhyde) car le niveau de signal des autres produits (pinandiol, 2-hydroxy-3-pinanone, α -pinène oxyde, MW=138) était inférieur aux limites de détection (Cf chapitre 3).

| Nom de l'expérience | | " α -pinene2" | | " α -pinèneformique" |
|---|-------------------------------|----------------------|-----|-----------------------------|
| Rendements Massiques (%) ^a | Acide pinique | 7,7 | | 5,3 |
| | Acide pinonique | 3,8 | | 1,4 |
| | Acide norpinique (+pinolique) | 0,6 | | 0,5 |
| | Pinonaldéhyde | 1,92 | | 0,7 |
| Rendements Molaires (%) ^b | Acide pinique | 5,6 | | 3,9 |
| | Acide pinonique | 2,8 | | 1,0 |
| | Acide norpinique (+pinolique) | 0,5 | | 0,4 |
| | Pinonaldéhyde | 1,4 | | 0,6 |
| Contribution à la masse totale d'aérosol (%) ^c | Acide pinique | 17,9 | 27 | 13,5 |
| | Acide pinonique | 7,8 | 12 | 4,1 |
| | Acide norpinique (+pinolique) | 1,4 | 2 | 1,1 |
| | Pinonaldéhyde | 3,8 | 4,8 | 1,6 |
| Gamme de taille | nm | 20,5-835 | | 20,9-461 |

Tableau 5-7 : composition chimique de l'aérosol pour les expériences " α -pinène2" et " α -pinène formique". ^a rendement massique : masse du produit ($\times 100$) divisée par la masse d' α -pinène consommée. ^b rendement molaire : nombre de moles du produit ($\times 100$) divisé par le nombre de moles d' α -pinène consommé. ^c contribution à la masse totale d'aérosol : masse m du composé ($\times 100$) divisée par la masse totale d'aérosol M_0 ; toutes les valeurs sont obtenues à un instant t correspondant au maximum de concentration des produits

La production de ces quatre composés (acide pinique, acide pinonique, acide norpinique (+pinolique) et pinonaldéhyde) diminue significativement entre les expériences " α -pinène2" et " α -pinèneformique". Ainsi, les rendements massiques sont divisés par deux pour le pinonaldéhyde et l'acide pinonique par ajout d'acide formique et leurs rendements molaires sont divisés par 2,5. Il est important de noter que l'ajout d'acide formique a une influence comparable (diminution d'un facteur 2,5) au niveau de la production de pinonaldéhyde et d'acide pinonique (tableau 5-7). L'étude des mécanismes a montré que l'acide pinonique était vraisemblablement produit par oxydation du pinonaldéhyde. La diminution de la quantité de pinonaldéhyde et d'acide pinonique dans les mêmes proportions par ajout d'acide formique semble donc confirmer ce résultat.

Les rendements massiques et molaires de l'acide pinique sont divisés par un facteur 1,5 et les rendements en acide norpinique (+pinolique) diminuent également mais semblent moins sensibles à l'ajout d'acide formique (diminution d'un facteur 0,8). Les contributions à la masse totale d'aérosol (sur la même gamme de particules : 20,9-461 nm) sont aussi significativement plus faibles pour l'expérience " α -pinèneformique" que pour l'expérience " α -pinène2". Ainsi, les fractions d'acide pinique et norpinique (+pinolique) sont divisées par un facteur 2 et celles de l'acide pinonique et du pinonaldéhyde sont divisées par 3.

Si une diminution globale des rendements molaires et massiques ainsi que de la contribution des produits à la masse d'aérosol est constatée pour tous les composés en présence d'acide formique, les rapports de concentration entre les composés sont également modifiés par ajout d'acide formique. En effet, la diminution n'est pas identique pour tous les composés. Ainsi, le rapport entre les rendements molaires d'acide pinique et d'acide pinonique est multiplié par deux par ajout d'acide formique, alors que ce rapport pour l'acide pinonique et le pinonaldéhyde reste constant d'une expérience à l'autre (tableau 5-7).

Les valeurs du tableau 5-7 correspondent à un instant de la réaction. Les évolutions des concentrations des 4 produits quantifiés ainsi que leur contribution à la masse d'aérosol (figure 5-14 et 5-15) en fonction du temps montrent une évolution semblable pour les expériences " α -pinène2" et " α -pinèneformique", mais on constate une baisse significative des valeurs pour l'expérience " α -pinèneformique" (figure 5-15).

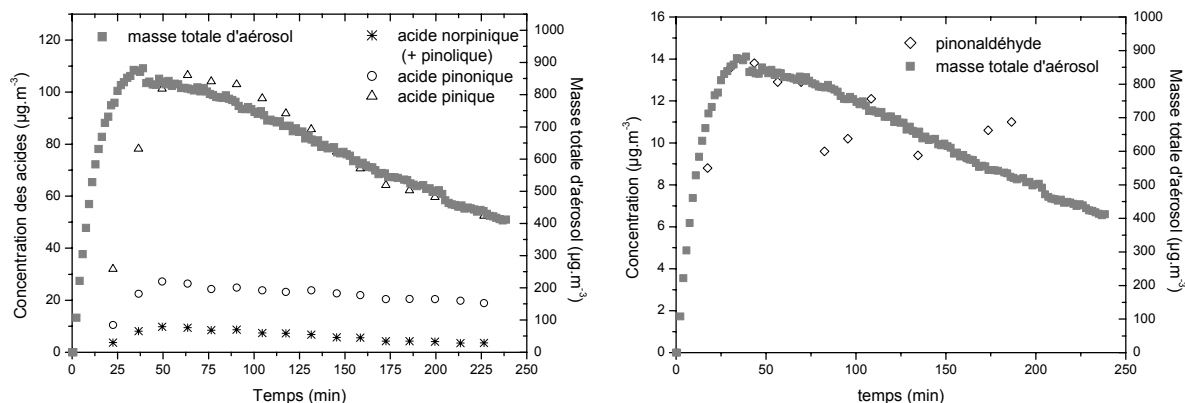


Figure 5-14 : profils de concentration des 4 produits quantifiés majoritaires en phase particulaire et de la masse totale d'aérosol en fonction du temps pour l'expérience " α -pinèneformique".

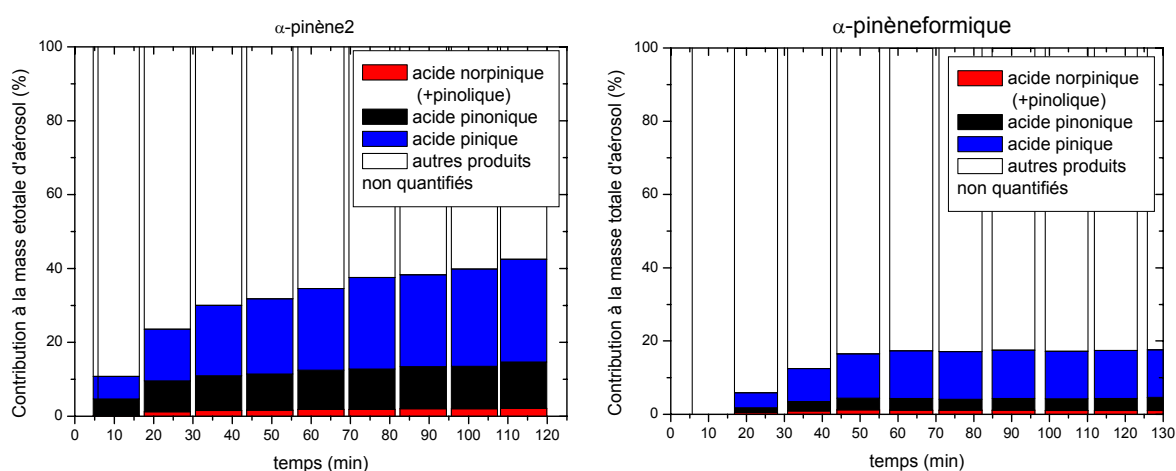


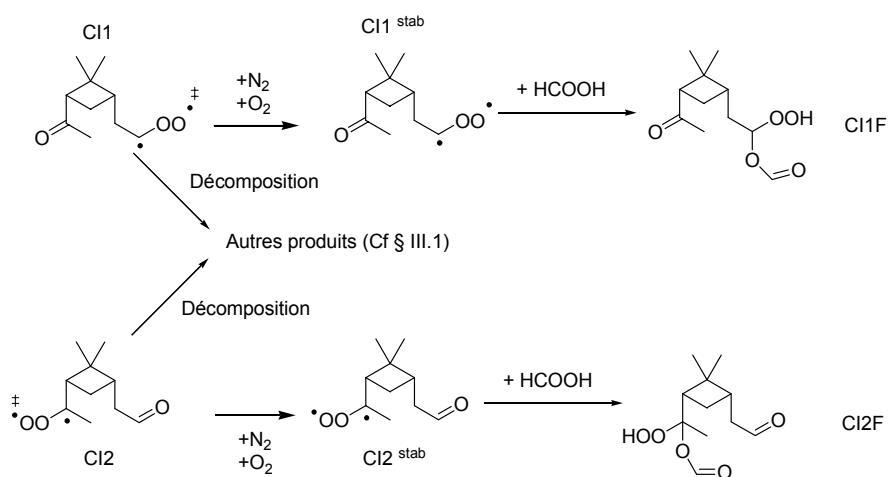
Figure 5-15 : contribution des acides quantifiés à la masse totale d'aérosol pour les expériences " α -pinène2" et " α -pinèneformique" pour la même gamme de taille de particules (20,9-461 nm).

Malheureusement, aucun point de mesure n'est obtenu avant 20 minutes en mode MS/MS négatif pour l'expérience " α -pinèneformique". L'étude MS simple jusqu'à 20 minutes n'a pas été exploitable en raison des phénomènes de recouvrements de fragments (Cf §II.2.1.1). Les données présentées sont obtenues en mode négatif MS/MS.

L'ajout d'acide formique ne provoque donc pas de modification qualitative des produits obtenus lors de l'ozonolyse de l' α -pinène, mais induit une importante diminution des contributions de ces produits à la masse d'aérosol. Cette diminution n'est cependant pas homogène, puisqu'une modification des rapports de concentrations entre certains des produits quantifiés (par exemple l'acide pinique et l'acide pinonique) est observée.

Discussion

Lors de l'ozonolyse de l' α -pinène (§III.1), l'ozonide primaire se décompose en deux radicaux de Criegee qui peuvent soit se décomposer par les mécanismes que nous avons vu, soit se stabiliser par collision avec les molécules de diazote ou de dioxygène (réaction 5-20). Selon les études précédentes (Bonn et al., 2002a, Lee et Kamens, 2005), l'acide formique réagit avec les intermédiaires de Criegee stabilisés pour former les molécules CI1F et CI2F (réaction 5-20) (Bonn et al., 2002a).

**Réaction.5-20**

D'après ces auteurs, seule la réaction avec les intermédiaires de Criegee stabilisés est envisagée, et l'acide formique ne semble pas pouvoir réagir avec les intermédiaires de Criegee excités.

S'il semble probable que les molécules CI1F et CI2F soient effectivement formées (d'après Bonn et al., 2002a), les produits d'oxydation détectés et quantifiés lors de notre étude (acide pinonique, acide pinique, acide norpinique (+pinolique), pinonaldéhyde) proviennent de la chaîne de décomposition des intermédiaires de Criegee excités (réaction 5-20). L'hypothèse la plus probable pour expliquer la diminution globale des rendements molaires et massiques des produits quantifiés est que l'acide formique réagit non seulement avec les intermédiaires de Criegee stabilisés, mais également en partie avec les intermédiaires de Criegee excités. Cette dernière réaction n'est pas envisagée dans la littérature car ces intermédiaires ont des temps de vie très courts et que leur probabilité de rencontre avec les molécules d'acide formique est faible. Cependant, la concentration élevée d'acide formique (~ 7 ppm) utilisée dans l'expérience α -pinèneformique augmente cette probabilité.

D'autre part, comme nous l'avons vu, la masse d'AOS n'est pas significativement modifiée entre les expériences α -pinène² et α -pinèneformique, impliquant des contributions à la masse totale d'aérosols plus faibles pour l'expérience α -pinèneformique (tableau 5-7). Il semble donc que d'autres composés participent à la masse totale d'aérosols, constituant une "masse manquante" dans l'expérience α -pinèneformique.

L'hypothèse la plus probable pour expliquer cette masse manquante est la formation des molécules CI1F et CI2F à partir des intermédiaires de Criegee et de l'acide formique (réaction 5-20). Ces deux molécules ont des structures semblables et possèdent également des tensions de vapeur du même ordre de grandeur ($2,46 \cdot 10^{-5}$ Torr pour la molécule CI2F selon la méthode de Zhao et al., 1999, annexe 3). Cette tension de vapeur, comprise entre celle du pinonaldéhyde ($3 \cdot 10^{-2}$ Torr) et de l'acide pinique ($3,4 \cdot 10^{-7}$ Torr), implique que ces molécules sont susceptibles de se retrouver en phase particulaire et également d'être analysées par le TDCIAMS. Cependant, aucun fragment correspondant à la masse de ces produits (230 g.mol^{-1}) n'a été détecté par le TDCIAMS.

Parmi les hypothèses envisageables, pour expliquer l'absence de ces fragments, il est possible que les paramètres d'ionisation de l'appareil, optimisés pour détecter des molécules proches des standards calibrés (chapitre 3), ne permettent pas d'ioniser avec un rendement suffisant les molécules CI1F et CI2F. Les paramètres d'ionisation (adaptés à des produits de masse inférieure à 200 g.mol^{-1}) peuvent engendrer une fragmentation trop importante ou une ionisation trop faible pour détecter les fragments correspondants à des masses plus importantes. Enfin, les deux molécules formées sont des hydroperoxydes, donc potentiellement thermosensibles, et pourraient avoir été dégradées par le module de thermodésorption (250°C) avant leur ionisation dans la source APCI.

Nos résultats ne permettent cependant pas de confirmer cette hypothèse, et s'il est vraisemblable que la différence de masse induite par ajout d'acide formique provient en partie de la formation des molécules CI1F et CI2F. Une étude ciblée sur des conditions d'ionisation adaptées à ce type de molécules, ainsi que sur l'influence de la température sur ces molécules devra être menée avec le TDCIAMS afin de pouvoir vérifier cette interprétation.

Enfin, si on admet que l'acide formique bloque en partie les intermédiaires de Criegee excités, ceci impliquerait une diminution homogène de toutes les concentrations des produits quantifiés. Or, nous avons remarqué une modification des rapports de concentration des

composés par ajout d'acide formique. Ceci implique que l'acide formique agit également sur les rapports de branchement de la chaîne de décomposition des intermédiaires de Criegee excités. Cette modification des rapports de branchement défavorisera tout particulièrement la formation du pinonaldéhyde et de l'acide pinonique, dont les rendements molaires diminuent d'un facteur 2,7 par ajout d'acide formique, par rapport à la formation d'acide pinique, dont le rendement molaire est divisé par 1,5 en présence d'acide formique.

Cette modification des rapports de branchement peut également être appréhendée en s'intéressant à la consommation d'ozone par rapport à celle d' α -pinène (figure 5-16).

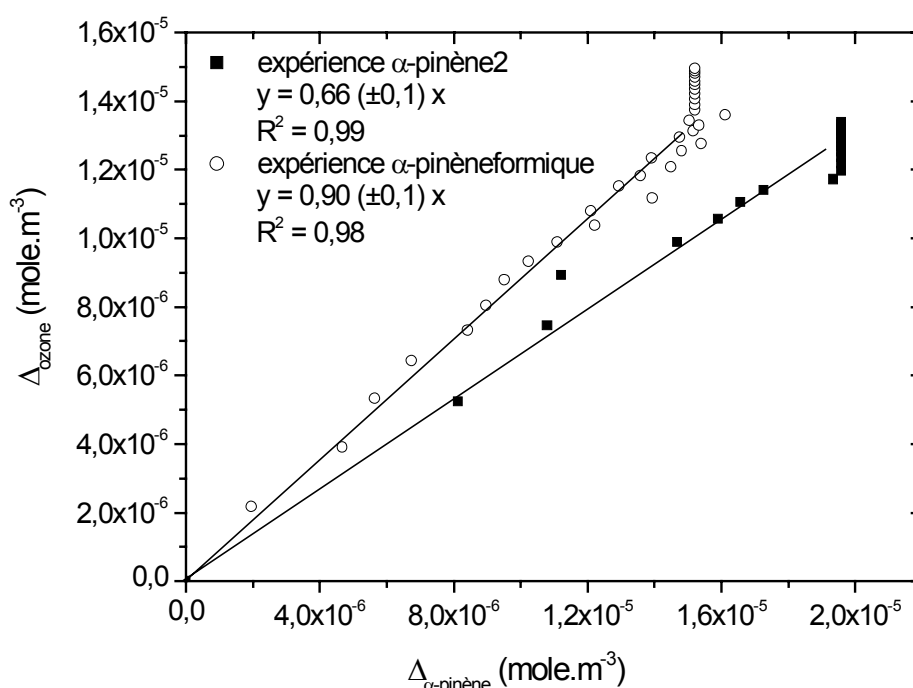


Figure 5-16 : évolution de la consommation d'ozone en fonction de la consommation d' α -pinène au cours des expériences " α -pinène2" et " α -pinèneformique".

La pente de la droite (rendement molaire) correspondant à l'expérience " α -pinène2" ($0,66 \pm 0,1$) indique une surconsommation d' α -pinène par rapport à l'ozone, imputable à la participation des radicaux OH à l'oxydation de l' α -pinène, et éventuellement une production d'ozone lors de la réaction (Cf §.II.2.2.1). Pour l'expérience " α -pinèneformique", cette pente n'est pas significativement différente de 1 ($0,90 \pm 0,1$). Ceci implique soit que les radicaux OH sont produits en moindre quantité au cours de l'ozonolyse, et donc n'interviennent pas significativement dans la réaction, soit que la quantité d'ozone produite est faible.

Lors de l'étude mécanistique, nous avons vu que les radicaux OH étaient produits par la voie hydropéroxyde, qui fait partie de la voie de décomposition des radicaux de Criegee excités dans la réaction 5-20. La diminution de production de radicaux OH est donc bien en accord

avec le blocage partiel des radicaux de Criegee par l'acide formique (deuxième hypothèse pour expliquer la masse manquante). De plus, nous avons conclu de l'étude mécanistique, que les principaux produits de l'oxydation de l' α -pinène par les radicaux OH étaient, dans un premier temps, le pinonaldéhyde, puis, par oxydation de ce dernier par les radicaux OH, l'acide pinonique. La diminution de production de radicaux OH (par l'ozonolyse de l' α -pinène) lors de l'ajout d'acide formique est donc en accord avec la diminution des rendements molaires, massiques, et des contributions à la masse totale d'aérosols du pinonaldéhyde et de l'acide pinonique dans des proportions identiques (tableau 5-7). Le pinonaldéhyde et l'acide pinonique étant produits par l'oxydation des radicaux OH (de l' α -pinène dans un premier temps, puis du pinonaldéhyde), ils sont aussi potentiellement plus affectés que les autres produits d'oxydation de l' α -pinène (l'acide pinique notamment) lors d'un ajout d'acide formique. Ceci est en parfait accord avec la baisse inhomogène des concentrations des produits d'oxydation de l' α -pinène constatée lors de l'ajout d'acide formique.

Enfin, l'éventuelle production d'ozone intervient à la suite de l'oxydation par les radicaux OH des aldéhydes formés par l'ozonolyse de l' α -pinène. Une diminution de production de radicaux OH implique donc également une diminution de production d'ozone, en accord avec nos résultats (figure 5-16).

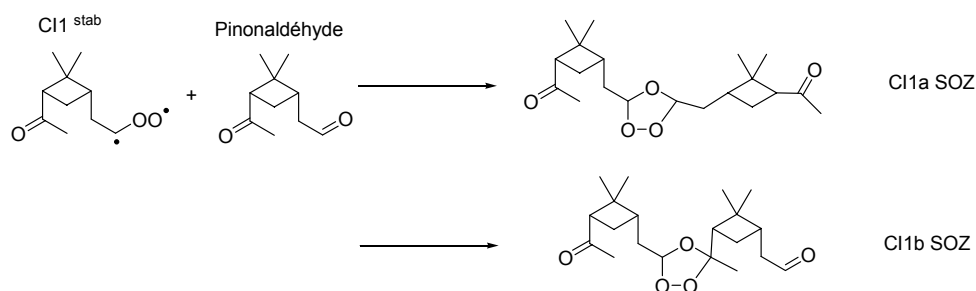
La masse manquante constatée lors de l'ajout d'acide formique est donc vraisemblablement due en partie à la formation des produits CI1F et CI2F par réaction entre les radicaux de Criegee stabilisé et l'acide formique. D'autre part, l'acide formique agit aussi potentiellement sur les radicaux de Criegee excités pour bloquer en partie leur voie de décomposition, et enfin l'acide formique semble modifier les rapports de branchement de cette chaîne de décomposition, ainsi que l'oxydation de l' α -pinène par les radicaux OH, défavorisant ainsi particulièrement la formation de certains produits, comme le pinonaldéhyde ou l'acide pinonique.

IV.2.2 Formation des AOS aux premiers instants de la réaction

La formation des AOS est complexe, et la nature chimique des molécules impliquées dans la formation de ces particules aux premiers instants de leur vie est toujours indéterminée.

Les études de Bonn et al. (2002a) et Lee et Kamens (2005) ont récemment proposé des réactions formant des molécules potentiellement responsables de l'étape de nucléation.

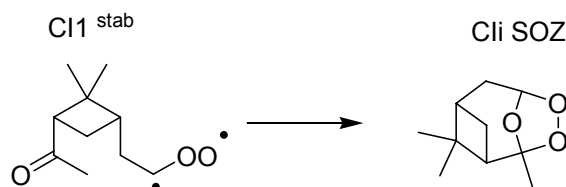
Bonn et al. (2002a) ont envisagé la réaction des intermédiaires de Criegee stabilisés avec l'eau, les acides, les aldéhydes, les cétones et les alcools pour expliquer la formation des particules. Les réactions impliquant les acides et les alcools procèdent par ajout du radical de Criegee sur l'oxygène de la fonction OH (Cf réaction 5-20). La réaction de l'eau avec les intermédiaires de Criegee stabilisés forme un composé carbonylé (le pinonaldéhyde dans le cas de l' α -pinène, Cf §III.1.1.1). La réaction de l'intermédiaire de Criegee avec les cétones et les aldéhydes forme un ozonide secondaire (CI SOZ) (réaction 5-21 : exemple du pinonaldéhyde avec l'un des intermédiaires de Criegee stabilisés obtenu à partir de l'ozonolyse de l' α -pinène).



Cette réaction n'est reportée dans la littérature qu'avec l'intermédiaire de Criegee 1 comme exemple. Les deux radicaux de Criegee stabilisés possédant des caractéristiques proches, la même réaction avec le deuxième radical de Criegee stabilisé est possible.

Bonn et al. (2002a) ont réalisé des expériences d'ozonolyse de terpènes en absence et en présence d'un composé de chacune des familles chimiques proposées. Leurs résultats ont montré, pour l'eau, les alcools (cyclohexanol) et les acides (acide formique), une diminution notable du nombre de particules produites. Bonn et al. (2002a) en concluent que les réactions des intermédiaires de Criegee stabilisés avec ces molécules ne favorisent pas la formation de particules et que les molécules de ces familles chimiques ne sont donc pas les précurseurs des AOS. Pour les composés carbonylés, leurs résultats montrent une influence sur l'instant d'apparition des particules. Notamment, l'ajout de nopinone à l'ozonolyse du β -pinène montre que cette apparition intervient plus tôt que pour la même réaction sans nopinone. Bonn et al. (2002a) en concluent que les composés carbonylés sont impliqués dans la formation des particules aux premiers instants de la vie des AOS, notamment pour les

terpènes exocycliques. Cependant, leurs interprétations concernant l' α -pinène (endocyclique) sont différentes. L'ajout de formaldéhyde n'a pas d'influence significative sur la formation d'AOS. Les ozonides secondaires formés par la réaction de CI1 avec un aldéhyde ne semblent donc pas favorables à la nucléation. Ces auteurs proposent alors une autre molécule formée par voie intramoléculaire à partir de CI1 (réaction 5-22).

**Réaction.5-22**

Selon Bonn et al. (2002a), les concentrations en phase gazeuse ne permettent pas d'atteindre une fréquence de collision suffisante pour que les molécules de pinonaldéhyde et CI1^{stab} se rencontrent. La molécule ClI SOZ, qu'ils ont observé en phase gazeuse par analyse IRTF, est donc selon eux, plus susceptible de se former que les molécules ClA SOZ et ClB SOZ (réaction 5-21), et de ce fait, est potentiellement responsable de la formation des particules. Cependant, ils reconnaissent également qu'aucune mise en évidence de ce phénomène n'a été observée.

Plus récemment, Lee et Kamens (2005) ont également proposé d'éventuels précurseurs de la formation des particules. Leurs hypothèses sont basées sur les mêmes réactions que Bonn et al. (2002a) concernant les aldéhydes et les acides. Les molécules envisagées proviendraient de la réaction de CI1^{stab} avec les produits d'ozonolyse de l' α -pinène (pinonaldéhyde, acide pinique, acide pinonique). Lee et Kamens (2005) ont également envisagé la formation de la molécule ClI SOZ. Leurs interprétations se basent sur l'estimation de la pression de vapeur des composés formés par ces réactions. Selon eux, la molécule ClI SOZ possède une pression de vapeur trop élevée ($2,33 \cdot 10^{-4}$ Torr) pour lui permettre de donner naissance aux particules. De plus, Lee et Kamens (2005) obtiennent des valeurs des pressions de vapeurs pour les molécules issues de la réaction de CI1^{stab} et des acides (ou aldéhydes) inférieures à 10^{-7} Torr. Selon eux, ces molécules sont donc susceptibles de former les premiers noyaux. Enfin, la réaction de CI1^{stab} serait, selon Lee et Kamens (2005), plus rapide avec l'acide pinonique qu'avec le pinonaldéhyde, et la molécule formée à partir de l'acide pinonique possède une pression de vapeur plus faible de deux ordres de grandeurs que celle formée à partir du pinonaldéhyde. Ils en concluent que la molécule impliquée dans l'apparition des particules est donc formée par réaction de l'intermédiaire de Criegee 1 stabilisé avec l'acide pinonique.

Cette interprétation complète les travaux de Bonn et al. (2002a) qui portaient sur de petits acides et aldéhydes qui, selon, inhiberaient la nucléation. Les molécules formées par réactions de ces petits acides et/ou aldéhydes avec les intermédiaires de Criegee stabilisés sont potentiellement trop volatils pour nucléer, tandis que les acides et/ou aldéhydes de taille plus importante (Lee et Kamens, 2005) mènent à des molécules de tensions de vapeur plus faibles et qui pourraient donc être à l'origine de la nucléation.

Les molécules responsables de l'apparition des premiers noyaux ne sont donc encore pas déterminées avec certitude. Les études précédentes s'accordent sur l'importance de la voie de formation des particules par stabilisation des radicaux de Criegee mais divergent quant aux réactions menant aux molécules potentiellement impliquées dans l'étape de nucléation. Cependant la voie intermoléculaire, contrairement à la voie intramoléculaire, semble mener à des composés de pression de vapeur suffisamment faible (Lee et Kamens, 2005) pour permettre à ces molécules de former des particules.

Les structures et propriétés physico-chimiques des molécules issues de ces réactions, à partir des acides (pinique, pinonique et norpinique) et du pinonaldéhyde - quantifiés lors des expériences " α -pinène2" et " α -pinèneformique" - sont reportées dans le tableau 5-8.

