

N° d'ordre : 41904

## **Thèse**

Présentée à

**L'Université Lille 1**

Pour obtenir le grade de :

**Docteur de l'Université Lille 1**

Ecole Doctorale des Sciences de la Matière du Rayonnement et de l'Environnement  
Spécialité: Optique, Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

Par

**Marion BLOCQUET**

**ETUDE RADICALE DE LA CHIMIE DE L'ATMOSPHERE, DE L'AIR  
INTERIEUR ET DE LA COMBUSTION « BASSE  
TEMPÉRATURE » PAR DÉTECTION DE OH ET HO<sub>2</sub> PAR  
TECHNIQUE OPTIQUE DE FLUORESCENCE INDUITE PAR  
LASER - FAGE (FLUORESCENCE ASSAY BY GAS EXPANSION)**

Soutenue le 26 novembre 2015 devant la commission d'examen composée de:

Présidente :	Mme. Frédérique BATTIN-LECLERC	Directrice de Recherche, LRGP Nancy
Rapporteur :	Mme. Véronique DAËLE	Chargée de Recherche, ICARE Orléans
Rapporteur :	M. Jean-François DOUSSIN	Professeur, LISA Créteil
Examineur :	M. Sébastien DUSANTER	Maître Assistant, EM Douai
Directrice de thèse :	Mme. Christa FITTSCHEN	Directrice de Recherche, PC2A Lille
Encadrant de thèse :	Mme. Coralie SCHOEMAECER	Chargée de Recherche, PC2A Lille



## REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord remercier sincèrement les membres du jury, M<sup>me</sup> Véronique Daëlle et M. Jean-François Doussin d'avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse et M<sup>me</sup> Frédérique Battin-Leclerc et M. Sébastien Dusanter de les avoir examinés.

Merci également au CNRS et à la Région Nord-Pas-de-Calais d'avoir financé mes travaux de Recherche.

Je souhaiterais remercier profondément ma directrice de thèse Christa Fittschen et mon encadrante Coralie Schoemaeker qui ont été présentes et bienveillantes tout au long de ma thèse. Un grand merci pour tout ce que vous m'avez appris mais aussi pour votre gentillesse et votre accompagnement durant mon stage de M2 puis ma thèse et mon ATER et pour finir votre aide pour trouver un post-doc. C'était un plaisir de travailler avec vous et je vous en suis extrêmement reconnaissante.

Mes pensées vont ensuite à mes collègues du bureau 26 qui m'ont accompagnés sur de plus ou moins longues périodes mais qui ont contribué à égayer mes journées. Un immense merci en particulier à Emmanuel Assaf, Maxence Mendez et Michael Ward pour les bons moments que nous avons partagé et pour votre soutien et votre aide dans les moments de panique de fin de rédaction. Merci également à Laure Pillier, qui a fait un passage dans ce bureau, pour sa grande sympathie, ses conseils et ses enseignements. Merci aussi à Florent Kravtchenko qui est arrivé après ma thèse mais qui m'a bien fait rire. Je remercie également Pranay, Damien, Pascale et Mohamad.

Je voudrais également remercier Sébastien Batut alias «mon sauveur», sans qui le FAGE aurait beaucoup moins bien fonctionné, mais aussi Sébastien Coudert et Pascal Demaux pour leur aide sur les manip mais aussi pour leur gentillesse et leur disponibilité.

Merci également aux participants des différentes campagnes de mesure, MERMAID en particulier (Benjamin, Sébastien, Laure, Maxence, Coralie, Michael, Thierry,...) pour leur bonne humeur, ce qui a rendu ces très intenses périodes de travail très agréables.

Je voudrais ensuite remercier toutes les personnes des pauses café : Valérie, Sylvie, Béatrice, Sébastien B et G, Olivier, Pascal, les étudiants... pour les bons moments passés et celles des pauses déjeuners : Nicolas, Laure, Guillaume, Benjamin, Manu, Maxence, pour les conversations intéressantes et parfois délirantes que nous avons pu avoir. Un grand merci général à tout le personnel du laboratoire pour les excellentes années que j'ai passées ici, vous me manquerez!

N'étant pas sectaire, je souhaiterais remercier également quelques personnes du laboratoire d'à côté : Vincent, mon ami de longue date et ses collègues Matthieu, Emilie, Julien, ... pour les bons moments de rigolades passés ensemble.

Enfin, mes parents qui ont toujours été plus que présents pour moi et que je remercie infiniment pour leur soutien et leurs encouragements ainsi que toute ma famille.

Un profond merci à Cyril, mon conjoint, pour son soutien, tout au long de ces années. Merci d'avoir supporté mes crises d'angoisse, de stress et ma mauvaise humeur, bien-sûr toujours passagères, et accepté de faire des sacrifices mais aussi d'avoir partagé mes moments de joie.

Merci à tous.

# SOMMAIRE



Remerciements .....	3
Introduction générale.....	15
Chapitre 1. Mesure des HO <sub>x</sub> .....	19
1. Introduction.....	21
2. Intérêt des mesures atmosphériques des radicaux HO <sub>x</sub> .....	21
2.1 Chimie des radicaux HO <sub>x</sub> dans l'atmosphère.....	21
2.1.1 Le radical OH .....	21
2.1.2 Le radical HO <sub>2</sub> .....	23
2.2 Niveaux de concentration des radicaux HO <sub>x</sub> dans l'atmosphère .....	25
2.3 La réactivité de OH dans l'atmosphère.....	27
3. Dispositifs de mesure des HO <sub>x</sub> .....	29
3.1 Quantification des HO <sub>x</sub> .....	29
3.1.1 Détection de OH .....	30
3.1.1.1 FAGE (Fluorescence Assay by Gas Expansion) .....	30
3.1.1.2 DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy).....	30
3.1.1.3 CIMS (Chemical Ionization Mass Spectrometry) .....	32
3.1.2 Détection de HO <sub>2</sub> et des RO <sub>2</sub> .....	33
3.1.2.1 FAGE (Fluorescence Assay by Gas Expansion) .....	33
3.1.2.2 CIMS (Chemical Ionization Mass Spectrometry).....	33
3.1.2.3 PERCA .....	34
3.1.3 Apports de la quantification des HO <sub>x</sub> et de la modélisation.....	38
3.2 Mesure de la réactivité de OH .....	42
3.2.1 Techniques de mesure .....	42
3.2.1.1 TOHLM (Total OH Loss rate Method).....	43
3.2.1.2 Pump-probe.....	43
3.2.1.3 CRM (Comparative Reactivity Method) .....	44

3.2.2	Apports des mesures de la réactivité de OH et modélisation .....	46
4.	Interférences possibles sur les mesures .....	51
4.1	Interférences en quantification sur la mesure de OH .....	51
4.1.1	Interférences spectrales.....	52
4.1.2	Interférence chimique d'origine photolytique.....	53
4.1.3	Interférences chimiques non photolytiques .....	54
4.2	Interférences sur la quantification de HO <sub>2</sub> .....	55
4.3	Interférences sur la mesure de la réactivité de OH par la technique pump-probe	56
5.	Intérêt des mesures des HO <sub>x</sub> en air intérieur .....	57
6.	Intérêt des mesures des HO <sub>x</sub> en combustion .....	59
7.	Conclusion .....	60
8.	Bibliographie .....	62
Chapitre 2. Description du UL-FAGE et tests réalisés .....		73
1.	Introduction.....	75
2.	Le UL-FAGE (University of Lille - Fluorescence Assay by Gas Expansion) .....	75
2.1	Description générale.....	75
2.2	La fluorescence de OH .....	77
2.3	Excitation et collection.....	79
2.4	Expansion gazeuse .....	80
2.5	Description du dispositif UL-FAGE .....	81
2.5.1	Laser d'excitation dans la configuration 2 cellules de mesure .....	82
2.5.2	Cellules de mesure .....	85
2.5.3	Détection .....	86
2.5.4	Cellule de référence .....	88
2.6	Mode Quantification.....	89
2.6.1	Conditions de mesure .....	89



## SOMMAIRE

2.6.2	Calibrage.....	91
2.6.3	Limite de détection .....	95
2.6.4	Limite de détection .....	96
2.7	Mode Réactivité.....	97
2.7.1	Dispositif expérimental .....	98
2.7.1.1	Le laser de photolyse.....	99
2.7.1.2	Dispositif de génération de OH .....	101
2.7.1.3	Enregistrement des décroissances.....	101
2.7.1.4	Configurations utilisées.....	102
2.7.2	Utilisation du mode réactivité pour la détermination de constantes de vitesse / validation de la méthode d'ajustement .....	103
2.7.3	Mesure de la réactivité de OH en conditions ambiantes.....	106
2.8	Développement d'une 3 <sup>ème</sup> cellule de mesure pour des mesures simultanées en quantification et réactivité.....	108
3.	Interférences dans l'UL-FAGE.....	109
3.1	Interférences de l'ozone dans l'UL-FAGE- quantification .....	110
3.2	Exemple de l'interférence de l'isoprène.....	113
3.2.1	Tests préliminaires en absence d'isoprène .....	116
3.2.2	Tests préliminaires avec l'isoprène seul.....	119
3.2.3	Expériences avec l'isoprène et H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	120
3.2.4	Expériences avec l'isoprène et l'ozone .....	123
3.2.5	Conclusion sur les interférences liées aux biogéniques.....	124
3.3	Interférences sur la quantification de HO <sub>2</sub> .....	124
3.4	Interférences sur la mesure de la réactivité de OH .....	127
4.	Conclusion .....	131
5.	Bibliographie .....	132

Chapitre 3. Etude de la réactivité de OH dans l'Atmosphère : campagne d'intercomparaison .....	135
1. Introduction.....	137
2. Présentation et objectifs de la campagne.....	137
3. Instrumentation déployée .....	139
3.1 Le pump-probe FAGE .....	139
3.1.1 Configuration utilisée pour la campagne .....	139
3.1.2 Estimation de la réactivité en air "propre" : $k_{\text{zéro}}$ .....	141
3.2 Comparative Reactivity Method (CRM) des Mines Douai .....	142
3.3 Performances des deux instruments .....	145
3.4 Autres instruments .....	147
4. Résultats.....	147
4.1 Tests sur des mélanges connus.....	147
4.2 Caractérisation des masses d'air et de la réactivité .....	152
4.3 Comparaison CRM-pump-probe FAGE .....	159
4.4 Comparaison réactivité mesurée-calculée .....	161
5. Test d'interférences sur la mesure de la réactivité par pump-probe FAGE .....	165
6. Conclusions et perspectives .....	170
7. Bibliographie .....	171
Chapitre 4. Etude de la qualité de l'Air Intérieur : campagnes MERMAID .....	175
1. Introduction.....	177
2. Chimie de l'air intérieur.....	178
3. Projet MERMAID (Mesures Expérimentales Représentatives et Modélisation Air Intérieur Détaillée) .....	181
3.1 Objectifs et organisation du projet.....	181
3.2 Modèle INCA-Indoor .....	184
3.3 Choix du bâtiment pour les campagnes intensives .....	186

3.4	Organisation des campagnes intensives.....	188
3.4.1	Description du bâtiment et des points de mesure .....	188
3.4.2	Instruments déployés.....	191
4.	Résultats des campagnes intensives .....	194
4.1	Caractérisation physique de la pièce étudiée (conditions de ventilation, paramètres de confort et lumière) .....	194
4.1.1	Conditions de ventilation .....	194
4.1.2	Paramètres de confort (T, RH) .....	196
4.1.3	Caractérisation de la lumière dans la pièce .....	199
4.2	Analyse des niveaux de concentration en polluants extérieurs : NO <sub>x</sub> et O <sub>3</sub> .....	204
4.3	Analyse des profils de COV et identification des sources.....	211
4.3.1	Identification des sources intérieures.....	211
4.3.2	Profils de COV : apports intérieurs et extérieurs .....	211
4.4	Analyse détaillée du comportement et des niveaux de concentration en OH et HO <sub>2</sub> en condition normale d'utilisation du bâtiment.....	215
4.4.1	1 <sup>ère</sup> campagne : journée du 24 avril 2014, mesures/modélisation.....	217
4.4.2	2 <sup>ème</sup> campagne : journée du 24 février 2015, épisodes de pollution extérieure de jour	225
4.4.3	Nuit du 26 au 27 février : épisode de pollution extérieur de nuit .....	228
4.5	Analyse détaillée du comportement et des niveaux de concentration en OH et HO <sub>2</sub> en conditions forcées.....	230
4.5.1	Influence des injections de NO <sub>2</sub> (1 <sup>ère</sup> campagne) .....	231
4.5.2	Influence des injections d'ozone et des produits ménagers (1 <sup>ère</sup> campagne). 232	
4.5.3	Influence de conditions de lumière forcée (1 <sup>ère</sup> campagne).....	238
4.5.4	Analyse en condition d'occupation de la salle de mesure (2 <sup>ème</sup> campagne)...	240
4.6	Réactivité de OH .....	245
4.6.1	Mesure de la réactivité à l'extérieur et au soufflage .....	247

4.6.2	Profils de réactivité en air intérieur .....	248
4.6.2.1	Journée du 27 mars 2015 : effet de la ventilation et de l'ouverture des fenêtres	249
4.6.2.2	Journée du 4 mars: conditions d'occupation .....	251
5.	Conclusion .....	253
6.	Bibliographie .....	255
Chapitre 5. Etude de la combustion du butane : quantification de OH et HO <sub>2</sub> et détection de CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> .....		
		259
1.	Introduction.....	261
2.	Etat de l'art concernant les mécanismes chimiques de combustion et leurs moyens d'étude en laboratoire .....	262
2.1	Etude de la combustion en laboratoire .....	262
2.1.1	Grandeurs caractéristiques de la combustion et paramètres d'intérêt .....	263
2.1.2	Dispositifs d'étude de la combustion .....	264
2.2	Mécanisme d'oxydation des alcanes .....	267
2.3	Détection des radicaux HO <sub>x</sub> .....	268
2.4	Détection de CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> .....	270
3.	Dispositif expérimental FAGE-JSR .....	271
3.1	Le FAGE .....	271
3.2	Le Jet Stirred Reactor .....	272
3.3	Couplage JSR - FAGE.....	273
4.	Résultats de la détection des HO <sub>x</sub> .....	275
4.1	Allure des profils obtenus .....	275
4.2	Conversion en concentrations absolues.....	279
4.3	Comparaison entre expérience et modélisation .....	283
4.4	Comparaison avec d'autres expériences .....	285
4.5	Mesures complémentaires par PTR-ToF-MS .....	286

## SOMMAIRE

5. Etude de CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> .....	290
6. Conclusions et perspectives .....	294
7. Bibliographie .....	295
Conclusion Générale.....	299
Annexes .....	303
Annexe I : Nomenclature en spectroscopie .....	305
Annexe II : Fluorescence : schéma à 2 niveaux .....	308
Annexe III : Article Intercomparaison de OH.....	310
Annexe IV : Article Combustion.....	340
Annexe V : Valorisation .....	347



## INTRODUCTION GENERALE

Les radicaux OH et HO<sub>2</sub> sont des espèces réactives majeures dans de nombreux environnements. OH est le principal oxydant le jour dans **l'atmosphère** où il amorce l'oxydation de la quasi-totalité des espèces chimiques. HO<sub>2</sub> lui est fortement corrélé à la fois en tant que produit des réactions d'oxydation avec les composés hydrocarbonés et comme source par titration par NO. La présence de ces radicaux en quantité non négligeable a été récemment mise en évidence en **air intérieur**, ce qui semble montrer qu'une réactivité importante due au radical OH, pouvant éventuellement induire la formation de polluants secondaires, peut prendre place dans les bâtiments contrairement à ce qui a longtemps été pensé. **En combustion**, OH est également à l'origine de la réactivité dans les flammes mais dans les régimes de basse température (<1000 K) et hautes pressions, comme dans les moteurs, les processus d'oxydation impliquant HO<sub>2</sub> deviennent prépondérants.

Afin de mieux comprendre les processus chimiques à l'origine de la formation ou la consommation de ces radicaux et par conséquent la formation des polluants dans ces différents domaines d'application, il est important de pouvoir quantifier ces espèces et de confronter ces mesures à des données issues de modèles incluant des mécanismes chimiques détaillés.

Il existe encore actuellement de nombreux manques sur les réactions impliquant OH et HO<sub>2</sub> dans ces différents domaines et une technique de quantification de OH et HO<sub>2</sub> combinant haute sensibilité et sélectivité ainsi qu'une grande résolution temporelle représente un apport important. C'est pourquoi, le dispositif mobile FAGE (Fluorescence Assay by Gas Expansion) est utilisé dans le cadre de cette thèse pour la détection des radicaux OH et HO<sub>2</sub> (après conversion en OH par ajout de NO) par Fluorescence Induite par Laser (LIF) haute cadence après expansion gazeuse, pour des applications dans l'atmosphère, en air intérieur, et également en combustion. Cet instrument permet de quantifier les radicaux OH et HO<sub>2</sub> mais aussi de mesurer la réactivité de OH, qui représente son temps de vie, paramètre complémentaire de la quantification. Cette mesure est réalisée en couplant une cellule de

photolyse, où OH est généré et mis en présence d'espèces réactives, au dispositif FAGE où OH est détecté par LIF. La réactivité de OH peut servir d'indicateur de l'état de connaissance des voies de consommation du radical OH et permet d'identifier la proportion de réactivité manquante ou inexpliquée dans l'air analysé.

Lors de ma thèse, la chimie des radicaux HO<sub>x</sub> a été étudiée dans des environnements atmosphériques, d'air intérieur et de combustion grâce à l'instrument FAGE, soit aux travers de mesures de concentration et/ou de réactivité de OH.

L'instrument FAGE ayant été développé dans la communauté principalement pour des mesures atmosphériques, le premier chapitre de la thèse fait un état de l'art concernant les connaissances et les techniques de mesures de la capacité oxydante de l'atmosphère (quantification des HO<sub>x</sub>, RO<sub>x</sub> et réactivité de OH) et les potentielles interférences qui leur sont liées. Le deuxième chapitre présente dans un premier temps l'instrument FAGE du PC2A dans ses deux modes d'utilisation (quantification ou réactivité : pump-probe FAGE) et le développement du couplage quantification/réactivité réalisé lors de la thèse. Des tests liés à la fiabilité des mesures FAGE ont également été réalisés. Pour cela des études sur les possibles interférences sur la mesure de OH, HO<sub>2</sub> ou encore la réactivité de OH, ont été effectuées. Le chapitre 3 porte sur l'utilisation de la technique pump-probe FAGE pour des mesures de réactivité de OH dans l'atmosphère et sa comparaison avec un autre instrument basé sur une technique chimique (Comparative Reactivity Method : CRM). Une campagne d'intercomparaison a été réalisée en collaboration avec les Mines de Douai pendant ma thèse en **atmosphère** urbaine. Cette première intercomparaison pump-probe FAGE-CRM en milieu riche en NO<sub>x</sub> a été réalisée sur le campus de l'Université Lille 1 en octobre 2012 avec pour objectif de caractériser ces instruments dans ce type d'environnement et d'y estimer la réactivité manquante grâce à la mesure simultanée des concentrations en NO<sub>x</sub>, ozone et d'un large panel de COV.

Le FAGE, en modes quantification et réactivité, a également pris part à deux campagnes de mesure de la qualité de l'**air intérieur** dans un collège du Nord en avril 2014 et février 2015



dans le cadre de ma thèse et du projet MERMAID (Mesures Expérimentales Représentatives et Modélisation Air Intérieur Détaillée). L'objectif est de caractériser la Qualité de l'Air Intérieur et de mettre en évidence les processus responsables de la présence des polluants dans les bâtiments énergétiquement performants, de plus en plus isolés et étanches, où le renouvellement d'air est principalement assuré par le système de ventilation. Les campagnes de mesures ont impliqué plusieurs laboratoires (PC2A, Mines Douai, ICPEES) et instruments permettant de caractériser une large gamme d'espèces avec une résolution temporelle élevée. Les résultats dans différentes conditions environnementales (ensoleillement, ventilation, occupation, utilisation des produits ménagers, ...) sont présentés dans le chapitre 4.

Enfin, pour la première fois, et en collaboration avec le LRGP de Nancy, ce dispositif FAGE, est étendu à l'étude de phénomènes de **combustion** basse température (chapitre 5). Pour cela, un réacteur parfaitement agité (Jet-Stirred Reactor) a été couplé au FAGE afin de détecter les radicaux OH et HO<sub>2</sub> produits lors de la combustion du n-butane. Cette première observation de OH et HO<sub>2</sub> dans ce type de réacteur a permis d'obtenir les profils de concentration de ces radicaux pour des températures inférieures à 1000 K et ces résultats pourront apporter des informations précieuses pour la validation du modèle de combustion du LRGP élaboré jusqu'à ce jour grâce à l'observation des espèces stables uniquement. La mesure de CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, espèce intermédiaire d'intérêt en combustion, a également été testée avec ce couplage JSR-FAGE.

Un tableau récapitulatif des différents environnements étudiés et des mesures réalisées ainsi que le chapitre associé est présenté ci-après :

INTRODUCTION GENERALE

	<b>Quantification</b>	<b>Réactivité</b>
<b>Atmosphère</b>	Tests d'interférences (Chapitre 2)	Tests d'interférences (Chapitre 2) et Intercomparaison de la réactivité (Chapitre 3)
<b>Air Intérieur</b>	1 <sup>ère</sup> et 2 <sup>ème</sup> campagne MERMAID (Chapitre 4)	2 <sup>ème</sup> campagne MERMAID (Chapitre 4)
<b>Combustion</b>	Couplage JSR-FAGE (Chapitre 5)	

# **CHAPITRE 1. MESURE DES HO<sub>x</sub>**



## 1. Introduction

Les radicaux HO<sub>x</sub> (OH et HO<sub>2</sub>) sont des espèces clés dans la chimie de l'atmosphère, de l'air intérieur et de la combustion car ils interviennent dans de nombreuses réactions d'oxydation. Ce chapitre décrit tout d'abord l'intérêt de la mesure de OH et HO<sub>2</sub>, liés par un équilibre chimique, leurs principales voies de productions et consommations, les techniques qui permettent leur quantification ainsi que les mesures réalisées dans différents environnements principalement atmosphériques puisque cet instrument a été développé pour des mesures d'intérêt atmosphérique et a été employé dans d'autres domaines lors de cette thèse. De plus, grâce aux récents développements expérimentaux, un autre paramètre important et complémentaire de la mesure de la concentration de OH peut être mesuré sur le terrain : la réactivité de OH. Cette mesure permet de rendre compte de l'ensemble des voies de consommation de OH et d'identifier la part de réactivité chimique "manquante" du milieu. Ce chapitre décrit également l'intérêt de cette mesure et les techniques qui le permettent.