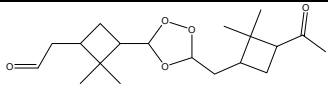
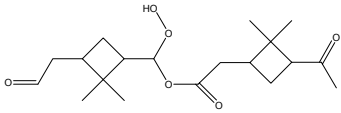
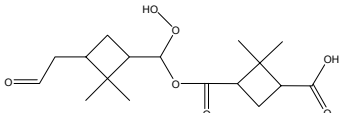
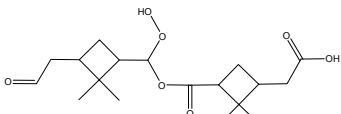
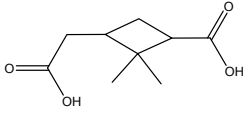
| Molécule proposée pour la nucléation | Structure | Masse moléculaire (g.mol ⁻¹) | T _{eb} (K) | p ^L ₀ ^(a) (Torr) |
|--|---|--|---------------------|---|
| CI1 ^{stab} + pinonaldéhyde |  (b) CI1a SOZ | 352 | 713,1 | 6,6.10 ⁻⁸ |
| CI1 ^{stab} + acide pinonique |  | 368 | 733,4 | 2,0.10 ⁻⁹ |
| CI1 ^{stab} + acide norpinique |  | 356 | 746,6 | 2,3.10 ⁻¹¹ |
| CI1 ^{stab} + acide pinique |  | 370 | 755,5 | 1,1.10 ⁻¹¹ |
| Acide pinique |  | 186 | 643,9 | 3,4.10 ⁻⁷ |

Tableau 5-8 : structure et propriétés physico-chimiques des composés proposés par Lee et Kamens (2005) pour la formation des premiers noyaux de l'AOS. ^(a) La méthode de calcul de p^L₀ est décrite en annexe 3. ^(b) On peut aussi obtenir CI1b SOZ qui aura les mêmes masse moléculaire, température d'ébullition et tension de vapeur.

Les quatre molécules proposées possèdent toutes des pressions de vapeur suffisamment faibles (inférieures à celle de l'acide pinique 3,4.10⁻⁷ Torr) pour condenser en phase particulaire et sont donc potentiellement capables d'initier la formation des particules.

Notons qu'aucune de ces molécules (de masse moléculaire supérieure à 300 g.mol⁻¹) n'a été détectée par le TDCIAMS (aucun fragment après 200 uma). Etant données leurs tensions de vapeur et le fait que ces molécules sont vraisemblablement au cœur des particules, il est probable que, dans l'hypothèse où ces molécules sont formées, elles ne soient pas volatilisées par le module de thermo-désorption du TDCIAMS (Cf Chapitre 3).

Cependant, nos résultats complétés par le reste du dispositif analytique mis en place, amènent des informations complémentaires sur la participation des produits de l'oxydation de l' α -pinène aux réactions avec les intermédiaires de Criegee.

L'allure des courbes représentant la masse totale de particules en fonction de la consommation d' α -pinène, pour les expériences " α -pinène2" et " α -pinèneformique" (figure 5-17), montre que les particules sont primaires par rapport à la consommation d' α -pinène.

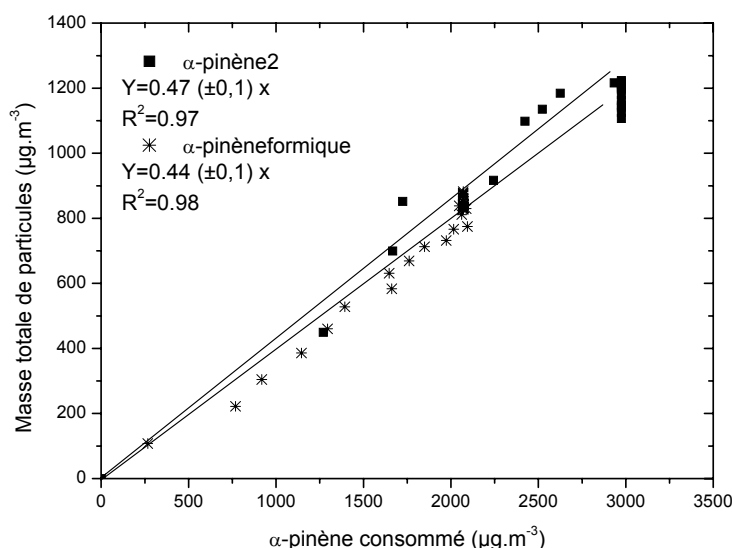


Figure 5-17 : évolution de la masse d'aérosol en fonction de la consommation d' α -pinène sur la gamme de taille de particules 20,9-461 nm pour les expériences " α -pinène2" et " α -pinèneformique".

La formation des molécules responsables de la nucléation nécessite donc la réaction des intermédiaires de Criegee sur des produits primaires de l'ozonolyse de l' α -pinène.

Nos résultats montrent que les acides pinique, norpinique et pinonique sont des produits secondaires de l'ozonolyse de l' α -pinène (cf §II.2.2.2). Les trois acides quantifiés (pinique, pinonique, norpinique) ne sont donc à priori pas impliqués dans la formation des particules.

Néanmoins, le fait que ces produits soient secondaires peut aussi signifier qu'ils soient, dans un premier temps, impliqués dans un autre processus avant de pouvoir s'accumuler sous leur forme libre.

Cependant, des études mécanistiques (Winterhalter et al., 2003) ont montré que deux de ces acides (acides pinique et norpinique) sont effectivement des produits secondaires de la réaction d'ozonolyse de l' α -pinène. L'hypothèse consistant à dire que ces produits ne sont pas impliqués dans le processus de nucléation par réaction avec les intermédiaires de Criegee paraît donc la plus probable, même si, à priori, l'inverse reste possible.

Parmi les composés que nous avons identifiés et quantifiés en phase particulaire, le pinonaldéhyde est l'un des plus abondants composés primaires de la réaction. Les évolutions des concentrations du pinonaldéhyde gazeux, de l' α -pinène, du pinonaldéhyde particulaire, et de l'acide pinonique particulaire, en fonction du temps, sont représentées sur la figure 5-18.

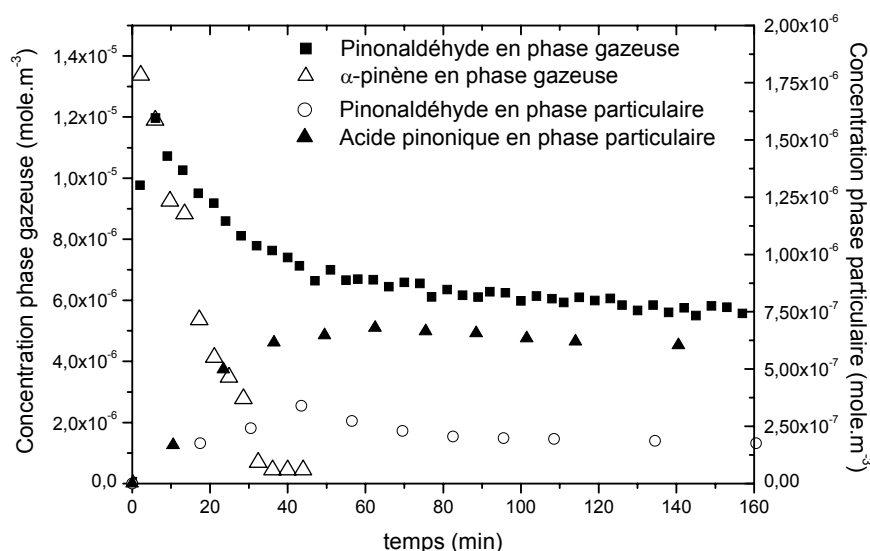


Figure 5-18 : évolution des concentrations de l' α -pinène et du pinonaldéhyde en phase gazeuse (analyse IRTF), du pinonaldéhyde en phase particulaire, et de l'acide pinonique en phase particulaire, en fonction du temps pour l'expérience " α -pinène 2".

Cette évolution montre une formation très rapide de pinonaldéhyde en phase gazeuse aux tous premiers instants de la réaction pour atteindre un maximum à 6 minutes. La concentration du pinonaldéhyde diminue ensuite rapidement jusqu'à $t \sim 40$ min et se stabilise lorsque l' α -pinène est entièrement consommé.

Cette diminution implique que le pinonaldéhyde gazeux est consommé au cours de la réaction. Entre l'instant du maximum de sa concentration ($t=6$ min) et la fin de la réaction ($t=160$ min), cette diminution représente une consommation de pinonaldéhyde de $6 \cdot 10^{-6}$ mole.m⁻³. Pour expliquer cette diminution, trois hypothèses sont envisageables : le transfert de la phase gazeuse vers la phase particulaire, la consommation du pinonaldéhyde gazeux par les radicaux OH pour former l'acide pinonique, et la réaction du pinonaldéhyde gazeux avec les radicaux de Criegee stabilisés.

Tout d'abord, le pinonaldéhyde en phase particulaire (Cf §II.2.2.2) représente au maximum une concentration de $3,7 \cdot 10^{-7}$ mole.m⁻³, soit seulement 6% de la consommation de pinonaldéhyde en phase gazeuse. La condensation du pinonaldéhyde gazeux vers la phase

particulaire ne peut donc pas expliquer l'importante diminution de la concentration de pinonaldéhyde gazeux constatée sur la figure 5-17.

D'autre part, la concentration d'acide pinonique (figure 5-18) atteint une valeur maximale de $6,8 \cdot 10^{-7} \text{ mole.m}^{-3}$. Cette concentration représente 11% de la consommation de pinonaldéhyde en phase gazeuse, et par conséquent ne peut pas expliquer complètement la disparition de pinonaldéhyde gazeux (figure 5-18).

En outre, l'évolution de la concentration d'acide pinonique particulaire en fonction de la consommation de pinonaldéhyde gazeux (figure 5-19) semble montrer que l'acide pinonique est formé par un processus secondaire par rapport au pinonaldéhyde gazeux (profil caractéristique d'une formation secondaire).

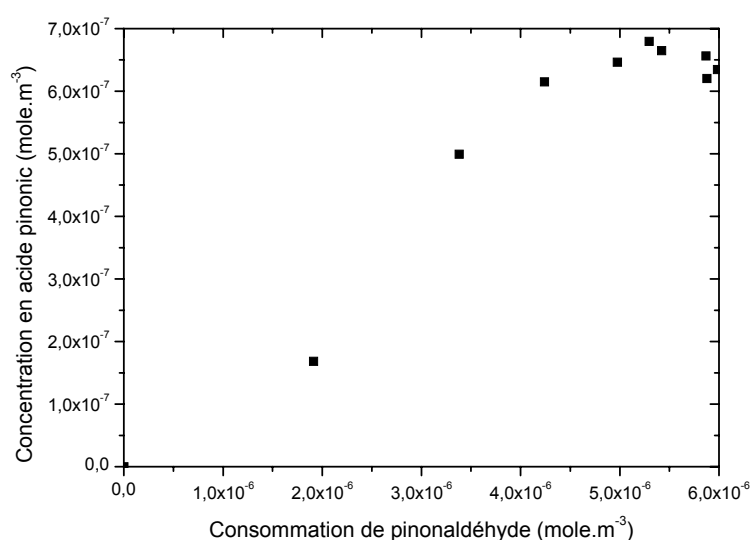


Figure 5-19 : concentration de l'acide pinonique en fonction de la consommation de pinonaldéhyde gazeux (calculée à partir du maximum atteint par la concentration de pinonaldéhyde gazeux) pour l'expérience " α -pinène2".

Or, l'étude mécanistique (§III.2.3) a montré que l'acide pinonique était un produit primaire de l'oxydation par les radicaux OH du pinonaldéhyde. Par conséquent, il est vraisemblable que le pinonaldéhyde soit impliqué dans une autre réaction avant d'être oxydé par les radicaux OH pour former l'acide pinonique.

L'hypothèse envisagée est la réaction du pinonaldéhyde avec l'intermédiaire de Criegee 1 (ou 2) stabilisé qui mènerait à une molécule potentiellement capable de former des particules. Dans cette hypothèse, les particules sont issues de la réactivité du pinonaldéhyde avec les

radicaux de Criegee stabilisés. Aussi, le nombre de particules devrait suivre l'évolution du pinonaldéhyde gazeux.

La figure 5-20 représente l'évolution de la concentration de pinonaldéhyde en phase gazeuse et du nombre total d'aérosols produits au cours du temps pour les expériences " α -pinène2" et " α -pinèneformique". Le manque de points de mesure au tout début de la réaction, en raison de la rapidité de celle-ci, ne nous permet pas de tracer l'évolution du nombre de particules en fonction de la consommation de pinonaldéhyde.

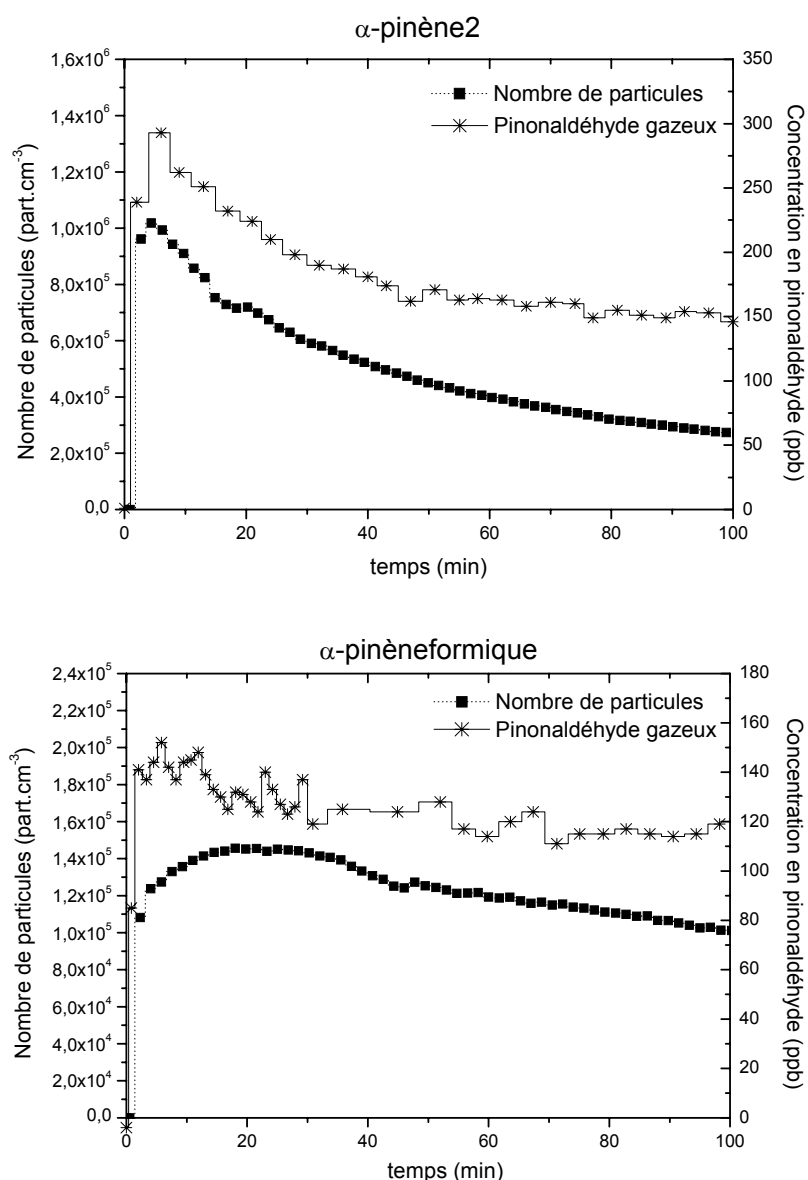


Figure 5-20 : évolution de la concentration de pinonaldéhyde (gazeux) et du nombre d'aérosols produits en fonction du temps pour les expériences " α -pinène2" et " α -pinèneformique". L'analyse du pinonaldéhyde gazeux a été réalisée en IRTF. Chaque point de mesure correspond à un intervalle de temps de 4 minutes, représenté ici par des créneaux.

Les évolutions de la concentration en pinonaldéhyde (gazeux) et du nombre de particules en fonction du temps (figure 5-20) montrent que les particules et le pinonaldéhyde apparaissent aux tous premiers instants de la réaction ($t=2$ min). De plus, pour l'expérience " α -pinène2", les particules semblent apparaître après le pinonaldéhyde, en tenant compte des pas de temps sur les mesures IRTF et SMPS. Cette observation est confirmée avec l'expérience " α -pinèneformique" où le pinonaldéhyde gazeux apparaît clairement avant les particules. Cette observation, même si elle ne repose que sur un nombre de points de mesure très restreint, semble montrer une forte production de pinonaldéhyde (300 ppb) avant même l'apparition des premiers noyaux. Le pinonaldéhyde est donc vraisemblablement le composé majoritaire en phase gazeuse avant la formation des particules. L'hypothèse de sa réaction avec les intermédiaires de Criegee, plutôt qu'avec les acides, semble donc être la plus probable.

D'après ce que nous avons vu, les résultats des expériences d'ozonolyse de l' α -pinène dans le cadre de notre étude semblent apporter des éléments en faveur de la formation des particules à partir de la réaction du pinonaldéhyde avec les intermédiaires de Criegee stabilisés. Cette hypothèse semble donc privilégiée par rapport à la réaction des intermédiaires de Criegee avec les acides. A ce propos, notons qu'une étude très récente (Tolocka et al., 2006) a pu observer la présence de l'ozonide secondaire formé à partir du pinonaldéhyde dans l'aérosol formé par ozonolyse de l' α -pinène, sans pouvoir confirmer la présence de ceux issus des acides, ce résultat étant en accord avec nos interprétations.

IV.3 Conclusion sur l'ajout d'acide formique

L'ajout d'acide formique, ayant pour but de réagir avec les radicaux de Criegee stabilisés, a montré un effet notable sur les propriétés physiques des particules produites, avec une diminution de leur nombre et une augmentation de leur taille. De plus, l'acide formique a aussi un impact sur les propriétés chimiques des particules, avec une diminution de la quantité des produits formés à partir des intermédiaires de Criegee excités. Cette diminution est vraisemblablement expliquée par la réaction de l'acide formique avec les intermédiaires de Criegee stabilisés et une modification de la réaction menant à ces intermédiaires à partir des radicaux de Criegee excités, sans que nous puissions le confirmer expérimentalement.

D'autre part, notre étude des différents composés envisageables comme précurseurs de la nucléation a montré que l'hypothèse la plus probable était la participation du pinonaldéhyde à

une réaction avec les intermédiaires de Criegee stabilisés pour former un ozonide secondaire de tension de vapeur suffisamment faible pour favoriser sa nucléation. Une étude très récente (Tolocka et al., 2006) semble de plus confirmer expérimentalement cette hypothèse. L'ozonide secondaire issu du pinonaldéhyde n'a pas été identifié par le TDCIAMS. Il possède une tension de vapeur très faible et pourrait ne pas avoir été volatilisé par le module de thermo-désorption de l'APCI. Il est important de préciser que ce type de composé n'a jamais été détecté par les méthodes classiques de prélèvement sur filtre, extraction par solvant, fluide supercritique ou analyse en GC-MS. Cependant, certaines solutions restent envisageables avec le TDCIAMS, pour une étude spécifique de ces composés :

- la modification de la température du module de thermo-désorption pour essayer de thermo-désorber les composés au delà de 300°C.
- la mise au point d'une méthode d'ionisation/détection adaptée aux molécules de poids moléculaire proche de ce type de composés.

V Conclusion sur l'étude du système α -pinène/ozone

L'étude de l'ozonolyse de l' α -pinène a permis de mettre en avant plusieurs points cruciaux dans l'étude de la formation et de l'évolution temporelle des AOS.

Tout d'abord, nos résultats ont montré les capacités du TDCIAMS à analyser qualitativement mais aussi quantitativement (près de 40% de la masse des particules) la composition de l'AOS formé en chambre de simulation. Ainsi, les acides pinique, pinonique et norpinique sont les composés majoritaires de l'AOS formé par ozonolyse de l' α -pinène puisqu'ils constituent près de 30% de la masse de l'aérosol.

De plus, l'importance des radicaux OH dans la consommation de l' α -pinène a été montrée. Le mécanisme de dégradation de l' α -pinène par l'ozone a donc pris en compte la présence de radicaux OH et leur influence sur l' α -pinène et ses produits de dégradation. Ce mécanisme a confirmé la formation secondaire des acides pinique, pinonique et norpinique, majoritairement présents en phase particulaire, impliquant qu'ils ne participent pas à la nucléation, tout du moins pas sous leur forme libre. De plus, les mécanismes envisagés ont pu expliquer la production d'au moins une partie de ces acides directement en phase particulaire. Notons que ces mécanismes pourraient également expliquer une éventuelle production d'ozone pendant la réaction.

Par ailleurs, l'influence de l'acide formique sur les propriétés physiques et chimiques des particules a été établie. Cet acide diminue la production de particules en formant également des particules de taille plus importante et n'a pas d'effet très important sur la masse d'AOS. Il diminue également les contributions des composés quantifiés à la masse d'aérosol.

Enfin, l'étude des premiers instants de la réaction a montré que les premiers noyaux formés pourraient provenir d'un ozonide secondaire formé à partir de la réaction du pinonaldéhyde avec les intermédiaires de Criegee stabilisés, réaction vraisemblablement plus probable que celle impliquant les acides.

Chapitre 6 : Ozonolyse du 2-méthylstyrène et de l'indène

Les composés aromatiques de la famille du styrène ont été identifiés en tant que polluants toxiques et ont été mesurés aussi bien dans des atmosphères intérieures qu'extérieures (Harwell et al., 1992, Namiesnik et al., 1992). Leurs sources d'émissions, principalement anthropiques, sont diverses : solvants (Nelson et al., 1983), combustion (Spicer et al., 1992), industries, véhicules ou encore matériaux de constructions (Rothweiler et al., 1992, Chan et al., 1990). Ces sources d'émissions en font des composés dont l'exposition est aussi bien extérieure qu'intérieure, allant de quelques ppb (Grosjean et Fung, 1984) à quelques ppm. Leurs propriétés physico-chimiques en font des composés d'intérêt atmosphérique dont il est nécessaire de connaître la durée de vie, la réactivité et les produits de dégradation.

Si certaines études se sont déjà intéressées au styrène et son oxydation atmosphérique par les radicaux OH, NO₃ ou par l'ozone d'un point de vue cinétique (Atkinson et Aschmann, 1988, Tuazon et al., 1993, Zhang et al., 1994, Bignozzi et al., 1981) ainsi que ses capacités à former des AOS (Na et al., 2006), la compréhension du devenir et des transformations chimiques de ce type de composés reste incertaine (Weschler et al., 1992). De plus, les études sur la dégradation d'autres composés aromatiques comme le 2-méthylstyrène ou l'indène sont rares (Kwok et al., 1997) et leurs produits de dégradation ainsi que leurs capacités à former des AOS sont quasiment inconnues. Ces composés possèdent donc un intérêt atmosphérique reconnu, et l'étude de leur ozonolyse doit permettre de renforcer les connaissances actuelles sur le devenir de l'aérosol organique atmosphérique.

Le but de ce chapitre est de caractériser physiquement et chimiquement l'aérosol obtenu par ozonolyse de ces deux composés, de proposer une structure pour les principales molécules identifiées, dans la mesure du possible de quantifier ces molécules et enfin de proposer un mécanisme réactionnel ciblé sur les molécules identifiées en incluant les phases gazeuses et particulaires.

I Etude de l'ozonolyse du 2-méthylstyrène

I.1 Expériences réalisées

Le tableau 6-1 rassemble l'ensemble des conditions expérimentales des deux expériences d'ozonolyse du 2-méthylstyrène (mstyr).

| Nom de l'expérience | | "mstyr1" | "mstyr2" |
|-----------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Réaction | | 2-méthylstyrène + O ₃ | 2-méthylstyrène + O ₃ |
| T _{chambre} (°C) | | 25,1 | 25,5 |
| Taux d'humidité (%) | | 1,5 | 1,4 |
| P _{chambre} (Torr) | | 760 | 760 |
| Concentrations initiales | [O ₃] ₀ (ppb) | 868 | 820 |
| | [COV] ₀ (ppb) | 900 | 1800 |
| Durée de l'expérience (h) | | 3 | 3 |

Tableau 6-1: Conditions expérimentales lors de l'ozonolyse du 2-méthylstyrène dans la chambre de simulation atmosphérique.

Deux expériences ont été réalisées avec le 2-méthylstyrène, à différentes concentrations. La première expérience (mstyr1) a été réalisée avec des concentrations équivalentes en 2-méthylstyrène et en ozone, alors que la deuxième (mstyr2) a été réalisée avec un excès de COV par rapport à l'ozone. La concentration en 2-méthylstyrène a été multipliée par 2 entre les expériences "mstyr1" et "mstyr2". La durée de chacune des deux expériences a été d'environ 3h.

I.2 Caractéristiques physico-chimiques de l'aérosol obtenu

I.2.1 Caractéristiques physiques de l'AOS obtenu

Le tableau 6-2 présente les principales caractéristiques de l'aérosol obtenu lors des deux expériences d'ozonolyse du 2-méthylstyrène, ainsi que la consommation en réactifs (2-méthylstyrène et ozone).

| Nom de l'expérience | | "mstyr1" | "mstyr2" |
|----------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| Concentrations initiales | [O ₃] ₀ (ppb) | 868 | 820 |
| | [2-méthylstyrène] ₀ (ppb) | 900 | 1800 |
| Delta Concentration ^h | ΔO ₃ (ppb) ^a | 817 | 820 |
| | Δ2-méthylstyrène (ppb) ^a | 847 | 941 |
| AOS formé | N ₀ (cm ⁻³) ^b | 7,5.10 ⁵ | 2,7.10 ⁵ |
| | mode : Dp ₀ (nm) ^c | 135 | 151 |
| | M ₀ (μg m ⁻³) ^d | 326 ^f | |
| | | 181 ^g | 256 ^g |
| | Y : Rendement massique (%) ^e | 7,3 ^f | |
| | | 4,1 ^g | 5,2 ^g |

Tableau 6-2: Caractéristiques de l'aérosol obtenu lors de l'ozonolyse du 2-méthylstyrène (expériences mstyr1 et mstyr2) et consommation des réactifs dans la chambre de simulation atmosphérique. ^a ΔC=[C]_t-[C]₀. ^b Nombre maximal d'aérosol formé au début de la réaction. ^c Diamètre maximal des particules (fin de la réaction). ^d Masse maximale d'aérosols produite. ^e Y = M₀/Δ_{2-méthylstyrène} * 100 avec M₀ et Δ_{2-méthylstyrène} en μg.m⁻³. ^f sur la gamme de taille de particules 20,9-835 nm. ^g sur la gamme de taille de particules 20,9-461 nm. ^h à un instant correspondant au maximum de masse d'aérosol produite.

La masse d'aérosol produite varie entre 181 et 326 μg.m⁻³ selon les gammes de tailles de particules considérées et les concentrations utilisées. On remarque que la concentration en réactif influe significativement sur la masse, le nombre et la taille des aérosols produits, tout comme pour l'α-pinène (Chapitre 5). Ainsi, lorsque la concentration en 2-méthylstyrène double (de l'expérience "mstyr1" à "mstyr2"), la masse d'aérosol est multipliée par 1,4.

Concernant le nombre et la taille des particules produites pour les deux expériences, la figure 6-1a montre que, lorsque la concentration en 2-méthylstyrène augmente (de l'expérience "mstyr1" à l'expérience "mstyr2"), la taille des particules augmente et leur nombre diminue.

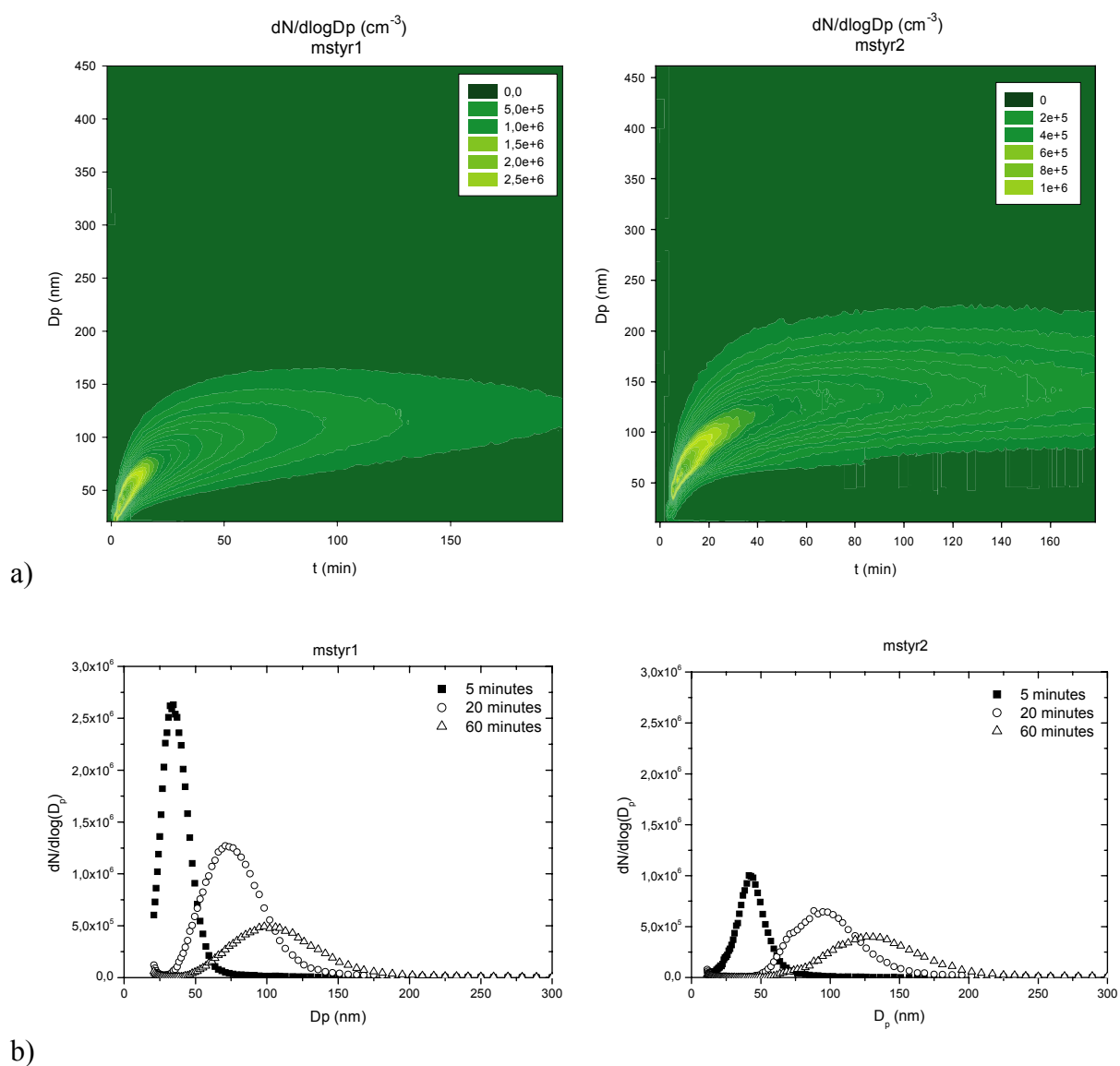


Figure 6-1 : évolution de la distribution en nombre de l'aérosol dans le temps pour les expériences "mstyr1" et "mstyr2". a) Sur toute la durée de l'expérience. b) Pour 3 instants de la réaction.

Ainsi, le diamètre des particules formées (figure 6-1b) passe de 100 nm pour l'expérience "mstyr1" ($t=60$ min) à 125 nm pour l'expérience "mstyr2" au même instant.

Le nombre de particules est, quant à lui, divisé par 2,7 entre les expériences "mstyr1" et "mstyr2". Ce résultat est en contradiction avec les observations faites pour l' α -pinène (chapitre 5) où l'on a observé une augmentation du nombre de particules avec l'augmentation de la concentration en réactif. Cependant, aucune hypothèse ne semble expliquer une diminution du nombre de particules avec l'augmentation de la concentration en réactif.

Intéressons nous maintenant aux rendements massiques en aérosol (Y) et comparons nos résultats à ceux de la littérature.

Comme pour l' α -pinène, les rendements en masse d'aérosol sont peu influencés par l'augmentation de la concentration en 2-méthylstyrène (tableau 6-2), puisqu'ils sont de 4,1% et 5,2% respectivement pour les expériences "mstyr1" et "mstyr2".

Les études sur la production d'AOS par oxydation de cette classe de composés sont rares. Récemment, Na et al. (2006) ont publié les résultats obtenus pour l'ozonolyse du styrène en présence ou en l'absence d'eau et d'ammoniac. Pour des concentrations en COV équivalentes aux nôtres mais des concentrations en ozone deux fois et demi plus faibles, ils obtiennent des rendements en masse de l'ordre de 10-15%, c'est-à-dire deux à trois fois plus élevés que nos valeurs (tableau 6-2). Cependant, les particules sont mesurées jusqu'à une taille de 730 nm et la température utilisée est inférieure de 5 degrés à la température utilisée lors de nos expériences. Nous avons montré l'importance de la température dans les expériences d'ozonolyse de l' α -pinène (chapitre 5). Il est très probable qu'elle soit aussi un facteur important influençant la formation des AOS lors de l'ozonolyse du 2-méthylstyrène et du styrène, ce qui expliquerait les rendements obtenus par Na et al. (2006) plus élevé que les nôtres.

I.2.2 Caractéristiques chimiques de l'AOS obtenu

Lors de l'étude de la composition chimique de l'AOS formé par ozonolyse du 2-méthylstyrène, le TDCIAMS a fonctionné en mode MS simple uniquement (aucune analyse en mode MS/MS). Aussi, l'identification des molécules constituant l'AOS a été réalisée à partir de nos résultats en mode MS simple complétés des résultats obtenus par SFE/GC/MS (Chiappini, 2006).

I.2.2.1 Identification des composés de l'AOS

La figure 6-2 présente le spectre de masses obtenu en modes positif et négatif (phase particulaire) lors de l'ozonolyse du 2-méthylstyrène (mstyr1) à $t = 60$ min.

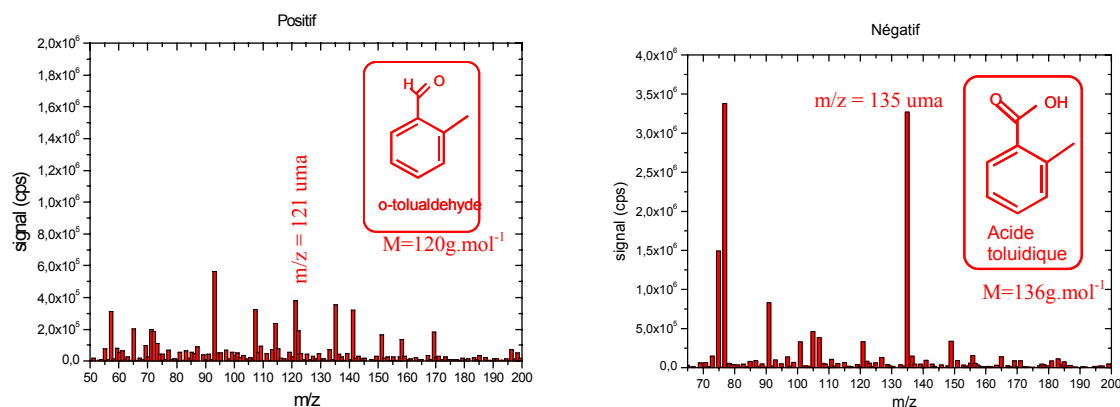


Figure 6-2 : spectres de masse obtenus en mode positif et négatif (t=60min) pour l'expérience "mstyr1" (zoom avant 200 uma) en phase particulaire.

D'après la figure 6-2, la matrice analysée est beaucoup plus simple que celle obtenue pour les expériences d'ozonolyse de l' α -pinène. La faible quantité de fragments observés rend la présentation des graphiques en 3 dimensions peu intéressante.

Tous les fragments obtenus sont regroupés dans une plage de masse comprise entre 50 et 200 uma en mode positif et 65 et 200 uma en mode négatif. Il est important de noter l'absence de fragments après 200 uma dans les deux modes, ce qui montre que nous n'avons pas détecté la présence d'oligomères ou de polymères de masse élevée et associés au vieillissement de l'aérosol (cf chapitre 1).

Les résultats obtenus en mode MS simple ne permettent pas de réaliser une identification sans équivoque des produits formés. Cependant, le fragment majeur détecté en mode négatif MS à 135 uma correspond très probablement à l'acide toluidique ($M = 136 \text{ g.mol}^{-1}$), cette identification étant confirmée par Chiappini (2006) par analyse SFE/GC/MS. Notons également la présence en mode négatif d'un fragment significatif à 77 uma. Ce fragment provient potentiellement d'un produit de masse plus élevée mais n'a pas pu être attribué à l'un des produits identifiés. En mode positif MS, l'un des fragments majeurs est détecté à 121 uma et peut correspondre au tolualdéhyde ($M = 120 \text{ g.mol}^{-1}$), ce qui est également en accord avec l'identification réalisée en SFE/GC/MS (Chiappini, 2006). On note également la présence dans ce mode de fragments significatifs à 135 et 141 uma, c'est-à-dire à une masse supérieure à celle du tolualdéhyde. Il est très probable que ces fragments correspondent à des produits de la réaction, cependant ils n'ont pas pu être identifiés. Enfin, les fragments observés à une masse inférieure à celle du tolualdéhyde correspondent potentiellement à des produits de

masse plus élevée qui se seraient fragmentés, cependant ces fragments n'ont pas pu être attribués à des produits identifiés.

I.2.2.2 Quantification de l'acide toluidique

Une calibration a été effectuée afin de quantifier l'acide toluidique en mode MS simple négatif. La méthode est identique à celle utilisée pour les acides pinique, pinonique et norpinique détectés lors de l'ozonolyse de l' α -pinène. Le composé standard utilisé est l'acide benzoïque, qui possède des caractéristiques physico-chimiques très proches de celles de l'acide toluidique. La droite de calibration correspondante est présentée en annexe 8.

A partir de cette calibration, la figure 6-3 représente l'évolution en fonction du temps des concentrations en phase particulaire de l'acide toluidique produit lors des expériences "mstyr1" et "mstyr2".

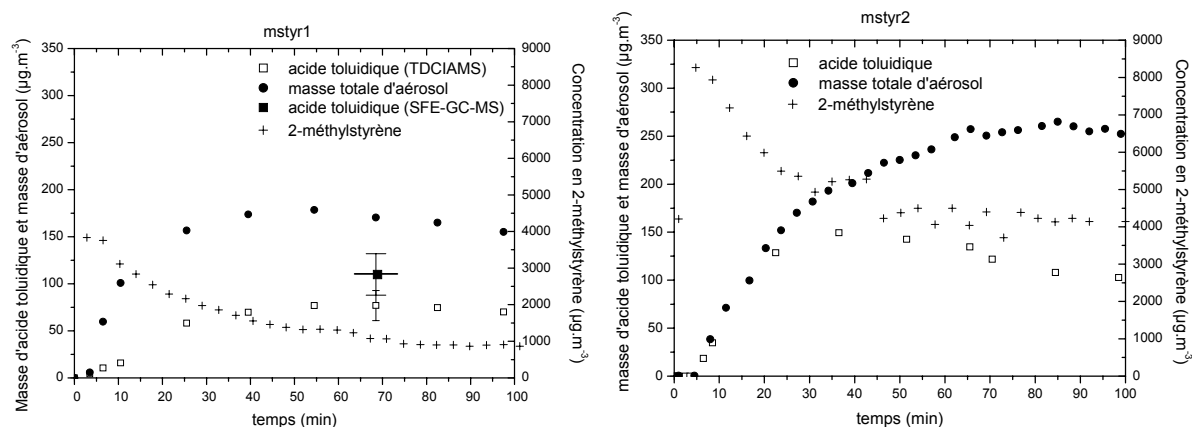


Figure 6-3 : évolution des concentration en acide toluidique et masse totale d'aérosol (gamme de taille de particules 20,9-461 nm) au cours du temps pour les deux expériences d'ozonolyse du 2-méthylstyrène.

La concentration de l'acide toluidique déterminée entre 65 et 75 min par la méthode SFE/GC/MS pour l'expérience "mstyr1" est également reportée sur la figure.

Le tolualdéhyde a été observé par le TDCIAMS en faible quantité en phase particulaire mais n'a pu être quantifié. Il a été évalué par la méthode SFE/GC/MS à environ $30 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour l'expérience "mstyr1" (entre $t = 65$ et $t = 75$ min).

La figure 6-3 montre un bon accord (aux incertitudes près) entre les concentrations déterminées par le TDCIAMS et par la technique SFE-GC-MS. En effet, cette dernière technique donne une valeur de $110 \pm 22 \mu\text{g.m}^{-3}$ (entre $t = 65$ et $t = 75$ min) et le TDCIAMS une valeur de $80 \pm 16 \mu\text{g.m}^{-3}$ à 70 minutes (figure 6-3).

Entre les deux expériences "mstyr1" et "mstyr2", la concentration initiale en 2-méthylstyrène est multipliée par deux. Il s'en suit une augmentation de la vitesse de réaction pour l'expérience "mstyr2" et l'acide toluidique apparaît plus rapidement en phase particulaire que pour l'expérience "mstyr1". De plus, cette augmentation de la vitesse de réaction nous permet également d'observer une consommation de l'acide toluidique en phase particulaire pour l'expérience "mstyr2" (figure 6-3). En effet, sa concentration en phase particulaire diminue ($t = 40$ min) avant le maximum de concentration en masse d'aérosol ($t = 90$ min). Ce résultat n'apparaît pas pour l'expérience "mstyr1", pour laquelle les concentrations en réactifs sont plus faibles et diminuent vraisemblablement la vitesse de réaction.

Les résultats obtenus permettent de tracer l'évolution de la contribution de l'acide toluidique quantifié à la masse totale d'aérosol (figure 6-4). Cette contribution est calculée en divisant la concentration en masse de l'acide toluidique par la masse totale d'aérosol. De plus, afin de comparer les contributions de chaque expérience, celles-ci sont calculées par rapport à la masse d'aérosol totale calculée sur la même gamme de taille de particules (20,9-461 nm) pour les deux expériences (figure 6-4).

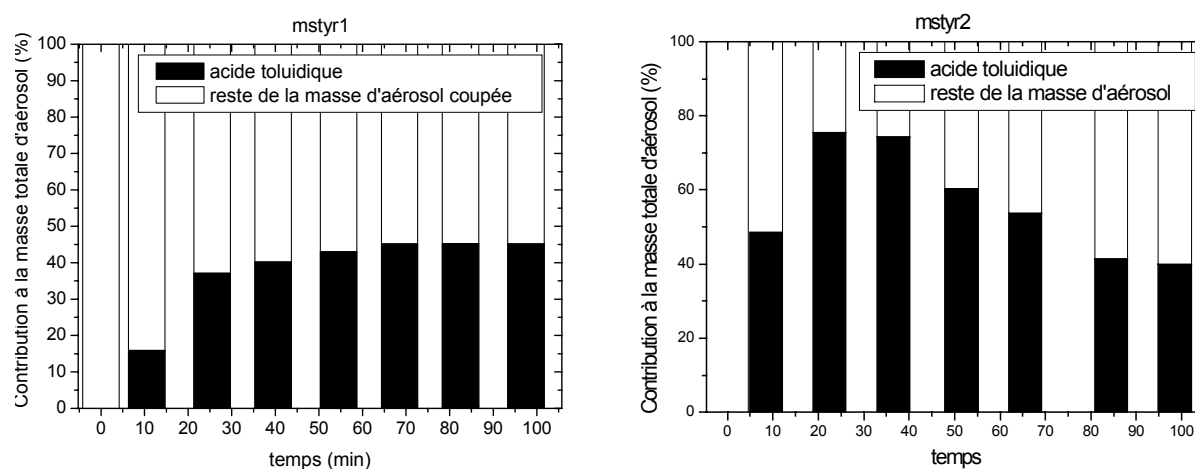


Figure 6-4 : contribution de l'acide toluidique à la masse totale d'aérosol en fonction du temps pour les deux expériences "mstyr1" et "mstyr2" (sur la gamme de taille de particules 20,9-461nm).

La contribution à la masse totale d'aérosol de l'acide toluidique évolue différemment pour l'expérience "mstyr1" et l'expérience "mstyr2" (figure 6-4). En effet, pour l'expérience "mstyr1", cette contribution augmente jusqu'à 70 min puis se stabilise à 45% de la masse d'aérosol. Pour l'expérience "mstyr2", la contribution de l'acide toluidique à la masse totale d'aérosol augmente puis atteint un maximum à $t = 20$ min (75% de la masse totale) puis diminue pour se stabiliser autour de 40% à la fin de la réaction (figure 6-4). Sans investigation

complémentaire, il est difficile d'expliquer cette différence de comportement entre les deux expériences où seules les concentrations initiales en réactif varient. Cette observation semble toutefois en relatif et bon accord avec une augmentation de la vitesse de réaction pour l'expérience "mstyr2". Pour cette expérience, l'acide toluidique est produit plus rapidement et donc constitue une fraction plus importante de l'aérosol au début de la réaction (75% à 20min) que pour l'expérience "mstyr1" (35% au même temps). Puis, il est consommé en phase particulaire (ce qui n'est pas observé dans l'expérience "mstyr1"), ce qui se traduit par une diminution de 25% de sa contribution à la masse d'aérosol. Il est probable que cette diminution se traduise par la formation d'autres produits de réaction par oxydation de l'acide toluidique en phase particulaire - produits qui pourraient constituer une fraction importante de l'aérosol. Nous n'observons cependant aucune différence qualitative des spectres de masses entre les deux expériences.

I.2.2.3 Etude mécanistique

La figure 6-5 représente l'évolution de la masse totale d'aérosol en fonction de la consommation de 2-méthylstyrène au cours du temps pour les expériences "mstyr1" et "mstyr2".

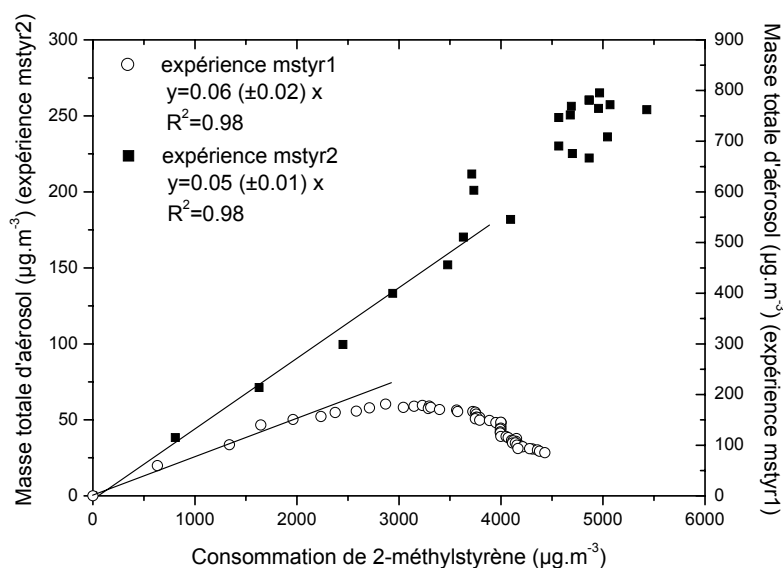


Figure 6-5 : évolution de la masse totale d'aérosol en fonction de la consommation de 2-méthylstyrène au cours du temps pour les expériences "mstyr1" et "mstyr2" (sur la gamme de taille de particules 20,9-461 nm).

Pour les deux expériences, l'évolution de la masse totale de particules en fonction de la consommation de 2-méthylstyrène est linéaire et passe par l'origine (en ne considérant que les premiers points expérimentaux, Cf chapitre 5), et donc se traduit par une formation des particules par un processus primaire aux premiers instants de la réaction.

Cependant, par la suite les deux profils ont des évolutions différentes. Pour l'expérience "mstyr1", la masse de particules diminue alors que le 2-méthylstyrène n'est pas encore totalement consommé (figure 1-3). Pour l'expérience "mstyr2", la masse de particules se stabilise ($256 \mu\text{g.m}^{-3}$) lorsque la consommation en 2-méthylstyrène devient constante (figure 1-3). Le profil (figure 6-5) correspondant à l'expérience "mstyr1" semble donc montrer qu'après une consommation de 2-méthylstyrène de $3500 \mu\text{g.m}^{-3}$, la perte de masse - qui pourrait potentiellement provenir de pertes de particules aux parois - deviendrait prépondérante par rapport à la masse de particules formées par consommation du 2-méthylstyrène.

Cependant, l'expérience "mstyr2" forme des particules d'un diamètre du même ordre de grandeur que l'expérience "mstyr1" (151 et 135 nm respectivement), et aucune perte de masse n'est constatée après stabilisation de la consommation de 2-méthylstyrène. La perte de particules aux parois ne peut donc pas expliquer, à priori, les résultats obtenus. Là encore, la différence entre les deux expériences est délicate à cerner précisément.

L'évolution de l'acide toluidique en phase particulaire en fonction du temps permet de tracer l'évolution de sa concentration en fonction de la consommation de 2-méthylstyrène au cours du temps (figure 6-6). La figure 6-6 présente également les évolutions des produits en phase gazeuse (ortho-tolualdéhyde, formaldéhyde et acide formique) en fonction de la diminution de la concentration en 2-méthylstyrène au cours du temps. A partir de cette évolution, nous pouvons déterminer l'ordre d'apparition primaire ou secondaire des produits de réaction.

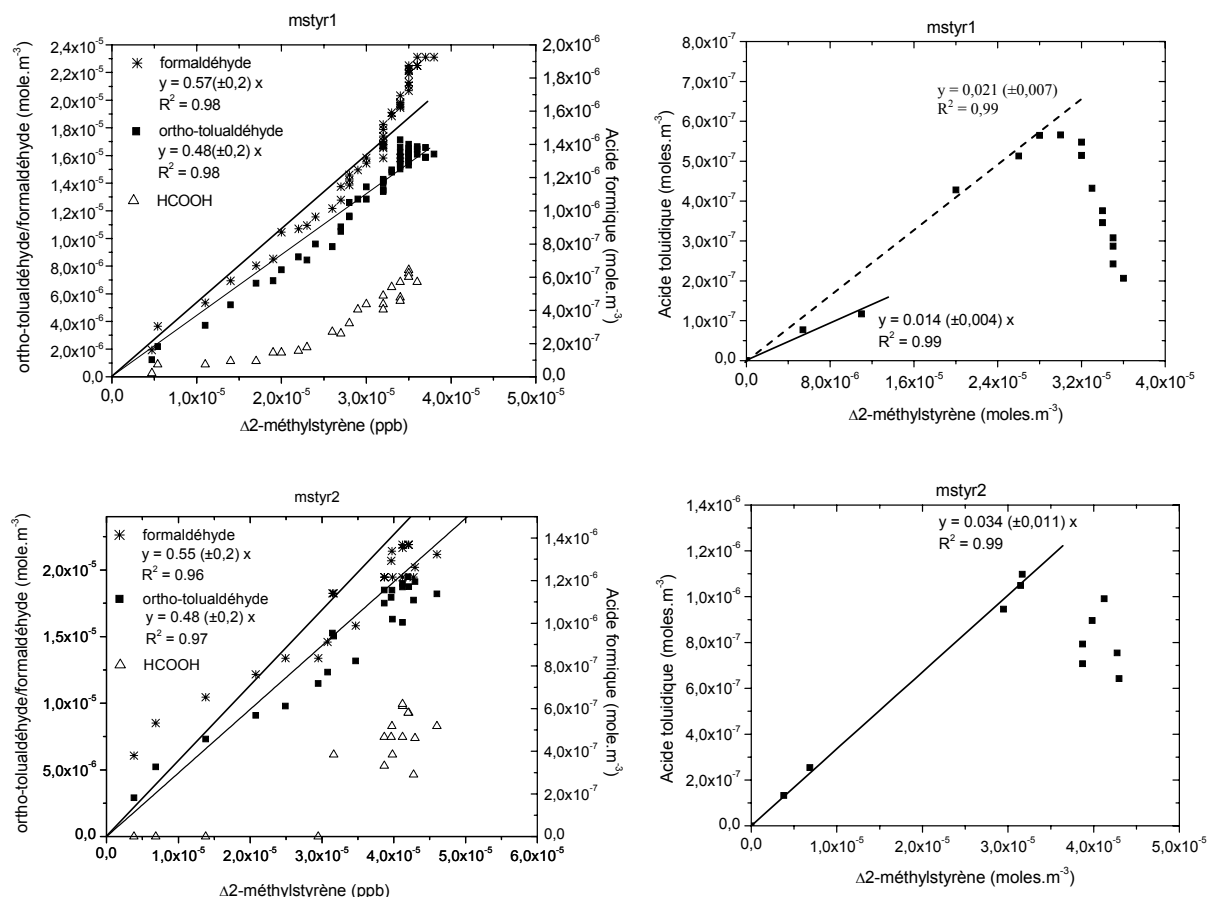


Figure 6-6 : évolution de la concentration des produits de l'ozonolyse du 2-méthylstyrène (2 expériences) en fonction de la consommation de 2-méthylstyrène au cours du temps.

A gauche : produits en phase gazeuse en mole.m⁻³. A droite : acide toluidique en phase particulaire en mole.m⁻³.

La figure 6-6 montre clairement que l'*o*-tolualdéhyde et le formaldéhyde sont des produits primaires de l'ozonolyse du 2-méthylstyrène. Le cas de l'acide formique, formé en très faible quantité, est plus incertain. L'expérience "mstyr1" semble indiquer un profil de produit primaire puis secondaire, alors que l'expérience "mstyr2" montre le profil d'un produit uniquement secondaire. En ce qui concerne l'acide toluidique, il semble qu'il soit essentiellement un produit primaire de la réaction (évolution caractéristique) avec, toutefois, potentiellement une contribution secondaire de l'expérience "mstyr1" (figure 6-6). Le faible nombre de point de mesure au tout début de la réaction rend difficile la mise en évidence de cette contribution secondaire. Son rendement molaire de formation est, si on considère uniquement une contribution primaire, équivalent pour les deux expériences "mstyr2" (3,4% ($\pm 1,1$)) et "mstyr1" (2,1% ($\pm 0,7$)).

Le mécanisme de formation de ces produits (figure 6-7) a été établi par Chiappini (2006) en se basant sur les études menées sur le styrène (Tuazon et al., 1993, Na et al., 2006), et montre que l'acide formique secondaire provient majoritairement de l'intermédiaire de Criegee (voie a3).