## 2. Intérêt des mesures atmosphériques des radicaux HO<sub>x</sub>

### 2.1 Chimie des radicaux HO<sub>x</sub> dans l'atmosphère

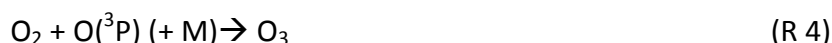
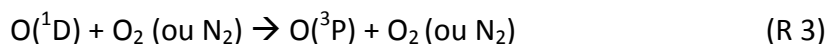
#### 2.1.1 Le radical OH

Le radical hydroxyle OH est l'oxydant principal de l'atmosphère dans la chimie de jour, alors que la nuit, NO<sub>3</sub> devient prépondérant. OH intervient dans la majorité des réactions d'oxydation. C'est pourquoi sa mesure sur le terrain est indispensable pour mettre en évidence les processus chimiques qui prennent place dans l'atmosphère. OH est très réactif, son temps de vie dans l'atmosphère est de l'ordre de quelques secondes et ses niveaux de concentrations de l'ordre de 10<sup>6</sup> molécule cm<sup>-3</sup>.

Ses processus de formation et de consommation sont multiples et brièvement décrits ici. Il est produit majoritairement par photolyse de l'ozone ( $\lambda < 310$  nm) en présence de vapeur d'eau suivant ce processus :



Cependant, l'atome d'oxygène excité  $\text{O}({}^1\text{D})$  peut également, après relaxation (par collision dit quenching), réagir avec  $\text{O}_2$  pour reformer  $\text{O}_3$  d'après les réactions suivantes :



Il est également à noter que l'atome d'oxygène dans son état fondamental  $\text{O}({}^3\text{P})$  peut être formé lors de la photolyse de  $\text{NO}_2$  :



Il y a donc compétition entre production d'ozone et de OH, en fonction des conditions atmosphériques, notamment de la concentration en vapeur d'eau.

La production de OH peut également se faire par d'autres réactions de photolyse de certaines espèces contenant de l'oxygène, tels que l'acide nitreux (HONO) et le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ou encore l'acétone ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) dans la région haute troposphère - basse stratosphère (UTLS : Upper Troposphere, Lower Stratosphere), et peut être aussi importante que la production par l'ozone dans certaines conditions (Eisele et al. 1997; Monks 2005). Par exemple, durant la campagne MEGAPOLI (Michoud et al. 2012), qui s'est déroulée en zone urbaine (région parisienne) caractérisée par des émissions anthropiques importantes, le radical hydroxyle était produit par photolyse de HONO à 35 %, de  $\text{O}_3$  à 23 % et du formaldéhyde à 16 %. D'autres voies, non photolytiques, telle que la réaction de l'ozone avec les alcènes peuvent également produire OH (Kroll et al. 2001) de jour mais également la nuit (Faloona et al. 2001a). Lors de la campagne réalisée dans une forêt du Michigan aux Etats-Unis, des concentrations de  $1.1 \times 10^6$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  ont été observées de nuit avec pour origine suspectée des réactions des alcènes (de type terpènes liés aux émissions biogéniques) ou encore des radicaux peroxydes  $\text{RO}_2$ , produits lors du cycle d'oxydation des COV (Composé Organique Volatil). En effet, le radical OH est très réactif et est consommé par un grand nombre d'espèces (Figure 1) hydrocarbonées (RH) de type COV pour former des radicaux peroxydes ( $\text{RO}_2$ ) qui, en présence de NO sont convertis en radicaux alkoxydes RO.

Lors de ce processus d'oxydation, HO<sub>2</sub> est également formé et peut être recyclé en OH, c'est pour cela qu'il est également utile de pouvoir quantifier HO<sub>2</sub> simultanément à OH.

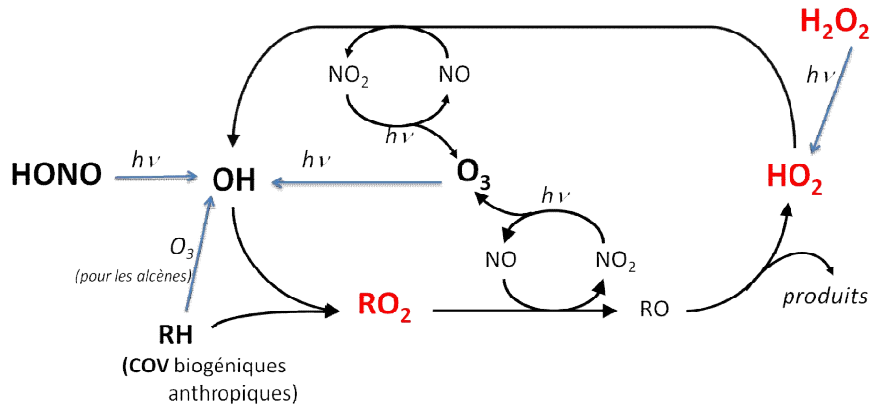


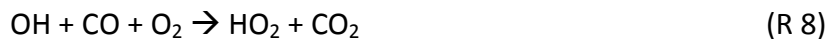
Figure 1 : Mécanisme réactionnel simplifié des HO<sub>x</sub>

### 2.1.2 Le radical HO<sub>2</sub>

HO<sub>2</sub> est moins réactif que OH et son temps de vie dans l'atmosphère est de l'ordre de la minute et son niveau de concentration de 10<sup>7</sup>-10<sup>8</sup> molécule cm<sup>-3</sup>. En présence de NO<sub>x</sub> et de RO<sub>2</sub>, les radicaux HO<sub>2</sub> sont produits de la manière suivante, dans le cas du méthyl peroxy (R=CH<sub>3</sub>) :



La réaction entre CO et OH est aussi productrice de HO<sub>2</sub> :



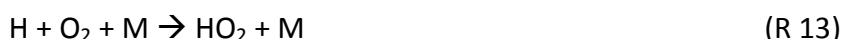
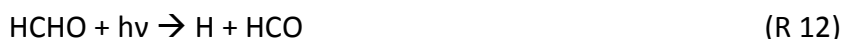
En milieu pauvre en NO<sub>x</sub>, les radicaux HO<sub>2</sub> peuvent également être produits par réaction entre OH et l'ozone via :



Ou encore à partir de produits de la réaction entre deux RO<sub>2</sub> comme pour CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>:



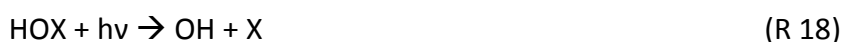
Mais aussi par photolyse d'aldéhydes tels que le formaldéhyde:



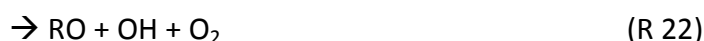
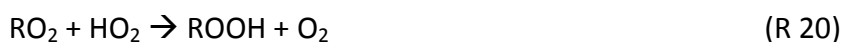
Il pourrait aussi être produit par réaction entre  $\text{CH}_3\text{O}_2$  et OH (Fittschen, Whalley, and Heard 2014):



Il est consommé en réagissant avec NO (R 15) ou l'ozone (R 16) ou encore des composés halogénés, X représentant un halogène tel que Cl, Br, I (R 17-18), pour former OH :



Il peut également réagir avec lui-même pour former  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou avec des  $\text{RO}_2$  :



Le rendement des différentes voies de réaction est variable selon le  $\text{RO}_2$  et peu de données sont disponibles sur ces réactions (Dillon and Crowley 2008).

La nuit, la production des  $\text{HO}_x$  se fait à partir de la réaction de  $\text{NO}_3$  avec HCHO ou indirectement à partir de la conversion en  $\text{HO}_2$  des radicaux peroxydes ( $\text{RO}_2$ ) qui sont produits par réactions entre les COV et  $\text{NO}_3$  (Bey, Aumont, and Toupance 2001) ou encore par des réactions entre l'ozone et les alcènes comme mentionné précédemment.



## 2.2 Niveaux de concentration des radicaux HO<sub>x</sub> dans l'atmosphère

La concentration de OH est gouvernée par ses processus de formation et de consommation décrits précédemment et formalisés ci dessous:

$$\frac{d([\text{OH}])}{dt} = P(\text{OH}) - L(\text{OH}) \quad (\text{E } 1)$$

Où P représente l'ensemble des processus de production de OH, donc les sources de OH, et se traduit par :

$$P(\text{OH}) = k_{\text{HO}_2 + \text{O}_3} [\text{HO}_2][\text{O}_3] + k_{\text{NO} + \text{HO}_2} [\text{NO}][\text{HO}_2] + \sum \Phi_{\text{OH}} k_{\text{O}_3 + \text{alcène}} [\text{alcène}][\text{O}_3] + \sum_i v_i J_i [i] \quad (\text{E } 2)$$

comprenant sa production par HO<sub>2</sub> (avec ozone ou NO), par l'ozonolyse des alcènes ( $\Phi_{\text{OH}}$  étant le rendement en OH de la réaction), par les sources photolytiques à partir de O<sub>3</sub> ou d'autres sources telle que HONO ( $v_i$  étant le rendement en OH et J la fréquence de photolyse de l'espèce i en s<sup>-1</sup>).

La fréquence de photolyse est calculée comme suit :

$$J(T) = \int_{\lambda} \sigma(\lambda, T) \phi(\lambda, T) F(\lambda) d\lambda \quad (\text{E } 3)$$

où F(λ) est le flux actinique, σ(λ,T) et φ(λ,T) sont respectivement la section efficace d'absorption (en cm<sup>2</sup> molécule<sup>-1</sup>) et le rendement quantique (en photons cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> nm<sup>-1</sup>) de la molécule considérée qui représente la probabilité que la molécule se dissocie après absorption d'un photon.

L(OH) regroupe l'ensemble des voies de consommation de OH, appelées puits, telle que la consommation de OH par NO, NO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO mais également avec l'ensemble des espèces x réagissant avec OH telle que les COV, d'après :

$$L(\text{OH}) = k_{\text{OH} + \text{NO}} [\text{NO}][\text{OH}] + k_{\text{OH} + \text{NO}_2} [\text{NO}_2][\text{OH}] + k_{\text{OH} + \text{CH}_4} [\text{CH}_4][\text{OH}] + k_{\text{OH} + \text{CO}} [\text{CO}][\text{OH}] + \sum_n k_{\text{OH} + x} [x][\text{OH}] \quad (\text{E } 4)$$

Ces processus de formation et de consommation étant très rapides et le temps de vie de OH donc très court (il dépend des espèces présentes susceptibles de réagir avec OH et de leurs

concentrations dans le milieu et peut donc varier de la milliseconde ou dizaine de milliseconde en environnement pollué ou riche en COV jusqu'à la seconde en environnement propre), on peut considérer en première approximation l'équilibre quasi-stationnaire (AEQS), impliquant que  $\frac{d([\text{OH}])}{dt} = 0$  et donc :

$$[\text{OH}]_{\text{AEQS}} = \frac{k_{\text{HO}_2 + \text{O}_3}[\text{HO}_2][\text{O}_3] + k_{\text{NO} + \text{HO}_2}[\text{NO}][\text{HO}_2] + \sum \Phi_{\text{OH}} k_{\text{O}_3 + \text{alcène}}[\text{alcène}][\text{O}_3] + \sum_i v_i J_i [i]}{k_{\text{OH} + \text{NO}}[\text{NO}] + k_{\text{OH} + \text{NO}_2}[\text{NO}_2] + k_{\text{OH} + \text{CH}_4}[\text{CH}_4] + k_{\text{OH} + \text{CO}}[\text{CO}] + \sum_n k_{\text{OH} + \text{x}}[\text{x}]} \quad (\text{E } 5)$$

Cette approximation permet d'estimer les niveaux de concentration en radicaux OH dans différents environnements : ces niveaux sont de l'ordre de  $10^5 - 10^7$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  (0.004-0.4 ppt). Cependant, ces estimations ne remplacent pas les mesures expérimentales sur le terrain ni les comparaisons entre mesures et modèles atmosphériques. Ces modèles rendent compte des réactions chimiques prenant place dans l'atmosphère et permettent de simuler leur niveau de concentration en fonction des conditions. On peut citer notamment le MCM (Master Chemical Mechanism) comportant plus de 12700 réactions et 4400 espèces.

Pour  $\text{HO}_2$ , l'AEQS peut également être appliquée mais l'équation est plus complexe car elle doit prendre en compte la conversion de  $\text{HO}_2$  en OH et les voies de consommation comme la réaction de  $\text{HO}_2$  avec lui-même ou avec les  $\text{RO}_2$ . Carslaw et al. (Carslaw, Jacobs, and Pilling 1999; Carslaw et al. 2002) ont développé une équation du troisième degré afin de déterminer la concentration en  $\text{HO}_2$  avec l'AEQS, qui a été utilisée par exemple pour traiter les résultats de la campagne NAMBLEX (Smith et al. 2006) :

$$\beta [\text{HO}_2]^3 + \gamma [\text{HO}_2]^2 + \delta [\text{HO}_2] + \varepsilon = 0 \quad (\text{E } 6)$$

où  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\varepsilon$  sont dérivés d'un mécanisme réduit du MCM avec 25 réactions et 17 espèces, et contiennent des concentrations mesurées d'espèces à long temps de vie, ainsi que des paramètres radiatifs et cinétiques.

Les niveaux de  $\text{HO}_2$  mesurés dans l'atmosphère sont entre 10 et 100 fois supérieurs à ceux de OH en fonction des environnements (Heard and Pilling 2003a) soit entre  $10^7$  et  $10^9$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  (de l'ordre du ppt ou de la dizaine de ppt).

### 2.3 La réactivité de OH dans l'atmosphère

Même si la quantification des radicaux HOx permet de fournir de précieuses informations sur leur chimie, elle ne renseigne que sur un équilibre entre leur production et leur consommation. Afin d'accéder à une meilleure description du bilan radicalaire, un autre paramètre est particulièrement intéressant à mesurer : la réactivité ou temps de vie de OH. Cette réactivité représente l'ensemble des pertes de OH par réaction avec des réactifs en phase gazeuse, la réactivité hétérogène (avec les particules) n'étant pas significative dans le cas de OH. De manière générale et schématique, plus un environnement est pollué (présence de COV, NO<sub>x</sub>), plus la réactivité de OH sera élevée puisqu'il y aura de nombreuses espèces qui réagiront avec OH et il sera donc consommé plus rapidement. C'est également le cas pour des milieux très riches en COV biogéniques (forêts tropicales). Ce paramètre renseigne sur le niveau global de réactivité de OH dans un milieu. Cette réactivité, exprimée en s<sup>-1</sup>, est définie par :

$$R_{\text{air}} = \sum k_{\text{OH}+i} \times [i] \quad (\text{E } 7)$$

avec  $k_{\text{OH}+i}$  la constante de vitesse de l'espèce  $i$  avec OH et  $[i]$  la concentration de l'espèce  $i$  dans l'atmosphère. La réactivité de OH est donc représentative des niveaux en espèces réactives pondérées de leur constante de vitesse avec OH.

La réactivité mesurée peut être comparée à une réactivité calculée à partir des concentrations en espèces mesurées simultanément sur le terrain et qui réagissent avec OH (Nölscher et al. 2012). La différence entre réactivité mesurée et calculée est appelée réactivité manquante, elle met en évidence la présence éventuelle d'espèces non mesurées mais impactant significativement les pertes en OH.

$$R_{\text{manquante}} = R_{\text{air}} - R_{\text{calculée}} = \sum k_{\text{OH}+X} \times [X] \quad (\text{E } 8)$$

avec  $[X]$  la concentration de l'espèce  $X$  non mesurée.

La réactivité manquante fournit un paramètre important pour l'étude des processus chimiques dans l'atmosphère même si elle ne renseigne pas directement sur la nature des espèces impliquées. Elle permet :

- D'identifier la part des espèces réagissant avec OH non mesurées, en particuliers les COV et les espèces secondaires. Cette mesure est donc utile à la fois dans les milieux urbains où la quantité de COV est souvent très élevée, dans ou au dessus de la canopée pour étudier les espèces biogéniques très réactives ou encore dans des milieux éloignés où des masses d'air oxydées, issues de sources éloignées peuvent être étudiés. Cette réactivité manquante peut également avoir un lien avec la formation de particules. En effet, une augmentation de la réactivité manquante a été observée pendant des épisodes de formation de particules en forêt Boréale (Mogensen et al., 2011). Des corrélations entre les réactivités mesurée et manquante et les puits de condensation ont montré que la réactivité manquante ne pouvait pas être expliquée par perte de OH sur la surface des particules, mais plutôt par oxydation des COV pour former des composés semi-volatils plus oxydés.
- De réaliser un bilan des sources en OH si elle est couplée à des mesures de concentration. De plus, la somme des sources de OH peut être contrainte lorsque la concentration en OH est connue (car elle est le rapport entre les sources donc la production et les pertes en OH). C'est cette démarche qui a été appliquée lors d'une campagne de mesure à Bornéo dans une forêt tropicale (Whalley et al., 2011) lorsque concentrations, réactivité et productions ont été comparés. Dans cet environnement un taux de production dix fois supérieur aux sources identifiées a été observé et il a été mis en évidence que ce paramètre était sous-estimé par la mesure par rapport aux prédictions, entraînant des conséquences importantes sur la dégradation des COV et la durée de vie du méthane.
- D'estimer le taux de production d'ozone. En effet, le taux de production instantané d'ozone peut être relié à la réactivité de OH lorsqu'il est associé à des mesures des  $\text{NO}_x$ , de OH et de radicaux peroxy. Cette approche a été utilisée pour analyser l'impact de sources ponctuelles sur les niveaux d'ozone pendant une campagne dans un site côtier en Espagne (Sinha et al., 2012). Elle a montré que la production d'ozone était plus élevée lorsque le site était influencé par des masses d'air continentales et a permis d'identifier les sources ponctuelles qui limitaient cet effet. Cette étude a

démontré que la surveillance de la qualité de l'air pourrait être améliorée avec des mesures de la réactivité de OH, de NO<sub>x</sub> et d'O<sub>3</sub>.

### 3. Dispositifs de mesure des HO<sub>x</sub>

Afin d'étudier les radicaux OH et HO<sub>2</sub>, espèces très importantes à la chimie atmosphérique comme démontré dans le paragraphe précédent, des instruments dédiés à la quantification des HO<sub>x</sub> et la réactivité de OH ont été développés pour des mesures sur le terrain et sont décrits ci-dessous. Ces mesures sont essentielles à la compréhension de la chimie atmosphérique et à l'élaboration de modèles, surtout quand les mesures sont très résolues dans le temps car ces radicaux ont une durée de vie courte et jouent un rôle très important dans les processus d'oxydation. Leur présence et leurs concentrations donnent donc des indications sur le niveau de réactivité de l'environnement étudié. Quand le budget de ces radicaux est bouclé, c'est-à-dire quand toutes les voies de production et de consommation ont été identifiées, et que le modèle reproduit l'expérience, cela signifie que les mécanismes chimiques sont connus et corrects.

Il existe d'autres techniques de mesure des HO<sub>x</sub> dédiées aux mesures de laboratoires qui ne sont pas l'objet de ce chapitre (par exemple le cw-CRDS pour HO<sub>2</sub> (chapitre 5 et (Jain, 2011))).

#### 3.1 Quantification des HO<sub>x</sub>

Différentes techniques permettent de mesurer OH, HO<sub>2</sub> mais aussi la somme des RO<sub>2</sub> ou des RO<sub>x</sub> (RO<sub>2</sub> + RO + HO<sub>2</sub> + OH), pour certaines d'entre elles, en fonction des conditions d'utilisation. Les principaux instruments de mesure des HO<sub>x</sub> utilisés sur le terrain sont développés dans les parties suivantes et le Tableau 1 résume différentes techniques avec leurs principes de fonctionnement, les limites de détections, les avantages et les inconvénients et quelques laboratoires qui les utilisent.

### 3.1.1 Détection de OH

Les dispositifs expérimentaux permettant de quantifier OH dans l'atmosphère sont peu nombreux en raison des nombreuses contraintes que sont notamment son niveau de concentration bas et sa grande variabilité. Ils sont basés soit sur des techniques spectroscopiques : Fluorescence Assay by Gas Expansion (FAGE), Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS, résolution temporelle de 200 s à 10 min), ou chimiques : Chemical Ionization Mass Spectrometry (CIMS, résolution temporelle de 30 s à 1 min), détection par oxydation de  $^{14}\text{CO}$  (résolution temporelle de 5 min), par piégeage chimique en utilisant l'acide salicylique (résolution temporelle de 30 à 90 min) ou piégeage sur matrice à froid (résolution temporelle de 20 à 30 min, (Heard and Pilling 2003a)). On peut noter que parmi les techniques chimiques, seule la méthode par CIMS permet des mesures à haute résolution temporelle (de l'ordre de la minute), nécessaire pour une analyse fine de la chimie atmosphériques. En effet, pour identifier des phénomènes impliquant OH, il est nécessaire de pouvoir réaliser une mesure rapide puisque celui-ci a un temps de vie très court (de l'ordre de la seconde) et est régénéré rapidement. Par conséquent, plus la résolution temporelle de l'instrument sera basse, plus la mesure sera représentative des phénomènes chimiques se produisant dans le milieu. Il a donc été choisi de se focaliser sur la description des méthodes DOAS et CIMS présentant des performances similaires, en terme de limite de détection et de résolution temporelle, à celles du FAGE.

#### 3.1.1.1 FAGE (Fluorescence Assay by Gas Expansion)

Dans le cadre de cette thèse, la technique FAGE a été utilisée. Cette technique repose sur la détection de OH par LIF (Fluorescence Induite par Laser) haute cadence après expansion gazeuse et sera décrite plus en détail dans le chapitre suivant dans le cadre de la présentation du dispositif du PC2A.

#### 3.1.1.2 DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy)

La technique DOAS est basée sur l'extinction d'un faisceau de lumière UV traversant l'échantillon par absorption de OH. La concentration est obtenue grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$[\text{OH}] = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)}{\sigma_{\text{OH},\lambda} \times L} \quad (\text{E } 9)$$

Avec  $I_0$  et  $I$  les intensités lumineuses avant et après passage dans l'échantillon d'air et  $\sigma_{\text{OH},\lambda}$  la section efficace d'absorption de OH à la longueur d'onde  $\lambda$  ( $\text{cm}^2$ ),  $[\text{OH}]$  la concentration en OH (molécule  $\text{cm}^{-3}$ ) et  $L$  la longueur d'absorption (cm).