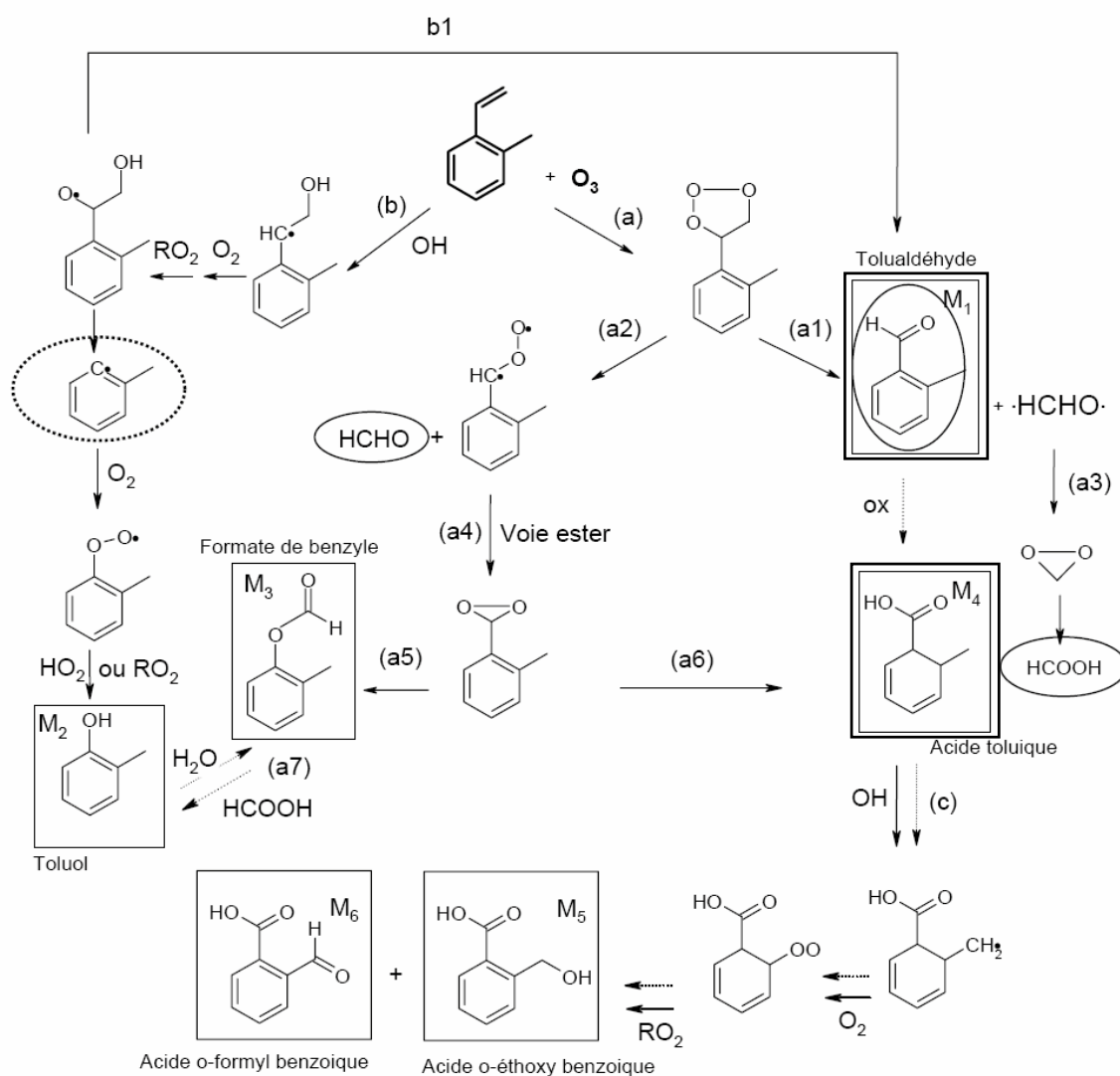


Figure 6-7 : mécanisme d'oxydation du 2-méthylstyrène par l'ozone (Chiappini, 2006). Les produits observés en phase gazeuse par IRTF sont présentés encadrés (et encadrés en pointillés pour l'analyse par TDCIAMS), ceux en phase particulaire (SFE/GC/MS) sont encadrés et sur encadrés (TDCIAMS). Les réactions ayant lieu en phase particulaire sont matérialisées par des flèches en pointillés.

Ce mécanisme montre également que le formaldéhyde primaire est formé par la voie a2, et le tolualdéhyde primaire par la voie a1.

Concernant l'acide toluidique, si un ester a été formé par la voie a4, il n'a été détecté ni en phase gazeuse, ni en phase particulaire. Il est donc probablement très instable et peut

s'apparenter à une espèce intermédiaire. La voie a6 pourrait donc expliquer la formation primaire d'acide toluidique. La part secondaire de l'acide toluidique potentiellement présente dans l'expérience "mstyr1" (figure 6-6) peut être due à la voie a1 suivie d'une oxydation du tolualdéhyde en phase particulaire. En tenant compte des différences de rendement en acide toluidique (en tenant compte d'une contribution secondaire) entre les expériences "mstyr1" (1,4% ($\pm 0,4$)) et "mstyr2" (3,4% ($\pm 1,1$)), il semble donc que les concentrations initiales en réactifs influencent les rapports de branchement ($a1/a2+a4+a6$) et donc le mécanisme.

Les produits d'oxydation M5 et M6 de l'acide toluidique ont été détectés par la méthode SFE/GC/MS. Il est probable qu'ils soient issus soit d'une oxydation hétérogène par les radicaux OH (dont la présence n'est pas assurée), soit d'une oxydation en phase particulaire.

I.3 Conclusions et perspectives

Le principal composé produit en phase particulaire par ozonolyse du 2-méthylstyrène est l'acide toluidique et en phase gazeuse le tolualdéhyde et le formaldéhyde. L'acide toluidique semble être produit majoritairement par voie primaire (figure 6-9), avec toutefois une potentielle contribution secondaire lors de l'expérience où les concentrations initiales de 2-méthylstyrène sont plus faibles (mstyr1). Les composés gazeux (tolualdéhyde et formaldéhyde) sont des produits primaires de la réaction.

De plus, l'aérosol est vraisemblablement composé d'autres produits secondaires issus de l'oxydation de l'acide toluidique. La nature chimique de ces produits (M5 et M6) est suggérée par le mécanisme établi (figure 6-10), mais ils n'ont pas été détectés par le TDCIAMS. Les produits M₂, M₃, M₅ et M₆ ont été détectés en phase particulaire par la méthode SFE-GC-MS mais pas par le TDCIAMS en raison des faibles quantités formées (moins de 2% de la masse totale d'aérosol selon les résultats SFE/GC/MS).

La méthode off-line (SFE/GC/MS) permet donc d'atteindre de meilleures limites de détection, avec une identification plus précise des composés grâce à la dérivation des fonctions hydroxyles et la séparation sur colonne chromatographique. Notre méthode on-line (TDCIAMS) permet une identification moins précise avec une moins bonne sensibilité mais elle apporte des informations sur les profils de concentration des produits, et donc sur la formation et le vieillissement de l'aérosol dans le temps, qui viennent compléter les mécanismes proposés. Les deux méthodes sont donc parfaitement complémentaires.

En perspective, une étude plus approfondie pourra être réalisée avec le TDCIAMS. La mise au point d'une méthode spécifiquement adaptée à la détection des produits d'oxydation du 2-

méthylstyrène, identifiés par la méthode SFE/GC/MS, devrait permettre d'étayer le mécanisme réactionnel présenté (figure 6-10). L'association, en parallèle, avec des prélèvements de filtres analysés par la suite en APCI/MS/MS devrait pouvoir compléter le dispositif afin de réaliser une meilleure identification des composés analysés.

II Etude de l'ozonolyse de l'indène

II.1 Expérience réalisée

Le tableau 6-3 présente les conditions expérimentales adoptées lors de l'ozonolyse de l'indène.

| Nom de l'expérience | | "indène1" |
|-----------------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| Réaction | | Indène + O ₃ |
| T _{chambre} (°C) | | 22,7 |
| Taux d'humidité (%) | | 1,5 |
| P _{chambre} (Torr) | | 760 |
| Concentrations initiales | [O ₃] ₀ (ppb) | 1010 |
| | [COV] ₀ (ppb) | 800 |
| Durée de l'expérience (h) | | 3 |

Tableau 6-3: Conditions expérimentales lors de l'ozonolyse de l'indène dans la chambre de simulation atmosphérique.

L'expérience d'ozonolyse de l'indène a été réalisée en utilisant une concentration en ozone (1010 ppb) sensiblement supérieure à la concentration en indène (800 ppb).

II.2 Caractérisation physico-chimique de l'aérosol obtenu

II.2.1 Caractéristiques physiques de l'AOS obtenu

Le tableau 6-4 présente les principales caractéristiques de l'aérosol obtenu lors de l'ozonolyse de l'indène, ainsi que la consommation en réactifs (indène et ozone).

| Nom de l'expérience | | Indène1 |
|--|--|-------------------|
| Concentrations initiales | $[O_3]_0$ (ppb) | 1010 |
| | $[Indène]_0$ (ppb) | 800 |
| Delta Concentrations (t=40 min) ^g | ΔO_3 (ppb) ^a | 730 |
| | $\Delta Indène$ (ppb) ^a | 800 |
| AOS formé | N_0 (cm ⁻³) ^b | 2.10^5 |
| | mode : Dp_0 (nm) ^c | 217 |
| | M_0 (µg.m ⁻³) ^d | 647 ^f |
| | Rendement massique Y (%) ^e | 15,6 ^f |

Tableau 6-4: Caractéristiques de l'aérosol obtenu lors de l'ozonolyse de l'indène (expériences "indène1" et "indène2")

et consommation des réactifs dans la chambre de simulation atmosphérique. ^a $\Delta C = [C]_t - [C]_0$. ^b Nombre maximal d'aérosol formé au début de la réaction. ^c Diamètre maximal des particules (fin de la réaction). ^d Masse maximale d'aérosols produite. ^e $Y = M_0 / \Delta_{indène} * 100$ avec M_0 et $\Delta_{indène}$ en µg.m⁻³. ^f sur la gamme de taille de particules 11,3-461 nm. ^g temps correspondant à la consommation totale de l'indène.

La masse produite par ozonolyse de l'indène est de 647 µg.m⁻³ sur la gamme de taille de particules 11,3-461 nm. Les aérosols produits ont un diamètre maximal moyen de 217 nm.

La figure 6-8 représente l'évolution de la distribution en nombre des particules en fonction de leur diamètre au cours de la réaction.

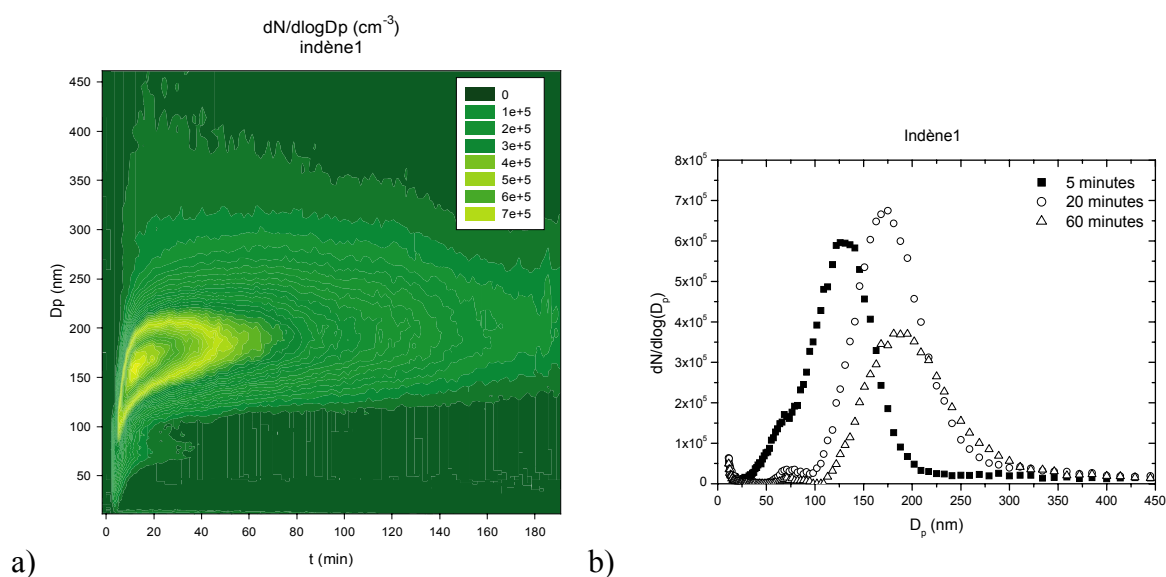


Figure 6-8 : évolution de la distribution en nombre de l'aérosol dans le temps pour les expériences "indène1" et "indène2". a) Sur toute la durée de l'expérience. b) Pour 3 instants de la réaction.

La distribution granulométrique de l'aérosol formé évolue peu au cours de la réaction (figure 6-8a). En effet, le diamètre correspondant au mode principal de particules varie entre 125 nm et 190 nm entre 5 et 60 minutes (figure 6-11b). Notons également la présence de deux autres modes à environ 20 nm et 75 nm tout au long de la réaction. Ce résultat traduit une hétérogénéité dans la distribution granulométrique de l'aérosol formé par ozonolyse de l'indène. Cette hétérogénéité ne semble pas, à priori, trouver d'explication. Une des hypothèses envisageables pour expliquer le mode situé à 75 nm serait de considérer la durée d'introduction de l'indène dans la chambre. L'indène est en effet un composé peu volatil ($p^L_0=0,73$ Torr). Son introduction a nécessité plusieurs minutes, alors qu'elle était de quelques secondes pour les autres composés étudiés. Ce temps d'introduction pourrait impliquer un fractionnement dans l'injection de l'indène, c'est-à-dire qu'une proportion non négligeable du réactif serait introduite après la formation des premières particules, induisant un nouvel épisode de nucléation. Cependant - étant données les concentrations en particules formées aux premiers instants (2.10^5 part.cm⁻³) et la compétition entre les phénomènes de condensation et de nucléation - il est plus probable que les composés formés après les premières particules se condensent sur celles-ci. La présence de plusieurs modes minoritaires au cours de l'expérience "indène1" ne semble donc pas pouvoir être expliquée par les résultats dont nous disposons et devra faire l'objet d'études complémentaires.

II.2.2 Caractéristiques chimiques de l'AOS obtenu

Lors de l'étude de la composition chimique de l'AOS formé par ozonolyse de l'indène, le TDCIAMS a fonctionné en mode MS simple uniquement (aucune analyse en mode MS/MS). Aussi, l'identification des molécules constituant l'AOS a été réalisée à partir de nos résultats en mode MS simple, complétés de ceux obtenus par analyse en SFE/GC/MS (Chiappini, 2006).

II.2.2.1 Composition chimique de l'aérosol

La figure 6-9 représente le spectre de masse 3D obtenu en mode MS simple positif et négatif pour l'expérience "indène1".

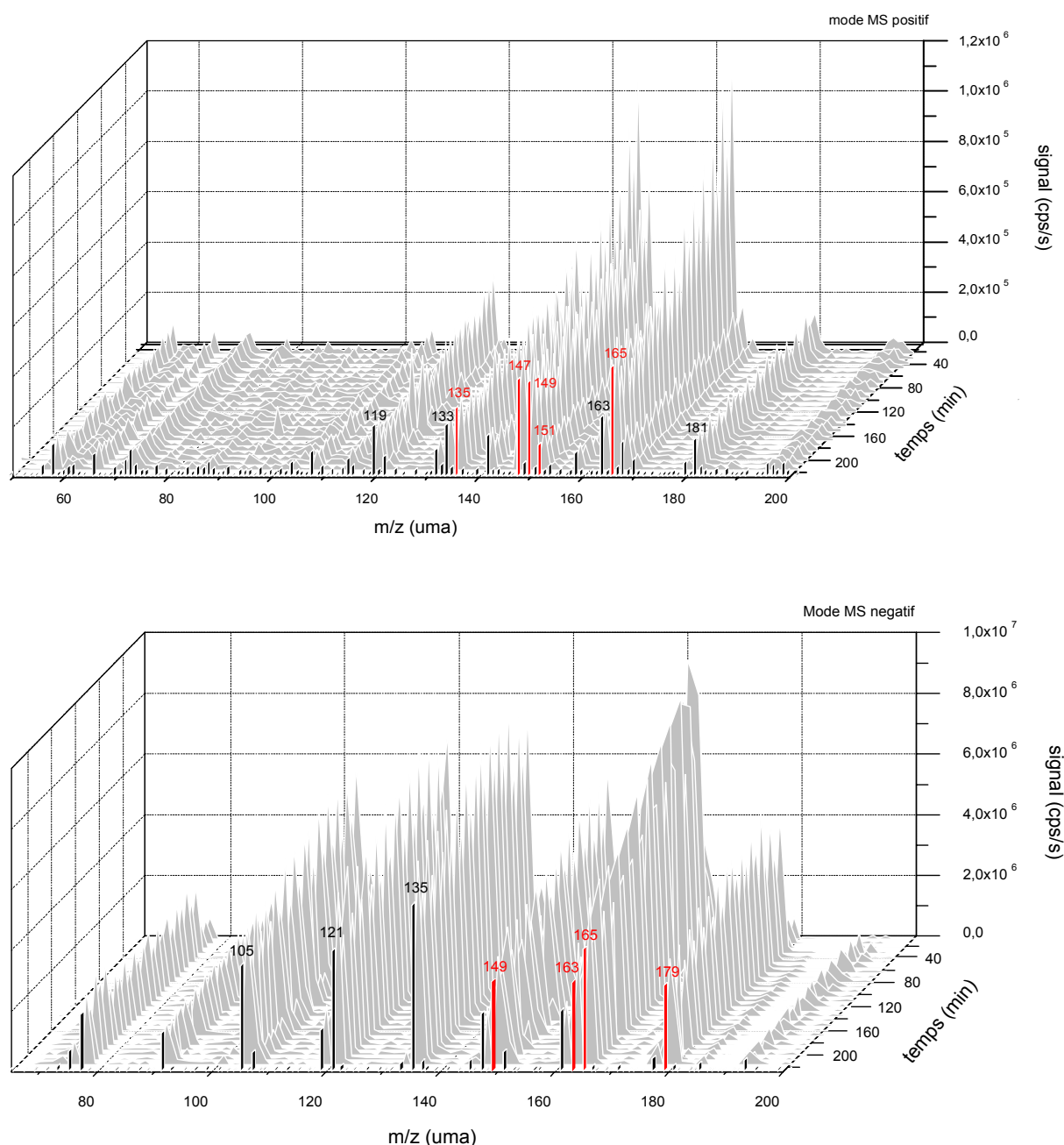


Figure 6-9 : spectre 3D obtenu pour l'expérience "indène1" en mode positif et négatif.

Les fragments rouges correspondent à des composés potentiellement identifiés, les noirs à des fragments non identifiés.

Tous les fragments obtenus sont regroupés dans une gamme de masse comprise entre 40 et 200 uma en mode positif et 70 et 200 uma en mode négatif. Le signal est beaucoup plus faible en mode positif, avec cinq fragments principaux rassemblés entre 120 et 180 uma. Aucun point de mesure n'est obtenu en mode MS positif au début de la réaction (analyse en mode MS négatif). Le profil des fragments majoritaires en mode MS positif montre une décroissance au cours du temps. Il est probable que les produits correspondant à ces fragments soient formés dès les premières minutes puis se dégradent avec le temps. Le signal

est beaucoup plus élevé en mode négatif avec des fragments très distincts, qui se forment plus lentement qu'en mode positif puis se dégradent. Il est important de noter l'absence de tout fragment après 200 uma dans les deux modes, tout comme pour les deux autres composés étudiés : l' α -pinène et le 2-méthylstyrène. Aucun polymère ou oligomère relatif au vieillissement de l'aérosol (Cf chapitre 1) n'a donc été détecté par le TDCIAMS.

Certains fragments (en rouge sur les figures 6-9 et 6-10) ont pu être identifiés en s'appuyant à la fois sur les résultats obtenus par la méthode SFE/GC/MS (Chiappini, 2006) et sur l'étude des mécanismes probables d'oxydation. L'examen de chacun de ces fragments est reporté dans le tableau 6-5. D'après les identifications menées lors de l'étude de l'ozonolyse de l' α -pinène, les molécules comportant uniquement une ou des fonction alcools (non acide) et/ou carbonyle sont détectables par le TDCIAMS en mode MS positif à M+1 uma. Les molécules comportant uniquement une ou des fonctions acides sont détectables par le TDCIAMS en mode négatif à M-1 uma. Les molécules polyfonctionnelles comportant à la fois des fonctions alcools, ou carbonyles, et acides, sont détectables par le TDCIAMS en mode positif à M+1 uma et en mode négatif à M-1 uma.

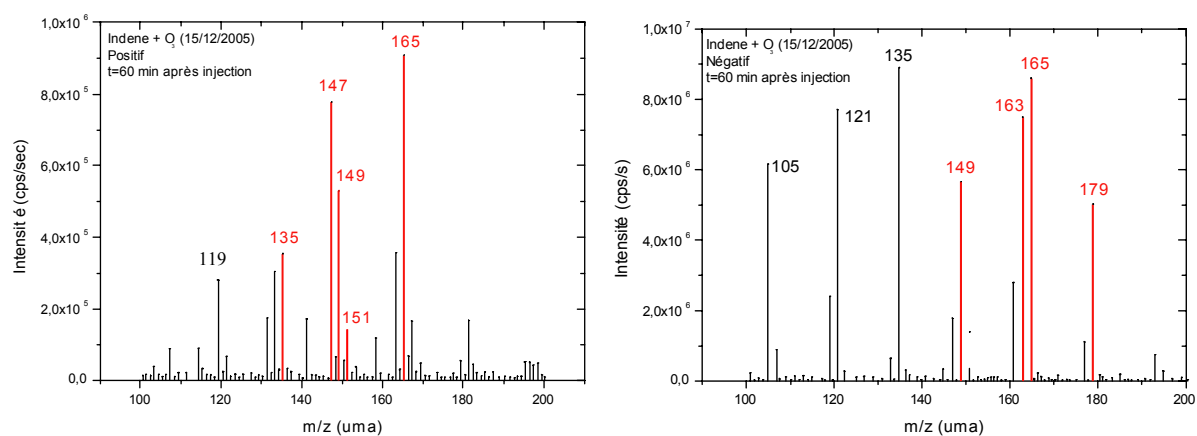


Figure 6-10 : spectres de masse obtenus en mode positif et négatif (phase particulaire) pour l'expérience "indène1" à t=60 min.

Les fragments rouges peuvent correspondre à des produits identifiés par SFE/GC/MS (Chiappini, 2006). Les pics noirs correspondent à des fragments non identifiés.

| m/z (uma) observé | M (g.mol ⁻¹) | Composé | Structure chimique |
|-------------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------|
| 135 ⁺ | 134 | I ₂ | |
| 147 ⁺ | 146 | I ₃ | |
| 149 ⁺ | 148 | I ₁₁ | |
| 151 ⁺ | 150 | I ₄ + I ₅ | |
| 165 ⁺ | 164 | I ₆ + I ₉ | |
| 149 ⁻ | 150 | I ₅ | |
| 163 ⁻ | 164 | I ₆ | |
| 165 ⁻ | 166 | I ₈ | |
| 179 ⁻ | 180 | I ₁₀ | |

Tableau 6-5 : fragments majoritaires obtenus en phase particulaire pour l'expérience "indène1" et correspondance avec les composés identifiés par Chiappini (2006).

L'étude des spectres 3D nous permettra par la suite de déterminer les évolutions de chacun de ces fragments dans le temps, afin d'apporter des compléments au mécanisme envisagé par Chiappini (2006), et notamment de déterminer si ces produits sont primaires ou secondaires.

II.2.2.2 Evolution temporelle

II.2.2.2.1 Evolution des réactifs et masse totale d'aérosols

La figure 6-11 représente l'évolution des réactifs et de la masse totale d'aérosol produite en fonction du temps, pour l'expérience "indène1".

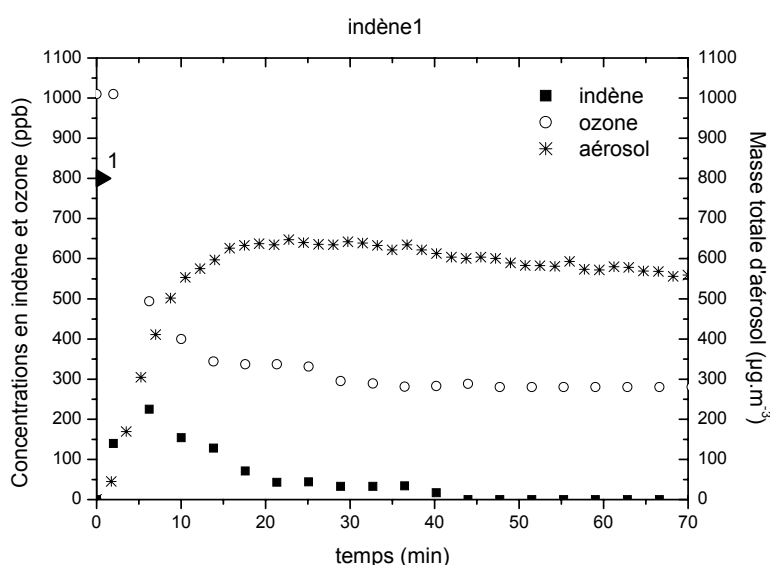


Figure 6-11 : évolution des concentrations en indène, ozone et concentration totale en masse d'aérosols en fonction du temps pour l'expérience "indène1". ¹ concentration initiale injectée (calculée d'après le volume d'indène injecté)

La cinétique d'oxydation de l'indène est très rapide car, dès 20 minutes, plus de 90% d'indène a disparu. Aux tous premiers instants de la réaction, la vitesse de la réaction est si élevée que l'indène est consommé avant même la fin de son introduction dans la CSA. Ceci s'observe au temps $t \sim 2$ min sur la figure 6-11. Ce phénomène engendre de grandes incertitudes (difficiles à quantifier) sur les courbes $M_0 = f(\Delta \text{indène})$ (Annexe 9). Cependant, le profil de la masse de particules en fonction du temps (figure 6-11), semble montrer que les particules sont formées dès les premiers instants de la réaction ($t < 2$ min).

II.2.2.2 Evolution temporelle des fragments détectés

D'après la figure 6-12, les produits présents en phase particulaire et détectés en mode positif (I_2 , I_3 , I_4+I_5 , I_6+I_9 , I_{11}) ont une évolution similaire à celle de la masse totale formée. Les produits présents en phase particulaire et détectés en mode négatif (I_5 , I_6 , I_8 , I_{10}) apparaissent plus lentement et leurs maxima sont significativement décalés dans le temps par rapport au maximum de la masse totale d'aérosol. Il est donc possible que ces produits soient formés par un mécanisme en phase particulaire, comme pour les acides (pinique, pinonique et norpinique) détectés lors de l'ozonolyse de l' α -pinène (Cf chapitre 5).

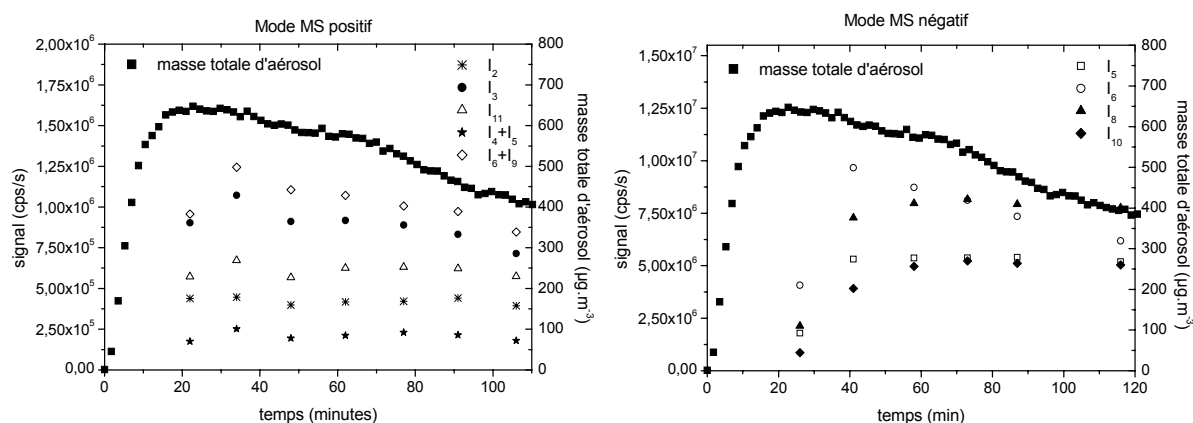


Figure 6-12 : évolution en mode positif et négatif des fragments majoritairement détectés par le TDCIAMS en phase particulaire (ozonolyse de l'indène) et identifiés par la méthode SFE/GC/MS.

Il est donc probable que I_5 , I_6 , I_8 , I_{10} soient des produits secondaires de la réaction, et que I_2 , I_3 et I_{11} soient des produits primaires. La somme des produits $I_6 + I_9$ et celle des produits $I_4 + I_5$ sont probablement primaires. De plus, comme I_5 et I_6 sont secondaires, alors les contributions primaires des sommes $I_6 + I_9$ et $I_4 + I_5$ proviennent vraisemblablement de I_9 et I_4 qui sont donc probablement primaires.

Ces informations sont à comparer avec le mécanisme établi par Chiappini (2006) (figure 6-13).

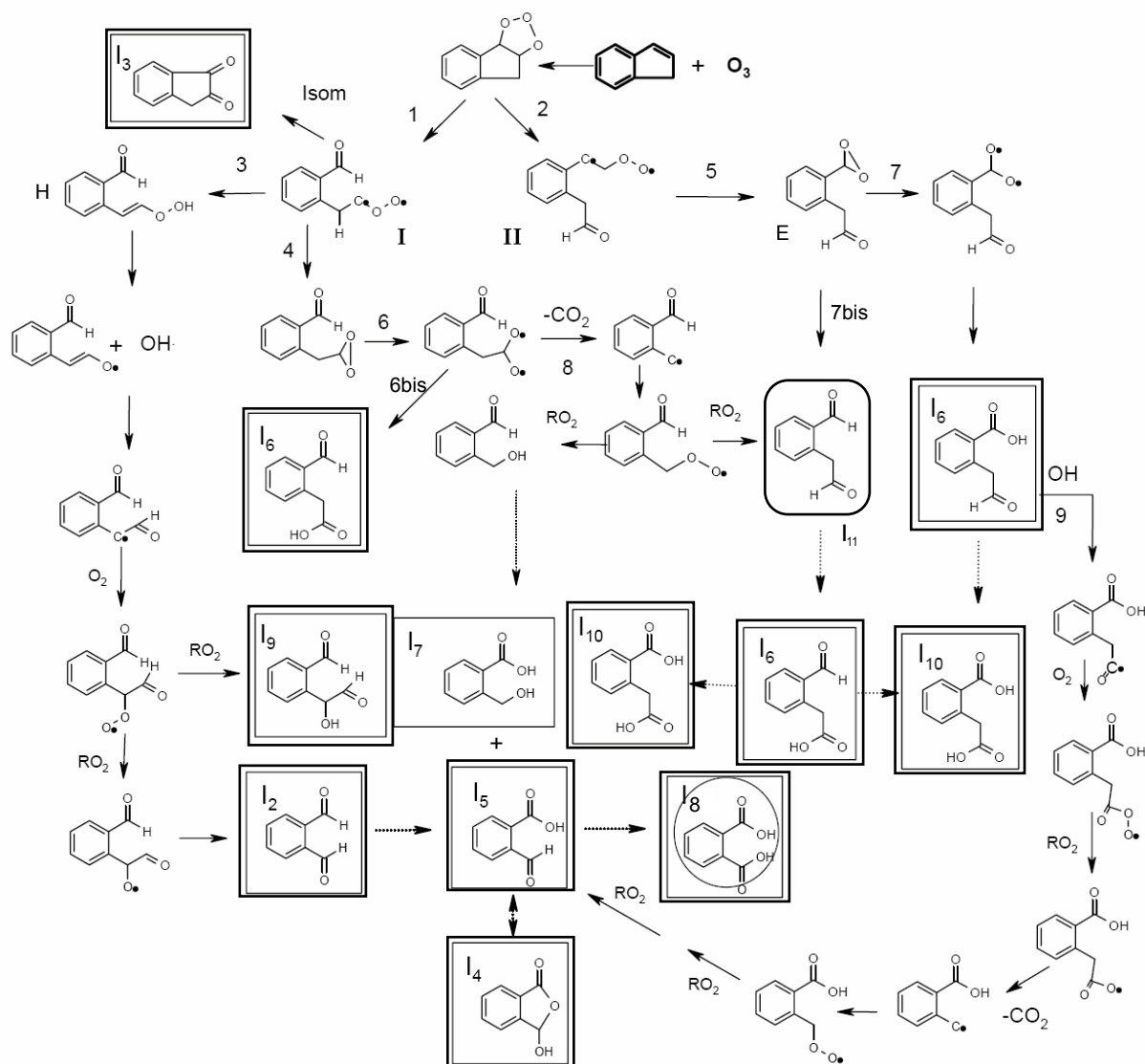


Figure 6-13 : mécanisme d'ozonolyse de l'indène (phase particulaire) proposé par Chiappini (2006).

Les produits observés en phase gazeuse sont présentés encadrés, ceux observés en phase particulaire (voir tableau 6-5) sont encadrés. Les produits détectés également en phase particulaire par le TDCIAMS sont surencadrés. Les produits potentiellement détectés uniquement par le TDCIAMS sont encadrés en rectangles arrondis. Les réactions ayant lieu en phase particulaire sont matérialisées par des flèches en pointillés.

L'ozonolyse de l'indène conduit à un ozonide instable qui se décompose en un biradical de Criegee I (voie 1) et un biradical de Criegee II (voie 2). Formé par isomérisation du biradical de Criegee I, le produit I₃ est primaire, comme dans nos observations. Le réarrangement des biradicaux de Criegee I (voie 3) et II (voie 5) mène respectivement à l'hydroperoxyde H et

l'ester E. En considérant ces deux espèces comme espèces intermédiaires, les produits I₂, I₉ et I₁₁ sont primaires, en accord avec nos résultats.

Les produits I₅, I₈, et I₁₀ sont secondaires ou tertiaires (figure 6-13), ce qui est également le cas d'après nos observations.

I₆ est à la fois primaire (voies 6bis et 7) et secondaire (voie 7bis) dans le mécanisme. Nos résultats semblent montrer que I₆ est secondaire, indiquant que les voies 6bis et 7 sont minoritaires.

Ce mécanisme confirme que les produits secondaires peuvent être formés par dégradation des produits primaires en phase particulaire, comme cela était suggéré par le décalage temporel entre le maximum des fragments représentant I₅, I₆, I₈ et I₁₀ et le maximum de masse totale d'AOS, observé sur la figure 6-12.

Le produit I₄ est secondaire dans le mécanisme (déshydratation de I₅), alors qu'il semble primaire d'après nos observations. Il est possible qu'un fragment ($m/z=151^+$) correspondant à un composé primaire non identifié et isomère de I₄ se superpose avec celui correspondant à I₄. Certains fragments détectés par le TDCIAMS (en mode négatif et positif) demeurent non identifiés (par exemple : 121⁻ - 135⁻ - 119⁺). Ces fragments peuvent correspondre à des produits encore non identifiés, ce qui est vraisemblablement le cas pour les fragments 121⁻ et 135⁻, mais aussi potentiellement à des fragments formés lors de l'analyse (ionisation dans la source APCI), notamment en ce qui concerne le fragment 119⁺. Cette observation met en évidence la nécessité d'utiliser une méthode d'analyse adaptée aux produits étudiés afin de limiter la fragmentation dans la source d'ionisation.

II.3 Conclusions et perspectives

L'ozonolyse de l'indène forme de nombreux produits qui n'ont pas tous pu être identifiés par les deux méthodes d'analyse (SFE/GC/MS et TDCIAMS). La quantification de ces produits n'a pas pu être réalisée pour le TDCIAMS. De plus, la rapidité de la réaction rend difficile les interprétations des évolutions temporelles des réactifs et des produits. Cependant, nous avons pu discuter le mécanisme de formation des produits en phase particulaire de la réaction proposé, et les résultats apportés par le TDCIAMS confirment les observations faites par SFE/GC/MS. En particulier, les mesures effectuées avec le TDCIAMS ont montré, pour la première fois à notre connaissance, la formation de produits secondaires par oxydation de produits primaires, en phase particulaire.

Les résultats ont aussi montré les avantages et limites des deux méthodes d'analyse de l'AOS. Ainsi, si les limites de détection du TDCIAMS nous empêchent de détecter tous les produits de la réaction (I_7 non détecté), le TDCIAMS apporte par contre des informations temporelles primordiales pour la validation des mécanismes. La méthode SFE/GC/MS apporte un niveau d'identification supplémentaire des composés grâce à la dérivatisation des fonctions hydroxyles et la séparation de ces composés par chromatographie gazeuse, mais ne fournit aucune information directe sur la cinétique.

Cette première étude de l'ozonolyse de l'indène apporte les premiers résultats sur le devenir atmosphérique de ce composé. Cependant la rapidité de la réaction nous a montré la nécessité de ralentir celle-ci pour mieux analyser les mécanismes de formation des produits en phase particulaire. En perspectives, il sera nécessaire de réaliser une étude plus précise de la composition chimique de l'AOS formé par ozonolyse de l'indène, avec une analyse approfondie utilisant une méthode adaptée aux composés de dégradation de l'indène en mode MS positif, négatif et en mode MS/MS. Une étude menée à partir de concentrations initiales plus faibles permettrait de ralentir la réaction et ainsi d'accéder à des informations sur la cinétique de la réaction et les mécanismes de formation des produits ainsi que de formation des premiers noyaux. Enfin, les mesures pourraient être complétées par des analyses off-line, avec des prélèvements sur filtres, analysés par la suite en APCI/MS, afin de fournir une meilleure identification des composés analysés.

Conclusion générale

La fraction organique est très probablement la plus importante fraction de l'aérosol, ou tout du moins celle engendrant le plus d'incertitudes, aussi bien en termes d'impact sur le climat que d'impact sur la santé. Les propriétés optiques, hygroscopiques et toxicologiques des aérosols pourraient, en effet, être largement influencées par la composition chimique de la matière organique. Les processus de formation et de vieillissement des aérosols organiques secondaires, en atmosphère simulée comme en atmosphère réelle, demeurent encore énigmatiques et sont au cœur des préoccupations de la communauté scientifique. Une des clefs pour mieux appréhender les interactions entre l'aérosol et le milieu ambiant réside dans une connaissance plus précise de la composition chimique des particules, et particulièrement celle de leur fraction carbonée, en fonction de leur taille. Cependant, l'hétérogénéité des molécules constituant l'aérosol organique, associée à de très faibles concentrations, induit une grande complexité d'analyse, particulièrement s'il s'agit de décrire des processus rapides.

Dans cette optique, ce travail de thèse a consisté à développer un nouvel instrument de mesure en ligne de la composition de l'aérosol organique secondaire généré en chambre de simulation atmosphérique : le TDCIAMS (Thermal Desorption Chemical Ionisation Aerosol Mass Spectrometer). Cet appareil, basé sur un spectromètre de masse commercial, a été modifié afin de permettre une introduction directe du flux d'aérosol dans la source d'ionisation. Ensuite, ses performances ont été caractérisées et l'instrument a été validé sur les AOS issus de l'ozonolyse de l' α -pinène. Enfin, le TDCIAMS a été utilisé pour une première étude de l'AOS formé par ozonolyse de deux composés d'origine anthropique : le 2-méthylstyrène et l'indène. Pour l'analyse des trois matrices étudiées, le TDCIAMS a montré de grandes potentialités.

Le système d'injection, initialement constitué d'un tube capillaire pour une injection liquide, a été remplacé par une pièce en acier inoxydable d'un diamètre plus large et permettant l'introduction des aérosols dès l'entrée d'un tube en quartz constituant le module de thermo-désorption du TDCIAMS. L'optimisation des conditions de prélèvement a dans un premier temps montré des efficacités de piégeage des espèces en phase gazeuse dans le dénudeur supérieures à 90%. De plus, le diamètre des particules après passage dans le dénudeur est légèrement modifié en faveur des particules les plus fines en raison d'une modification de l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase particulaire. La valeur expérimentale de l'efficacité de transmission des particules du tube dénudeur (85% pour l'AOS formé par ozonolyse de l' α -pinène) est donc largement sous évaluée, car elle ne prend pas en compte la

fraction des particules volatilisée après passage dans le dénudeur par modification de l'équilibre gaz/particule. Les efficacités de volatilisation du module de thermo-désorption ont été déterminées en fonction de la température, mais sont également influencées par la nature des particules et leur concentration en masse : 100% à 200°C pour une masse de $73 \mu\text{g m}^{-3}$ (AOS formé par ozonolyse du 2-butèn-1-ol) et 91% à 300°C pour une masse de $1000 \mu\text{g m}^{-3}$ (AOS formé par ozonolyse de l' α -pinène). Après correction des phénomènes de recondensation mis en évidence lors de ces expériences, l'efficacité de volatilisation atteint 96% à 250°C pour une masse de $250 \mu\text{g m}^{-3}$ (AOS formé par ozonolyse de l' α -pinène). Ces efficacités sont totalement satisfaisantes et permettent les études quantitatives de l'AOS formé en chambre de simulation atmosphérique.

Ensuite, l'optimisation des débits, du traitement du signal et des paramètres d'ionisation a permis de réaliser la calibration de produits d'oxydation de l' α -pinène. L'étude en mode MS positif et négatif des étalons étudiés a montré une très faible fragmentation pour la plupart des produits. L'instrument a également montré une excellente linéarité sur un domaine de concentration parfaitement adapté à l'étude en chambre de simulation atmosphérique, équivalent à une gamme de quelques $\mu\text{g.m}^{-3}$ à plusieurs centaines de $\mu\text{g.m}^{-3}$.

L'instrument ainsi développé a été validé lors d'une campagne de mesures en chambre de simulation atmosphérique. L'aérosol organique secondaire généré à partir de l'ozonolyse de l' α -pinène a été analysé et les résultats ont permis dans un premier temps de valider l'appareil par rapport aux résultats de la littérature concernant la composition chimique de cet aérosol. Dans un second temps, les nouveaux résultats apportés par le TDCIAMS ont été exploités, afin d'obtenir des profils temporels d'évolution de l'aérosol et de sa composition chimique. Ces profils ont notamment permis de réaliser une étude du mécanisme réactionnel. Cette étude a, en particulier, mis en évidence une voie probable de formation en phase particulière des principaux acides présents dans l'AOS, qui complèterait, au moins en partie, leur voie de formation en phase gazeuse. De plus, les profils temporels ont montré que ces acides, considérés jusqu'à récemment comme précurseurs de l'AOS, sont formés par un processus secondaire et de ce fait ne sont pas présents sous leur forme libre dans l'aérosol au début de sa formation. Une étude des premiers instants de la réaction tend à privilégier l'hypothèse selon laquelle le produit majoritaire en phase gazeuse au début de la réaction, le pinonaldéhyde, réagit avec les intermédiaires de Criegee stabilisés pour former une molécule de faible pression de vapeur qui serait à l'origine de la nucléation des aérosols.

D'autre part, l'étude de l'AOS formé par ozonolyse du 2-méthylstyrène a également mis en avant de nouveaux résultats. L'acide toluidique a été identifié comme un composé majeur de l'AOS formé (40% de la masse), formé à la fois par voie primaire et secondaire. De plus, l'augmentation des concentrations initiales de 2-méthylstyrène semble induire l'apparition d'une décroissance des concentrations d'acide toluidique au cours du temps dans l'aérosol, indiquant que cet acide est probablement consommé en phase particulaire. Ces résultats ont permis de confirmer le mécanisme d'oxydation du 2-méthylstyrène établi par la méthode SFE/GC/MS. L'analyse de l'AOS issu de l'ozonolyse de l'indène a, quant à lui, révélé la formation de nombreux produits d'oxydation. Leur évolution en fonction du temps a permis de déterminer l'ordre d'apparition des différents produits (primaires et/ou secondaires) et ainsi de confirmer et compléter le mécanisme proposé par la méthode SFE/GC/MS, cette méthode ayant été utilisée pour une analyse off-line lors des expériences d'ozonolyse du 2-méthylstyrène et de l'indène.

Le TDCIAMS offre donc de nouvelles perspectives dans l'analyse de la composition de l'aérosol organique secondaire. L'étude en temps réel de cette composition permettra de mieux comprendre les phénomènes de formation de l'aérosol et de son évolution. L'instrument est capable d'accéder à une étude qualitative de chaque système étudié avec l'évolution des produits formés en fonction du temps. Il peut également être adapté à chaque système étudié à partir d'un échantillon de composés d'étalons caractéristiques de la matrice analysée. Une calibration de chacun de ces étalons permet de réaliser une étude quantitative des produits formés.

Si le système est, tel qu'il a été mis au point, capable d'apporter des informations essentielles en rapport avec la composition de l'aérosol organique secondaire, la cinétique de la réaction, l'ordre d'apparition des produits, les mécanismes réactionnels, la formation et le vieillissement des aérosols, il est cependant limité à une utilisation en chambre de simulation atmosphérique.

En effet, les deux limitations majeures de l'appareil sont le niveau d'identification et la sensibilité. Le premier est lié à l'abondance de produits dans l'aérosol et est tributaire de l'absence d'étape de séparation à l'entrée du spectromètre de masses. La différenciation de deux produits de masses identiques et possédant les mêmes fonction chimiques est difficile, même en mode MS/MS. La sensibilité est, quant à elle, inhérente à l'efficacité d'ionisation dans la source et à l'efficacité de transmission des quadripôles. Dans sa configuration actuelle

le TDCIAMS ne peut donc pas vraisemblablement effectuer d'étude en atmosphère réelle, d'une part en raison des faibles concentrations rencontrées, d'autre part en raison du nombre très important de composés présents dans l'aérosol ambiant qui rendraient l'identification extrêmement compliquée.

Cependant, un certain nombre d'amélioration ou d'adaptation peuvent être envisagées afin de permettre soit de diversifier les applications du TDCIAMS, soit de développer, sur le même principe un appareil plus ciblé sur d'autres types d'études.

Tout d'abord, une étude sur l'optimisation des paramètres d'ionisation, focalisée sur les fragments de masse élevée (au delà de 200 uma), pourra être réalisée. En combinant ces paramètres avec une optimisation de la température de thermo-désorption visant à volatiliser les composés de haut poids moléculaire, le TDCIAMS permettra d'accéder d'une part à la structure des composés à l'origine de la formation des AOS (ozonides secondaires suggérés dans le chapitre 5), et d'autre part d'étudier les molécules issus du vieillissement de l'aérosol (polymères et/ou oligomères).

Afin d'améliorer la sensibilité de l'appareil, la conception d'un système de préconcentration en aval du dénudeur et en amont de la source APCI paraît envisageable, ce qui permettrait de réaliser des mesures de terrains. Un système inspiré du préconcentrateur du système PC-BOSS (Eatought et al., 1999) ou semblable à celui utilisé par Smith et al., 2004 serait potentiellement adaptable au TDCIAMS. D'autre part, la méthode utilisée pour la conception du TDCIAMS peut être adaptée à un appareil plus sensible comme un PTR-MS (Proton Transfert Reaction Mass Spectrometer) capable de détecter des composés présent en concentration de l'ordre de quelques ppt dans l'atmosphère.

En combinant ces modifications avec un prélèvement en parallèle sur filtre, suivie d'une analyse en CLHP/APCI/MS/MS, les incertitudes liées à l'identification des composés avec le TDCIAMS pourraient être en grande partie levées. La séparation par CLHP donnera accès à une identification poussée des composés ainsi qu'aux rapports de concentration entre les composés et l'analyse en ligne permettra de quantifier avec précision chaque fragment, pour lequel la participation de chaque isomère sera connue.

D'autre part, la modularité du système d'injection de l'aérosol dans le TDCIAMS permettra notamment d'y adapter un système DMA afin de sélectionner une taille de particules. Des études en chambre de simulation, en présence d'ensemencement, pourront ainsi apporter des informations sur les phénomènes de compétition entre nucléation et condensation, sur les interactions entre la matière organique et les noyaux préexistant acides ou non acides.

D'autre part, l'étude de la composition des particules par le TDCIAMS pourra également être étudiée en fonction de la température. En introduisant un aérosol stable de taille déterminée et augmentant progressivement la température du module de thermo-désorption, la composition de l'aérosol pourra être caractérisée comme une fonction du diamètre des particules. Cette étude pourrait permettre d'accéder à des informations structurales essentielles pour mieux comprendre les phénomènes de nucléation qui forment le cœur des aérosols, mais aussi et surtout les interactions entre les composés constitutifs de l'aérosol organique, ainsi que les interactions de la surface de l'aérosol avec le milieu ambiant. A ce titre un montage VHTDMA pourrait être envisagé et couplé avec le TDCIAMS afin d'étudier les propriétés hygroscopiques de l'aérosol.

Le TDCIAMS ouvre donc un champ d'investigation très large et apportera une contribution essentielle à une meilleure connaissance de la composition chimique et de la structure de l'AOS. Ces avancées permettront de mieux comprendre les phénomènes de formation et de vieillissement de l'aérosol, et aideront vraisemblablement à mieux appréhender le rapport des aérosols organiques avec leur environnement, notamment le rôle de la matière organique dans la capacité des aérosols à agir en tant que noyaux de condensation pour les nuages, en relation directe avec l'impact des aérosols sur le climat.

A l'heure où la pollution atmosphérique et ces impacts sur le climat et la santé sont au cœur de toutes les préoccupations, la conférence de Nairobi ne semble pas avoir apporté d'avancée majeure dans le processus entrepris pour limiter les effets du changement climatique. Si la révision du protocole de Kyoto, qui devrait débiter en 2008, ainsi que l'attitude plus ouverte de certains gros producteurs comme les Etats Unis, sont un point de départ pour la suite, le travail qui reste à accomplir est encore considérable, et les délais de plus en plus restreint. L'humanité devra, dans les années à venir, mettre en application des mesures pour le moins radicales, et à très court terme, avant que les changements climatiques ne compromettent de façon irrémédiable le devenir des futures générations.

Bibliographie

- Abas, M.R., Simoneit, B.R.T., Elias, V., Cabral, J.A. et Cardoso, J.N., Composition of higher molecular weight organic matter in smoke aerosol from biomass combustion in Amazonia, *Chemosphere* **1995**, *30*, 995-1015.
- Alfarra, M.R., Paulsen, D., Gysel, M., Garforth, A.A., Dommen, J., Prévôt, A.S.H., Worsnop, D.R., Baltensperger, U., et Coe, H., A mass spectrometric study of secondary organic aerosols formed from the photooxidation of anthropogenic and biogenic precursors in a reaction chamber, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2006**, *6*, 7747-7789.
- Allan, J.D. Thèse "An Aerosol Mass Spectrometer: Instrument Development, Data Analysis Techniques and Quantitative Atmospheric Particulate Measurements" **2004**, Manchester, UK.
- Allan, J.D., Alfarra, M.R., Bower, K.N., Coe, H., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., Aalto, P.P., Kulmala, M., Hyötyläinen, T., Cavalli, F. et Laaksonen, A., Size and composition measurements of background aerosol and new particle growth in a Finnish forest during QUEST 2 using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 315-327.
- Alvarado, A., Arey, J. et Atkinson, R., Kinetics of the gas phase reactions of OH and NO₃ radicals and O₃ with the monoterpene reaction products pinonaldehyde, caronaldehyde and sabinaketone, *J. Atmos. Chem.* **1998**, *31*, 281-297.
- Andreae, M.O. et Crutzen, P.J., Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science* **1997**, *276*, 1052-1058.
- Aschmann, S.M., Reissell, A., Atkinson, R. et Arey, J., Products of the gas phase reaction of the OH radical with alpha- and beta-pinene in the presence of NO_x, OH radical formation from the gas-phase reactions of O₃ with a series of terpenes, *J. Geophys. Chem.* **1998**, *103*, 25553-25561.
- Aschmann, S.M., Arey, J., et Atkinson, R., OH radical formation from the gas-phase reactions of O₃ with a series of terpenes, *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 4347-4355.
- Atkinson, R., et Aschmann, S.M., Kinetics of the reactions of acenaphthene and acenaphthylene and structurally-related aromatic compounds with OH and NO₃ radicals, N₂O₅ and O₃ at 296 ± 2 K, *Int. J. Chem. Kinet.* **1988**, *20*, 513-539.
- Atkinson, R. et Arey, J., Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4605-4638.
- Bahreini, R., Keywood, M.D., Ng, N.L., Varutbangkul, V., Gao, S., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Worsnop, D.R. et Jimenez, J.L., Measurements of Secondary Organic Aerosol from Oxidation of Cycloalkenes, Terpenes, and *m*-Xylene Using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 5674-5688.
- Baltensperger, U., Kalberer, M., Dommen, J., Paulsen, D., Alfarra, M.R., Coe, H., Fisseha, R., Gascho, A., Gysel, M., Nyeki, S., Sax, M., Steinbacher, M., Prevot, A.S.H.,

- Sjogren, S., Weingartner, E. et Zenobi, R., Secondary organic aerosol from anthropogenic and biogenic precursors, *Faraday Discuss.* **2005**, 130, 265-278.
- Barsanti, K.C. et Pankow, J.F., Thermodynamics of the formation of atmospheric organic particulate matter by accretion reactions—2. Dialdehydes, methylglyoxal, and diketones, *Atmos. Environ.* **2005**, 39, 6597-6607.
- Barsanti, K.C. et Pankow, J.F., Thermodynamics of the formation of atmospheric organic particulate matter by accretion reactions—Part 3: Carboxylic and dicarboxylic acids, *Atmos. Environ.* **2006**, 40, 6676-6686.
- Barton, D.H.R. et Fontana, G., Radical chemistry based on (+)-cis-pinonic and (+)-cis-pinonic acids, *Synth. Commun.* **1996**, 26, 1953-68.
- Bauer, H., Kasper-Giebl, A., Löflund, M., Giebl, H., Hitznerberger, R., Zibuschka, F. et Puxbaum, H., The contribution of bacteria and fungal spores to the organic carbon content of cloud water, precipitation and aerosols, *Atmos. Res.* **2002**, 64, 109-119.
- Berndt, T., Böge, O. et Stratmann, F., Gas-phase ozonolysis of α -pinene: gaseous products and particle formation, *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 3933-3945.
- Bignozzi, C.A., Maldotti, A., Chiorboli, C., Bartocci, C. et Carassiti V., Kinetics and mechanism of reactions between aromatic olefins and hydroxyl radicals, *Int. J. Chem. Kinet.* **1981**, 13, 1235-1242.
- Bilde, S.M. et Pandis S.N., Evaporation Rates and Vapor Pressures of Individual Aerosol Species Formed in the Atmospheric Oxidation of α - and β -pinene, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 3344-3349.
- Bond, T.C., Streets, D.G., Yarber, K.F., Nelson, S.M., Woo, J.H. et Klimont, Z., A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion, *J. Geophys. Res.* **2004**, 109, D14203.
- Bonn B., Schuster G. et Moortgat G.K., Influence of Water Vapor on the Process of New Particle Formation during Monoterpene Ozonolysis, *The Journal of Physical Chemistry A* **2002a**, 106, 2869-2881.
- Bonn, B. et Moortgat, G.K., New particle formation during α - and β -pinene oxidation by O_3 , OH and NO_3 , and the influence of water vapour: particle size distribution studies, *Atmos. Chem. Phys.* **2002b**, 2, 183-196.
- Calogirou, A., Larsen, B.R. et Kotzias, D., Gas-phase terpene oxidation products: a review, *Atmos. Environ.* **1999**, 33, 1423-1439.
- Calvert, J. G., Becker, K. H. et Atkinson, R. *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons*, Oxford University Press, **2002**.
- Capouet, M., Peeters, J., Nozière, B. et Müller, J.-F., Alpha-pinene oxidation by OH: simulations of laboratory experiments, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, 4, 2285-2311.
- Capouet, M. et Müller J.-F., A group contribution method for estimating the vapour pressures of α -pinene