Le DOAS est composé de 4 éléments :

- Une source laser (par exemple un laser à colorant à impulsion courte (picoseconde)) (Dorn et al. 1995a). L'intensité lumineuse doit avoir une luminance élevée en raison de la longueur du trajet et un profil spectral homogène pour chaque impulsion laser est nécessaire afin d'être sélectif.
- Une cellule de réflexion ouverte multi-passage pour améliorer la résolution spatiale avec une distance de plusieurs dizaines de mètres entre le miroir d'entrée et ceux du fond selon l'instrument et son déploiement : le faisceau fait une centaine de passages donnant une longueur d'absorption de plusieurs km afin d'obtenir une bonne limite de détection.
- Un spectromètre à haute résolution pour différencier les raies d'absorption de OH.
- Une photodiode refroidie pour la détection du signal.

Un avantage de cette technique est l'auto calibration, les sections efficaces d'absorption se trouvant dans la littérature et la longueur d'absorption étant connue, la concentration en OH est obtenue par différence entre l'intensité lumineuse mesurée avant et après passage dans l'échantillon, aucun facteur de calibrage n'est nécessaire pour repasser en concentration. Par contre, elle nécessite un long trajet d'absorption pour atteindre une limite de détection de l'ordre de  $10^6$  molécules. $\text{cm}^{-3}$ , ce qui la rend beaucoup moins résolue spatialement que le FAGE. Il faut donc en tenir compte lors de l'analyse des données en fonction du point de mesure et de la résolution spatiales des autres instruments. Par exemple, le DOAS de Jülich, en condition de terrain atteignait une limite de détection (LOD) de  $1.5 \times 10^6$  molécules  $\text{cm}^{-3}$  pour 200 s (Hausmann et al. 1997)) pour une mesure moyennée sur 200 m. De plus, il n'existe plus actuellement qu'un instrument opérationnel, installé en permanence dans la

chambre SAPHIR (Simulation of Atmospheric PHotochemistry In a large Reaction Chamber) de Jülich (LOD actuelle =  $7.3 \times 10^5$  molécules.cm<sup>-3</sup> pour une distance de mesure de 20 m) (Fuchs et al. 2012).

### 3.1.1.3 CIMS (Chemical Ionization Mass Spectrometry)

La technique CIMS est basée, quant à elle, sur la conversion chimique de OH en molécule ionisable dans un réacteur à pression atmosphérique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ionisé en HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) qui est ensuite détectée par spectrométrie de masse avec une limite de détection pour l'appareil de Boulder, par exemple, de  $1 \times 10^5$  molécules.cm<sup>-3</sup> pour 5 min d'acquisition (F. L. Eisele et al. 1996). Avec la technique FAGE, c'est la seule autre technique actuellement employée régulièrement lors de campagnes de terrain. La technique CIMS repose sur une mesure d'OH après titration rapide des radicaux OH après prélèvement dans l'air en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> marqué isotopiquement (H<sub>2</sub><sup>34</sup>SO<sub>4</sub>) afin de ne pas avoir d'interférence avec le H<sub>2</sub><sup>32</sup>SO<sub>4</sub> ambiant :



H<sub>2</sub><sup>34</sup>SO<sub>4</sub> est ensuite ionisé en H<sup>34</sup>SO<sub>4</sub><sup>-</sup> dans une chambre d'ionisation par réaction avec NO<sub>3</sub><sup>-</sup> produit séparément dans la source d'ions par décharge corona. Les ions H<sup>34</sup>SO<sub>4</sub><sup>-</sup> sont alors pompés et détectés de manière sélective par un spectromètre de masse quadripolaire.

Il est à noter que ce dispositif est particulièrement sensible aux variations de la concentration ambiante en NO car NO peut convertir HO<sub>2</sub> en OH et en surestimer la concentration. Ce phénomène, négligeable à faible concentration de NO (< 10 ppb) peut s'avérer important à concentration plus grande. Il est donc indispensable de prendre en compte cet effet (Kukui, Ancellet, and Le Bras, 2008).



### 3.1.2 Détection de HO<sub>2</sub> et des RO<sub>2</sub>

Plusieurs techniques de mesure des HO<sub>2</sub> existent. La plupart permettent également la mesure des radicaux RO<sub>2</sub> selon les conditions d'utilisation. La technique MIESR (Matrix Isolation Electron Spin Resonance) permet de mesurer simultanément et sélectivement différents types de radicaux comme HO<sub>2</sub>, la somme des RO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> et NO<sub>3</sub> en utilisant la méthode de l'Electron Spin Resonance (ESR) après la collecte des radicaux sur une matrice froide mais elle n'est pas très sensible ni *in situ*. Seules trois techniques : le FAGE, le CIMS et le PERCA (Peroxy Radical Chemical Amplification) sont déployées sur le terrain et seront développées ci-dessous. Les différentes techniques ainsi que leurs avantages, inconvénients, limites de détection et les laboratoires qui les emploient sont résumés dans le Tableau 1.

#### 3.1.2.1 FAGE (Fluorescence Assay by Gas Expansion)

Les radicaux HO<sub>2</sub> ne pouvant pas fluorescer, ils sont convertis en OH par ajout de NO suivant la réaction HO<sub>2</sub> + NO → OH + NO<sub>2</sub> (R13) et les radicaux OH produits sont détectés par LIF. Le principe de fonctionnement de l'instrument est décrit en détail dans le chapitre 2.

#### 3.1.2.2 CIMS (Chemical Ionization Mass Spectrometry)

Tout comme pour la mesure de OH décrite en 3.1.1.3, la technique CIMS peut être utilisée pour mesurer la concentration totale en radicaux peroxy ( $\sum$  HO<sub>2</sub> + RO<sub>2</sub>) en utilisant un processus de conversion amplifiée des radicaux peroxy en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par des réactions en chaîne impliquant NO et SO<sub>2</sub> :

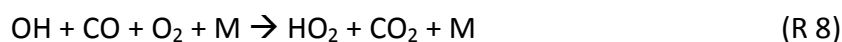


Là encore, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est ensuite ionisé en HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> et détecté par un spectromètre de masse.

Il est possible d'avoir une spéciation entre HO<sub>2</sub> et RO<sub>2</sub> en utilisant la dépendance de l'efficacité de la conversion de RO<sub>2</sub> en fonction des concentrations d'O<sub>2</sub> et NO (Hornbrook et al. 2011). En effet, la variation de ces concentrations permet d'accéder au « mode HO<sub>2</sub> + RO<sub>2</sub> » ou au « mode HO<sub>2</sub> » uniquement. Ce dispositif appelé Peroxy Radical Chemical Ionization Mass Spectrometry (PerCIMS) a été utilisé lors d'une campagne dans un forêt de pins (Wolfe et al. 2014) pour mesurer des concentrations de HO<sub>2</sub> et RO<sub>2</sub> et identifier des sources manquantes de RO<sub>2</sub>, des concentrations totales en peroxydes entre 100 et 180 ppt ont été observées.

### 3.1.2.3 PERCA

La technique PERCA permet, elle aussi, la mesure de la somme des HO<sub>2</sub> et RO<sub>2</sub>. L'air est amené dans une chambre de réaction où CO et NO sont ajoutés à l'air ambiant afin de produire une concentration élevée de NO<sub>2</sub> (jusqu'à 100 fois la concentration initiale de radicaux RO<sub>2</sub>) via des réactions en chaîne :



NO<sub>2</sub> est finalement détecté dans une cellule basse pression par un détecteur de NO<sub>2</sub> (chimiluminescence du luminol (Parker et al. 2009), LIF (Sadanaga et al. 2004) ou CRDS (Liu et al. 2009)).

Une nouvelle méthode a été développée pour mesurer sélectivement HO<sub>2</sub> et RO<sub>2</sub> (Miyazaki et al. 2010) sur la base du PERCA/LIF. Elle est basée sur le fait que le taux de perte par réactions hétérogènes est plus important pour HO<sub>2</sub> par rapport aux autres radicaux peroxydes afin de séparer efficacement HO<sub>2</sub> des autres radicaux peroxydes. Pour cela, une

pré-entrée d'air a été ajoutée à un système PERCA-LIF préalablement construit (Sadanaga et al. 2004) où l'air passe à travers un tube de verre rempli de perles de verre sphériques (1 mm de diamètre) appelé dénudeur. Les taux de perte respectifs après passage dans le dénudeur pour HO<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> sont de 90 et 15%. La mesure alternée en passant par le dénudeur ou non permet la mesure soit des RO<sub>2</sub> soit de la somme de HO<sub>2</sub> et RO<sub>2</sub>. La limite de détection en HO<sub>2</sub> de cet instrument est de  $1 \times 10^7$  molécule cm<sup>-3</sup> (pour 1 min de mesure).

CHAPITRE 1. MESURE DES HOX

Tableau 1 : Liste non exhaustive des techniques et caractéristiques des dispositifs de mesure des HOx <sup>(a)</sup>(Heard and Pilling, 2003)

Méthodes	Principes	Espèces mesurables	Avantages	Inconvénients	Groupes	Limites de détection (molécule cm <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup>	Temps (min) <sup>a</sup>	Incertitudes <sup>a</sup>
<b>FAGE (Fluorescence Assay by Gas Expansion)</b>	LIF de OH à basse pression, conversion de HO <sub>2</sub> en OH par ajout de NO	OH HO <sub>2</sub>	rapide, sensible, sélectif, extensible à d'autres espèces	Calibrage	PC2A Lille, France (Amedro 2012a; Amedro et al. 2012b)	OH : 3×10 <sup>5</sup> SNR=1, 1 min HO <sub>2</sub> : 1×10 <sup>6</sup> SNR=1, 1 min	0.5	15 %
					Leeds Univ., Angleterre (Creasey, Heard, and Lee 2001; Creasey et al. 1997)	OH : 1.4×10 <sup>5</sup> SNR=1, 2.5 min HO <sub>2</sub> : 5.4×10 <sup>5</sup> SNR=1, 2.5 min	0.5	35 % 31 %
					Forschungszentrum Jülich, Allemagne (Holland et al. 1999, 2003)	OH : 1.75×10 <sup>5</sup> 80 s HO <sub>2</sub> : 9×10 <sup>5</sup> SNR=2, 80 s	0.67	10 %
					Pennsylvania State Univ., Etats-Unis (Ren et al. 2006; Faloona et al. 2001)	OH : 1.4×10 <sup>5</sup> SNR=2, 30 s HO <sub>2</sub> : 1.4×10 <sup>5</sup> SNR=2, 30 s	0.5	16 %
					Portland State Univ., Etats-Unis (T. M. Hard, George, and O'Brien 1995; George, Hard, and O'Brien 1999)	OH : 1×10 <sup>6</sup> 6 min HO <sub>2</sub> : 1×10 <sup>6</sup> 6 min	6	± 10 <sup>6</sup> molécules cm <sup>-3</sup>
					Tokyo Univ., Japon (Kanaya and Akimoto 2002; Kanaya et al. 2001)	OH : 3.3×10 <sup>6</sup> SNR=2, 1 min HO <sub>2</sub> : 3.6×10 <sup>6</sup> SNR=2, 1 min	1	23 % 24 %
					Nagoya Univ., Japon (Matsumi et al. 2002)	OH : 7×10 <sup>5</sup> SNR=2, 1 min		
<b>DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy)</b>	absorption	OH	auto-calibrage	Long chemin optique, interférences	Johann Goethe Univ., Allemagne (Armerding, Spiekermann, and Comes 1994)	OH : 4×10 <sup>5</sup> SNR=1, 1 min	4.5	± 10 <sup>6</sup> molécules cm <sup>-3</sup>
					Forschungszentrum Jülich, Allemagne (Dorn et al. 1995; Brauers et al. 2001)	OH : 1.5×10 <sup>6</sup>	200 s	7 %
					NOAA, Fritz Peak, Etats-Unis (Mount and Eisele 1992; Mount et al. 1997)	OH : 5×10 <sup>5</sup> 1 min	10	30 %
					MPI Mainz, Allemagne (Perner et al. 1987)	OH : 2×10 <sup>6</sup> SNR=2, 15 min		

CHAPITRE 1. MESURE DES HOX

<b>CIMS (Chemical Ionization Mass Spectrometry)</b>	conversion de OH en $H_2^{34}SO_4$ puis spectrométrie de masse à ionisation	OH HO <sub>2</sub> RO <sub>2</sub>	très sensible	Calibrage, interférences possibles	NCAR Boulder, Etats-Unis (Cantrell et al. 2003; Mauldin et al. 1998)	OH: $<1 \times 10^5$ SNR=2, 5 min HO <sub>2</sub> : 0.5-1 pptv	0.5 1	16 %
					DWD, Hohenpeissenberg, Allemagne (Berresheim et al. 2003; Handisides et al. 2002)	OH : $1.2 \times 10^5$ 5 min	0.5	20 %
					LPC2E Orléans, France (Kukui et al., 2008)	OH : 2 à $5 \times 10^5$ 10 min HO <sub>2</sub> : $1 \times 10^5$ 10 min	1	25 % 30 %
					MPI Heidelberg, Allemagne (Hanke et al. 2002)	HO <sub>2</sub> : 0.5 pptv	1	18 %
<b>MIESR (Matrix Isolation Electron Spin Resonance)</b>	HO <sub>2</sub> piégé dans une matrice à 77 K, ESR	OH, HO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , RO <sub>2</sub>	mesure directe de HO <sub>2</sub>	Calibrage, long, analyse en laboratoire	Forschungszentrum Jülich, Allemagne (Mihelcic et al. 1999; 2003)	HO <sub>2</sub> : $2.5 \times 10^7$ 30 min	30	$2.5 \times 10^7$ molécules cm <sup>-3</sup>
<b>PERCA/LIF (Peroxy Radical Chemical Amplifier)</b>	Conversion en NO <sub>2</sub> , détecté par LIF	HO <sub>2</sub> , RO <sub>2</sub>		Calibrage	Tokyo Univ., Japon (Watanabe et al. 1982)	HO <sub>2</sub> : $1 \times 10^7$ 1 min	1	
<b>Titration par acide salicylique</b>	OH converti en DHBA (acide 2,5-dihydroxybenzoïque), chromatographie	OH	simple	Long	York Univ., Ontario, Canada (Salmon, Schiller, and Harris 2004)	OH : $9 \times 10^5$ 30 min	30	
					Pékin Univ., Chine (Ren et al. 2000)	OH : $1 \times 10^6$		
					Washington State Univ., Etats-Unis (Chen and Mopper 2000)	OH : $3-6 \times 10^5$ 45-90 min	45-90	30-50 %
<b>CO radiocarbon</b>	Addition de <sup>14</sup> C à l'air <sup>14</sup> CO+OH à <sup>14</sup> CO <sub>2</sub> +H	OH	absolue	Long	Washington State Univ., Etats-Unis (Felton, Sheppard, and Campbell 1988; 1990)	OH : $2 \times 10^5$ 2 min	5	16 %
<b>Spin trapping</b>	Feuille imprégnée d'un piège de OH	OH		Long, pas utilisé depuis 1982	Tokyo Univ., Japon (Watanabe et al. 1982)	OH : $5 \times 10^5$ 20 min	20-30	< 30 %

### 3.1.3 Apports de la quantification des HO<sub>x</sub> et de la modélisation

Une comparaison entre des mesures expérimentales dans un environnement spécifique (marin, forestier, urbain) avec les résultats modélisés permet de mettre en évidence d'éventuels manques dans le modèle chimique considéré. La mesure des radicaux HO<sub>x</sub> est donc cruciale afin de comprendre les phénomènes chimiques présents dans l'atmosphère et les différentes réactions s'y déroulant. Cependant, étant donné le faible niveau de concentration en OH et son temps de vie court (liés à sa grande réactivité), cela implique le déploiement de techniques très sensibles et avec une bonne résolution temporelle (à l'échelle de quelques minutes) comme celles décrites précédemment. Des modèles atmosphériques détaillés existent et sont utilisés pour analyser les résultats de campagnes de terrain comme le Regional Atmospheric Chemistry Model (RACM) qui a permis de modéliser la campagne PROPHET (Tan et al. 2001) ou encore le Master Chemical Mechanism (MCM) pour la campagne EASE96 (Carslaw et al. 1999) par exemple.

Il a été observé lors de l'analyse des résultats de nombreuses campagnes de terrain (Stone, Whalley, and Heard 2012) que les profils modélisés ne reproduisaient pas l'expérience. Ces différences dépendent des conditions et des environnements expérimentaux et peuvent provenir de manques de réactions impliquant OH dans les modèles (de type source ou de puit).

Dans des **environnements urbains**, par exemple, lors de la campagne PMTACS-NY2001 réalisée à New York, les données modélisées reproduisent correctement la production des HO<sub>x</sub> le jour : avec des OH qui proviennent à ~ 56 % de la photolyse de l'ozone et HONO, et reproduisent également la production de HO<sub>2</sub> la nuit avec un rapport modèle/expérience d'environ 1. Le modèle surestime en revanche d'un facteur 6 en moyenne la production de OH la nuit lorsque celui-ci est produit par l'ozonolyse des alcènes, ce qui signifie que cette voie de production est mal représentée dans les modèles utilisés (Ren et al. 2003).

En **environnement biogénique**, les comparaisons entre modèle et mesures mettent en évidence des niveaux de concentration mesurés supérieurs à ceux prédits par les modèles (Lu et al. 2012; Tan et al. 2001). Lors de la campagne PROPHET qui s'est déroulée en 1998

dans une forêt de feuillus dans le nord du Michigan, les mesures de OH sont 2.7 fois plus grandes que le modèle en moyenne alors que le modèle est en bon accord avec le HO<sub>2</sub> mesuré (Figure 2).

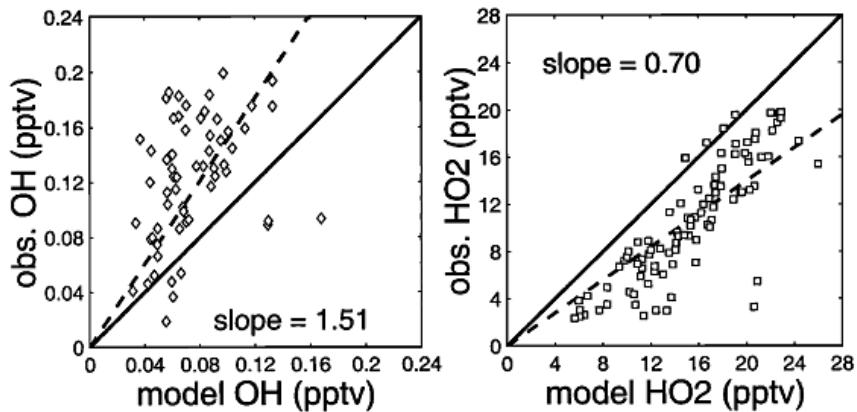


Figure 2 : Concentrations en OH et HO<sub>2</sub> mesurés sur la campagne PROPHET en fonction des concentrations modélisées la nuit (Tan et al. 2001)

En ajoutant une source de OH supplémentaire provenant de l'ozonolyse de terpènes non mesurés, la mesure de OH reste 1.5 fois supérieure au modèle et le HO<sub>2</sub> modélisé avec cette source ajoutée est de 15 % à 30 % supérieure à la mesure. De plus, les ratios HO<sub>2</sub>/OH modélisés sont 2.5 à 4 fois plus élevé que ceux mesurés, indiquant que le cycle entre OH et HO<sub>2</sub> est mal décrit par le modèle (Figure 3).

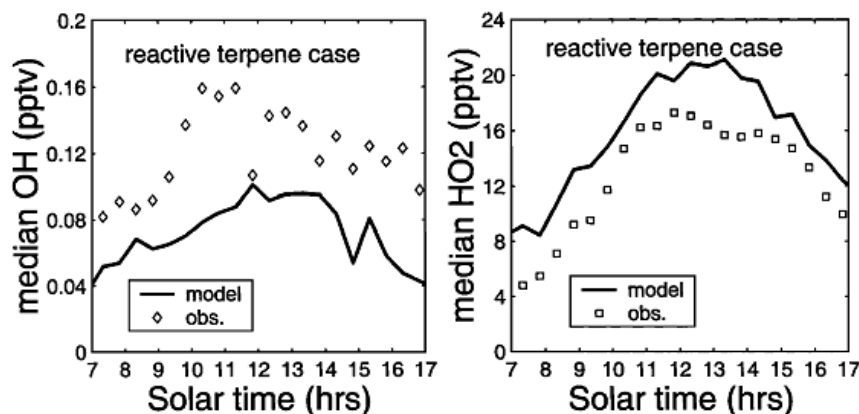


Figure 3 : Profils journaliers médians de OH et HO<sub>2</sub> mesurés et modélisés avec une source additionnelle de OH produite par ozonolyse des terpènes (Tan et al. 2001)

Lors de la campagne CABINEX, qui s'est déroulée au niveau de la canopée d'une forêt du Michigan aux Etats-Unis en 2009, la prédiction des concentrations de OH par le modèle était en bon accord avec celles mesurées, avec un ratio mesurées-modélisées de  $(0.70 \pm 0.31)$  pour des teneurs en isoprène de 1 à 2 ppb en moyenne (Griffith et al. 2013; Hansen et al. 2014), donc assez faibles. Cependant, des différences ont été observées quand les concentrations en isoprène étaient plus élevées. Des campagnes de mesures en environnement biogéniques à très bas niveaux de  $\text{NO}_x$ , de type forêts tropicales réalisées avec des FAGE ont révélé d'importantes surestimations de la concentration de OH par rapport au modèle (Whalley et al. 2011; Kubistin et al. 2010). Les hypothèses évoquées pour expliquer ces différences de concentration étaient que des sources de OH étaient manquantes dans les modèles. Des sources provenant des  $\text{RO}_2$  recyclés en  $\text{HO}_2$  puis eux-mêmes en OH via des réactions avec des espèces non identifiées (Hofzumahaus et al. 2009; Fuchs et al. 2013) ont été proposées. Une autre étude (Pugh et al. 2010) a suggéré que cette sous-estimation des sources de OH pouvait en partie être compensée par la production de OH via la réaction OH + isoprène ou ses produits telles que la méthacroléine et la méthylvinyl cétone. De nombreuses investigations ont portées sur la compréhension et l'amélioration du mécanisme d'oxydation de l'isoprène (Peeters, Nguyen, and Vereecken 2009; Peeters and Müller 2010; Stavrou, Peeters, and Müller 2010), COV biogénique le plus abondant dans l'atmosphère et principale espèce biogénique émise dans ces environnements). Le mécanisme d'oxydation de l'isoprène implique de nombreuses espèces intermédiaires, et les travaux menés par les différents groupes, mettent en évidence de nouvelles voies de formation de OH. La première étape consiste en l'addition de OH sur la double liaison suivi par la réaction entre le radical hydroxyle et  $\text{O}_2$ . Les produits formés proposés dans les mécanismes récents sont présentés en Figure 4.