- oxidation products, *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, 6, 1455-1467.
- Carvalho, A.C., Pio, C., Santos, C. et Alves, C., Particulate carbon in the atmosphere of a Finnish forest and a German anthropogenically influenced grassland, *Atmos. Res.* **2006**, 80, 133-150.
- Chan, C.C., Vainer, L., Martin, J.W. et Williams, D.T., Determination of organic contaminants in residential indoor air using an adsorption-thermal desorption technique, *J. Air Waste Manage. Assoc.* **1990**, 40, 62-67.
- Chiappini, L., Perraudin, E., Durand-Jolibois, E. et Doussin, J.F., Development of a supercritical fluid extraction-gas chromatography-mass spectrometry method for the identification of highly polar compounds in secondary organic aerosols formed from biogenic hydrocarbons in smog chamber experiments, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 386, 1749-1759.
- Chiappini, L. Thèse "Développement d'une technique d'analyse pour l'étude de la composition chimique et des voies de formation de l'aérosol organique secondaire en atmosphère simulée" **2006**, Paris 7^{ème}, France.
- Christoffersen, T.S., Hjorth, J., Horie, O., Jensen, N.R., Kotzias, D., Molander, L.L., Neeb, P., Ruppert, L., Winterhalter, R., Virkkula, A., Wirtz, K. et Larsen, B.R., cis-pinic acid, a possible precursor for organic aerosol formation from ozonolysis of α -pinene - effect of HCHO and HCOOH addition on product and aerosol formation, *Atmos. Environ.* **1998**, 32, 1657-1661.
- Chung, S.H. et Seinfeld, J.H., Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols, *J. Geophys. Res.* **2002**, 107, D19, 4407.
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., Artaxo, P. et Maenhaut, W., Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene, *Science* **2004a**, 303, 1173-1176.
- Claeys, M., Wang, W., Ion, A.C., Kourtchev, I., Gelencser, A. et Maenhaut, W., Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide, *Atmos. Environ.* **2004b**, 38, 4093-4098.
- Cocker III, D.R., Clegg, S.L., Flagan, R.C., et Seinfeld J.H., The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol. Part I: α -pinene/ozone system, *Atmos. Environ.* **2001a**, 35, 6049-6072.
- Cocker III, D.R., Flagan, R.C. et Seinfeld, J.H., State-of-the-Art Chamber Facility for Studying Atmospheric Aerosol Chemistry, *Environ. Sci. Technol.* **2001b**, 35, 2594-2601.
- Czizco, D.J., DeMott, P.J., Brock, C., Hudson, P.K., Jesse, B., Kreidenweis, S.M., Prenni, A.J., Schreiner, J., Thomson, D.S. et Murphy, D.M., A Method for Single Particle Mass Spectrometry of Ice Nuclei, *Aerosol Sci. Technol.* **2003**, 27, 460-470.
- Czoschke, N.M., Jang M. et Kamens, R.M., Effect of acidic seed on

- biogenic secondary organic aerosol growth, *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 4287-4299.
- Delmas, R., Mégie, G. et Puech, V.-H. *Physique et chimie de l'atmosphère* Editions Belin, collection Echelles, **2005**.
- Derwent, R.G., Collins, W.J., Jenkin, M.E., Johnson, C.E. et Stevenson, D.S., The global distribution of secondary particulate matter in a 3-D Lagrangian chemistry transport model, *J. Atmos. Chem.* **2003**, 44, 57-95.
- Ding, Y., Pang, Y. et Eatough, D.J., High-Volume Diffusion Denuder Sampler for the Routine Monitoring of Fine Particulate Matter: I. Design and Optimization of the PC-BOSS, *Aerosol Sci. Technol.* **2002**, 36, 369-382.
- Docherty, K.S., Wu, W., Lim, Y.B. et Ziemann, P.J., Contributions of Organic Peroxides to Secondary Aerosol Formed from Reactions of Monoterpenes with O₃, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 4049-4059.
- Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G. et Speizer, F.E., An association between air pollution and mortality in six U.S. cities, *The New England Journal of Medicine* **1993**, 329, 1753-1759.
- Donahue, N.M., Huff Hartz, K.E., Chuong, B., Presto, A.A., Stanier, C.O., Rosenhorn, T., Robinson, A.L. et Pandis, S.N., Critical factors determining the variation in SOA yields from terpene ozonolysis: A combined experimental and computational study, *Faraday Discuss.* **2005**, 130, 295.
- Eatough, D.J., Aghdaie, N., Cottam, M., Gammon, T., Hansen, L.D., Lewis, E.A. et Farber, R.J., Loss of Semi-Volatile Organic Compounds from Particles During Sampling on Filters, *Transaction of Visibility and Fine Particles. Air and Waste Management Association* **1990**, 146-156.
- Eatough, D.J., Wadsworth, A., Eatough, D.A., Crawford, J.W., Hansen, L.D. et Lewis, E.A., A multi-system, multichannel diffusion denuder sampler for the determination of fine particulate organic material in the atmosphere, *Atmos. Environ., Part A: General Topics* **1993**, 27A, 1213-1219.
- Eatough, D.J., Obeidi, F., Pang, Y., Ding, Y., Eatough, N.L. et Wilson, W., Integrated and real-time diffusion denuder sampler for PM_{2.5}, *Atmos. Environ.* **1999**, 33, 2835-2844.
- Eatough, D.J., Long, R.W., Modey, W.K. et Eatough, N.L., Semi-volatile secondary organic aerosol in urban atmospheres: meeting a measurement challenge, *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 1277-1282.
- Fan, Z., Chen, D., Birla, P. et Kamens, R.M., Modeling of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon formation and decay in the atmosphere, *Atmos. Environ.* **1995**, 29, 1171-1181.
- Fick, J., Pommera, L., Nilssonb, C. et Andersson B., Effect of OH radicals, relative humidity, and time on the composition of the products formed in the ozonolysis of α -pinene, *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 4087-4096.

- Finlayson-Pitts, B.J. et Pitts, J.N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, **2000**.
- Forstner, H.J.L., Seinfeld, J.H. et Flagan, R.C., Molecular speciation of secondary organic aerosol from photo-oxidation of the higher alkenes: 1-octene and 1-decene, *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 1953-1964.
- François, S., Perraud, V., Pflieger, M., Monod, A. et Wortham, H., Comparative study of glass tube and mist chamber sampling techniques for the analysis of gaseous carbonyl compounds, *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 6642-6653.
- Freinberg, M. *Validation des methodes d'analyse*, Editions Dunod, **2004**.
- Gao, S., Ng, N.L., Keywood, M., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Chung, S.H., Nenes, A., He, J., Yoo, K.Y., Beauchamp, J.L., Hodyss, R.P., Flagan, R.C., et Seinfeld, J.H., Particle Phase Acidity and Oligomer Formation in Secondary Organic Aerosol, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 6582-6589.
- Glasius, M., Calogirou, A., Jensen, N.R., Hjorth, J. et Nielsen, C.J., Kinetic study of gas-phase reactions of pinonaldehyde and structurally related compounds, *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, 523-533.
- Glasius, M., Lahaniati, M., Calogirou, A., Di Bella, D., Jensen, N.R., Hjorth, J., Kotzias, D., et Larsen, B.R., Carboxylic acids in secondary aerosols from the oxidation of cyclic monoterpenes by ozone, *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 1001-1010.
- Goriaux, M., Jourdain, B., Temime, B., Besombes, J.-L., Marchand, N., Albinet, A., Leoz-Garziandia, E. et Wortham, H., Field comparison of particulate PAH measurements using a low-flow denuder device and conventional sampling systems, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 6398-6404.
- Griffin, R.J., Cocker III, D.R., Flagan, R.C. et Seinfeld, J.H., Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *J. Geophys. Res.* **1999a**, *104*, 3555-3567.
- Griffin, R.J., Cocker III, D.R., Seinfeld, J.H. et Dabdub, D., Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons, *Geophys. Res. Lett.* **1999b**, *26*, 2721-2724.
- Griffin, R.J., Cocker III, D.R. et Seinfeld, J.H., Incremental Aerosol Reactivity: Application to Aromatic and Biogenic Hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.* **1999c**, *33*, 2403-2408.
- Grosjean, D. et Fung, K., Hydrocarbons and carbonyls in Los Angeles air *J. Air Pollut. Control Assoc.* **1984**, *34*, 537-543.
- Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J. et Zimmerman, P., A Global Model of Natural Volatile Organic Compound Emissions, *J. Geophys. Res.* **1995**, *100*, 8873-8892.
- Hakola, H., Arey, J., Aschmann, S.M. et Atkinson, R., Product formation from the gas phase reactions of OH

- radicals and O₃ with a series of monoterpenes, *J. Atmos. Chem.* **1994**, *18*, 75-102.
- Hallquist, M., Wängberg, I. et Ljungström, E., Atmospheric fate of carbonyl oxidation products originating from α -pinene and Δ^3 -carene: Determination of rate of reaction with OH and NO₃ radicals, UV adsorption cross section and vapor pressures, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 3166-3172.
- Hansen, K.J., Hansen, B.N., Cravens, E. et Sievers, R.E., Supercritical Fluid Extraction Gas-Chromatographic Analysis of Organic Compounds in Atmospheric Aerosols, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 3541-3549.
- Hartwell, T.D., Perritt, R.L., Pellizzari, E.D. et Michael, L.C., Results from the 1987 total exposure assessment methodology (team) study in Southern California, *Atmos. Environ.* **1992**, *26A*, 1519-1527.
- Hearn, J.D. et Smith, G.D., A Chemical Ionization Mass Spectrometry Method for the Online Analysis of Organic Aerosols, *Anal. Chem.* **2004a**, *76*, 2820-2826.
- Hearn, J.D. et Smith, G.D., Kinetics and Product Studies for Ozonolysis Reactions of Organic Particles Using Aerosol CIMS, *J. Phys. Chem. A* **2004b**, *108*, 10019-10029.
- Hoffmann, T., Odum, J.R., Bowman, F., Collins, D., Klockow, D., Flagan, R.C. et Seinfeld, J.H., Formation of Organic Aerosols from the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons, *J. Atmos. Chem.* **1997**, *26*, 189-222.
- Hoffmann, T., Bandur, R., Marggraf, U. et Linscheid, M., Molecular composition of organic aerosols formed in the α -pinene/O₃ reaction: implications for new particle formation processes, *J. Geophys. Res.* **1998**, *103*, 25569-25578.
- Hoffmann, T., Bandur, R., Hoffmann, S. et Warscheid, B., On-line characterization of gaseous and particulate organic analytes using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Spectrochimica Acta B* **2002**, *57*, 1635-1647.
- Iinuma, Y., Böge, O., Miao, Y., Sierau, B., Gnauk, T. et Herrmann, H., Laboratory studies on secondary organic aerosol formation from terpenes, *Faraday Discuss.* **2005**, *130*, 279-294.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) : "Climate Change: The Scientific Basis", Cambridge University Press, **2001**, UK.
- Jang, M. et Kamens, R.M., Newly characterized products and composition of secondary aerosols from reaction of α -pinene with ozone, *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 459-474.
- Jang, M. et Kamens, R.M., Characterization of secondary aerosol from the photo-oxidation of toluene in the presence of NO_x and 1-propene, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 3626-3639.
- Jang, M., Czoschke, N.M., Lee, S., Kamens, R.M., Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle phase reactions, *Science* **2002**, *298*, 814-817.
- Jang, M., Carroll, B., Chandramouli, B. et Kamens, R.M., Particle growth by

- acid-catalyzed heterogeneous reactions of organic carbonyls on preexisting aerosols, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 3828-3837.
- Jaoui, M. et Kamens, R.M., Photolysis study of gas phase pinonaldehyde in the presence of natural sunlight, *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 1835-1851.
- Jayne, J.T., Leard, D.C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K.A., Kolb, C.E. et Worsnop, D.R., Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles, *Aerosol Sci. Technol.* **2000**, *33*, 49-70.
- Jenkin, M.E., Shallcross, D.E. et 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, *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 2837-2837.
- Jenkin, M.E., Modelling the formation and composition of secondary organic aerosol from α - and β -pinene ozonolysis using MCM v3, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 1741-1757.
- Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Shi, Q., Kolb, C.E., Worsnop, D.R., Yourshaw, I., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C., Zhang, X., Smith, K.A., Morris, J.W. et Davidovits, P., Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *J. Geophys. Res.* **2003**, *108*, 8425.
- Jimenez, J.-L. "Aerosol Mass Spectrometry Part 2: Thermal Desorption Techniques." *American Association for Aerosol Research (AAAR), Annual Conference*, Atlanta, GA, **2004**.
- Jonsson, A.M., Hallquist, M. et Ljungström, E., Impact of humidity on the ozone initiated oxidation of limonene, Δ -carene and α -pinene, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 188-194.
- Kalberer, M., Paulsen, D., Sax, M., Steinbacher, M., Dommen, J., Prevot, A.S.H., Fisseha, R., Weingartner, E., Frankevich, V., Zenobi, R. et Baltensperger, U., Identification of Polymers as Major Components of Atmospheric Organic Aerosols, *Science* **2004**, *303*, 1659-1662.
- Kalberer, M., Sax, M. et Samburova, V., Molecular Size Evolution of Oligomers in Organic Aerosols Collected in Urban Atmospheres and Generated in a Smog Chamber, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 5917-5922.
- Kamens, R.K. et Coe, D.L., A Large Gas-Phase Stripping Device to Investigate Rates of PAH Evaporation from Airborne Diesel Soot Particles, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 1830-1833.
- Kamens, R., Jang, M., Chien, C.-J. et Leach, K., Aerosol formation from the reaction of α -pinene and ozone using a gas phase kinetics-aerosol partitioning model, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 1430-1438.
- Kamens, R.M. et Jaoui, M., Modelling aerosol formation from α -pinene + NO_x in the presence of natural sunlight using gas phase kinetics and gas-particle partitioning theory, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1394-1405.
- Kanakidou, M., Tsigaridis, K., Dentener, F.J. et Crutzen, P.J., Human-activity-enhanced formation of

- organic aerosols by biogenic hydrocarbon oxidation, *J. Geophys. Res.* **2000**, *105*, 9243-9254.
- 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., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G. et Wilson, J., Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 1053-1123.
- Kavouras, I.G., Mihalopoulos, N. et Stephanou, E.G., Secondary organic aerosol formation vs primary organic aerosol emission: In situ evidence for the chemical coupling between monoterpene acidic photooxidation products and new particle formation over forests, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 1028-1037.
- Koch, S., Winterhalter, R., Uherek, E., Kolloff, A., Neeb, P. et Moortgat, G.K., Formation of new particles in the gas-phase ozonolysis of monoterpenes, *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 4031-4042.
- Kourtchev, I., Ruuskanen, T. Maenhaut, W., Kulmala, M. et Claeys, M., Observation of 2-methyltetrols and related photo-oxidation products of isoprene in boreal forest aerosols from Hyytiälä, Finland, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 2761-2770.
- Kückelmann, U., Warscheid, B., et Hoffmann, T., On-Line Characterization of Organic Aerosols Formed from Biogenic Precursors Using Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 1905-1912.
- Kulmala, M., Pirjola, L. et Makela, J.M., Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles, *Nature* **2000**, *404*, 66-69.
- Kulmala, M., Laakso, L., Lehtinen, K.E.J., Riipinen, I., Dal Maso, M., Anttila, T., Kerminen, V.-M., Hörrak, U., Vana, M. et Tammet, H., Initial steps of aerosol growth, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 2553-2560.
- Kwok, E.S.C., Atkinson, R. et Arey, J., Kinetics of the gas-phase reactions of indan, indene, fluorene, and 9,10-dihydroanthracene with OH radicals, NO₃ radicals, and O₃, *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, *29*, 299-309.
- Laden, F., Neas, L.M., Dockery D.W. et Schwartz J., Association of Fine Particulate Matter from Different Sources with Daily Mortality in Six U.S. Cities, *Environmental Health Perspectives* **2000**, *108*, 941-947.
- Larsen, B.R., Bella, D.D., Glasius, M., Winterhalter, R., Jense, N.R. et Hjorth, J., Gas-phase OH oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products, *J. Atmos. Chem.* **2001**, *28*, 231-276.
- Lee, A., Goldstein, A.H., Keywood, M.D., Gao, S., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Ng, N.L., Flagan, R.C. et Seinfeld, J.H., Gas-phase products and secondary aerosol yields from the ozonolysis of ten different terpenes, *J. Geophys. Res.* **2006**, *111*, D07302.
- Lee, S. et Kamens, R.M., Particle nucleation from the reaction of α -pinene and O₃, *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 6822-6832.

- Limbeck, A., Kulmala, M. et Puxbaum, H., Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles, *Geophys. Res. Lett.* **2003**, *30*, 1996.
- Lioussé, C., Penner, J.E., Chuang, C., Walton, J.J., Eddleman, H. et Cachier, H., A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols, *J. Geophys. Res.* **1996**, *101*, 19411-19432.
- Marchand, N., Besombes, J.L., Chervon, N., Masclet, P., Aymoz, G. et Jaffrezo, J.L., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal patterns, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 1167-1181.
- Marcolli, C., Luo, B.P., Peter, T. et Wienhold, F.G., Internal mixing of the organic aerosol by gas phase diffusion of semivolatile organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 2593-2599.
- Mc Murry, P.H., A review of atmospheric aerosol measurements, *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 1959-1999.
- Na, K., Song, C. et Cocker III, D.R., Formation of secondary organic aerosol from the reaction of styrene with ozone in the presence and absence of ammonia and water, *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 1889-1900.
- Namiesnik, J., Gorecki, T., Kozdron-Zabiegala, B. et Lukasiak, J., Indoor air quality (IAQ), pollutants, their sources and concentration levels, *Build. Environ.* **1992**, *27*, 339-356.
- Nelson, P.F., Quigley, S.M., et Smith, M.Y., Sources of atmospheric hydrocarbons in Sydney: A quantitative determination using a source reconciliation technique, *Atmos. Environ.* **1983**, *17*, 439-449.
- Nozière, B., Barnes, I., Becker, K.-H., Product study and mechanisms of the reactions of α -pinene and of pinonaldehyde with OH radicals, *J. Geophys. Res.* **1999**, *104*, 23645-23656.
- O'Dowd, C.D., Facchini, M.C., Cavalli, F., Ceburnis, D., Mircea, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Yoon, Y.J. et Putaud, J.-P., Biogenically driven organic contribution to marine aerosol, *Nature* **2004**, *431*, 676-680.
- Odum, J.R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R.C. et Seinfeld, J.H., Gas/Particle partitioning and secondary organic aerosol yields, *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 2580-2585.
- Odum, J.R., Jungkamp, T.P.W., Griffin, R.J., Flagan, R.C. et Seinfeld, J.H., The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor, *Science* **1997**, *276*, 96-99.
- Öktem, B., Tolocka, M.P. et Johnston, M.V., On-Line Analysis of Organic Components in Fine and Ultrafine Particles by Photoionization Aerosol Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 253-261.
- Orlando, J.J., Nozière, B., Tyndall, G.S., Orzechowska, G.E., Paulson, S.E. et Rudich, Y., Product studies of the OH- and ozone-initiated oxidation of some monoterpenes, *J. Geophys. Res.* **2000**, *105*, 11561-1172.

- Pankow, J.F., Seinfeld, J.H., Asher, W.E. et Erdakos, G.B., Modelling the formation of secondary organic aerosol. 1. Application of theoretical principles to measurements obtained in the α -pinene/, β -pinene/, sabinene/, Δ^3 -carene/, and cyclohexane/ozone systems, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 1164-1172.
- Paulsen D., Dommen J., Kalberer M., Prevot A.S.H., Richter R., Sax M., Steinbacher M., Weingartner E. et Baltensperger U., Secondary Organic Aerosol Formation by Irradiation of 1,3,5-Trimethylbenzene-NO_x-H₂O in a New Reaction Chamber for Atmospheric Chemistry and Physics, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 2668-2678.
- Paulsen, D., Weingartner, E., Alfarra, M.R. et Baltensperger, U.J., Volatility measurements of photochemically and nebulizer-generated organic aerosol particles, *J. Aerosol Sci.* **2006**, 37, 1025-1051.
- Philippin, S., Wiedensohler, A. et Stratmann, F., Measurements of non-volatile fractions of pollution aerosols with an eight-tube volatility tandem differential mobility analyzer (VTDMA-8), *J. Aerosol Sci.* **2004**, 35, 185-203.
- Prather, K.A., Nordmeyer, T. et Salt, K., Real-time characterization of individual aerosol particles using time-of-flight mass spectrometry, *Anal. Chem.* **1994**, 66, 1403-1407.
- Presto, A.A., Huff Hartz, K.E. et Donahue, N.M., Secondary Organic Aerosol Production from Terpene Ozonolysis. 1. Effect of UV Radiation, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 7036-7045.
- Putaud, J.P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Ten Brink, H., Tørseth, K. et Wiedensohler, A., A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmos. Environ.* **2004**, 38, 2579-2595.
- Reissell, A., Harry, C., Aschmann, S.M., Atkinson, R. et Arey, J., Formation of acetone from the OH- and O₃-initiated reactions of a series of monoterpenes, *J. Geophys. Res.* **1999**, 104, 13869-13879.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R. et Simoneit B.R.T., Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants, *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 2700-2711.
- Rogge, W., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R. et Simoneit B.R.T., Sources of Fine Organic Aerosol. 9. Pine, Oak, and Synthetic Log Combustion in Residential Fireplaces, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 13-22.
- Rohr, A.C., Weschler, C.J., Koutrakis, P. et Spengler, J.D., Generation and Quantification of Ultrafine Particles through Terpene/Ozone Reaction in a Chamber Setting, *Aerosol Sci. Technol.* **2003**, 37, 65-78.
- Rose, D., Wehner, B., Ketzler, M., Engler, C., Voigtländer, J., Tuch, T., et Wiedensohler, A., Atmospheric

- number size distributions of soot particles and estimation of emission factors, *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 1021-1031.
- Rothweiler, H., Waeger, P.A. et Schlatter, C., Volatile organic compounds and some very volatile organic compounds in new and recently renovated buildings in Switzerland, *Atmos. Environ.* **1992**, *26A*, 2219-2225.
- Sadezky, A., Chaimbault, P., Mellouki, A., Römpp, A., Winterhalter, R., Le Bras, G. et Moortgat, G.K., Formation of secondary organic aerosol and oligomers from the ozonolysis of enol ethers, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2006**, *6*, 5629-5670.
- Schauer, J.J., Rogge, W.F., Hidemann, L.M., Mazurek, M.A. et Cass, G.R., Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers, *Atmos. Environ.* **1996**, *30*, 3837-3855.
- Schauer, J.J., Fraser, M.P., Cass, G.R. et Simoneit, B.R.T., Source Reconciliation of Atmospheric Gas-Phase and Particle-Phase Pollutants during a Severe Photochemical Smog Episode, *Environ. Sci. Technol.* **2002a**, *36*, 3806-3814.
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R. et Simoneit, B.R.T., Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C₁-C₃₂ Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles, *Environ. Sci. Technol.* **2002b**, *36*, 1169-1180.
- Schrader, W., Geiger, J. et Godejohann, M., Studies of complex reactions using modern hyphenated methods: α -Pinene ozonolysis as a model reaction, *J. Chromatography A* **2005**, *1075*, 185-196.
- Seinfeld, J.H. et Pandis, S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*, John Wiley, New York, **1998**.
- Seinfeld, J.H., Erdakos, G.B., Asher, W.E. et Pankow, J.F., Modeling the Formation of Secondary Organic Aerosol (SOA). 2. The Predicted Effects of Relative Humidity on Aerosol Formation in the α -Pinene-, β -Pinene-, Sabinene-, Δ^3 -Carene-, and Cyclohexene-Ozone Systems, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1806-1817.
- Seinfeld, J. H. et Pankow, J.F., Organic Atmospheric Particulate Material, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 121-140.
- Simoneit, B.R.T., A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **1999**, *6*, 159-169.
- Smith, J.N., Moore, K.F., McMurry, P.H. et Eisele, F.L., Atmospheric Measurements of Sub-20 nm Diameter Particle Chemical Composition by Thermal Desorption Chemical Ionization Mass Spectrometry, *Aerosol Sci. Technol.* **2004**, *38*, 100-110.
- Spicer, C. W., Holdren, M. W., Smith, D. L., Hughes, D. P. et Smith, M. D., Chemical composition of exhaust from aircraft turbine engines, *J. Eng. Gas Turbines Power* **1992**, *114*, 111-117.
- Stenby, C., Pöschl, U., von Hessberg, P., Bilde, M., Nielsen, O.J., Moortgat, G.K., Temperature dependence of secondary organic aerosol yield

- from the ozonolysis of β -pinene, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2006**, 6, 10275-10297.
- Stier, P., Feichter, J., Roeckner, E., Kloster, S. et Esch, M., The evolution of the global aerosol system in a transient climate simulation from 1860 to 2100, *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, 6, 3059-3076.
- Suess, D.T. et Prather, K.A., Mass spectrometry of aerosols, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3007-3035.
- Sullivan, R.C. et Prather, K.A., Recent Advances in Our Understanding of Atmospheric Chemistry and Climate Made Possible by On-Line Aerosol Analysis Instrumentation, *Anal. Chem.* **2005**, 77, 3861-3886.
- Takekawa, H., Minoura, H. et Yamazaki, S., Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons, *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 3413-3424.
- Temime-Roussel, B., Monod, A., Massiani, C. et Wortham, H., Evaluation of an annular denuder tubes for atmospheric PAH partitioning studies—1: evaluation of the trapping efficiency of gaseous PAHS, *Atmos. Environ.* **2004a**, 38, 1913-1924.
- Temime-Roussel, B., Monod, A., Massiani, C. et Wortham, H., Evaluation of an annular denuder for atmospheric PAH partitioning studies—2: evaluation of mass and number particle losses, *Atmos. Environ.* **2004b**, 38, 1925-1932.
- Tobias, H.J., Kooiman, P.M., Docherty, K.S. et Ziemann, P.J., Real-Time Chemical Analysis of Organic Aerosols Using a Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer, *Aerosol Sci. Technol.* **2000**, 33, 170-190.
- Tolocka, M.P., Jang, M., Ginter, J., Cox, F., Kamens, R. et Johnston, M., Formation of Oligomers in Secondary Organic Aerosol, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 1428-1434.
- Tolocka, M.P., Heaton, K.J., Dreyfus, M.A., Wang, S., Zordan, C.A., Saul, T.D. et Johnston, M.V., Chemistry of Particle Inception and Growth during α -Pinene Ozonolysis, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 1843-1848.
- Tsigradis, K. et Kanakidou, M., Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: A sensitivity analysis, *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, 3, 2879-2929.
- Tuazon, E.C., Arey, J., Atkinson, R. et Aschmann, S., Gas-phase reactions of 2-vinylpyridine and styrene with hydroxyl and NO_3 radicals and ozone, *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 1832-1841.
- Turpin, B.J., Huntzicker, J.J. et Hering S.V., Investigation of organic aerosol sampling artifacts in the Los Angeles basin, *Atmos. Environ.* **1994**, 28, 3061-3071.
- Turpin, B.J., Saxena, P., Andrews, E., Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, *Atmos. Environ.* **2000**, 34, 2983-3013.
- Van den Bergh, V., Vanhees, I., De Boer, R., Compernelle, F. et Vincker, C., Identification of the oxidation products of the reaction between α -

- pinene and hydroxyl radicals by gas and high-performance liquid chromatography with mass spectrometric detection, *J. Chromatography A* **2000**, 896, 135-148.
- VanReken, T.M., Greenberg, J.P., Harley, P.C., Guenther, A.B. et Smith, J.N., Direct measurement of particle formation and growth from the oxidation of biogenic emissions, *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, 6, 4403-4413.
- Villani, P., Laj, P., Daugeron, D., Duplissy, J. et Marchand N., European Aerosol Conference **2004**. 6-10 September, Budapest, Hongrie.
- Voisin, D., Smith, J.N., Sakurai, H., McMurry, P.H. et Eisele, F.L., Thermal Desorption Chemical Ionization Mass Spectrometer for Ultrafine Particle Chemical Composition, *Aerosol Sci. Technol.* **2003**, 37, 471-475.
- Warscheid, B. et Hoffmann, T., Structural elucidation of monoterpene oxidation products by ion trap fragmentation using on-line atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry in the negative ion mode, *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.* **2001a**, 15, 2259-2272.
- Warscheid, B. et Hoffmann, T., On-line measurements of α -pinene ozonolysis products using an atmospheric pressure chemical ionisation ion-trap mass spectrometer, *Atmos. Environ.* **2001b**, 35, 2927-2940.
- Warscheid, B. et Hoffmann, T., Direct analysis of highly oxidised organic aerosol constituents by on-line ion trap mass spectrometry in the negative-ion mode, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2002**, 16, 496-504.
- Warscheid, B., Kückelmann, U. et Hoffmann, T., Direct Quantitative Analysis of Organic Compounds in the Gas and Particle Phase Using a Modified Atmospheric Pressure Chemical Ionization Source in Combination with Ion Trap Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* **2003**, 75, 1410-1417.
- Wehner, B., Phillipin, S. et Wiedensohler, A., Design and calibration of a thermodenuder with an improved heating unit to measure the size-dependent volatile fraction of aerosol particles, *J. Aerosol Sci.* **2002**, 33, 1087-1093.
- Weschler, C.J., Hodgson, A.T. et Wooley, J.D., Indoor chemistry: ozone, volatile organic compounds, and carpets, *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 26, 2371-2377.
- Winterhalter, R., Van Dingenen, R., Larsen, B.R., Jensen, N.R. et Hjorth, J., LC-MS analysis of aerosol particles from the oxidation of α -pinene by ozone and OH-radicals, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2003**, 3, 1-39.
- Wisthaler, A., Jensen, N.R., Winterhalter, R., Lindinger, W. et Hjorth, J., Measurements of acetone and other gas phase product yields from the OH-initiated oxidation of terpenes by proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS), *Atmos. Environ.* **2001**, 35, 6181-6191.
- Yu, J., Flagan, R.C. et Seinfeld, J.H., Identification of Products Containing -COOH, -OH, and -C=O in Atmospheric Oxidation of

- Hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 2357-2370.
- Yu, J., Griffin, R.J., Cocker III, D.R., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. et Blanchard, P., Observation of gaseous and particulate products of monoterpene oxidation in forest atmospheres, *Geophys. Res. Lett.* **1999a**, 26, 1145-1148.
- Yu, J., Cocker III, D.R., Griffin, R.J., Flagan, R.C. et Seinfeld, J.H., Gas-phase ozone oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products, *J. Atmos. Chem.* **1999b**, 34, 207-258.
- Zhang, J., Wilson, W.E. et Lloy', P.J., Indoor Air Chemistry: Formation of Organic Acids and Aldehydes, *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 28, 1975-1982.
- Zhang, Q., Stanier, C.O., Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., Pandis, S.N. et Jimenez, J.L. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 4797-4809.
- Zhao, L., Li, P. et Yalkowsky, S.H., Insights into the Chemistry of New Particle Formation and Growth Events in Pittsburgh Based on Aerosol Mass Spectrometry, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1999**, 39, 1112-1116.
- Ziemann, P.J., Evidence for Low-Volatility Diacyl Peroxides as a Nucleating Agent and Major Component of Aerosol Formed from Reactions of O₃ with Cyclohexene and Homologous Compounds, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 4390-4402.

Liste des abréviations

A-CIMS : spectromètre de masses ‘aérosol’ à ionisation chimique (Aerosol Chemical Ionisation Mass Spectrometer)

AMS : spectromètre de masses ‘aérosol’ (Aerosol Mass Spectrometer)

AOS : aérosol organique secondaire

APCI-MS : spectromètre de masses à ionisation chimique à pression atmosphérique (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation Mass Spectrometer)

ATOFMS : spectromètre de masses ‘aérosol’ à temps de vol (Aerosol Time of Flight Mass Spectrometer)

BVOC : composés organiques volatils biogéniques (Biogenic Volatil Organic Compounds)

CI : Intermédiaire de Criegee (Criegee Intermediate)

CLHP : Chromatographie Liquide Haute Performance

COV : composé organique volatil

CPC : Compteur de particules à condensation

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse

CSA : chambre de simulation atmosphérique

DMA : analyseur de mobilité différentielle (Differential Mobility Analyser)

EC : carbone élémentaire (Elemental Carbon)

EI : Impact électronique (Electronique Impact)

GC/MS : Chromatographie Gazeuse/Spectrométrie de Masse (Gas Chromatography/Mass Spectrometry)

GIEC : Groupe d’Expert Intergouvernemental sur l’Evolution du Climat

HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

2-H-3-P : 2-Hydroxy-3-Pinanone

HULIS : substance humique (HUmic LIke Substance)

IRTF : spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier

LCSR : Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs

LDI-MS : Spectromètre de Masses à Désorption/Ionisation Laser (Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometer)

LISA : Laboratoire Inter-Universitaire des Systèmes Atmosphériques

MS : spectrométrie de masse (Mass Spectrometry)

OC : carbone organique (Organic Carbon)

PC-BOSS : concentrateur de particules – système d'échantillonnage de la matière organique (Particulate Concentrator Brigham Young University Organic Sampling System)

Peek : polyétheréthercétone

PIAMS : Spectromètre de Masses 'Aérosol' à Photo-Ionisation (Photo-Ionisation Aerosol Mass Spectrometer)

PM : particules (Particulate Matter)

PRIMEQUAL : Programme de Recherche Interorganisme pour une MEilleure QUALité de l'air

SFE-GC-MS : Extraction par Fluide Supercritique - Chromatographie Gazeuse – Spectrométrie de Masses (Supercritical Fluid Extraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

SMPS : classifieur électrostatique de particules (Scanning Mobility Particle Sizer)

TDCIAMS : Spectromètre de Masses 'Aérosol' à Thermo-Désorption et Ionisation Chimique (Thermal Desorption Chemical Ionization Aerosol Mass Spectrometer)

TDCIMS : Spectromètre de Masses à Thermo-Désorption et Ionisation Chimique (Thermal Desorption Chemical Ionisation Mass Spectrometer)

TDPBMS : Spectromètre de Masses 'Aérosol' à Thermo-Désorption (Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer)

UCM : Fraction non résolue (Unresolved Complex Mixture)

VFR : Fraction Volumique Résiduelle (Volume Fraction Remaining)

VH-TDMA : Volatility Hygroscopicity-Tandem Differential Mobility Analyser

V-SMPS : Volatility-Scanning Mobility Particle Sizer

V-TDMA : Volatility-Tandem Differential Mobility Analyser

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 1 : L'aérosol organique : Formation, impacts et caractérisation chimique

| | |
|---|----|
| Tableau 1-1 : émissions des sources de l'aérosol organique primaire (anthropique). | 15 |
| Tableau 1-2 : émissions des composés biogéniques dans l'atmosphère | 18 |
| Tableau 1-3 : production massique globale d'AOS à partir des COV biogéniques et des terpènes. | 19 |
| Tableau 1-4 : Concentration atmosphérique de l'OC et contribution massique aux particules en Europe. | 21 |
| Tableau 1-5 : contribution de l'aérosol organique secondaire à l'aérosol organique total dans différentes régions du globe..... | 22 |
| Tableau 1-6 : principaux spectromètres de masse utilisant la thermo-désorption et l'ionisation chimique..... | 59 |

Chapitre 2 : De l'APCI/MS/MS au TDCIAMS

| | |
|---|----|
| Tableau 2-1 : caractéristiques du spectromètre de masse 1200 L Varian. | 70 |
|---|----|

Chapitre 3 : Caractérisation des performances et calibration du TDCIAMS

| | |
|---|----|
| Tableau 3-1: Conditions expérimentales lors de l'ozonolyse du 2-butèn-1-ol et de l' α -pinène dans le réacteur à flux continu. | 92 |
| Tableau 3-2: Caractéristiques de l'AOS obtenu lors de l'ozonolyse du 2-butèn-1-ol et de l' α -pinène dans le réacteur à flux continu. | 93 |

| | |
|---|-----|
| Tableau 3-3 : VFR et efficacité de volatilisation des particules dans le module de thermo-désorption de l'APCI à un débit d'échantillonnage de 0,8 L.min ⁻¹ et à différentes températures et dans le tube dénudeur. | 98 |
| Tableau 3-4 : propriétés physico-chimiques des standards utilisés..... | 111 |
| Tableau 3-5 : Reproductibilité des injections en APCI/MS..... | 118 |
| Tableau 3-6 : débits volumiques et molaires en entrée de l'APCI/MS..... | 120 |
| Tableau 3-7 : détermination des limites de détection pour les 8 composés étudiés..... | 128 |

Chapitre 4 : Présentation de la campagne de mesure

| | |
|--|-----|
| Tableau 4-1 : séquence utilisée lors des expériences d'ozonolyse de l' α -pinène..... | 147 |
| Tableau 4-2 : séquence utilisée lors des expériences d'ozonolyse du 2-méthylstyrène et de l'indène. | 148 |
| Tableau 4-3 : propriétés physico-chimiques des réactifs et scavenger utilisés..... | 149 |
| Tableau 4-4 : récapitulatif des expériences réalisées lors de la campagne de mesure | 150 |

Chapitre 5 : Ozonolyse de l' α -pinène

| | |
|--|-----|
| Tableau 5-1: Conditions expérimentales pour l'étude de l'ozonolyse de l' α -pinène dans la chambre de simulation atmosphérique..... | 153 |
| Tableau 5-2 : Caractéristiques de l'aérosol obtenu lors de l'ozonolyse de l' α -pinène | 155 |
| Tableau 5-3 : production en masse d'aérosol obtenu pour l'ozonolyse de l' α -pinène..... | 158 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 5-4 : identification des fragments obtenus en mode positif, négatif et négatif MS/MS pour l'ozonolyse | 164 |
| Tableau 5-5 : Comparaison de nos résultats avec la littérature pour la composition chimique de l'aérosol. | 168 |
| Tableau 5-6 : influence de la présence d'acide formique sur les AOS formés par ozonolyse de l' α -pinène. | 196 |
| Tableau 5-7 : composition chimique de l'aérosol pour les expériences " α -pinène2" et " α -pinène formique" | 200 |
| Tableau 5-8 : structure et propriétés physico-chimiques des composés proposés par Lee et Kamens (2005) pour la formation des premiers noyaux de l'AOS. | 210 |

Chapitre 6 : Ozonolyse du 2-méthylstyrène et de l'indène

| | |
|--|-----|
| Tableau 6-1: Conditions expérimentales lors de l'ozonolyse du 2-méthylstyrène dans la chambre de simulation atmosphérique..... | 220 |
| Tableau 6-2: Caractéristiques de l'aérosol obtenu lors de l'ozonolyse du 2-méthylstyrène (expériences mstyr1 et mstyr2) et consommation des réactifs dans la chambre de simulation atmosphérique. | 221 |
| Tableau 6-3: Conditions expérimentales lors de l'ozonolyse de l'indène dans la chambre de simulation atmosphérique..... | 233 |
| Tableau 6-4: Caractéristiques de l'aérosol obtenu lors de l'ozonolyse de l'indène (expériences "indène1" et "indène2") et consommation des réactifs dans la chambre de simulation atmosphérique..... | 234 |
| Tableau 6-5 : fragments majoritaires obtenus en phase particulaire pour l'expérience "indène1" et correspondance avec les composés identifiés par Chiappini (2006). | 238 |

LISTE DES FIGURES

Introduction générale

| | |
|--|----|
| Figure I-1 : Forçage anthropique global sur le bilan radiatif terrestre (IPCC 2001)..... | 4 |
| Figure I-2 : Différentes composantes de l'aérosol atmosphérique..... | 6 |
| Figure 1-1 : Chromatogramme représentatif de la fraction organique de l'aérosol. | 24 |

Chapitre 1 : L'aérosol organique : Formation, impacts et caractérisation chimique

| | |
|--|----|
| Figure 1-2 : oxydation des COV dans l'atmosphère | 27 |
| Figure 1-3 : Produits d'ozonolyse du Δ^3 -carène | 28 |
| Figure 1-4 : oxydation du toluène par les radicaux OH. | 29 |
| Figure 1-5 : Cycle de vie de l'aérosol | 30 |
| Figure 1-6: Schématisation des sources et des modes de formation des aérosols atmosphériques selon leur taille | 31 |
| Figure 1-7 : Evènements de nucléation observés en atmosphère boréale sur une journée. | 32 |
| Figure 1-8 : événement de nucléation (environs de Pittsburg)..... | 33 |
| Figure 1-9 : Ozonolyse de l' α -pinène dans des conditions environnementales (concentration, lumière, pression, température). | 34 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1-10 : composition des particules observées en atmosphère boréales lors de deux évènements de nucléation..... | 35 |
| Figure 1-11 : Coefficient de transfert Y de la phase gazeuse vers la phase particulaire en fonction de la masse d'aérosol organique produite M_0 | 37 |
| Figure 1-12 : Fraction non volatilisée de l'aérosol obtenu par photooxydation du triméthylbenzene (TMB) en fonction du temps de réaction et de la température..... | 41 |
| Figure 1-13 : spectre de masse obtenu par analyse LDI-MS de l'aérosol formé par photooxydation du triméthylbenzène. | 41 |
| Figure 1-14 : réactions de polymérisation en phase particulaire proposée par Kalberer et al. (2004) | 42 |
| Figure 1-15 : mécanisme possible pour les réactions d'acétalisation, de polymérisation (gem-diol) et de condensation aldol proposé par Jang et al. (2002). | 44 |
| Figure 1-16 : principe de prélèvement par combinaison dénudeur-filtre..... | 48 |
| Figure 1-17 : principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse pour l'analyse des aérosols. | 51 |
| Figure 1-18 : trajectoire des ions dans un quadripôle | 53 |
| Figure 1-19 : Principe de l'ATOFMS. | 55 |
| Figure 1-20 : Exemple d'une distribution en nombre de particules obtenue avec l'ATOFMS. | 56 |
| Figure 1-21 : Fonctionnement de l'aerodyne Aerosol Mass Spectrometer..... | 57 |
| Figure 1-22 : Spectre de masse obtenu par AMS pour des particules (diamètre moyen 400 nm) formées par ozonolyse du cyclohexene | 58 |

| | |
|--|----|
| Figure 1-23 : Schéma de principe du TDCIMS. | 60 |
| Figure 1-24 : Fonctionnement du A-CIMS. | 61 |
| Figure 1-25 : Fonctionnement de l'APCI-MS..... | 62 |
| Figure 1-26 : intérêt et application des méthodes de mesure de la composition de l'aérosol. | 64 |
| <u>Chapitre 2 : De l'APCI/MS/MS au TDCIAMS</u> | |
| Figure 2-1 : Spectromètre de masses Varian 1200L. | 70 |
| Figure 2-2 : Représentation en coupe de la source APCI commerciale..... | 71 |
| Figure 2-3 : principe de la décharge corona et formation des ions primaires dans une source APCI - exemple de l'eau..... | 72 |
| Figure 2-4 : rôle du drying gaz (Varian.inc). | 74 |
| Figure 2-5 : analyseur quadripolaire (Varian 1200L) utilisé pour la séparation des ions formés dans l'APCI..... | 74 |
| Figure 2-6 : injection et focalisation des molécules ionisées dans l'analyseur : rôle du capillaire et du système de focalisation des ions..... | 75 |
| Figure 2-7 : principe du multiplicateur d'électron. | 76 |
| Figure 2-8: Exemple d'ionisation par APCI/MS et fragmentation APCI/MS/MS de l'acide pinique. | 77 |
| Figure 2-9 : dénudeur du TDCIAMS. | 79 |

| | |
|--|----|
| Figure 2-10a et 2-10b: La source APCI avant et après modifications. | 81 |
| Figure 2-11 : apport de proton..... | 83 |
| Figure 2-12 : fonctionnement général du TDCIAMS. | 84 |

Chapitre 3 : Caractérisation des performances et calibration du TDCIAMS

| | |
|--|-----|
| Figure 3-1: Dispositif expérimental de génération de l'aérosol et de mesure des efficacités de volatilisation du module de thermo-désorption de la source APCI..... | 88 |
| Figure 3-2: distribution en nombre d'aérosol (référence) pour les expériences 2-butèn-1-ol, α -pinène1 et α -pinène2. | 93 |
| Figure 3-3 : VFR du module de thermo-désorption de l'APCI pour chaque expérience en fonction de la température..... | 97 |
| Figure 3-4: Distribution en nombre d'aérosols pour les expériences a) 2-butèn-1-ol b) α -pinène 1 et c) α -pinène 2 à différentes températures du module de thermo-désorption de l'APCI..... | 99 |
| Figure 3-5 : nombre total d'aérosols produit par l'oxydation de l' α -pinène par l'ozone pour deux concentrations en α -pinène. | 101 |
| Figure 3-6: Efficacité de piégeage du dénudeur pour l' α -pinène et l'ozone en phase gazeuse. | 105 |
| Figure 3-7 : distribution en nombre d'aérosols produits par l'oxydation de l' α -pinène par l'ozone avec et sans tube dénudeur. | 107 |
| Figure 3-8: fonction de transfert du tube dénudeur pour l'aérosol produit par ozonolyse de l' α -pinène..... | 107 |

| | |
|---|-----|
| Figure 3-9 : fragmentation des composés en mode MS simple. | 113 |
| Figure 3-10 : fragmentation des ions en mode négatif MS/MS. | 115 |
| Figure 3-11 : Variabilité du signal en mode a) positif MS, b) négatif MS, et c) négatif MS/MS. | 117 |
| Figure 3-12 : effet du débit de méthanol sur l'intensité du signal pour les cinq composés injectés en mode MS simple positif et deux débits de méthanol différents. | 120 |
| Figure 3-13 : système de génération d'un flux d'acide acétique gazeux : utilisation de l'équilibre de Henry. | 121 |
| Figure 3-14 : influence du taux d'oxygène dans le gaz d'ionisation sur la réponse du TDCIAMS pour une introduction d'acide acétique constante. | 122 |
| Figure 3-15a et 3-15b : systèmes d'introduction pour la calibration en phase gazeuse. | 124 |
| Figure 3-16 : Droites de calibration obtenues pour les huit étalons étudiés en mode d'injection liquide et gazeuse. | 126 |
| Figure 3-17 : Rapport entre les pentes de calibration obtenues par injection liquide et gazeuse en fonction de la pression de vapeur des composés. | 127 |

Chapitre 4 : Présentation de la campagne de mesure

| | |
|---|-----|
| Figure 4-1 : Chambre de simulation atmosphérique du LCSR. | 138 |
| Figure 4-2 : Dispositif d'introduction des réactifs dans la grande chambre de simulation atmosphérique du LCSR d'Orléans. | 139 |

Liste des figures

| | |
|---|-----|
| Figure 4-3 : Représentation schématique du système de production d’ozone. (D2, D3 et D5 représentent des débitmètres massiques)..... | 140 |
| Figure 4-4 : système d’introduction du composé organique volatil..... | 141 |
| Figure 4-5 : Spectromètre Infra-Rouge à Transformée de Fourier..... | 142 |
| Figure 4-6 : SMPS (Modèle TSI3080) : Caractérisation des propriétés granulométriques de l’aérosol..... | 143 |
| Figure 4-7 : Masse totale d’aérosols formés lors de l’ozonolyse du 2-méthylstyrène..... | 144 |
| Figure 4-8 : distribution en nombre de l’AOS obtenu par ozonolyse du 2-méthylstyrène (mstyr1) à t=60 min..... | 144 |
| Figure 4-9 : Procédure générale d’une expérience d’ozonolyse..... | 146 |
| Figure 4-10 : Dispositif expérimental de la grande chambre de simulation atmosphérique du LCSR d’Orléans..... | 146 |

Chapitre 5 : Ozonolyse de l’ α -pinène

| | |
|--|-----|
| Figure 5-1 : évolution de la distribution en nombre de l’aérosol dans le temps pour les expériences " α -pinène1" et " α -pinène2" | 156 |
| Figure 5-2 : évolution temporelle des spectres de masses obtenus en mode MS positif et négatif pour l’expérience " α -pinène2" | 162 |
| Figure 5-3 : évolution des concentrations en α -pinène, ozone et concentration totale en masse d’aérosol..... | 171 |
| Figure 5-4 : évolution de la consommation d’ozone en fonction de la consommation d’ α -pinène pour les expériences " α -pinène1" et " α -pinène2". | 172 |

| | |
|---|-----|
| Figure 5-5 : masse d'aérosol produite en fonction de la consommation d' α -pinène pour les expériences " α -pinène1" et " α -pinène2" | 173 |
| Figure 5-6 : a) concentration et b) contribution à la masse totale d'aérosol des trois acides quantifiés en phase particulaire en mode négatif MS/MS en fonction du temps | 174 |
| Figure 5-7 : évolution des concentrations des trois acides quantifiés en phase particulaire en fonction de la quantité d' α -pinène consommée. | 175 |
| Figure 5-8 : a) concentration et b) contribution à la masse totale d'aérosol de chaque produit quantifié en mode positif en phase particulaire en fonction du temps | 176 |
| Figure 5-9 : concentration du pinonaldéhyde (particulaire) en fonction de la quantité d' α -pinène consommée. | 177 |
| Figure 5-10 : concentration du pinonaldéhyde en phase gazeuse et particulaire au cours du temps. | 178 |
| Figure 5-11 : distribution en nombre de l'aérosol pour les expériences " α -pinène2" et " α -pinèneformique" à trois instants de la réaction. | 197 |
| Figure 5-12 : évolution du nombre total d'aérosols pour les expériences " α -pinène2" et " α -pinène formique" en fonction du temps sur la gamme de taille de particules 20,9-461 nm. | 198 |
| Figure 5-13 : évolution du spectre de masses obtenu en mode positif et négatif pour l'expérience " α -pinèneformique" (phase particulaire) sur la plage 65-200 uma et sur toute la gamme de masse balayée (60-500 uma en encadré)..... | 199 |
| Figure 5-14 : profils de concentration des 4 produits quantifiés majoritaires en phase particulaire et de la masse totale d'aérosol en fonction du temps pour l'expérience " α -pinèneformique". | 202 |

| | |
|---|-----|
| Figure 5-15 : contribution des acides quantifiés à la masse totale d'aérosol pour les expériences " α -pinène2" et " α -pinèneformique" pour la même gamme de taille de particules (20,9-461 nm)..... | 202 |
| Figure 5-16 : évolution de la consommation d'ozone en fonction de la consommation d' α -pinène au cours des expériences " α -pinène2" et " α -pinèneformique"..... | 205 |
| Figure 5-17 : évolution de la masse d'aérosol en fonction de la consommation d' α -pinène sur la gamme de taille de particules 20,9-461 nm pour les expériences " α -pinène2" et " α -pinèneformique"..... | 211 |
| Figure 5-18 : évolution des concentrations de l' α -pinène et du pinonaldéhyde en phase gazeuse (analyse IRTF), du pinonaldéhyde et de l'acide pinonique en phase particulaire, en fonction du temps pour l'expérience " α -pinène 2" | 212 |
| Figure 5-19 : concentration de l'acide pinonique en fonction de la consommation de pinonaldéhyde gazeux (calculée à partir du maximum atteint par la concentration de pinonaldéhyde gazeux) pour l'expérience " α -pinène2". | 213 |
| Figure 5-20 : évolution de la concentration de pinonaldéhyde (gazeux) et du nombre d'aérosols produits en fonction du temps pour les expériences " α -pinène2" et " α -pinèneformique"..... | 214 |

Chapitre 6 : Ozonolyse du 2-méthylstyrène et de l'indène

| | |
|---|-----|
| Figure 6-1 : évolution de la distribution en nombre de l'aérosol dans le temps pour les expériences "mstyr1" et "mstyr2" | 222 |
| Figure 6-2 : spectres de masse obtenus en mode positif et négatif (t=60min) pour l'expérience "mstyr1" (zoom avant 200 uma) en phase particulaire. | 224 |
| Figure 6-3 : évolution des concentration en acide toluidique et masse totale d'aérosol (gamme de taille de particules 20,9-461 nm) au cours du temps pour les deux expériences d'ozonolyse du 2-méthylstyrène. | 225 |

| | |
|--|-----|
| Figure 6-4 : contribution de l'acide toluidique à la masse totale d'aérosol en fonction du temps pour les deux expériences "mstyr1" et "mstyr2" (sur la gamme de taille de particules 20,9-461nm)..... | 226 |
| Figure 6-5 : évolution de la masse totale d'aérosol en fonction de la consommation de 2-méthylstyrène au cours du temps pour les expériences "mstyr1" et "mstyr2" (sur la gamme de taille de particules 20,9-461 nm). | 227 |
| Figure 6-6 : évolution de la concentration des produits de l'ozonolyse du 2-méthylstyrène (2 expériences) en fonction de la consommation de 2-méthylstyrène au cours du temps. | 229 |
| Figure 6-7 : mécanisme d'oxydation du 2-méthylstyrène par l'ozone (Chiappini, 2006). | 230 |
| Figure 6-8 : évolution de la distribution en nombre de l'aérosol dans le temps pour les expériences "indène1" et "indène2"..... | 234 |
| Figure 6-9 : spectre 3D obtenu pour l'expérience "indène1" en mode positif et négatif. | 236 |
| Figure 6-10 : spectres de masse obtenus en mode positif et négatif (phase particulaire) pour l'expérience "indène1" à t=60 min. | 237 |
| Figure 6-11 : évolution des concentrations en indène, ozone et concentration totale en masse d'aérosols en fonction du temps pour l'expérience "indène1". | 239 |
| Figure 6-12 : évolution en mode positif et négatif des fragments majoritairement détectés par le TDCIAMS en phase particulaire (ozonolyse de l'indène) et identifiés par la méthode SFE/GC/MS..... | 240 |
| Figure 6-13 : mécanisme d'ozonolyse de l'indène (phase particulaire) proposé par Chiappini (2006)..... | 241 |

Annexes

Annexe 1 : Fonctionnement du SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)

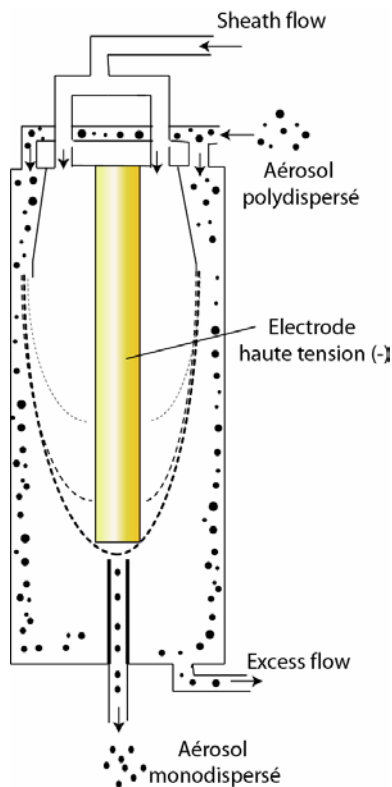


Figure A-1 : Principe de fonctionnement d'un DMA

Le SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) est un classificateur électrostatique basé sur la mobilité électrique de particules (Z_p) dont la répartition de charge est connue. Il est composé d'une colonne DMA, d'un compteur de particules (CPC : Condensation Particle Counter) et d'une source radioactive scellée auquel il faut ajouter les systèmes régulant les flux d'air (flux aérosol et flux auxiliaire –sheath flow-) et l'acquisition de données.

Au cours du processus de séparation, le flux d'aérosol passe d'abord par un impacteur inertiel. Cette étape permet d'éliminer du flux les particules dont le diamètre est supérieur à la gamme de mesure (classiquement $D_p > 1 \mu\text{m}$). Ces particules engendrent en effet des erreurs dans l'inversion des données induit par des problèmes de charges multiples (une particule chargée plusieurs fois sera vue comme une particule plus petite). L'aérosol pénètre ensuite dans un neutraliseur bipolaire contenant une source

radioactive scellée permettant d'obtenir un état de charge moyen nul et une distribution de charge de l'aérosol connue. Les particules ainsi chargées entrent ensuite dans le DMA (Figure A-1). C'est à ce niveau que les particules sont séparées en fonction de leur mobilité électrique à l'aide d'un puissant champ électrique. L'électrode centrale du DMA est, en effet, portée à un potentiel négatif ajustable entre 0 et $-10\,000 \text{ V}_{\text{DC}}$. Les particules chargées négativement sont repoussées contre l'enceinte externe du DMA. Les particules neutres ne sont pas déviées et suivent le flux. Les particules chargées positivement sont, quant à elles, rapidement déviées vers l'électrode centrale. Seules les particules dont les mobilités électriques sont comprises dans une étroite fenêtre ont la trajectoire correcte pour s'extraire du DMA et être comptées en aval par un CPC. La mobilité électrique étant inversement proportionnelle au diamètre de la particule considérée, il est alors possible de sélectionner précisément une taille de particules en imposant à l'électrode centrale le potentiel adéquat. Lors de son utilisation en mode SMPS

la tension d'alimentation de l'électrode centrale est gérée par une interface électronique et croît linéairement. Il est ainsi possible de reconstituer le spectre granulométrique de l'aérosol.