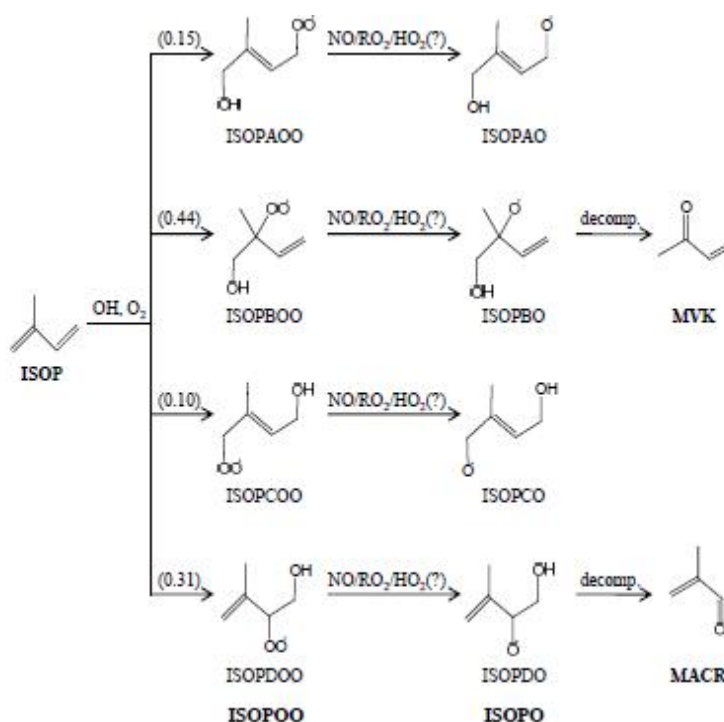


Figure 4 : Schéma d'oxydation de l'isoprène (ISOP) (Liu, 2013)

Les deux isomères hydroxyhydroperoxydes produits majoritairement sont ISOPB00 et ISOPD00 (HOC<sub>5</sub>H<sub>8</sub>OO isomères B et D) qui conduisent après réaction avec NO à la formation de la méthyl vinyl cétone (MVK) et la méthacroléine (MACR). Cette formation, dans l'atmosphère, est soumise à la compétition entre ISOP00 + RO<sub>2</sub> (représentant d'autres peroxyes présents), ISOP00 + NO en environnement pollué ou ISOP00 + HO<sub>2</sub> en environnement « propre » à faible concentration en NO comme par exemple la forêt tropicale. La voie de réaction de ISOP00 avec HO<sub>2</sub> est estimée, à l'échelle mondiale, à la moitié des réactions de ISOP00 (Crouse et al. 2011). Les rapports de branchement de la réaction ISOP00 + HO<sub>2</sub> → ISOP00H + O<sub>2</sub> ont été modélisés par le MCM (Jenkin, Saunders, and Pilling 1997; Saunders et al. 2003) et la formation de ISOP00H est obtenue avec un rendement de 100 %.

Cependant des travaux (Lu et al. 2012) indiquent que l'ajout de ces sources ne suffit pas à combler les différences observées. Une étude récente (Fuchs et al. 2013) réalisée dans la chambre à simulation SAPHIR, conforte ces conclusions. Elles mettent en évidence le recyclage significatif de OH lors de l'oxydation de l'isoprène, avec plus de la moitié des OH

consommés qui sont recyclés. Cependant, des niveaux moins élevés que ce qui a été mesuré en environnement extérieur ont été observés. Il est à noter cependant que des mesures à très bas niveau de  $\text{NO}_x$  sont difficiles à réaliser en chambre à simulation de grand volume et que ces mesures ont été faites dans des conditions de bas niveau en OH et peuvent ne pas être représentatives des conditions de terrain. L'hypothèse d'interférences sur les mesures a également été évoquée et mise en évidence lors d'une campagne dans une forêt californienne (Mao et al. 2012). Ce sujet sera développé dans le paragraphe 4.

Les résultats obtenus en milieu urbain ou biogéniques montrent que les processus chimiques liés aux radicaux  $\text{HO}_x$  ne sont pas encore bien compris dans ces différents environnements et qu'il reste important à la fois de réaliser des mesures de terrain mais également d'améliorer les modèles atmosphériques. Un autre volet d'étude est également le développement de nouveaux instruments permettant soit de mieux caractériser les espèces formées lors des processus d'oxydation, soit les radicaux eux-mêmes. Pour cela, de nouvelles techniques sont apparues récemment pour mesurer la réactivité de OH (voir paragraphe 3.2) afin de renseigner sur l'ensemble des voies de consommation de OH. Elles sont décrites dans le paragraphe suivant.

### **3.2 Mesure de la réactivité de OH**

La réactivité de OH est depuis peu mesurée par différents types d'instrument : soit sur le principe de techniques déjà utilisées pour la mesure atmosphérique de OH (FAGE), soit sur une approche complètement nouvelle (Comparative Reactivity Method, CRM). Le principe de ces différents instruments ainsi que leur déploiement sur le terrain sont présentés dans ce paragraphe.

#### **3.2.1 Techniques de mesure**

La réactivité de OH est une mesure plus récente que la quantification des radicaux  $\text{HO}_x$  ou  $\text{RO}_x$  et deux techniques ont été développées : l'une basée sur une détection de OH par technique optique FAGE (Pump-probe et TOHLM), l'autre basée sur le suivi d'un traceur

chimique réagissant avec OH (CRM). Les caractéristiques des différents instruments décrits dans la littérature sont reportées dans le Tableau 2.

### 3.2.1.1 TOHLM (Total OH Loss rate Method)

La technique TOHLM est basée sur la génération de radicaux OH en continu dans un tube à écoulement (Kovacs and Brune 2001) par photolyse de H<sub>2</sub>O par une lampe à mercure placée dans un injecteur mobile et la détection de OH par FAGE couplé au tube à écoulement pour différentes positions de l'injecteur (correspondant à différents temps de réaction). L'air à analyser est pompé à grande vitesse (temps de résidence de 0.4 à 11.25 s suivant le tube employé, nécessite un énorme débit de pompage, jusqu'à 70 L min<sup>-1</sup>) dans le réacteur et y est mélangé avec les OH générés dans l'injecteur (temps de résidence des OH < 1 s). Les espèces présentes réagissent avec les OH produits. Ceux-ci sont en concentration stationnaire pour une position d'injecteur donnée. L'analyse de la concentration de OH en fonction de la position de l'injecteur donne accès à la constante de décroissance. Il est à noter que cette technique nécessite de pomper de grands débits d'air et peut être perturbée par la présence de niveaux élevés de NO<sub>x</sub> car la génération de OH par photolyse de l'eau entraîne la production en quantité équivalente de HO<sub>2</sub> qui peuvent réagir avec NO pour reformer du OH et fausser la décroissance. Des corrections sont donc apportées après mesure du NO ambiant et du HO<sub>2</sub> dans le réacteur (Ren et al., 2003; Shirley et al., 2006).

### 3.2.1.2 Pump-probe

Cette technique repose sur une génération de OH en mode impulsif par photolyse de l'ozone dans une cellule de photolyse (Sadanaga et al. 2004) et la détection de OH par FAGE (paragraphe 3.1.1 et chapitre 2). Elle présente l'avantage de ne former que OH et non pas un mélange OH/HO<sub>2</sub>, ce qui limite les phénomènes de recyclage de HO<sub>2</sub> en OH dans certaines conditions, c'est-à-dire les milieux riches en NO<sub>x</sub> par exemple. Cette technique, utilisée dans cette thèse est décrite de façon détaillée dans le chapitre 2 (paragraphe 1.7). Pour résumer, l'air à analyser est pompé dans le réacteur (cellule de photolyse) où les espèces présentes réagissent avec les OH produits, le mélange gazeux photolysé passe ensuite dans la cellule FAGE (couplée à la cellule de photolyse) où les radicaux OH sont détectés par Fluorescence Induite par Laser (LIF) avec une résolution temporelle correspondant à la fréquence de tir du

laser d'excitation de OH. On observe alors la décroissance exponentielle du signal de fluorescence et donc de la concentration de OH. La réactivité de OH est obtenue par un ajustement exponentiel de la décroissance obtenue à partir de la somme de plusieurs tirs de photolyse et correspond à l'inverse de son temps de vie.

### 3.2.1.3 CRM (Comparative Reactivity Method)

La technique CRM est la seule technique chimique développée pour la mesure de la réactivité de OH. La technique CRM est basée sur la compétition des réactions des OH avec les espèces présentes dans le mélange à analyser et une molécule traceur (dont la concentration est mesurée par un détecteur approprié). Elle repose donc sur la mesure des différences de concentration d'une molécule réagissant avec OH en présence soit d'air zéro, soit d'air ambiant. Il existe plusieurs dispositifs CRM dans le monde : un au Max Planck Institute (MPI) de Mainz (Sinha et al. 2008), un au LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement) (Dolgorouky et al. 2012) ; un aux Etats-Unis au NCAR (Kim et al. 2011), 3 très récents : un à l'Indian Institute of Science Education and Research (IISER, Mohali, Inde (Kumar et al. 2013)), un aux Mines de Douai (MD) et un au Finnish Meteorological Institute (FMI, Helsinki, Finlande). Le traceur choisi dans les différents instruments est le pyrrole ( $C_4H_5N$ ). L'avantage de cette molécule est qu'elle n'est pas présente dans l'atmosphère hormis lors de feux de biomasse. De plus sa réactivité avec OH est très élevée ( $k_{\text{pyrrole}+OH}=1.28 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Dillon et al. 2012)) et elle est donc rapidement consommée dans l'atmosphère, rendant sa présence négligeable hors abords de feux de forêt. De plus, elle est détectable par différents instruments de terrain (PTR-MS ou GC-PID).

Le dispositif CRM est composé de deux parties : la première est un réacteur dans lequel OH est mélangé avec le traceur et alternativement l'air zéro (sans espèces réactives) et l'air ambiant et la seconde est un détecteur permettant la mesure de la concentration du traceur. Celui-ci est en général un PTR-MS (Proton Transfert Reaction- Mass Spectrometer, de type quadripolaire ou ToF : Time of Flight) ou encore un Chromatographe phase gaz de type GC-PID (Nölscher et al. 2012a). La réactivité est mesurée grâce au suivi de la

concentration en pyrrole (Figure 5). La première étape consiste à introduire uniquement du pyrrole et de l'air zéro pour mesurer C1 puis de l'air zéro humide est ajouté pour produire des OH par photolyse de la vapeur d'eau grâce à une source lumineuse émettant à 185 nm (par exemple une lampe à vapeur de mercure), la concentration C2 en pyrrole est alors mesurée. C2 est inférieure à C1 car le pyrrole réagit avec OH. Pour finir l'air zéro est remplacé par de l'air ambiant, il y a alors compétition entre les réactions pyrrole + OH et pyrrole + espèces réactives présentes dans l'air ambiant et C3 est mesurée.

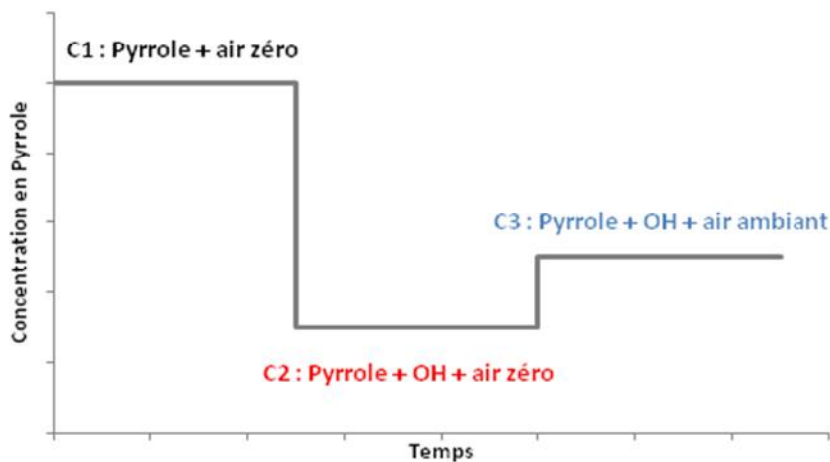


Figure 5: Evolution de la concentration en pyrrole lors de mesure CRM

La valeur de la réactivité de OH est obtenue par l'équation suivante :

$$R_{\text{air}} = \frac{C3 - C2}{C1 - C3} \cdot k_{\text{pyrrole+OH}} \cdot C1 \quad (\text{E } 10)$$

Cependant, ce calcul est soumis à différents types de corrections en fonction des conditions d'opération de l'instrument et des conditions environnementales (notamment le niveau en NOx (Michoud et al. 2015)).

Les caractéristiques des différents instruments sont résumées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Techniques de mesure de la réactivité de OH et caractéristiques des différents instruments dans le monde (Hansen et al. 2015a)

Technique	Référence	LOD (s <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> Résolution temp. (min)	Laboratoires	Comments
<b>Total OH Loss Rate Method (TOHLM)</b>	(Kovacs and Brune 2001)	2.4 / 4	Penn State Univ. (USA)	Réacteur flux laminaire
	(Ingham et al. 2009)	2.0 / 5	Univ. of Leeds (UK)	Réacteur flux turbulent
	(Hansen et al. 2014)	2.1 / 2.5	Indiana Univ. (USA)	Réacteur flux turbulent
<b>Pump-probe</b>	(Sadanaga et al. 2004)	— <sup>b</sup> / 3 <sup>c</sup>	Tokyo Metropolitan Univ. (Japan)	—
	(Lou et al. 2010)	0.9 <sup>d</sup> / 1–3	Forschungszentrum Jülich (Germany)	—
	(Parker et al. 2011)	3.6–0.9 / 1–3	Université Lille – PC2A (France)	—
	(Stone et al. 2015)	1–1.5/1–3	Univ. of Leeds (UK)	—
<b>Comparative Reactivity Method (CRM)</b>	(Sinha et al. 2008)	3.5–6 <sup>e</sup> / 15	Max Planck Institute Mainz (Germany)	PTR-QMS <sup>f</sup> pour la mesure du pyrrole
	(Kim et al. 2011)	15 / — <sup>b</sup>	NCAR (USA)	PTR-QMS, volume de mesure (branche d'arbre) isolé dans un sac en Téflon de 3 l
	(Nölscher et al. 2012a) <sup>g</sup>	3–6 <sup>h</sup> / 1	Max Planck Institute Mainz (Germany)	GC-PID pour la mesure du pyrrole
	(Dolgorouky et al. 2012)	3.0 / 2 <sup>i</sup>	LSCE (France)	PTR-QMS
	(Kumar and Sinha 2014)	—	IISER Mohali (India)	PTR-QMS
	(Hansen et al. 2015)	3.4 / 5	Mines Douai (France)	PTR-ToF-MS

<sup>a</sup>Limite de détection:  $3\sigma$  sauf indication contraire; <sup>b</sup>Valeur non reportée, <sup>c</sup>Valeur reportée par (Yoshino et al. 2006); <sup>d</sup>LOD  $3\sigma$  déterminée par décroissance en air zéro reportée par (Lou et al. 2010); <sup>e</sup>LOD de  $6 \text{ s}^{-1}$  reportée par (Sinha et al. 2008), LOD de  $3.5 \text{ s}^{-1}$  reportée par (Sinha et al. 2010); <sup>f</sup>Proton Transfer Reaction-Quadrupole Mass Spectrometry; <sup>g</sup>Reportées de (Nölscher et al. 2012a); <sup>h</sup>Valeur reportée à  $2\sigma$ , relative à C2; <sup>i</sup>Basée sur la fréquence de mesure reportée dans (Dolgorouky et al. 2012)

Ces techniques ont été déployées dans différents environnements en complément d'autres mesures (COV, ozone, NO<sub>x</sub> et parfois HO<sub>x</sub>).

### 3.2.2 Apports des mesures de la réactivité de OH et modélisation

Plus d'une vingtaine de campagnes de mesure de la réactivité de OH ont été réalisées ces dernières années (Tableau 3). Elles ont eu lieu dans des environnements divers : urbains (dans des villes de tailles variées donc plus ou moins riches en NO<sub>x</sub>), ruraux, forestiers avec

prédominance de différentes espèces avec par conséquent des compositions chimiques très différentes (riches en isoprène, pinènes, terpènes, ...) ou encore côtiers. Les campagnes de mesure en environnement réel permettent d'établir le budget de la réactivité de OH, c'est-à-dire de connaître les espèces qui participent à la réactivité de OH et en quelle proportion. Elles permettent également de comparer la réactivité mesurée à une réactivité calculée à partir des concentrations de toutes les espèces mesurées afin d'identifier la part de réactivité dite "manquante", c'est-à-dire inexplicée par le calcul et provenant d'espèces non mesurées pour des raisons de limitations techniques, par exemple (cas des COV oxygénés, des espèces radicalaires). La part de réactivité inexplicée permet de caractériser le niveau de représentativité de la composition de l'air définie par les analyseurs présents dans ces environnements et d'émettre des hypothèses concernant les espèces non mesurées mais importantes dans le budget de OH. Il est également possible de comparer la réactivité mesurée à celle obtenue par modélisation. La comparaison peut mettre en évidence la part des voies de consommation non représentée dans le mécanisme chimiques utilisé (Dusanter et al. 2009). Il est aussi possible de forcer les modèles avec la réactivité mesurée afin de représenter correctement la consommation de OH (Whalley et al. 2011).

Tableau 3 : Campagnes de mesures de la réactivité de OH (Hansen et al. 2014)

Campagne	Site	Dates	Environnement	Technique	Autres mesures <sup>a</sup>	RM <sup>b</sup>	Référence
<b>SOS</b>	Nashville, TN, USA	Juin-Juil. 1999	Urbain	TOHLM	HICOF	1.4	(Kovacs et al. 2003)
<b>PROPHET 2000</b>	Michigan, USA	Juil.-Août 2000	Forestier (mix)	TOHLM	HIC <sup>c</sup>	~ 1.5	(Di Carlo et al. 2004)
<b>TexAQ\$2000</b>	Houston, TX, USA	Août-Sep. 2000	Urbain	TOHLM	HICOFB <sup>d</sup>	~ 1	(Mao et al. 2010)
<b>PMTACS-NY</b>	New York City, USA	Juin-Août 2001	Urbain	TOHLM	HICOF	~ 1	(Ren et al. 2003)
—	Pennsylvanie, USA	Mai-Juin 2002	Rural	TOHLM	HI <sup>e</sup>	—	(Ren et al. 2005)
<b>PMTACS</b>	Whiteface Mountain,	Juil.-Août	Forestier (mix)	TOHLM	HICOF	~ 1	(Ren et al. 2006)

CHAPITRE 1. MESURE DES HOX

	NY, USA	2002					
<b>MCMA 2003/MILAGRO</b>	Mexico City, Mexico	Avril 2003	Urbain	TOHLM	HICF <sup>e</sup>	—	(Shirley et al., 2006)
—	Tokyo, Japon	Juil.-Août 2003	Urbain	Pump-probe	ICOFB	1.4–1.5	(Sadanaga et al., 2004)
<b>PMTACS</b>	New York City, USA	Jan.-Fév. 2004	Urbain	TOHLM	HICF	< 1.5	(Ren et al., 2006)
<b>TORCH-2</b>	Weybourne, Norfolk, UK	Mai 2004	Côtier marin	TOHLM	HICOF	1.7	(Lee et al., 2009)
—	Tokyo, Japon	Nov 2004	Urbain	Pump-probe	ICOFB	1.3	(Yoshino et al., 2006)
—	Mainz, Allemagne	Août 2005	Urbain	CRM	—	—	(Sinha et al., 2008)
—	Brownsberg, Suriname	Oct 2005	Forestier (tropical)	CRM	CO	~ 3.5	(Sinha et al., 2008)
<b>INTEX-B</b>	Océan Pacifique	Avril-May 2006	Marin	TOHLM	HICOF	2.5	(Mao et al., 2009)
<b>PRIDE-PRD2006</b>	Pearl River Delta, China	Juil. 2006	Rural	Pump-probe	HIC	~ 2	(Lou et al., 2010)
<b>TRAMP2006</b>	Houston, TX, USA	Août-Sep 2006	Urbain	TOHLM	HICOFB	~ 1	(Mao et al., 2010)
—	Tokyo, Japon	Août 2007	Urbain	Pump-probe	ICOFB	~ 1.4	(Chatani et al., 2009)
<b>OP-3</b>	Bornéo, Malaisie	Avril-Mai 2008	Forestier (tropical)	TOHLM	HICOFB <sup>f</sup>	3	(Edwards et al., 2013)
<b>SMEAR-BFORM</b>	Hyytiälä, Finlande	Août 2008	Forestier (boréal)	CRM	ICOB	~ 3–4	(Sinha et al., 2010)
<b>BEACHON-SRM08</b>	Colorado, USA	Août 2008	Forestier (conifère)	Pump-probe	ICOB	1.4	(Nakashima et al., 2014)
<b>DOMINO</b>	El Arenosillo, Espagne	Nov.-Déc. 2008	Côtier marin	CRM	HIF <sup>e</sup>	—	(Sinha et al., 2012)
<b>BEARPEX09</b>	Californie, USA	Juin-Juil. 2009	Forestier (conifère)	TOHLM	HICOFB	~ 1.5	(Mao et al., 2012)
<b>CABINEX<sup>g</sup></b>	Michigan, USA	Juil.-Août 2009	Forestier (mix)	CRM	COB	~ 1	(Kim et al. 2011)
<b>CABINEX<sup>h</sup></b>	Michigan, USA	Juil.-Août 2009	Forestier (mix)	TOHLM	HICOFB	~ 2	(Hansen et al. 2014)
<b>MEGAPOLI</b>	Paris, France	Jan-	Urbain	CRM	ICO	~ 2	(Dolgorouky



## CHAPITRE 1. MESURE DES HOX

		Fév. 2010					et al. 2012)
<b>CalNex-SJV</b>	Californie, USA	May- Jun 2010	Rural	TOHLM	HICO	—	(Pusede et al., 2014)
<b>HUMPPA- COPEC</b>	Hyytiälä, Finlande	Juil.- Août 2010	Forestier (boréal)	CRM	ICOFB	5.2	(Nölscher et al., 2012)
—	Lille, France	Oct. 2012	Urbain	CRM, FAGE (Pump- probe)	ICOF <sup>i</sup>		(Hansen et al. 2015) chapitre 3

<sup>a</sup>Mesures réalisées au même endroit. Légende: H = HO<sub>x</sub>, I = Inorganiques (CO inclus), C = Anthropogéniques NMHCs (isoprène inclus), O = COVOs (formaldéhyde exclus), F = formaldéhyde, B = COVs biogéniques (BCOVs); <sup>b</sup>Réactivité Manquante : fraction de réactivité de OH manquante, exprimée comme le rapport de la réactivité de OH mesurée sur calculée (Lou et al. 2010); <sup>c</sup>COVOs, Formaldéhyde, et BCOVs estimés à la campagne PROPHET en 1998 pour le calcul de la réactivité de OH; <sup>d</sup>D'après (Mao et al. 2010); <sup>e</sup>Mesures pas utilisées pour calculer la réactivité sur la campagne; <sup>f</sup>Mesures des produits d'oxydation de l'isoprène non utilisés pour le calcul de la réactivité; <sup>g</sup>Mesures avec une branche emprisonnée sous cloche; <sup>h</sup>Mesures ambiantes; <sup>i</sup>Pas de mesures de CO, mesures limitées de COVOs, formaldéhyde

Les mesures sur le terrain ont montré qu'en **milieux urbains**, la réactivité est plus élevée qu'en milieu rural en raison d'un nombre important de sources anthropiques d'espèces telles que NO<sub>2</sub>, alcènes et aromatiques en quantité élevée. A titre d'exemple, des niveaux de réactivité jusqu'à 100 s<sup>-1</sup> ont été mesurés à Tokyo (Yoshino et al. 2006; 2012) avec une réactivité manquante de l'ordre de 30 % et 200 s<sup>-1</sup> à Mexico (Shirley et al. 2006) et des niveaux de réactivité de l'ordre de la centaine de s<sup>-1</sup> ont été mesurés en Inde dans un environnement dominé par des émissions urbaines et agricoles (Kumar and Sinha 2014). Les **environnements forestiers**, quant à eux, sont dominés par les COV biogéniques. Dans les forêts dans les climats tempérés ou les zones rurales, une réactivité de l'ordre de la dizaine de s<sup>-1</sup> est observée avec des niveaux de COV biogéniques mesurés par exemple dans une forêt du Michigan (par PTR-MS) au maximum de 2 ppb de méthanol, 0.7 ppb d'acétaldéhyde, 1.2 ppb d'acétone et 8.4 ppb d'isoprène. Lors de la campagne PROPHET, réalisée dans cette forêt, la réactivité manquante augmentait significativement avec la température mais aussi avec les taux d'émission de terpènes et d'autres COV biogéniques. Ces observations semblent montrer que ces COV biogéniques réactifs inconnus seraient à l'origine d'une part importante de la réactivité manquante de OH (Di Carlo et al. 2004).