Ce classificateur électrostatique permet de scanner les particules comprises entre 3 et 1000 nanomètres (en fonction des caractéristiques du DMA choisi) avec un nombre de canaux pouvant aller jusqu'à 256. Les interfaces électroniques et informatiques des systèmes commerciaux permettent également de travailler sur une seule taille de particules pendant un temps défini par l'opérateur.

Comme mentionné précédemment, deux flux d'air sont nécessaires au fonctionnement du DMA : le flux aérosol contenant les particules à analyser et le flux auxiliaire d'air propre et sec (sheath flow). L'efficacité maximale de transmission des particules est obtenue lorsque le débit du flux auxiliaire est dix fois plus important que le débit aérosol. Les débits « aérosol » d'entrée et de sortie sont identiques. L'air en excès est régénéré (filtre, assécheur, charbon actif) dans une boucle avant d'être réinjecté au sommet de la colonne DMA.

Annexe 2 : Synthèse du pinonaldéhyde (Barton et Fontana, 1996)

Dans un ballon tricol de 250mL équipé d'un bulleur et d'une arrivée d'ozone, 300 μL (257 μg) d' α -pinène sont introduits dans 100mL de dichlorométhane. Le ballon est refroidit à une température de -30°C avec un mélange éthanol et d'azote liquide. On laisse buller l'ozone environ 10 minutes jusqu'à obtention d'une coloration bleue, caractéristique d'un excès d'ozone. L'ozoneur est alors arrêté, un flux d'argon est introduit afin de purger l'ozone en excès, et un ajout de 2mL de Me_2S est effectué pour stopper la réaction. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24h. L'agitation est ensuite arrêtée, le solvant est évaporé et le pinonaldéhyde est obtenu avec un rendement molaire de 95%, soit une masse de 302 μg .

La même synthèse est ensuite réitérée avec un volume de 20 mL d' α -pinène et fourni 20,1 g de pinonaldéhyde.

Annexe 3 : Calcul des pressions de vapeur des composés étudiés

Les pressions de vapeurs des standards calibrés au chapitre 3, ainsi que celle des molécules proposées par Lee et Kamens (2005) (Cf chapitre 5) ont été calculées selon la même méthode (équation 1) que celle utilisée par Lee et Kamens (2005) :

$$\ln p_L^0 = \frac{\Delta S_{vap}}{R} \left[(1.8) \left(1 - \frac{T_b}{T} \right) + (0.8) \ln \left(\frac{T_b}{T} \right) \right] \quad \text{équation 1}$$

Où p_L^0 est la pression de vapeur à la température T (K) du composé considéré, ΔS_{vap} ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) son entropie de vaporisation, T_b (K) sa température d'ébullition.

L'entropie de vaporisation a été calculée en utilisant la méthode de Zhao et al. (1999) (équation 2) :

$$\Delta S_{vap} = 18,53 - 0,11\sigma + 0,35\tau + 0,05\omega^2 + \sum n_i X_i \quad \text{équation 2}$$

où σ , τ et ω sont des paramètres représentant respectivement le degré de symétrie, de flexibilité et de planarité de la molécule, X_i représente la contribution de chaque groupe fonctionnel dans la molécule et n_i le nombre de groupe correspondant.

σ est défini comme le nombre d'images identiques produit par rotation de la molécule considérée privée d'un atome d'hydrogène. Ce paramètre est toujours supérieur à l'unité (rotation à 360°C), mais les molécules étudiées dans le cadre de cette étude ne possédant pas d'axe de symétrie, la valeur ce paramètre sera considéré unitaire pour toutes les molécules étudiées.

τ est défini selon l'équation 3 :

$$\tau = SP3 + 0,5(SP2) + 0,5(RING) - 1$$

équation 3

où SP3 est le nombre de carbones SP₃ non terminaux, non cyclique, SP2 est le nombre de carbones SP₂ non terminaux, non cyclique et RING le nombre de cycles de la molécule.

ω est le nombre de carbones maximum de la molécule inclus dans le même plan.

Les coefficients X_i ont été déterminés de façon empirique pour chaque groupe fonctionnel à partir de molécules dont l'entropie de vaporisation est connue. Les groupes fonctionnels des molécules considérées dans notre étude sont :

- les acides : $X_i = 19,9 \pm 1,0 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- les alcools : $X_i = 19,1 \pm 0,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- les esters : $X_i = 3,7 \pm 0,4 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- les cétones ou aldéhydes : $X_i = 2,9 \pm 0,5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- les éthers : $X_i = 1,4 \pm 0,2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Annexe 4 : Optimisation des paramètres d'ionisation des composés standards en spectrométrie de masses

Les paramètres d'ionisation ont été optimisés en configuration APCI/MS/MS (injections liquides) pour chaque mode d'analyse (mode MS négatif et mode MS positif). Le tableau A-2 rassemble les débits et températures fixés pour l'ensemble des composés, quel que soit le mode.

| Paramètre | Valeur |
|--|-----------------------|
| Débit de gaz (ionisation + nébulisation) entrant dans l'APCI | 2 L min ⁻¹ |
| Température du module chauffant de l'APCI | 250°C |
| Débit de drying gaz | 2 L min ⁻¹ |
| Température du drying gaz | 150°C |

Tableau A-1 : paramètres communs pour toutes les analyses

La figure A-2 représente les différents éléments de l'APCI/MS/MS, ainsi que les paramètres associés, repris dans le tableau A-2.

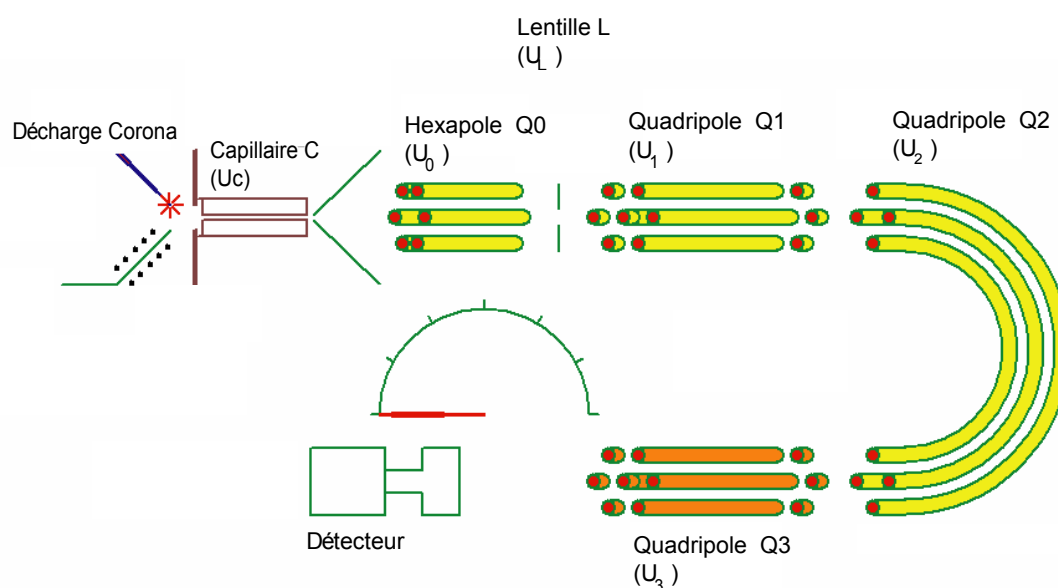


Figure A-2 : représentation schématique des différents éléments et des paramètres d'ionisation de l'APCI/MS/MS

| Paramètre à optimiser | Rôle du paramètre étudié |
|--|--|
| U_c : tension du capillaire | Introduction des ions issus de la décharge corona dans l'analyseur quadripolaire |
| U_0 : tension de l'hexapôle | Focalisation des ions |
| U_L : tension de la lentille | Focalisation des ions |
| U_1 : tension du quadripôle 1 | Sélection des ions étudiés en mode MS |
| P_{Q2} : pression d'argon dans le quadripôle 2 | Fragmentation des ions sélectionnés dans Q_1 |
| U_2 : tension du quadripôle 2 | |
| U_3 : tension du quadripôle 3 | Sélection des ions étudiés suite à la fragmentation dans Q_2 |

Tableau A-1 : rôle des différents paramètres d'ionisation et de détection du TDCIAMS

Ces paramètres sont, dans un premier temps, optimisés pour chacun des composés étudiés. On détermine ainsi pour chaque composé :

- le mode d'ionisation adapté
- la tension du capillaire U_c
- la tension de l'hexapôle U_0
- la tension de la lentille de focalisation U_L
- la tension du premier quadripôle U_1

Pour chacun des paramètres, une procédure d'optimisation prévue par l'appareil est effectuée, puis, afin d'affiner la mesure, une optimisation manuelle est réalisée.

Le but de l'analyse étant de calibrer chacun des composés en mode MS/MS, nous devons améliorer la réponse de l'ion majoritairement observé en mode MS simple. Nous avons donc dans un premier temps effectué les tests avec le pic correspondant à l'ion moléculaire détecté à $M\pm 1$ selon le mode d'ionisation (positif ou négatif). Pour les composés qui présentaient une fragmentation dès le stade de la MS simple, nous avons choisi le pic ayant la meilleure réponse.

Aucune différence importante n'ayant été constatée entre les paramètres propres à chaque composé, un compromis est ensuite réalisé en choisissant une valeur moyenne correspondant à l'optimisation des paramètres pour chaque mode (tableau A-2).

| Mode | U _c (V) | U ₁ (V) | U ₀ (V) | U _L (V) |
|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| négatif | -40 | 1 | 4 | 80 |
| positif | 40 | -1,6 | -3 | -80 |

Tableau A-2 : paramètres d'ionisation optimisés pour chaque mode d'ionisation MS

A partir de ces paramètres, les composés sont ensuite analysés en mode MS/MS et une optimisation de la tension du quadripôle 2 et du quadripôle 3 est réalisée afin d'obtenir le meilleur signal pour l'ion fils après fragmentation. Cette optimisation n'a pas permis d'observer les fragments correspondant aux produits détectés en mode positif (pinonaldéhyde, nopinone, pinandiol, 2-hydroxy-3-pinane, α -pinène oxyde) qui se fragmentent dès le stade de la MS simple. Les paramètres correspondants aux produits observés en mode négatif (acides pinonique, norpinique, pinique) sont présentés dans le tableau A-3. La pression d'argon optimum est de 2 mTorr dans la cellule de collision.

| Molécule | Mode | U ₂ (V) | U ₃ (V) |
|------------------|---------------|--------------------|--------------------|
| Acide pinique | Négatif MS/MS | 15 | 1 |
| Acide pinonique | Négatif MS/MS | 20 | 1 |
| Acide norpinique | Négatif MS/MS | 12,5 | 1 |

Tableau A-3 : paramètres de fragmentation optimisés pour les produits en mode négatif MS/MS

Annexe 5 : Principe de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure A-3 schématise un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

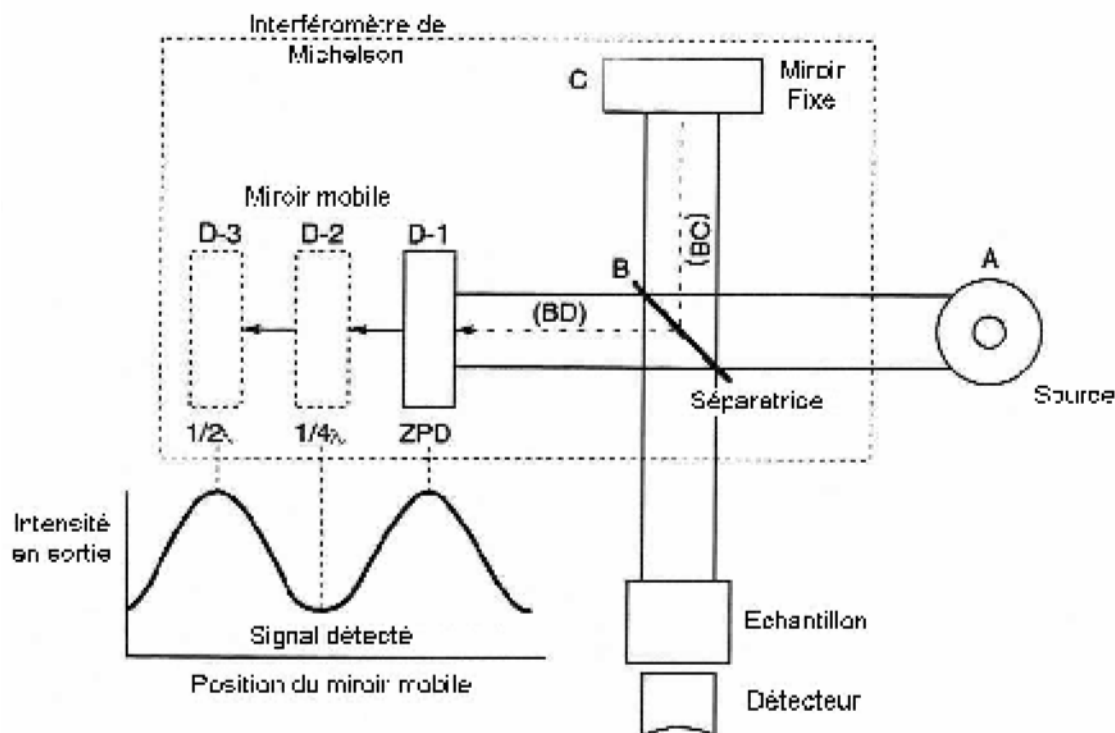


Figure A-3 : schéma d'un spectromètre infrarouge à transformée de fourrier

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau.

Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par transformée de Fourier.

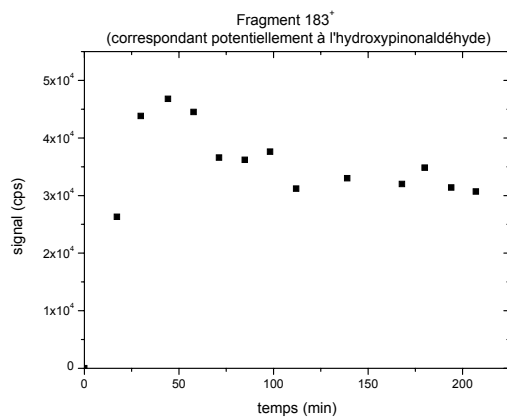
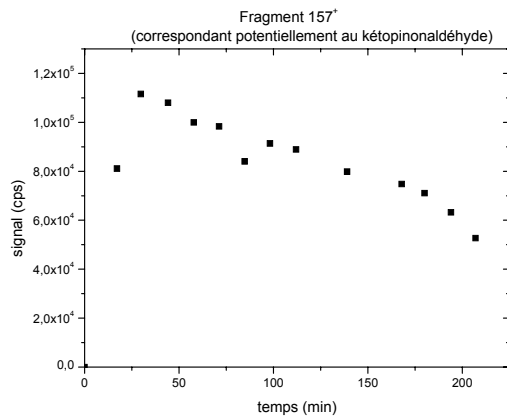
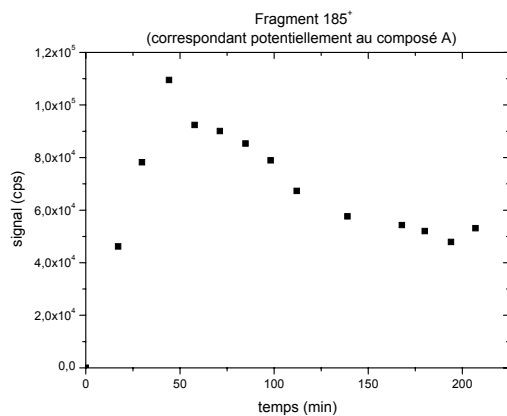
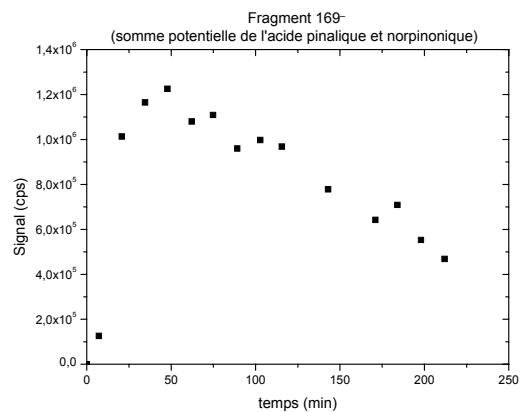
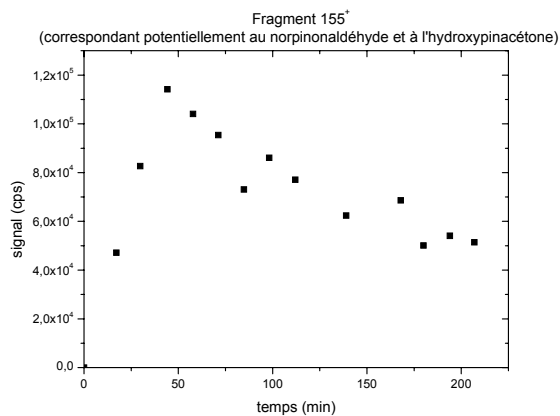
Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- Informations qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. Un même

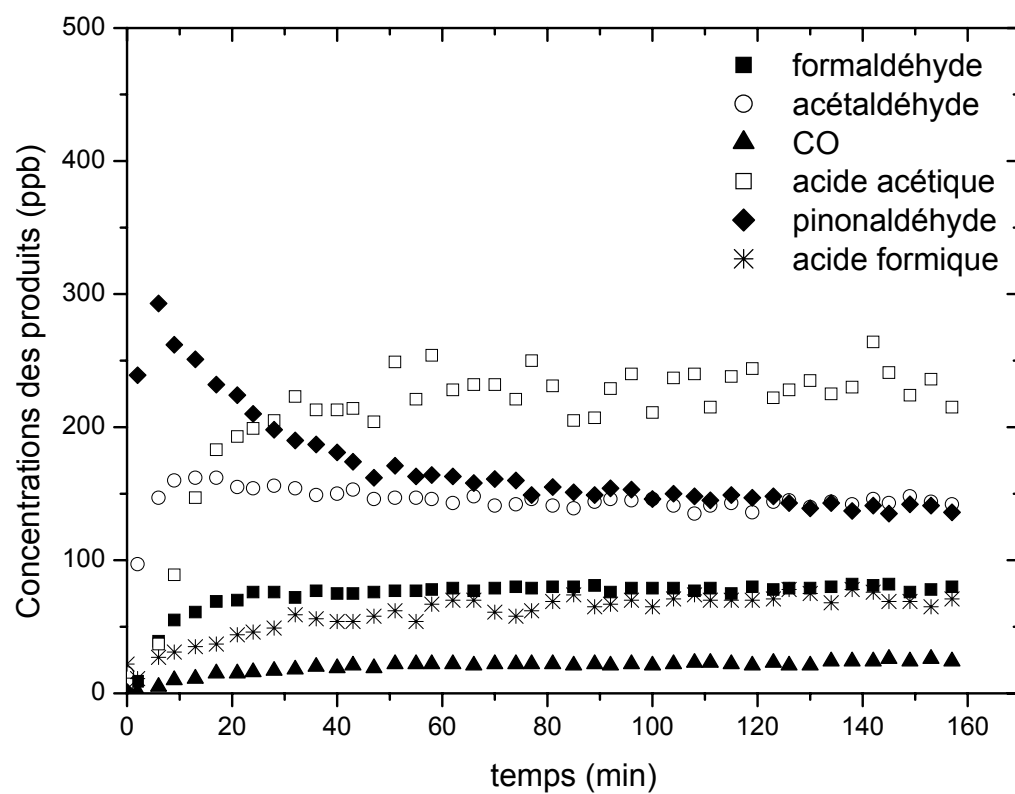
groupe peut donner lieu à plusieurs types de vibrations et donc à des absorptions à différentes fréquences.

-Informations quantitatives : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. La mesure de l'aire du signal caractéristique et sa comparaison à un spectre de référence du produit recherché permet d'obtenir une mesure de la concentration du produit dans l'échantillon.

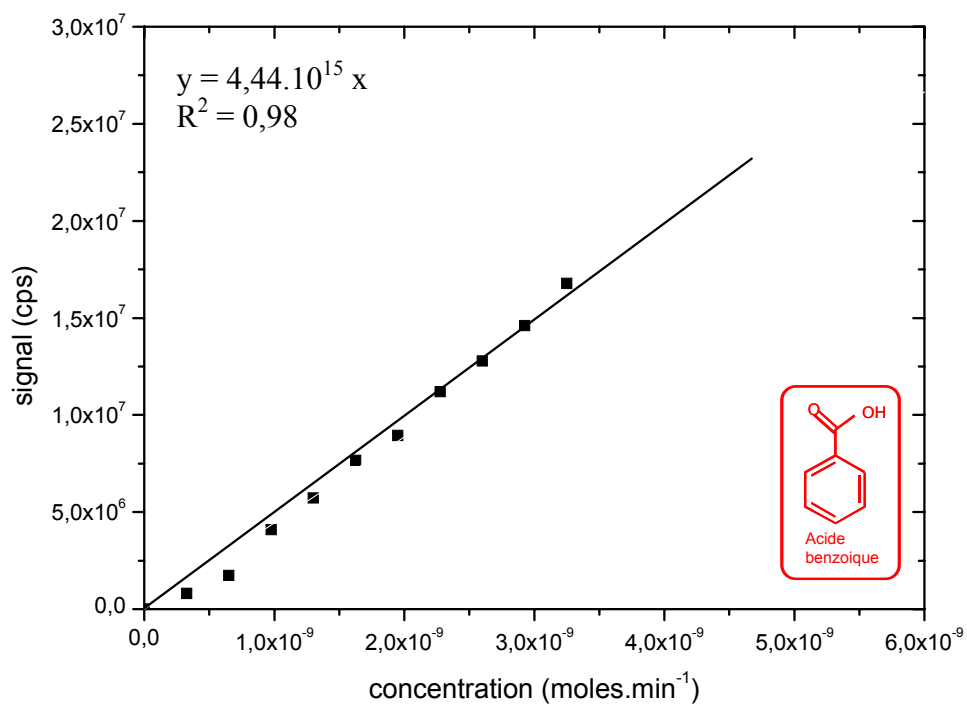
Annexe 6 : profils de certains fragments potentiellement présents en phase particulaire lors de l'expérience α -pinène2



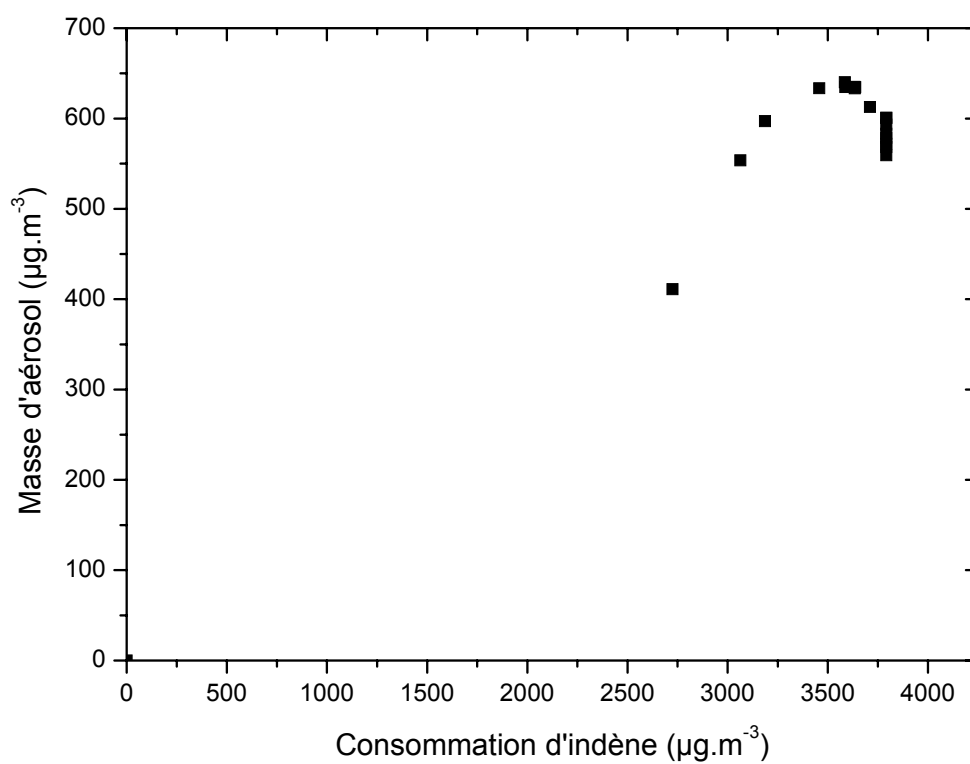
Annexe 7 : produits de l'ozonolyse de l' α -pinène détectés en phase gazeuse par IRTF
pour l'expérience α -pinène2



Annexe 8 : droite de calibration de l'acide benzoïque



Annexe 9 : Evolution de la masse totale d'aérosol en fonction de la consommation d'indène au cours du temps pour l'expérience indène1



TDCIAMS (Thermal Desorption Chemical Ionization Aerosol Mass Spectrometer) : Analyse en ligne de l'Aérosol Organique - développement et applications

Résumé :

Cette étude s'inscrit dans une problématique globale d'analyse en ligne de la composition chimique de l'Aérosol Organique Secondaire (AOS) pour une meilleure compréhension de sa formation et de son vieillissement, à travers le développement d'un spectromètre de masse à désorption thermique et ionisation chimique : le TDCIAMS. La caractérisation des performances de cet instrument, ainsi que l'étude de l'AOS formé par ozonolyse de l' α -pinène en chambre de simulation atmosphérique (CSA) ont montré que le TDCIAMS est bien adapté à l'analyse quantitative de l'AOS formé en CSA. Les données recueillies par le TDCIAMS permettent d'accéder à des informations essentielles concernant les mécanismes de formation et l'évolution de l'AOS. De plus, l'étude de l'AOS formé par ozonolyse de deux composés d'origine anthropique (2-méthylstyrène et indène), peu étudiés jusqu'alors, a été comparée avec celle réalisée par une analyse off-line (SFE-GC-MS).

Mots clefs : spectrométrie de masse, analyse en ligne, aérosol organique secondaire, chambre de simulation atmosphérique, dénudeur, α -pinène, 2-méthylstyrène, indène.

TDCIAMS (Thermal Desorption Chemical Ionization Aerosol Mass Spectrometer): On-line analysis of Organic Aerosol - development and applications

Abstract :

The general context of this study is the on-line analysis of Secondary Organic Aerosol (SOA) chemical composition for a better understanding of its formation and aging. It consists in the development of a thermal desorption chemical ionization mass spectrometer: TDCIAMS. The instrument performances characterization and the study of the SOA formed from α -pinene ozonolysis in an Atmospheric Simulation Chamber (ASC) have shown that the TDCIAMS is well adapted to quantitative analysis of SOA generated in ASC. Concentration profiles of SOA components permit to obtain essential information about SOA formation mechanisms and aging. Moreover, the analysis of the SOA formed from the ozonolysis of two less studied anthropogenic compounds (2-methylstyrene and indene) has been realised and compared with those made by an off-line analysis method (SFE-GC-MS).

Keys words: mass spectrometry, on-line analysis, secondary organic aerosol, atmospheric simulation chamber, denuder, α -pinene, 2-methylstyrene, indene.

Discipline : Biosciences de l'Environnement, Chimie et Santé

Ecole Doctorale : Sciences de l'Environnement

Laboratoire d'accueil : Laboratoire de Chimie et Environnement (LCE), Université de Provence, case 29, 3 place Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 03.