La réactivité dans les forêts tropicales (en conditions faibles en NO<sub>x</sub>) peut dépasser la centaine de s<sup>-1</sup> (Lou et al. 2010) (Figure 6) avec des concentrations en biogéniques mesurées (prélèvement sur cartouches et analyse GC-MS) dans la forêt amazonienne de l'ordre de 0.25 ppb d'α-pinène, 0.83 ppb de terpènes et 6.89 ppb d'isoprène (Greenberg et al. 2004). Lors d'une campagne de mesure dans la forêt de Bornéo, des surestimations à la fois de la concentration de OH par rapport au modèle mais également une réactivité mesurée très supérieure à celle attendue en particulier en milieu de journée (Whalley et al. 2011) ont été mis en évidence, probablement en lien avec les processus photochimiques (par exemple la photolyse des peroxydes). Dans la forêt du Suriname, des réactivités d'une cinquantaine par seconde ont été mesurées avec un pic jusqu'à 72 ± 18 s<sup>-1</sup> (Sinha et al. 2008) et 35 % de la réactivité totale a été attribuée à l'isoprène (Kubistin et al. 2010) avec là encore une surestimation par le modèle de la concentration en HO<sub>x</sub>.

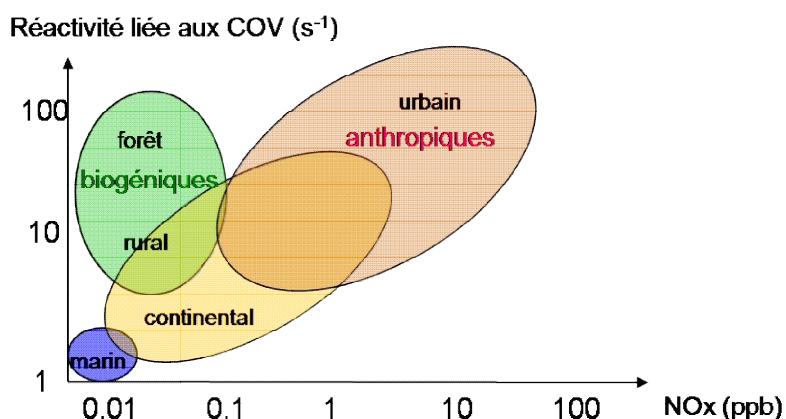


Figure 6 : Niveaux de réactivité de OH en fonction du milieu (Rohrer et al. 2014)

De récentes campagnes de mesures ont révélé une part importante de réactivité manquante, de 58 à 89 % dans la forêt boréale. La réactivité manquante est attribuée en grande partie aux espèces primaires non mesurées et aux COVO, composés organiques volatils oxygénés, produits secondaires issus de l'oxydation de ces espèces (Nölscher et al. 2012).

Ces différentes campagnes ont mis en évidence une réactivité manquante quelque soit l'environnement. Certaines hypothèses sont avancées mais il n'est pas encore possible

d'identifier clairement les espèces responsables de cette réactivité. C'est pourquoi il est nécessaire de poursuivre les mesures de terrain pour identifier les manques dans les mesures et les modèles et comprendre les phénomènes chimiques prenant place dans ces différents environnements. De nouvelles approches, visant à analyser les mélanges gazeux sondés avec différentes conditions d'oxydation (Kato, Sato, and Kajii 2011) sont des pistes prometteuses de recherche de même que le développement de techniques sensibles et sélectives des espèces réactives.

Les différences entre mesures de terrain et modèles peuvent être également liées à des interférences dans les mesures. Le paragraphe suivant vise à faire un état des lieux de ces artéfacts possibles.

### **4. Interférences possibles sur les mesures**

Les mesures de concentration en OH et HO<sub>2</sub> ou de réactivité de OH font appel à des instruments complexes, susceptibles de subir différents types d'interférences. Dans ce paragraphe, les interférences potentielles, en particulier pour les instruments FAGE sont décrits.

#### **4.1 Interférences en quantification sur la mesure de OH**

La mesure de OH peut être biaisée par deux types d'interférences : chimique et spectrale (pour les techniques spectroscopiques).

Les interférences d'origine chimique sont liées à la présence d'autres espèces que OH qui mèneraient à un signal identique à OH.

L'interférence spectrale, quant à elle, se produit quand d'autres espèces absorbent (cas des mesures par DOAS) et fluorescent (cas des mesures par FAGE) à la même longueur d'onde que OH. Le naphthalène, le dioxyde de soufre et le formaldéhyde peuvent être à l'origine de

ce type d'interférences. Cependant, la technique DOAS n'est que peu soumise à ces interférences spectrales car le spectre d'absorption est mesuré sur une gamme spectrale importante ce qui permet d'extraire de façon précise et sélective la contribution de OH (Dorn et al. 1995) des contributions des autres espèces absorbant dans cette gamme. Il peut également y avoir production de OH dans le faisceau, par phénomènes de photolyse, entraînant une interférence sur la mesure.

La technique CIMS peut être affectée par la conversion en  $H_2SO_4$  d'autres espèces que OH. Cependant la mesure systématique avec une espèce réagissant rapidement avec OH (dite espèce piège ou scavenger en anglais, par exemple le propane (Petäjä et al. 2009) est couramment utilisée lors du déploiement de ces instruments sur le terrain. La conversion peut aussi être influencée par les niveaux en  $NO_x$  comme évoqué précédemment (voir paragraphe 3.1.1.3) et doit être considérée (Kukui, Ancellet, and Le Bras 2008).

Dans la suite de cette partie, il a été choisi de traiter exclusivement des interférences liées à l'utilisation d'instruments FAGE car ce sont avec des instruments basés sur cette technique que les plus grandes différences entre mesures et modèles ont été observées et également parce que c'est l'instrument utilisé dans cette thèse. Les interférences spectrales, chimiques d'origine photolytiques (liées à une production de OH par photolyse d'espèces absorbant 308 nm) ou non photolytiques (liées à une production de OH par décomposition d'espèces dans la cellule, par exemple) sont présentées.

### **4.1.1 Interférences spectrales**

Les interférences spectrales dans les instruments FAGE peuvent se produire si des espèces qui fluorescent suite à une excitation dans la gamme utilisée pour OH sont présentes dans l'air. Une étude a été réalisée pour tester l'effet d'un grand nombre d'espèces chimiques sur le signal de OH mesuré avec l'instrument FAGE de l'université de Pennstate (Ren et al. 2004), de configuration similaire à notre dispositif (cellules de White). Seul le naphthalène a un spectre d'excitation avec des raies proches des raies de OH. Cependant, la structure du spectre de OH étant fine et bien connue, ce type d'interférence peut être éliminé en

décalant le laser en longueur d'onde pour obtenir un signal hors excitation (c'est à dire à une longueur d'onde où OH d'absorbe pas) qui sera soustrait au signal mesuré à la longueur d'onde d'excitation de OH, ce qui est fait de manière systématique dans les instruments FAGE.

#### 4.1.2 Interférence chimique d'origine photolytique

Cette interférence peut être observée quand le mélange est excité plusieurs fois par le laser (liée aux hautes cadences) : si le temps de rafraîchissement du mélange gazeux dans le volume de détection est plus long que le temps entre deux impulsions laser, un pulse permet la génération de OH et le suivant son excitation. En conséquence, ce type de signal d'interférence de OH a une dépendance quadratique à la puissance du laser. Ces interférences peuvent être réduites si le volume échantillonné par le laser d'excitation est renouvelé plus rapidement ou la fréquence de tir réduite. Les espèces atmosphériques dont la photolyse à 308 nm est connue ont également été testées avec l'instrument FAGE de l'université de Pennstate (Ren et al. 2004), dans différentes gammes de concentration : l'ozone (jusqu'à 4 ppm), le peroxyde d'hydrogène (jusqu'à 120 ppb), l'acide nitreux (jusqu'à 5 ppb), le formaldéhyde (jusqu'à 250 ppb), l'acide nitrique (jusqu'à 50 ppb) et l'acétone (jusqu'à 200 ppm). Des interférences liées à l'ozone et à l'acétone ont été identifiées mais représentent des niveaux très faibles en conditions atmosphériques dans ce dispositif. La formation de OH via la photolyse de l'ozone est issue de la photolyse de l'ozone pour produire un atome d'oxygène excité qui réagit avec la vapeur d'eau pour former OH. Une étude (Ren et al. 2004) a effectivement mis en évidence une dépendance quadratique du signal d'interférence avec la puissance du laser confirmant le processus à deux photons et la source photolytique. Contrairement aux résultats de l'université de Pennstate, une autre étude (Holland, Hessling, and Hofzumahaus 1995) a montré une interférence forte de l'ozone avec une dépendance linéaire du signal artificiel de OH avec la puissance du laser pour une concentration donnée d'O<sub>3</sub>. Cette interférence a été attribuée à une réaction inconnue à l'intérieur des cellules FAGE dans le mélange gazeux ou sur les parois de la cellule. Des tests avec différentes sortes de matériaux (peinture noire, téflon, aluminium anodisé noir) ont été faits et il a été observé que l'interférence était plus faible en utilisant

de l'aluminium anodisé noir pour recouvrir les parois des cellules et également en modifiant les conditions de prélèvement. Une interférence de l'ozone sur les mesures de OH de  $(6 \pm 2) \times 10^3$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  par ppb d'ozone a été observée lors d'autres travaux (Lu et al. 2012). L'interférence liée à l'ozone peut donc également être de source non photolytique, objet du paragraphe suivant.

### 4.1.3 Interférences chimiques non photolytiques

Ce type d'interférence est le plus difficile à identifier car elle implique des espèces qui vont se décomposer pour produire des radicaux OH dans la cellule de mesure FAGE. L'hypothèse de ce type d'interférence pour d'autres espèces que l'ozone a été émise suite aux grandes différences entre les résultats modélisés et les mesures expérimentales dans les forêts tropicales (Whalley et al. 2011, Martinez, 2011) qui restent inexplicables malgré les améliorations des mécanismes chimiques (voir paragraphe 3.1.3).

Plusieurs sources d'interférences sont suspectées, telles que celle des radicaux peroxy (Whalley et al. 2011) ou les biradicaux de Criegee (Novelli and Harder 2012; Novelli et al. 2014) formés lors de la réaction entre l'isoprène ou d'autres alcènes et l' $\text{O}_3$  qui se dissocieraient lors de l'expansion gazeuse et produiraient des OH détectés par le FAGE. La chimie des forêts tropicales est caractérisée par un faible niveau en  $\text{NO}_x$ , ce qui favorise les réactions de type  $\text{RO}_2$  (issus des biogéniques tel que l'isoprène) +  $\text{HO}_2$  dont les produits pourraient être photolysés ou dissociés dans la cellule FAGE.

Afin d'estimer le niveau d'interférence de type non photolytique en environnement réel, des expériences ont été réalisées en Californie lors de la campagne BEARPEX09. Elles consistaient à piéger OH en amont du FAGE par injection périodique de  $\text{C}_3\text{F}_6$  (piégeur de OH). Dans ce cas, le OH mesuré dans la cellule n'est pas celui de l'extérieur pompé dans le FAGE mais du OH produit dans la cellule. Ils ont mis en évidence une interférence pouvant aller jusqu'à 50%.

D'autres mesures ambiantes réalisées avec le FAGE du MPI muni d'un injecteur au dessus du prélèvement (Novelli, al. 2014a) (avec l'instrument HORUS, HydrOxyl Radical measurement Unit based on fluorescence Spectroscopy, FAGE adapté pour des mesures en avion) montrent que OH est généré à l'intérieur de l'instrument dans une proportion non négligeable pouvant atteindre de 30 à 80 % du signal total pendant la journée et de 60 à 100 % au cours de la nuit selon l'environnement. Cette étude regroupe des données collectées sur trois campagnes de mesure. Sur HUMPPA COPEC 2010 (forêt boréale en Finlande) et DOMINO HO<sub>x</sub> (côte Atlantique en Espagne), du propène a été utilisé comme piègeur avec une efficacité > 95 % et sur HOPE 2012 du propane et du propène ont été injectés avec une efficacité de consommation des OH de 60 à 95 %. Les meilleurs résultats pour piègeur OH dans le mélange d'air dans cette étude ont été obtenu avec le propane comme piègeur à une concentration de  $2.5 \times 10^{15}$  molécule cm<sup>-3</sup> (révélant une interférence sur la mesure de OH de  $5 \times 10^5$  à  $1 \times 10^7$  molécule cm<sup>-3</sup>).

Toutefois ces résultats dépendent de l'instrument utilisé et lors d'un atelier sur les mesures de HO<sub>x</sub> s'étant déroulé à Jülich en mars 2015, il a été recommandé que chaque groupe utilisant un instrument FAGE fasse au moins ponctuellement des mesures avec un système d'injection d'un piègeur de OH en amont du prélèvement. Une pré-étude avec du C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> a été réalisé au PC2A.

#### **4.2 Interférences sur la quantification de HO<sub>2</sub>**

Pour pouvoir être détecté par LIF, le radical HO<sub>2</sub> est converti en OH grâce à la réaction rapide avec NO. Il a longtemps été considéré que les réactions des radicaux de type peroxy RO<sub>2</sub> également présents dans l'atmosphère ne réagissaient pas suffisamment rapidement avec NO dans le FAGE, à basse pression, pour produire des radicaux HO<sub>2</sub> et donc OH. Des tests d'interférence ont cependant été réalisés mais sur des espèces simples (peroxy alkyl C1-C4) et n'ont d'ailleurs montré aucune interférence (Stevens, Mather, and Brune 1994; Ren et al. 2004). Cependant, une étude plus récente (Fuchs et al. 2011) a montré que des radicaux RO<sub>2</sub> de type hydroxyalkyl peroxy issues de composés atmosphériques ayant des doubles liaisons tels que les alcènes, aromatiques et diènes, peuvent réagir assez rapidement avec NO pour

donner des radicaux HO<sub>2</sub> dans les conditions de basse pressions présentes dans le FAGE (jusqu'à plus de 90% de conversion en HO<sub>2</sub> pour certaines conditions). Ces interférences nécessitent deux étapes de réaction et peuvent être réduites en diminuant le temps de réaction ou la concentration en NO dans la cellule de détection mais cela provoque également une baisse de sensibilité à HO<sub>2</sub> (Fuchs et al. 2011). Cela n'est cependant pas critique compte tenu des concentrations élevées de HO<sub>2</sub> dans l'atmosphère par rapport à OH.

Le niveau d'interférence peut varier selon l'espèce et l'appareil utilisé (conditions d'expansion, de temps de réaction, de pression, de concentration de NO différentes), et doit être caractérisé dans chaque instrument (voir chapitre 2, paragraphe 2 pour le UL-FAGE).

### **4.3 Interférences sur la mesure de la réactivité de OH par la technique pump-probe**

Les mesures de réactivité par la technique du pump-probe est probablement la moins sensible aux phénomènes d'interférences liés à la production de radicaux OH par d'autres sources que la photolyse. En effet, la source de OH est la photolyse impulsionnelle de l'ozone qui ne produit pas de HO<sub>2</sub> contrairement à la photolyse continue de la vapeur d'eau utilisée comme source de OH dans les techniques TOHLM ou CRM (Michoud et al. 2015). En effet, dans ces réacteurs, les radicaux OH sont générés par photolyse continue de l'eau par une lampe à mercure. Mais du HO<sub>2</sub> est également produit quand l'atome d'hydrogène formé lors de la photolyse de l'eau, réagit rapidement avec O<sub>2</sub> pour former HO<sub>2</sub>. Lorsque la concentration de NO ambiant est élevée, ces radicaux HO<sub>2</sub> peuvent être convertis rapidement à l'intérieur du réacteur en radicaux OH. Ces OH supplémentaires peuvent réagir avec le pyrrole et ainsi modifier le niveau de concentration en pyrrole et donc induire une erreur sur le calcul de la valeur de la réactivité.

Cependant, dans la technique pump-probe, même si HO<sub>2</sub> n'est pas un co-produit de la source de génération de OH, la formation de HO<sub>2</sub> peut se produire dans la cellule de photolyse par réactions chimiques lors de l'oxydation des COV. Dans les environnements



pollués, riches en NO<sub>x</sub> et en COV, ceci peut mener à un phénomène de recyclage des HO<sub>2</sub> en OH. En effet, les COV présents dans l'air à étudier vont réagir dans la cellule de photolyse avec les OH générés par photolyse (Figure 7) menant à la formation de RO<sub>2</sub>, qui en présence de NO, mènent à la production de HO<sub>2</sub>. Ces HO<sub>2</sub> peuvent ensuite réagir avec NO pour reformer du OH et donc interférer sur la mesure de la réactivité de OH en modifiant la décroissance, par ajout d'une production de OH au cours de la mesure.

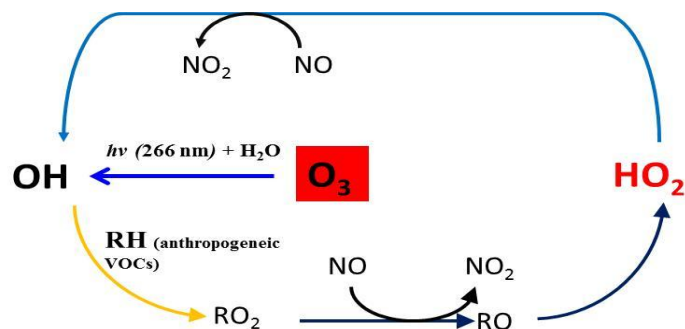


Figure 7 : Schéma réactionnel opérant dans la cellule de photolyse, oxydation des COV produisant HO<sub>2</sub> et recyclage des HO<sub>2</sub> en OH

Ce type d'interférence a été étudié dans le FAGE de Lille, les résultats sont décrits dans le chapitre suivant dans le paragraphe 2.5.

## 5. Intérêt des mesures des HO<sub>x</sub> en air intérieur

Les radicaux HO<sub>x</sub> sont également présents en air intérieur et peuvent jouer un rôle important dans les processus d'oxydation. En effet, en air intérieur, on trouve un grand nombre de COV en concentrations élevées, émis par le bâti, le mobilier ou encore par les activités des occupants. L'oxydation de ces espèces peut conduire à la formation de produits plus lourds et plus néfastes pour les occupants d'où l'intérêt de la mesure de ces radicaux en air intérieur.

Il a longtemps été pensé que ces radicaux étaient présents en concentrations minimales à l'intérieur car OH est principalement produit par photolyse de l'ozone dans l'atmosphère mais à l'intérieur, les vitrages coupent une partie importante des rayonnements UV rendant cette voie de production impossible. Cependant, d'autres voies de production sont possibles comme la photolyse de HONO ou encore l'ozonolyse des alcènes. Des travaux de modélisation et des mesures indirectes moyennées (par suivi de la décroissance d'une espèce réagissant avec OH) ont été réalisés et ont permis de prédire ou d'estimer les niveaux de OH dans la gamme allant de 1 à  $13 \times 10^5$  molécule.cm<sup>-3</sup> en fonction des conditions (présence de terpène, ozone ou différentes illuminations). Des études en modélisation ont prédit des concentrations en OH de  $1.7 \times 10^5$  molécule cm<sup>-3</sup> pour des teneurs en ozone de 20 ppb (30 espèces, 42 réactions (Weschler and Shields 1996)) et  $1.2 \times 10^5$  molécule cm<sup>-3</sup> avec 100 ppb d'ozone (110 espèces, plus de 200 réactions (Sarwar et al. 2002)) en présence de terpènes. Un modèle plus complet a déterminé entre 2 et  $13 \times 10^5$  molécule cm<sup>-3</sup> de OH selon la quantité de lumière entrant dans la pièce et 20 à  $30 \times 10^5$  molécule cm<sup>-3</sup> de HO<sub>2</sub> avec des concentrations en ozone de 3 à 15 ppb et en HONO de 0.05 ppb au maximum (6500 espèces, 17000 réactions (Carslaw 2007)). Quant à l'expérimentation, des mesures de OH ont été réalisées en caractérisant les pertes en 1,3,5 Triméthylbenzène par réaction avec OH, des concentrations de OH de  $7 \times 10^5$  molécule cm<sup>-3</sup> ont été observées dans un local commercial pour des concentrations d'ozone de 60 à 190 ppb en présence de limonène (Weschler and Shields 1997), ou encore  $4.1 \times 10^5$  molécule cm<sup>-3</sup> dans une chambre simulant une pièce résidentielle avec des teneurs en ozone de l'ordre de la centaine de ppb en présence de produits d'entretien entraînant la formation de formaldéhyde jusqu'à 10 ppb (Singer et al. 2006) et de fines particules. Une étude dans une école de chimie a permis de mesurer des concentrations en OH de  $3.7 \times 10^5$  molécule cm<sup>-3</sup> par pertes d'isoprène deutéré lors de sa réaction avec OH, en présence de très peu d'ozone (<5 ppb) et d'espèces telles que l'isoprène et de butènes (White et al. 2010).

Le radical OH a été quantifié pour la première fois de façon précise et locale en air intérieur avec le FAGE du PC2A en 2011 (Gomez Alvarez et al. 2013) dans un collège de Marseille lors de la campagne SURFin (projet PRIMEQUAL). Avec des concentrations plus élevées ( $1.8 \times 10^6$  molécule cm<sup>-3</sup>) que prévues par la plupart des modèles ou mesures précédentes montrant

que la chimie intérieure liée à OH peut être importante. Dans l'étude de Gomez Alvarez et al., la formation OH a été attribuée à la photolyse de HONO. En effet, la photolyse de HONO produit OH et NO dans une gamme de longueurs d'onde disponible au travers des parois vitrées présentes (longueurs d'onde disponibles au dessus de 340 nm et HONO photolysé entre 300 et 405 nm) et HONO était présent dans la gamme de la dizaine de ppb, généré probablement par réaction hétérogène (absence de phénomène de combustion, également source de HONO (Febo and Perrino 1991)). Les pics de OH observés correspondaient en effet à une illumination directe importante et supérieure à ce qui avait été estimé auparavant (Carslaw 2007; Drakou et al. 1998; Nazaroff and Cass 1986). Cette étude met donc en avant le fait que HONO peut être une source importante de OH en air intérieur. Une analyse de l'importance des différents processus d'oxydation en fonctions de conditions réalistes (dont les conditions d'illumination de la campagne SURFin) a été réalisée par simulation numérique (approche d'équilibre quasi-stationnaire) afin de quantifier l'importance relative des différents oxydants (ozone, OH, NO<sub>3</sub>) en fonction des conditions (Waring and Wells 2015) et montre également que OH peut être la source de réactivité prépondérante.

Le chapitre 4 présente une étude détaillée de la qualité de l'air intérieur dans un bâtiment récent. Elle a pour objectif d'identifier les principaux processus contribuant à la présence et à la formation des polluants en air intérieur et les mécanismes chimiques prenant place afin d'évaluer leur rôle dans la formation de produits secondaires menant à une pollution plus importante. Elle comporte une partie expérimentale avec des mesures sensibles et résolues dans le temps (NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, HO<sub>x</sub>, COV et particules) complétée par une partie modélisation devant permettre d'établir ces mécanismes chimiques.

## **6. Intérêt des mesures des HO<sub>x</sub> en combustion**

Les processus d'oxydation en combustion sont dominés par les HO<sub>x</sub>. À basse température et aux températures intermédiaires comme dans les moteurs par exemple, la chimie est gouvernée par les radicaux OH et HO<sub>2</sub> alors qu'à haute température, dans les flammes, la chimie est plutôt régie par OH. Ces radicaux, étudiés ici dans les domaines des basses

températures et températures intermédiaires, jouent un rôle prépondérant puisqu'ils sont responsables de l'initiation et de la propagation d'un grand nombre de réactions dans les mécanismes de combustion. Leur mesure est donc primordiale pour comprendre et améliorer les modèles et mécanismes chimiques notamment afin d'améliorer les rendements moteurs et diminuer l'émission de polluants dans un contexte actuel de réductions de la consommation énergétique et de protection de l'environnement.

La détection de OH est bien développée et est réalisée par de nombreuses techniques, par exemple par absorption laser dans une flamme laminaire H<sub>2</sub>/air, CH<sub>4</sub>/air (Mercier et al. 1999), par Fluorescence Induite par Laser dans une flamme air/méthanol (Desgroux et al. 1994) ou air/méthane (Sadanandan, Meier, and Heinze 2012), par CRDS (Mercier et al. 1999a), ou encore par Degenerate Four-Wave Mixing (DFWM) (Ewart and O'Leary 1986) dans une flamme de méthane. En revanche, la mesure de HO<sub>2</sub> est plus complexe à mettre en œuvre et a peu été rapportée dans la littérature car ce radical ne fluoresce pas et les techniques analytiques ou d'absorption ne sont pas assez sensibles ou sélectives. Ces aspects seront développés en détails dans le chapitre 5.

L'utilisation du FAGE, technique atmosphérique sensible et sélective, pour la détection et la quantification de ces espèces présente donc un avantage considérable en combustion. Pour cela, le FAGE a été couplé à un réacteur parfaitement agité pour la mesure de ces radicaux lors de l'oxydation du n-butane.

## 7. Conclusion

La chimie de OH et HO<sub>2</sub> est un volet important de la chimie atmosphérique puisque ces radicaux interviennent dans de nombreuses réactions. C'est pourquoi plusieurs instruments de quantification de OH et HO<sub>2</sub> et de mesure de la réactivité de OH ont été développés ces dernières décennies. Des mesures sont réalisées en laboratoires pour caractériser les instruments et sur le terrain lors de campagnes de mesures afin de comprendre les phénomènes opérant dans l'atmosphère et d'établir les mécanismes chimiques et sont

complétées par la modélisation. Ces comparaisons modèle-expérience ont révélé dans de nombreux environnements une part importante de chimie inexplicée par manques dans les mécanismes ou due à des interférences sur les mesures. C'est pourquoi, certaines de ces interférences sur la mesure de OH, HO<sub>2</sub> et la réactivité de OH ont été étudiées lors de cette thèse afin de caractériser au mieux l'instrument FAGE de Lille dans ces deux configurations : quantification et réactivité et sont présentées dans le chapitre suivant. Compte-tenu de ces différences modèle-expérience constatées dans la littérature, il est essentiel de s'assurer de la validité des mesures, par conséquent, la réactivité de OH, paramètre important permettant de mettre en évidence les espèces qui réagissent avec ce radical, a été étudiée sur le campus de l'Université Lille 1 lors d'une campagne de mesure (chapitre 3). Le but était de comparer les mesures issues de deux techniques différentes et donc de réaliser un autre type de caractérisation et de validation de l'instrument mais également de comparer cette réactivité mesurée à la réactivité calculée à partir des espèces présentes et mesurées afin de mettre en évidence une éventuelle réactivité manquante ou des interférences. Cette campagne a permis dans le même temps d'étudier la qualité de l'air et la dynamique des émissions de polluants dans cet environnement.

Le FAGE a été développé en premier lieu pour des mesures d'intérêt atmosphérique mais offre la possibilité d'étendre son utilisation à d'autres domaines d'étude. Il a été déployé pour l'étude de l'air intérieur (chapitre 4), où les concentrations de OH supposées pendant longtemps très faibles se sont pourtant révélées non négligeables récemment laissant supposer une réactivité importante dans cet environnement. Cette campagne hautement instrumentée a permis de mesurer un grand nombre d'espèces et de caractériser la chimie en air intérieur avec pour but de mettre en évidence une éventuelle chimie secondaire qui pourrait être plus polluante. Ce projet comporte également une partie modélisation qui a pour but de comprendre les phénomènes et les mécanismes chimiques qui opèrent en air intérieur et de comparer ces résultats aux données expérimentales. Pour la seconde campagne de mesure de cette étude, une nouvelle cellule a été développée afin de réaliser des mesures simultanées en quantification et réactivité pouvant permettre d'étudier plus précisément les phénomènes d'oxydation et le budget de OH. L'un des objectifs de cette thèse est également de tester le potentiel de l'instrument pour des mesures de

quantification de OH et HO<sub>2</sub> en combustion, où les conditions expérimentales sont très différentes notamment en termes de températures et de pressions, par couplage avec un réacteur parfaitement agité pour étudier l'oxydation du n-butane (chapitre 5).

## 8. Bibliographie

- Amedro, D. 2012a. "Atmospheric Measurement of OH and HO<sub>2</sub> Radicals Using FAGE : Development and Deployment on the Field." Lille 1.
- Amedro, D., K. Miyazaki, A. Parker, C. Schoemaeker, and C. Fittschen. 2012b. "Atmospheric and Kinetic Studies of OH and HO<sub>2</sub> by the FAGE Technique." *Journal of Environmental Sciences* 24: 78–86.
- Armerding, W., M. Spiekermann, and F. J. Comes. 1994. "OH Multipass Absorption: Absolute and in Situ Method for Local Monitoring of Tropospheric Hydroxyl Radicals." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)* 99 (D1): 1225–39.
- Berresheim, H, C. Plass-Dülmer, T. Elste, N. Mihalopoulos, and F. Rohrer. 2003. "OH in the Coastal Boundary Layer of Crete during MINOS: Measurements and Relationship with Ozone Photolysis." *Atmospheric Chemistry and Physics* 3 (3): 639–49.
- Bey, I., B. Aumont, and G. Toupance. 2001. "A Modeling Study of the Nighttime Radical Chemistry in the Lower Continental Troposphere: 1. Development of a Detailed Chemical Mechanism Including Nighttime Chemistry." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)* 106 (D9): 9959–90.
- Brauers, T., M. Hausmann, A. Bister, A. Kraus, and H.P. Dorn. 2001. "OH Radicals in the Boundary Layer of the Atlantic Ocean: 1. Measurements by Long-Path Laser Absorption Spectroscopy." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)* 106 (D7): 7399–7414.
- Cantrell, Christopher A., G. D. Edwards, S. Stephens, L. Mauldin, E. Kosciuch, M. Zondlo, and F. Eisele. 2003. "Peroxy Radical Observations Using Chemical Ionization Mass Spectrometry during TOPSE." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)* 108 (D6).
- Carslaw, N., D. J. Creasey, D. E. Heard, P. J. Jacobs, J. D. Lee, A. C. Lewis, J. B. McQuaid, et al. 2002. "Eastern Atlantic Spring Experiment 1997 (EASE97) 2. Comparisons of Model Concentrations of OH, HO<sub>2</sub>, and RO<sub>2</sub> with Measurements." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)* 107 (D14): ACH – 5.
- Carslaw, N., D. J. Creasey, D. E. Heard, A. C. Lewis, J. B. McQuaid, M. J. Pilling, P. S. Monks, B. J. Bandy, and S. A. Penkett. 1999. "Modeling OH, HO<sub>2</sub>, and RO<sub>2</sub> Radicals in the Marine Boundary Layer: 1. Model Construction and Comparison with Field Measurements." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)* 104 (D23): 30241–55.
- Carslaw, N., P. J. Jacobs, and M. J. Pilling. 1999. "Modeling OH, HO<sub>2</sub>, and RO<sub>2</sub> Radicals in the Marine Boundary Layer: 2. Mechanism Reduction and Uncertainty Analysis." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)* 104 (D23): 30257–73.
- Carslaw, N.. 2007. "A New Detailed Chemical Model for Indoor Air Pollution." *Atmospheric Environment* 41 (6): 1164–79.

- Chen, X., and K. Mopper. 2000. "Determination of the Tropospheric Hydroxyl Radical by Liquidphase Scrubbing and HPLC: Preliminary Results." *Journal of Atmospheric Chemistry* 36 (1): 81–105.
- Creasey, David J., Dwayne E. Heard, Michael J. Pilling, Benjamin J. Whitaker, Martin Berzins, and Roger Fairlie. 1997. "Visualisation of a Supersonic Free-Jet Expansion Using Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy: Application to the Measurement of Rate Constants at Ultralow Temperatures." *Applied Physics B* 65: 375–91.
- Creasey, D. J., D. E. Heard, and J. D. Lee. 2001. "OH and HO<sub>2</sub> Measurements in a Forested Region of North-Western Greece." *Atmospheric Environment* 35 (27): 4713–24.
- Crouse, J.D., F. Paulot, H.G. Kjaergaard, and P.O. Wennberg. 2011. "Peroxy Radical Isomerization in the Oxidation of Isoprene." *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (30): 13607–13.
- Desgroux, P., L. Gasnot, J. F. Pauwels, and L. R. Sochet. 1994. "A Comparison of ESR and LIF Hydroxyl Radical Measurements in Flame." *Combustion Science and Technology* 100 (1-6): 379–84.
- Di Carlo, P., W.H. Brune, M. Martinez, H. Harder, R. Leshner, X. Ren, T. Thornberry, et al. 2004. "Missing OH Reactivity in a Forest: Evidence for Unknown Reactive Biogenic VOCs." *Science* 304 (5671): 722–25.
- Dillon, T.J., and J. N. Crowley. 2008. "Direct Detection of OH Formation in the Reactions of HO<sub>2</sub> with CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> and Other Substituted Peroxy Radicals." *Atmospheric Chemistry and Physics* 8 (16): 4877–89.
- Dillon, T.J., M.E. Tucceri, K. Dulitz, A. Horowitz, L. Vereecken, and J. N. Crowley. 2012. "Reaction of Hydroxyl Radicals with C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N (Pyrrole): Temperature and Pressure Dependent Rate Coefficients." *The Journal of Physical Chemistry A* 116 (24): 6051–58.
- Dolgorouky, C., V. Gros, R. Sarda-Estève, V. Sinha, J. Williams, N. Marchand, S. Sauvage, L. Poulain, J. Sciare, and B. Bonsang. 2012. "Total OH Reactivity Measurements in Paris during the 2010 MEGAPOLI Winter Campaign." *Atmospheric Chemistry and Physics* 12: 9593–9612.
- Dorn, H.P., Uwe Brandenburger, Theo Brauers, and Martin Hausmann. 1995. "A New in Situ Laser Long-Path Absorption Instrument for the Measurement of Tropospheric OH Radicals." *Journal of the Atmospheric Sciences* 52 (19): 3373–80.
- Drakou, G., C. Zerefos, I. Ziomas, and M. Voyatzaki. 1998. "Measurements and Numerical Simulations of Indoor O<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub> in Two Different Cases." *Atmospheric Environment* 32 (4): 595–610.
- Dusanter, S., D. Vimal, P. S. Stevens, R. Volkamer, L. Tan Molina, A. Baker, S. Meinardi, D. Blake, P. Sheehy, and A. Merten. 2009. "Measurements of OH and HO<sub>2</sub> Concentrations during the MCMA-2006 Field Campaign - Part 2: Model Comparison and Radical Budget." *Atmospheric Chemistry and Physics* 9: 6655–75.
- Eisele, F. L., D. J. Tanner, C. A. Cantrell, and J. G. Calvert. 1996. "Measurements and Steady State Calculations of OH Concentrations at Mauna Loa Observatory." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 101 (D9): 14665–79.
- Eisele, F. L., G. H. Mount, D. Tanner, A. Jefferson, R. Shetter, J. W. Harder, and E. J. Williams. 1997. "Understanding the Production and Interconversion of the Hydroxyl Radical during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 102 (D5): 6457–65.

- Ewart, P., and S. V. O’Leary. 1986. “Detection of OH in a Flame by Degenerate Four-Wave Mixing.” *Optics Letters* 11: 279–81.
- Faloon, I., Dave T., W. Brune, J. Hurst, D. Barkot, T. L. Couch, P. Shepson, et al. 2001. “Nighttime Observations of Anomalously High Levels of Hydroxyl Radicals above a Deciduous Forest Canopy.” *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)* 106 (D20): 24315–33.
- Febo, A., and C. Perrino. 1991. “Prediction and Experimental Evidence for High Air Concentration of Nitrous Acid in Indoor Environments.” *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 25 (5): 1055–61.
- Felton, Colin C., J. C. Sheppard, and M. J. Campbell. 1988. “Measurements of the Diurnal OH Cycle by a  $^{14}\text{C}$ -Tracer Method.” *Nature* 335 (6185): 53-55.
- Felton, Colin C., John C. Sheppard, and Malcolm J. Campbell. 1990. “The Radiochemical Hydroxyl Radical Measurement Method.” *Environmental Science & Technology* 24 (12): 1841–47.
- Fittschen, C., L. K. Whalley, and D. E. Heard. 2014. “The Reaction of  $\text{CH}_3\text{O}_2$  Radicals with OH Radicals: A Neglected Sink for  $\text{CH}_3\text{O}_2$  in the Remote Atmosphere.” *Environmental Science & Technology* 48 (14): 7700–7701.
- Fuchs, H., B. Bohn, A. Hofzumahaus, F. Holland, K. D. Lu, S. Nehr, F. Rohrer, and A. Wahner. 2011. “Detection of  $\text{HO}_2$  by Laser-Induced Fluorescence: Calibration and Interferences from  $\text{RO}_2$  Radicals.” *Atmospheric Measurement Techniques* 4 (6): 1209–25.
- Fuchs, H., H.-P. Dorn, M. Bachner, B. Bohn, T. Brauers, S. Gomm, A. Hofzumahaus, et al. 2012. “Comparison of OH Concentration Measurements by DOAS and LIF during SAPHIR Chamber Experiments at High OH Reactivity and Low NO Concentration.” *Atmospheric Measurement Techniques* 5 (7): 1611–26..
- Fuchs, H., A. Hofzumahaus, F. Rohrer, B. Bohn, T. Brauers, H. P. Dorn, R. Häsel, et al. 2013. “Experimental Evidence for Efficient Hydroxyl Radical Regeneration in Isoprene Oxidation.” *Nature Geoscience*.
- George, L. A., T. M. Hard, and J. O’Brien. 1999. “Measurement of Free Radicals OH and  $\text{HO}_2$  in Los Angeles Smog.” *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)* 104 (D9): 11643–55.
- Gomez Alvarez, E., D. Amedro, C. Afif, S. Gligorovski, C. Schoemacker, C. Fittschen, J. F. Doussin, and H. Wortham. 2013. “Unexpectedly High Indoor Hydroxyl Radical Concentrations Associated with Nitrous Acid.” *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110: 13294–99.
- Greenberg, J. P., A. B. Guenther, G. Petron, C. Wiedinmyer, O. Vega, L. V. Gatti, J. Tota, and G. Fisch. 2004. “Biogenic VOC Emissions from Forested Amazonian Landscapes.” *Global Change Biology* 10 (5): 651–62.
- Griffith, S. M., R. F. Hansen, S. Dusanter, P. S. Stevens, M. Alaghmand, S. B. Bertman, M. A. Carroll, et al. 2013. “OH and  $\text{H}_2$  Radical Chemistry during PROPHET 2008 and CABINEX 2009–Part 1: Measurements and Model Comparison.” *Atmospheric Chemistry and Physics* 13 (11): 5403–23.
- Hanke, M., J. Uecker, T. Reiner, and F. Arnold. 2002. “Atmospheric Peroxy Radicals: ROXMAS, a New Mass-Spectrometric Methodology for Speciated Measurements of  $\text{HO}_2$  and  $\Sigma \text{RO}_2$  and First Results.” *International Journal of Mass Spectrometry* 213 (2): 91–99.



- Hansen, R. F., M. Blocquet, C. Schoemaeker, T. Léonardis, N. Locoge, C. Fittschen, B. Hanoune, P. S. Stevens, V. Sinha, and S. Dusanter. 2015a. "Intercomparison of the Comparative Reactivity Method (CRM) and Pump-Probe Technique for Measuring Total OH Reactivity in an Urban Environment." *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* 8 (6): 6119–78. doi:10.5194/amtd-8-6119-2015.
- . 2015b. "Intercomparison of the Comparative Reactivity Method (CRM) and Pump-Probe Technique for Measuring Total OH Reactivity in an Urban Environment." *Atmos. Meas. Tech.* 8 (10): 4243–4264.
- Hansen, R. F., S. M. Griffith, S. Dusanter, P. S. Rickly, P. S. Stevens, S. B. Bertman, M. A. Carroll, et al. 2014. "Measurements of Total Hydroxyl Radical Reactivity during CABINEX 2009—Part 1: Field Measurements." *Atmospheric Chemistry and Physics* 14 (6): 2923–37.
- Hard, T. M., L. A. George, and R. J. O'Brien. 1995. "FAGE Determination of Tropospheric HO and HO<sub>2</sub>." *Journal of the Atmospheric Sciences* 52 (19): 3354–72.
- Hausmann, M., U. Brandenburger, T. Brauers, and H. P. Dorn. 1997. "Detection of Tropospheric OH Radicals by Long-Path Differential-Optical-Absorption Spectroscopy: Experimental Setup, Accuracy, and Precision." *Journal of Geophysical Research* 102: 16011–16,022.
- Heard, D. E., and M. J. Pilling. 2003. "Measurement of OH and HO<sub>2</sub> in the Troposphere." *Chemical Reviews* 103: 5163–98.
- Hofzumahaus, A., Franz R., K. Lu, B. Bohn, T. Brauers, C. C. Chang, H. Fuchs, F. Holland, K. Kita, and Y. Kondo. 2009. "Amplified Trace Gas Removal in the Troposphere." *Science* 324: 1702–4.
- Holland, F., M. Hessling, and A. Hofzumahaus. 1995. "In Situ Measurement of Tropospheric OH Radicals by Laser-Induced Fluorescence—A Description of the KFA Instrument." *Journal of the Atmospheric Sciences* 52 (19): 3393–3401.
- Holland, F., A. Hofzumahaus, M. Sedlacek, and M. Weber. 1999. "Measurements of OH and HO<sub>2</sub> Radicals in Clean Marine Air during the ALBATROSS Field Campaign." *Eos Trans. AGU* 80: 46.
- Holland, F., A. Hofzumahaus, J. Schäfer, A. Kraus, and H. W. Pätz. 2003. "Measurements of OH and HO<sub>2</sub> Radical Concentrations and Photolysis Frequencies during BERLIOZ." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)* 108 (D4): PHO – 2.
- Hornbrook, R. S., J. H. Crawford, G. D. Edwards, O. Goyea, R. L. Mauldin III, J. S. Olson, and C. A. Cantrell. 2011. "Measurements of Tropospheric HO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> by Oxygen Dilution Modulation and Chemical Ionization Mass Spectrometry." *Atmospheric Measurement Techniques* 4 (4): 735–56.
- Ingham, T., A. Goddard, L. K. Whalley, K. L. Furneaux, P. M. Edwards, C. P. Seal, D. E. Self, et al. 2009. "A Flow-Tube Based Laser-Induced Fluorescence Instrument to Measure OH Reactivity in the Troposphere." *Atmospheric Measurement Techniques* 2 (2): 465–77.
- Jain, Chaithanya D. 2011. "Laser Photolysis Coupled to Detection by LIF and Cw-CRDS: Application to Spectroscopic and Kinetic Studies of OH, HO<sub>2</sub> and HONO." Lille 1. <http://www.theses.fr/2011LIL10033>.
- Jenkin, Michael E., Sandra M. Saunders, and Michael J. Pilling. 1997. "The Tropospheric Degradation of Volatile Organic Compounds: A Protocol for Mechanism Development." *Atmospheric Environment* 31 (1): 81–104.

- Kanaya, Y., and H. Akimoto. 2002. "Direct Measurements of HOx Radicals in the Marine Boundary Layer: Testing the Current Tropospheric Chemistry Mechanism." *The Chemical Record* 2 (3): 199–211.
- Kanaya, Y., Y. Sadanaga, J. Hirokawa, Y. Kajii, and H. Akimoto. 2001. "Development of a Ground-Based LIF Instrument for Measuring HOx Radicals: Instrumentation and Calibrations." *Journal of Atmospheric Chemistry* 38 (1): 73–110.
- Kato, Shungo, Tadashi Sato, and Yoshizumi Kajii. 2011. "A Method to Estimate the Contribution of Unidentified VOCs to OH Reactivity." *Atmospheric Environment* 45 (31): 5531–39.
- Kim, S., Alex Guenther, T. Karl, and J. Greenberg. 2011. "Contributions of Primary and Secondary Biogenic VOC Total OH Reactivity during the CABINEX (Community Atmosphere-Biosphere Interactions Experiments)-09 Field Campaign." *Atmospheric Chemistry and Physics* 11 (16): 8613–23.
- Kovacs, T. A., W. H. Brune, H. Harder, M. Martinez, J. B. Simpas, G. J. Frost, E. Williams, et al. 2003. "Direct Measurements of Urban OH Reactivity during Nashville SOS in Summer 1999." *Journal of Environmental Monitoring* 5 (1): 68–74.
- Kovacs, Thomas A., and William H Brune. 2001. "Total OH Loss Rate Measurement." *Journal of Atmospheric Chemistry* 39: 105–22.
- Kroll, Jesse H., James S. Clarke, Neil M. Donahue, and James G. Anderson. 2001. "Mechanism of HO X Formation in the Gas-Phase Ozone-Alkene Reaction. 1. Direct, Pressure-Dependent Measurements of Prompt OH Yields." *The Journal of Physical Chemistry A* 105 (9): 1554–60.
- Kubistin, Dagmar, H. Harder, M. Martinez, M. Rudolf, R. Sander, H. Bozem, G. Eerdeken, et al. 2010. "Hydroxyl Radicals in the Tropical Troposphere over the Suriname Rainforest: Comparison of Measurements with the Box Model MECCA." *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (19): 9705–28.
- Kukui, Alexandre, Gérard Ancellet, and Georges Le Bras. 2008. "Chemical Ionisation Mass Spectrometer for Measurements of OH and Peroxy Radical Concentrations in Moderately Polluted Atmospheres." *Journal of Atmospheric Chemistry* 61 (2): 133–54.
- Kumar, V., S. Garg, P. Chandra, and V. Sinha. 2013. "A Large OH Sink in Summertime Surface Air of the Northern Indo-Gangetic Plain Revealed through in-Situ Total OH Reactivity Measurements." In *AGU Fall Meeting Abstracts*, 1:05.
- Kumar, V., and V. Sinha. 2014. "VOC–OHM: A New Technique for Rapid Measurements of Ambient Total OH Reactivity and Volatile Organic Compounds Using a Single Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer." *International Journal of Mass Spectrometry* 374: 55–63.
- Liu, H. B.. 2013. "Production of Methyl Vinyl Ketone and Methacrolein via the Hydroperoxyl Pathway of Isoprene Oxidation." *Atmos. Chem. Phys.* 13 (June): 5715–30.
- Liu, Y., R. Morales-Cueto, J. Hargrove, D. Medina, and J. Zhang. 2009. "Measurements of Peroxy Radicals Using Chemical Amplification- Cavity Ringdown Spectroscopy." *Environmental Science & Technology* 43 (20): 7791–96.
- Lou, S., F. Holland, F. Rohrer, K. Lu, B. Bohn, T. Brauers, C. C. Chang, H. Fuchs, R. Häseler, and K. Kita. 2010. "Atmospheric OH Reactivities in the Pearl River Delta\_China in Summer 2006: Measurement and Model Results." *Atmospheric Chemistry and Physics* 10: 11243–60.

- Lu, K. D., F. Rohrer, F. Holland, H. Fuchs, B. Bohn, T. Brauers, C. C. Chang, et al. 2012. "Observation and Modelling of OH and HO<sub>2</sub> Concentrations in the Pearl River Delta 2006: A Missing OH Source in a VOC Rich Atmosphere." *Atmos. Chem. Phys.* 12: 1541–69.
- Mao, J., X. Ren, S. Chen, W. H. Brune, Z. Chen, M. Martinez, H. Harder, et al. 2010. "Atmospheric Oxidation Capacity in the Summer of Houston 2006: Comparison with Summer Measurements in Other Metropolitan Studies." *Atmospheric Environment* 44 (33): 4107–15.
- Mao, J., X. Ren, L. Zhang, D. M. Van Duin, R. C. Cohen, J. H. Park, A. H. Goldstein, F. Paulot, M. R. Beaver, and J. D. Crouse. 2012. "Insights into Hydroxyl Measurements and Atmospheric Oxidation in a California Forest." *Atmospheric Chemistry and Physics* 12: 8009–20.
- Matsumi, Y., M. Kono, T. Ichikawa, K. Takahashi, and Y. Kondo. 2002. "Laser-Induced Fluorescence Instrument for the Detection of Tropospheric OH Radicals." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 75 (4): 711–17.
- Mauldin, R. L., G. J. Frost, G. Chen, D. J. Tanner, A. S. H. Prevot, D. D. Davis, and F. L. Eisele. 1998. "OH Measurements during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1): Observations and Model Comparisons." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)* 103 (D13): 16713–29.
- Mercier, X., P. Jamette, J. F. Pauwels, and P. Desgroux. 1999a. "Absolute CH Concentration Measurements by Cavity Ring-down Spectroscopy in an Atmospheric Diffusion Flame." *Chemical Physics Letters* 305: 334–42.
- Mercier, X., E. Therssen, J. F. Pauwels, and P. Desgroux. 1999. "Cavity Ring-down Measurements of OH Radical in Atmospheric Premixed and Diffusion Flames.: A Comparison with Laser-Induced Fluorescence and Direct Laser Absorption." *Chemical Physics Letters* 299 (1): 75–83.
- Michoud, V., R. F. Hansen, N. Locoge, P. S. Stevens, and S. Dusanter. 2015. "Detailed Characterizations of a Comparative Reactivity Method (CRM) Instrument: Experiments vs. Modelling." *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* 8 (4): 3803–50..
- Michoud, V., A. Kukui, M. Camredon, A. Colomb, A. Borbon, K. Miet, B. Aumont, et al. 2012. "Radical Budget Analysis in a Suburban European Site during the MEGAPOLI Summer Field Campaign." *Atmos. Chem. Phys.* 12: 11951–74.
- Mihelcic, D., M. Heitlinger, D. Kley, P. Müsgen, and A. Volz-Thomas. 1999. "Formation of Hydroxyl and Hydroperoxy Radicals in the Gas-Phase Ozonolysis of Ethene." *Chemical Physics Letters* 301 (5): 559–64.
- Mihelcic, D., F. Holland, A. Hofzumahaus, L. Hoppe, S. Konrad, P. Müsgen, H.-W. Pätz, et al. 2003. "Peroxy Radicals during BERLIOZ at Pabstthum: Measurements, Radical Budgets and Ozone Production." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)* 108 (D4).
- Miyazaki, K., A. E. Parker, C. Fittschen, Paul S. Monks, and Y. Kajii. 2010. "A New Technique for the Selective Measurement of Atmospheric Peroxy Radical Concentrations of HO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> Using a Denuding Method." *Atmospheric Measurement Techniques* 3 (6): 1547–54.
- Monks, P. I. S. 2005. "Gas Phase Radical Chemistry in the Troposphere." *ChemInform* 36.
- Mount, G. H., and F. L. Eisele. 1992. "An Intercomparison of Tropospheric OH Measurements at Fritz Peak Observatory, Colorado." *Science* 256 (5060): 1187.

- Mount, G. H., F. L. Eisele, D. J. Tanner, J. W. Brault, P. V. Johnston, J. W. Harder, E. J. Williams, A. Fried, and R. Shetter. 1997. "An Intercomparison of Spectroscopic Laser Long-Path and Ion-Assisted in Situ Measurements of Hydroxyl Concentrations during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment, Fall 1993." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 102 (D5): 6437–55.
- Nazaroff, W. W., and G. R. Cass. 1986. "Mathematical Modeling of Chemically Reactive Pollutants in Indoor Air." *Environmental Science & Technology* 20 (9): 924–34.
- Nölscher, A. C., V. Sinha, S. Bockisch, T. Klüpfel, and J. Williams. 2012a. "Total OH Reactivity Measurements Using a New Fast Gas Chromatographic Photo-Ionization Detector (GC-PID)." *Atmospheric Measurement Techniques* 5 (12): 2981–92.
- Nölscher, A. C., J. Williams, V. Sinha, T. Custer, W. Song, A. M. Johnson, R. Axinte, H. Bozem, H. Fischer, and N. Pouvesle. 2012. "Summertime Total OH Reactivity Measurements from Boreal Forest during HUMPPA-COPEC 2010." *Atmospheric Chemistry and Physics* 12: 8257–70.
- Novelli, A., and H. Harder. 2012. "Assessment of the Role of Stabilized Criegee Intermediates in OH Radical Measurements by LIF." In , 14:9491.
- Novelli, A., K. Hens, C. Tatum Ernest, Dagmar Kubistin, E. Regelin, T. Elste, C. Plass-Dulmer, M. Martinez, J. Lelieveld, and H. Harder. 2014. "Characterisation of an Inlet Pre-Injector Laser-Induced Fluorescence Instrument for the Measurement of Atmospheric Hydroxyl Radicals." <http://ro.uow.edu.au/smhpapers/2331/>.
- Novelli, A., L. Vereecken, J. Lelieveld, and H. Harder. 2014. "Direct Observation of OH Formation from Stabilised Criegee Intermediates." *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (37): 19941–51.
- Parker, A. E., P. S. Monks, K. P. Wyche, J. M. Balzani-Lööv, J. Staehelin, S. Reimann, G. Legreid, M. K. Vollmer, and M. Steinbacher. 2009. "Peroxy Radicals in the Summer Free Troposphere: Seasonality and Potential for Heterogeneous Loss." *Atmospheric Chemistry and Physics* 9 (6): 1989–2006.
- Parker, A. E., D. Amédéo, C. Schoemaeker, and C. Fittschen. 2011. "OH Radical Reactivity Measurements by FAGE." *Environmental Engineering and Management Journal* 10 (1): 107–14.
- Peeters, J., and J. F. Müller. 2010. "HOx Radical Regeneration in Isoprene Oxidation via Peroxy Radical Isomerisations. II: Experimental Evidence and Global Impact." *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (42): 14227–35.
- Peeters, J., T. L. Nguyen, and L. Vereecken. 2009. "HO X Radical Regeneration in the Oxidation of Isoprene." *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (28): 5935–39.
- Perner, D., U. Platt, M. Trainer, G. Hübler, J. Drummond, W. Junkermann, J. Rudolph, et al. 1987. "Measurements of Tropospheric OH Concentrations: A Comparison of Field Data with Model Predictions." *Journal of Atmospheric Chemistry* 5 (2): 185–216.
- Petäjä, T., R. L. Mauldin Iii, E. Kosciuch, J. McGrath, T. Nieminen, P. Paasonen, M. Boy, A. Adamov, T. Kotiaho, and M. Kulmala. 2009. "Sulfuric Acid and OH Concentrations in a Boreal Forest Site." *Atmospheric Chemistry and Physics* 9 (19): 7435–48.
- Pugh, T. A. M., A. R. MacKenzie, C. N. Hewitt, Ben Langford, P. M. Edwards, K. L. Furneaux, D. E. Heard, J. R. Hopkins, C. E. Jones, and A. Karunaharan. 2010. "Simulating Atmospheric Composition over a South-East Asian Tropical Rainforest: Performance of a Chemistry Box Model." *Atmospheric Chemistry and Physics* 10: 279–98.

- Ren, X., H. Harder, M. Martinez, I. C. Faloon, D. Tan, R. L. Lesher, P. Di Carlo, J.B. Simpas, and W. H. Brune. 2004. "Interference Testing for Atmospheric HO<sub>x</sub> Measurements by Laser-Induced Fluorescence." *Journal of Atmospheric Chemistry* 47 (2): 169–90.
- Ren, X., H. Harder, M. Martinez, R. Lesher, A. Oligier, T. Shirley, J. Adams, J. B. Simpas, and W. H. Brune. 2003. "HO<sub>x</sub> Concentrations and OH Reactivity Observations in New York City during PMTACS-NY2001." *Atmospheric Environment* 37 (26): 3627–37.
- Ren, X., W. H. Brune, C. A. Cantrell, G. D. Edwards, T. Shirley, A. R. Metcalf, and R. L. Lesher. 2005. "Hydroxyl and Peroxy Radical Chemistry in a Rural Area of Central Pennsylvania: Observations and Model Comparisons." *Journal of Atmospheric Chemistry* 52: 231–57.
- Ren, X., W. H. Brune, A. Oligier, A. R. Metcalf, J. B. Simpas, T. Shirley, J. J. Schwab, et al. 2006. "OH, HO<sub>2</sub>, and OH Reactivity during the PMTACS–NY Whiteface Mountain 2002 Campaign: Observations and Model Comparison." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)* 111 (D10).
- Ren, X., K. Shao, G. Miao, and X. Tang. 2000. "Determination of Hydroxyl Radical Concentration in Atmosphere, Zhongguo Huanjing Kexue." *China Environ. Sci.*, sec. 21.
- Rohrer, F., K. Lu, A. Hofzumahaus, B. Bohn, T. Brauers, C. C. Chang, H. Fuchs, et al. 2014. "Maximum Efficiency in the Hydroxyl-Radical-Based Self-Cleansing of the Troposphere." *Nature Geoscience* 7 (8): 559–63.
- Sadanaga, Y., J. Matsumoto, K. Sakurai, R. Isozaki, S. Kato, T. Nomaguchi, H. Bandow, and Y. Kajii. 2004. "Development of a Measurement System of Peroxy Radicals Using a Chemical Amplification/laser-Induced Fluorescence Technique." *Review of Scientific Instruments* 75: 864–72.
- Sadanaga, Y., A. Yoshino, K. Watanabe, A. Yoshioka, Y. Wakazono, Y. Kanaya, and Y. Kajii. 2004. "Development of a Measurement System of OH Reactivity in the Atmosphere by Using a Laser-Induced Pump and Probe Technique." *Review of Scientific Instruments* 75 (8): 2648–55.
- Sadanandan, R., W. Meier, and J. Heinze. 2012. "Experimental Study of Signal Trapping of OH Laser Induced Fluorescence and Chemiluminescence in Flames." *Applied Physics B* 106 (3): 717–24.
- Salmon, R. A., C. L. Schiller, and G. W. Harris. 2004. "Evaluation of the Salicylic Acid—Liquid Phase Scrubbing Technique to Monitor Atmospheric Hydroxyl Radicals." *Journal of Atmospheric Chemistry* 48 (1): 81–104.
- Sarwar, G., R. Corsi, Y. Kimura, D. Allen, and C. J. Weschler. 2002a. "Hydroxyl Radicals in Indoor Environments." *Atmospheric Environment* 36 (24): 3973–88.
- Saunders, S. M., M. E. Jenkin, R. G. Derwent, and M. J. Pilling. 2003. "Protocol for the Development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): Tropospheric Degradation of Non-Aromatic Volatile Organic Compounds." *Atmospheric Chemistry and Physics* 3 (1): 161–80.
- Shirley, T. R., W. H. Brune, Xinrong Ren, J. Mao, R. Lesher, B. Cardenas, R. Volkamer, L. T. Molina, Mario J. Molina, and B. Lamb. 2006. "Atmospheric Oxidation in the Mexico City Metropolitan Area (MCMA) during April 2003." *Atmospheric Chemistry and Physics* 6: 2753–65.
- Singer, B. C., B. K. Coleman, H. Destailats, A. T. Hodgson, M. M. Lunden, C. J. Weschler, and W. W. Nazaroff. 2006. "Indoor Secondary Pollutants from Cleaning Product and Air

- Freshener Use in the Presence of Ozone.” *Atmospheric Environment* 40 (35): 6696–6710.
- Sinha, V., J. Williams, J. Lelieveld, T. M. Ruuskanen, M. K. Kajos, J. Patokoski, H. Hellen, et al. 2010. “OH Reactivity Measurements within a Boreal Forest: Evidence for Unknown Reactive Emissions.” *Environmental Science & Technology* 44 (17): 6614–20.
- Sinha, V., J. Williams, J. N. Crowley, and J. Lelieveld. 2008. “The Comparative Reactivity Method : A New Tool to Measure Total OH Reactivity in Ambient Air.” *Atmospheric Chemistry and Physics* 8: 2213–27.
- Smith, S. C., J. D. Lee, W. J. Bloss, G. P. Johnson, T. Ingham, and D. E. Heard. 2006. “Concentrations of OH and HO<sub>2</sub> Radicals during NAMBLEX: Measurements and Steady State Analysis.” *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (5): 1435–53.
- Stavrakou, T., J. Peeters, and J.-F. Müller. 2010. “Improved Global Modelling of HO<sub>x</sub> Recycling in Isoprene Oxidation: Evaluation against the GABRIEL and INTEX-A Aircraft Campaign Measurements.” *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (20): 9863–78.
- Stevens, P. S., J. H. Mather, and Why Brune. 1994. “Measurement of Tropospheric OH and HO<sub>2</sub> by Laser-Induced Fluorescence at Low Pressure.” *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)* 99 (D2): 3543–57.
- Stone, D., L. Whalley, and D. Heard. 2012. “Tropospheric OH and HO<sub>2</sub> Radicals: Field Measurements and Model Comparisons.” *Chemical Society Reviews* 41: 6348–6404.
- Stone, D., L. K. Whalley, T. Ingham, P. M. Edwards, D. Cryer, C. Brumby, P.W. Seakins, and D. E. Heard. 2015. “Measurement of Ambient OH Reactivity by Laser Flash Photolysis Coupled with Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy.” *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* (10) 5194.
- Tan, D., I. Faloon, J. B. Simpas, W. Brune, P. B. Shepson, T. L. Couch, A. L. Sumner, et al. 2001. “HO<sub>x</sub> Budgets in a Deciduous Forest: Results from the PROPHET Summer 1998 Campaign.” *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)* 106 (D20): 24407–27.
- Waring, . S., and J. R. Wells. 2015. “Volatile Organic Compound Conversion by Ozone, Hydroxyl Radicals, and Nitrate Radicals in Residential Indoor Air: Magnitudes and Impacts of Oxidant Sources.” *Atmospheric Environment* 106: 382–91.
- Watanabe, T., M.i Yoshida, S. Fujiwara, K. Abe, A. Onoe, M. Hirota, and S. Igarashi. 1982. “Spin Trapping of Hydroxyl Radical in the Troposphere for Determination by Electron Spin Resonance and Gas Chromatography/mass Spectrometry.” *Analytical Chemistry* 54 (14): 2470–74.
- Weschler, Charles J., and Helen C. Shields. 1996. “Production of the Hydroxyl Radical in Indoor Air.” *Environmental Science & Technology* 30 (11): 3250–58. doi:10.1021/es960032f.
- . 1997. “Measurements of the Hydroxyl Radical in a Manipulated but Realistic Indoor Environment.” *Environmental Science & Technology* 31 (12): 3719–22.
- Whalley, L. K., M. A. Blitz, M. Desservettaz, P. W. Seakins, and D. E. Heard. 2013. “Reporting the Sensitivity of Laser-Induced Fluorescence Instruments Used for HO<sub>2</sub> Detection to an Interference from RO<sub>2</sub> Radicals and Introducing a Novel Approach That Enables HO<sub>2</sub> and Certain RO<sub>2</sub> Types to Be Selectively Measured.” *Atmospheric Measurement Techniques* 6 (12): 3425–40.
- Whalley, L. K., P. M. Edwards, K. L. Furneaux, A. Goddard, T. Ingham, M. J. Evans, D. Stone, J. R. Hopkins, Charlotte Emily Jones, and A. Karunaharan. 2011. “Quantifying the

- Magnitude of a Missing Hydroxyl Radical Source in a Tropical Rainforest.” *Atmospheric Chemistry and Physics* 11: 7223–33.
- White, Iain R., Damien Martin, M. Paz Munoz, Fredrik K. Petersson, Stephen J. Henshaw, Graham Nickless, Guy C. Lloyd-Jones, Kevin C. Clemitshaw, and Dudley E. Shallcross. 2010. “Use of Reactive Tracers To Determine Ambient OH Radical Concentrations: Application within the Indoor Environment.” *Environmental Science & Technology* 44: 6269–74.
- Yoshino, A., Y. Nakashima, K. Miyazaki, S. Kato, J. Suthawaree, N. Shimo, S. Matsunaga, S. Chatani, E. Apel, and J. Greenberg. 2012. “Air Quality Diagnosis from Comprehensive Observations of Total OH Reactivity and Reactive Trace Species in Urban Central Tokyo.” *Atmospheric Environment* 49: 51–59.
- Yoshino, A., Y. Sadanaga, K. Watanabe, S. Kato, Y. Miyakawa, J. Matsumoto, and Y. Kajii. 2006. “Measurement of Total OH Reactivity by Laser-Induced Pump and Probe Technique; Comprehensive Observations in the Urban Atmosphere of Tokyo.” *Atmospheric Environment* 40: 7869–81.





# **CHAPITRE 2. DESCRIPTION DU UL-FAGE ET TESTS REALISES**



## 1. Introduction

Ce chapitre présente l'instrument FAGE du PC2A ou UL-FAGE (Université de Lille-FAGE), tout d'abord avec une description du principe de la mesure basée sur la fluorescence induite par laser, puis au travers des différentes configurations utilisées au cours de la thèse. En effet, le FAGE peut être déployé dans sa configuration dite de "quantification" permettant la mesure absolue des concentrations de OH et HO<sub>2</sub>, dans sa configuration "réactivité de OH" mais également dans sa configuration double permettant la mesure simultanée des concentrations et de la réactivité. La réalisation de cette double mesure a été développée au cours de cette thèse. Cette description est complétée par la présentation de tests de caractérisation de l'instrument notamment en termes d'interférences, nécessaires à sa validation.

## 2. Le UL-FAGE (University of Lille - Fluorescence Assay by Gas Expansion)

### 2.1 Description générale

La technique FAGE, employée par seulement huit équipes de recherche dans le monde, a été développée en premier lieu pour la quantification des radicaux OH et HO<sub>2</sub> dans l'atmosphère par Hard et al. (Hard et al. 1979). Cette technique expérimentale, très sensible et sélective, permet de mesurer la concentration absolue en radicaux OH et HO<sub>2</sub> présents dans un échantillon par FIL (Fluorescence Induite par Laser) haute cadence après expansion gazeuse (FAGE, Fluorescence Assay by Gas Expansion). Cette expansion gazeuse réalisée dans le cône de prélèvement et est constituée d'un jet supersonique puis d'un jet subsonique, séparés par un disque de Mach. Elle permet, grâce à une chute brutale de température et de pression, de figer les réactions entre le prélèvement et la mesure et d'allonger le temps de vie de la fluorescence en limitant les collisions entre les molécules dans la cellule de mesure.

Le dispositif du PC2A (UL-FAGE pour Université de Lille-FAGE) peut être utilisé en mode quantification ou en mode réactivité. Le mode réactivité peut servir pour mesurer la

réactivité totale du radical OH en air ambiant comme présenté dans le chapitre 1 mais également pour réaliser des études cinétiques afin de déterminer des constantes de vitesse de réaction. Il est également possible, grâce à de nouvelles améliorations de notre système de faire ces deux types de mesure en même temps. Seuls 4 autres groupes (Université de Leeds, Forschungszentrum de Jülich, Université de Pennstate, Université d'Indiana) disposent d'instruments capables de réaliser également ces 2 types de mesure simultanément.

Dans le dispositif de Lille, l'air est continuellement pompé au travers d'un orifice de taille variable en fonction de l'utilisation. Cet orifice est, par exemple, de 1 mm pour des études atmosphériques, permettant un débit de pompage de  $9.2 \text{ l min}^{-1}$  (Amedro 2012) de l'air ambiant vers deux cellules basse pression Figure 8) :

- La première, permettant de mesurer OH directement par LIF.
- La seconde, où HO<sub>2</sub> est mesuré indirectement après sa conversion en OH par l'ajout de NO suivant la réaction  $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$  (R 15), OH est alors détecté par LIF de la même façon que dans la première cellule.



Figure 8 : Schéma représentatif des cellules de mesure du dispositif UL-FAGE

Une troisième cellule a été construite durant cette thèse pour permettre des mesures simultanées en quantification (2 cellules déjà présentes) et en réactivité (nouvelle cellule couplée à une cellule de photolyse). Le développement est décrit dans le paragraphe 2.8.

La détection des radicaux OH par FIL adaptée à des mesures atmosphériques utilisée dans le FAGE nécessite, pour être à la fois sensible et sélective, de réaliser ces mesures avec une excitation et une collection de la fluorescence de OH à 308 nm et une expansion gazeuse pour les mesures à basse pression, décrites ci-dessous.

## 2.2 La fluorescence de OH

D'une manière générale, lorsqu'une source lumineuse rencontre une molécule, la lumière peut être diffusée ou absorbée. Pour être absorbée, l'onde incidente doit avoir une énergie correspondante à une fréquence propre d'excitation de la molécule (raie d'absorption). Cette molécule passe alors à un état excité. Pour revenir dans son état fondamental, cette molécule se désexcite en cédant de l'énergie notamment par émission d'une onde (Figure 9) mais également par collision avec d'autres molécules (quenching). Si la transition a lieu entre deux états électroniques de même spin (de même moment angulaire intrinsèque), il s'agit de la fluorescence. La Fluorescence Induite par Laser (LIF) est une méthode de diagnostic optique sensible et sélective utilisée pour quantifier une espèce chimique par excitation électronique (d'un niveau électronique, vibrationnel  $v''$ , rotationnel  $J''$  « 1 » vers un niveau électronique, vibrationnel  $v'$ , rotationnel  $J'$  « 2 » de la molécule considérée (transition rovibronique)) au moyen d'un laser impulsif. Les détails concernant la dénomination des transitions sont en annexe I et II.

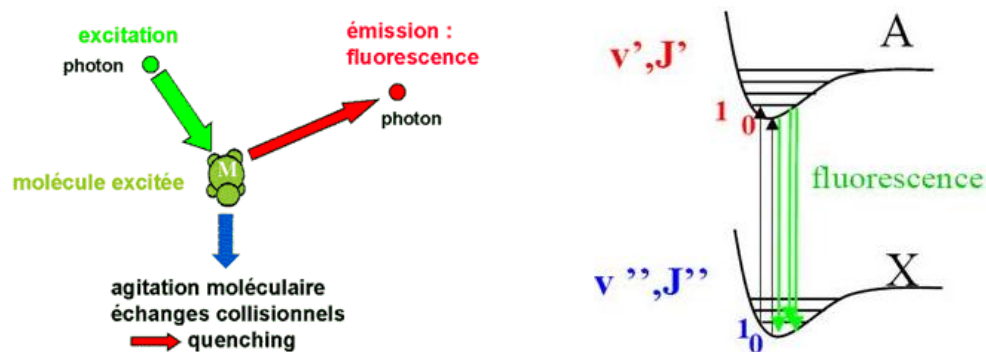


Figure 9 : Schéma d'interaction rayonnement matière

Le radical OH est formé d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène. La structure atomique de l'oxygène ( $^8\text{O}$ ) est  $1s^2 2s^2 2p^4$  et la structure atomique de l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ) est  $1s^1$ . La structure électronique de la molécule de OH (9 électrons) est :  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^3$  à l'état fondamental. On voit dans sa structure électronique que OH possède un électron non apparié ou célibataire d'où l'appellation de radical. C'est cette configuration électronique qui lui donne sa grande réactivité. Pour la molécule de OH, l'état fondamental est désigné par  $X^2\Pi$ , le premier état électronique excité est désigné par  $A^2\Sigma^+$ . Le schéma suivant présente des exemples de transitions de OH entre ces 2 niveaux.

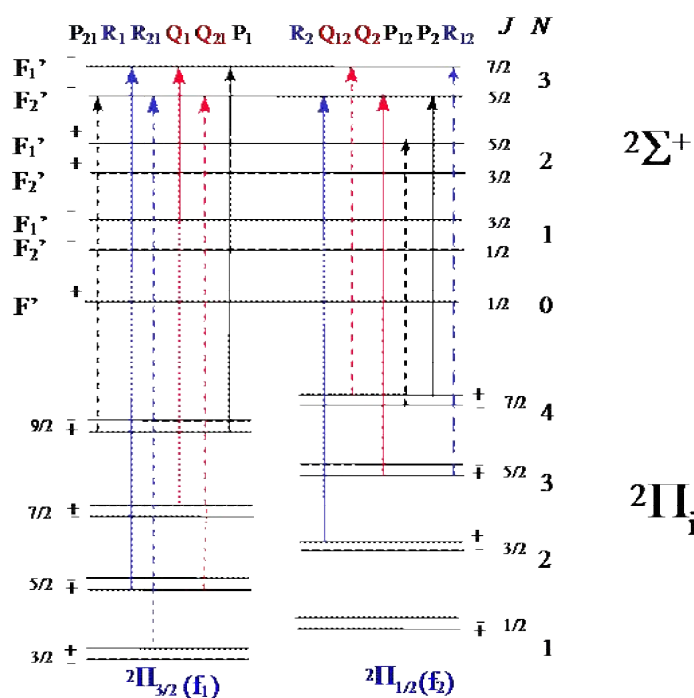


Figure 10 : Schéma de transitions de OH (A-X) pour  $J' < 6$  (Creasey 1998)

Dans le cas du radical OH, la transition utilisée pour l'excitation est la  $Q_1(3)$ . Au vue de la multitude de transitions possibles à partir d'un niveau excité donné, le spectre de fluorescence couvre un assez large domaine spectral, même si l'excitation du laser est monochromatique et correspond à une transition donnée et la fluorescence collectée est centrée sur 308 nm (collection des branches P, Q, R) comme cela sera décrit plus en détail dans le paragraphe suivant.

La fluorescence est en compétition avec le quenching (fonction de la température, de la pression, et de la composition du milieu, et des niveaux mis en jeu). Selon les conditions environnementales, le temps de vie de la fluorescence du radical OH peut donc varier (de quelques ns à pression atmosphérique à plusieurs centaines de ns à basse pression).

### 2.3 Excitation et collection

Dans les études de OH en laboratoire, l'excitation se fait généralement à 282 nm (transition  $A-X\ 1-0$  ou  $A^2\Sigma^+ (v'=1) \leftarrow X^2\Pi_i (v''=0)$ ) à bas taux de répétition (quelques Hz) et haute énergie laser (de l'ordre du mJ par pulse) et la collection de la fluorescence à 308 nm comme dans la première version du FAGE (Hard et al. 1984). Cela présente l'avantage de pouvoir séparer spectralement l'excitation de l'émission de fluorescence. Cependant, à 282 nm l'ozone présent dans l'atmosphère est photolysé et génère des atomes d'oxygène excités qui produisent des radicaux OH par réaction avec la vapeur d'eau ambiante (R1 et 2, chapitre 1). Ces radicaux OH générés peuvent être excités par le laser et il devient alors impossible de différencier le signal en provenance des radicaux présents dans l'atmosphère de ceux produits par la photolyse d'O<sub>3</sub>. Afin de limiter ce phénomène, il est indispensable de choisir une longueur d'onde d'excitation plus élevée (moins énergétique). Pour cela, la transition électronique requérant le minimum d'énergie est la  $A-X\ 0-0$  (ou  $A^2\Sigma^+ (v'=0) \leftarrow X^2\Pi_i (v''=0)$ ) à 308 nm, permettant d'exciter le premier niveau vibrationnel du premier niveau électronique excité du radical OH), afin de diminuer largement cette interférence (section efficace d'absorption d'O<sub>3</sub> divisée par 31 et le rendement quantique de O(<sup>1</sup>D) est diminué également) mais la collection de la fluorescence devient plus complexe puisqu'elle se fait également dans cette gamme de longueurs d'onde (Figure 11). On ne peut alors plus utiliser de filtre spectral pour séparer la fluorescence de la lumière parasite provenant du laser d'excitation et une séparation temporelle est alors nécessaire, ce qui est réalisé grâce à des mesures à basse pression après expansion gazeuse.

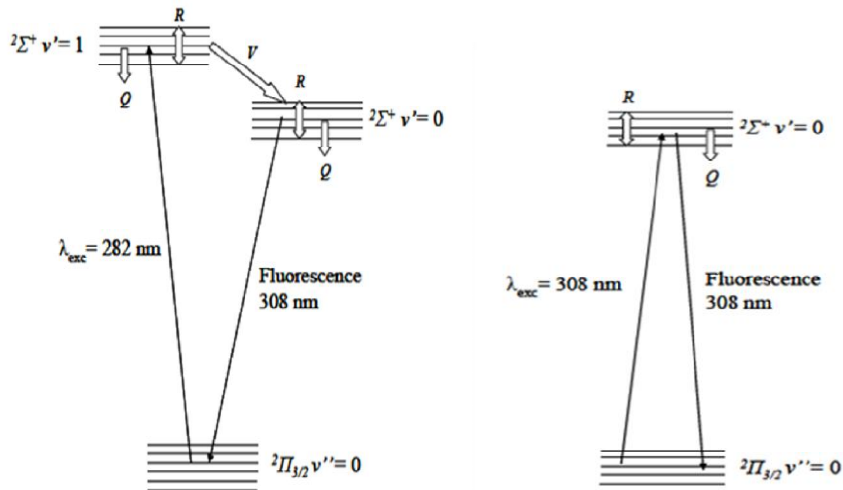


Figure 11 : Représentation des niveaux et transitions énergétiques de la fluorescence de OH à 308 nm pour une excitation à 282 nm (à gauche) et 308 nm (à droite) (Amedro 2012)

L'excitation est faite au moyen d'un laser impulsionnel à une haute cadence (5 kHz), pour permettre un moyennage important sur des temps relativement courts (de l'ordre de la minute) et obtenir une meilleure sensibilité pour un même temps d'acquisition. Cela permet d'atteindre des limites de détection compatibles avec les niveaux de concentration en HO<sub>x</sub> dans l'atmosphère.

## 2.4 Expansion gazeuse

L'expansion gazeuse permet de travailler à basse pression et donc de pouvoir séparer le signal de fluorescence de l'impulsion laser. En effet, dans ce cas, on limite les collisions (le quenching) et on augmente le temps de vie de la fluorescence de OH. L'expansion gazeuse consiste en une chute brutale de pression du gaz lors de la traversée dans l'orifice, d'une pression initiale atmosphérique à une pression faible de l'ordre de 1.5 Torr avec le cône de 1 mm (Figure 12).

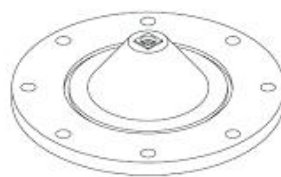


Figure 12 : Schéma du cône de 1 mm



Cette expansion présente aussi le second avantage de figer les réactions entre le prélèvement et la détection grâce à la baisse de température (de la température ambiante à 276 K) et de pression. Il est à noter que, en dehors de la nécessité de travailler à basse pression du fait de la longueur d'onde commune d'excitation et de collection, cette séparation est nécessaire pour limiter l'interférence de la diffusion élastique et que même les premières mesures faites à 282 nm utilisées ce type d'expansion (Hard et al. 1984). Le radical OH est excité dans la zone subsonique où la densité est plus élevée que dans la zone supersonique (Figure 13).

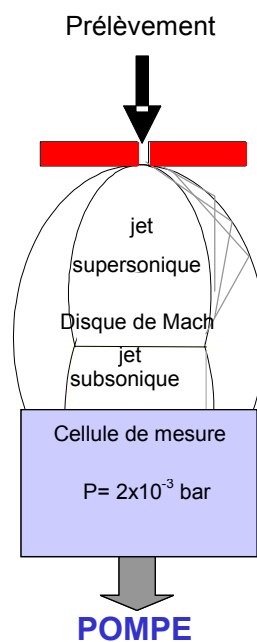


Figure 13 : Expansion gazeuse (d'après (Creasey et al. 1997))

## 2.5 Description du dispositif UL-FAGE

Afin de réaliser la mesure de la fluorescence de OH à basse pression, l'instrument FAGE est constitué de différents éléments: le laser d'excitation, les cellules de mesure, la collection de la LIF et la cellule de référence permettant de s'assurer que le laser est centré en longueur d'onde sur la raie d'excitation de OH utilisée.

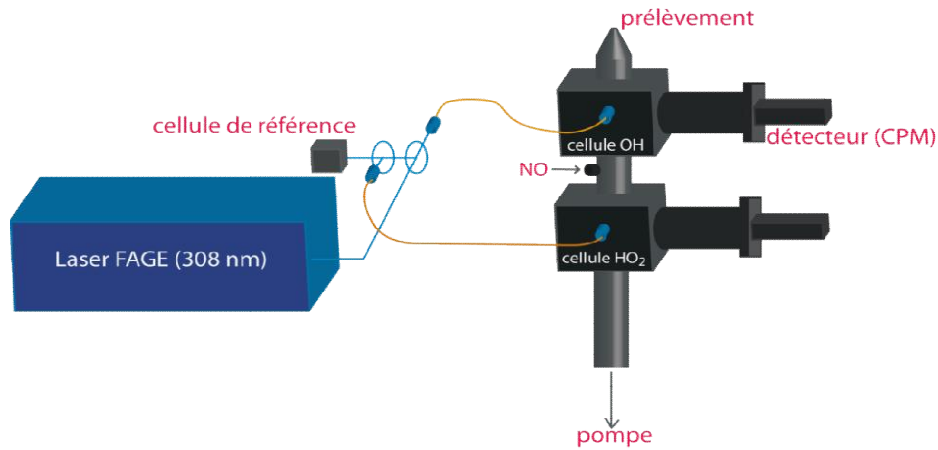


Figure 14 : Schéma représentatif du dispositif UL-FAGE en mode quantification

### 2.5.1 Laser d'excitation dans la configuration 2 cellules de mesure

La Fluorescence Induite par Laser est réalisée grâce à un laser à colorant Sirah Precision Scan qui permet d'exciter les radicaux OH vers 308 nm (raie Q<sub>1</sub>(3), A-X 0-0 à 308.244 nm dans le vide, Figure 15) à une fréquence de tirs de 5 kHz (haute cadence) grâce au laser de pompage Nd<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub> Spectra Physics Navigator (émission à 532 nm, après doublage en fréquence). La raie Q<sub>1</sub>(3), A-X 0-0 est choisie car elle correspond au pic le plus intense sur la gamme balayée et la structure du spectre dans cette gamme est facilement identifiable.

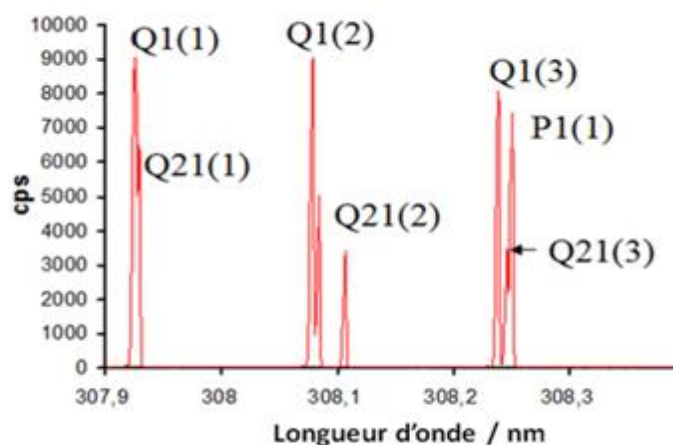


Figure 15 : Spectre d'excitation de OH à 308 nm

La Figure 16 présente les spectres obtenus dans les deux cellules de mesure (OH en bleu et HO<sub>2</sub> en rouge). La première raie est la Q<sub>1</sub>(3), la plus intense et elle est suivie de la Q<sub>21</sub>(3) et la P<sub>1</sub>(1).

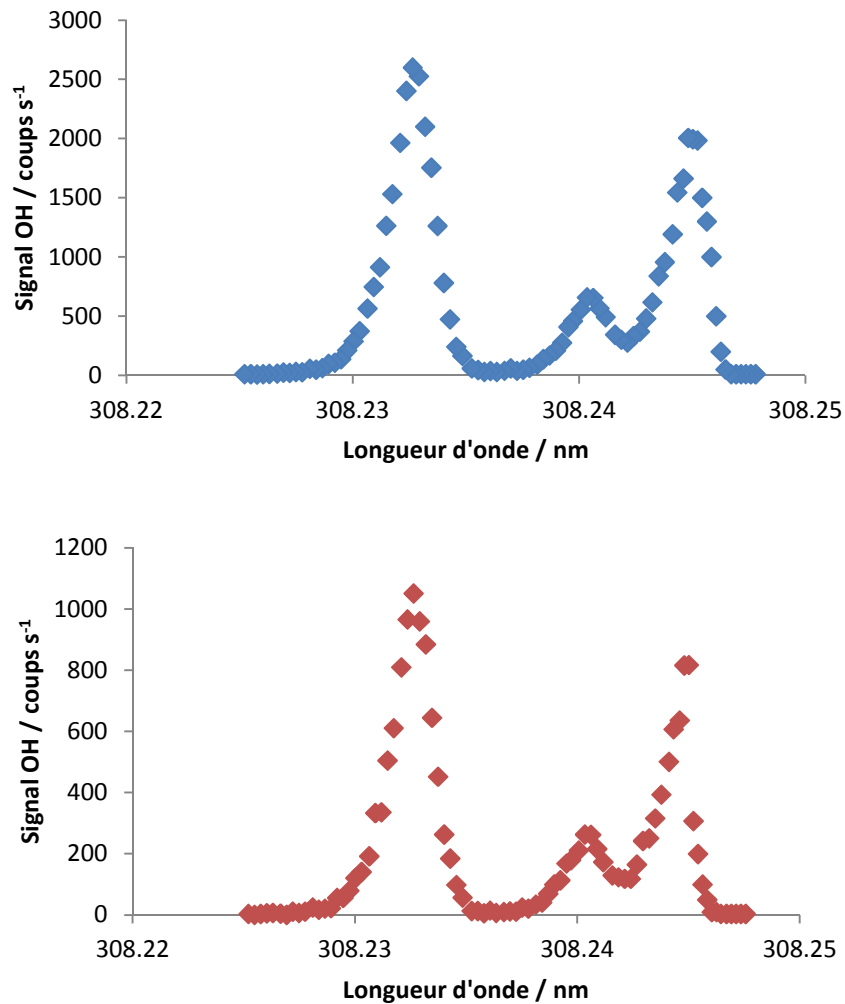


Figure 16 : Spectres d'excitation de OH dans la première cellule et la deuxième cellule (haut et bas)

L'émission du laser à colorant se fait à 616 nm grâce à un mélange de colorants : Rhodamine 610 et 640 dilué dans l'éthanol. Un cristal doubleur BBO (Beta Barium Borate) permet d'obtenir une longueur d'onde autour de 308 nm (Figure 17).

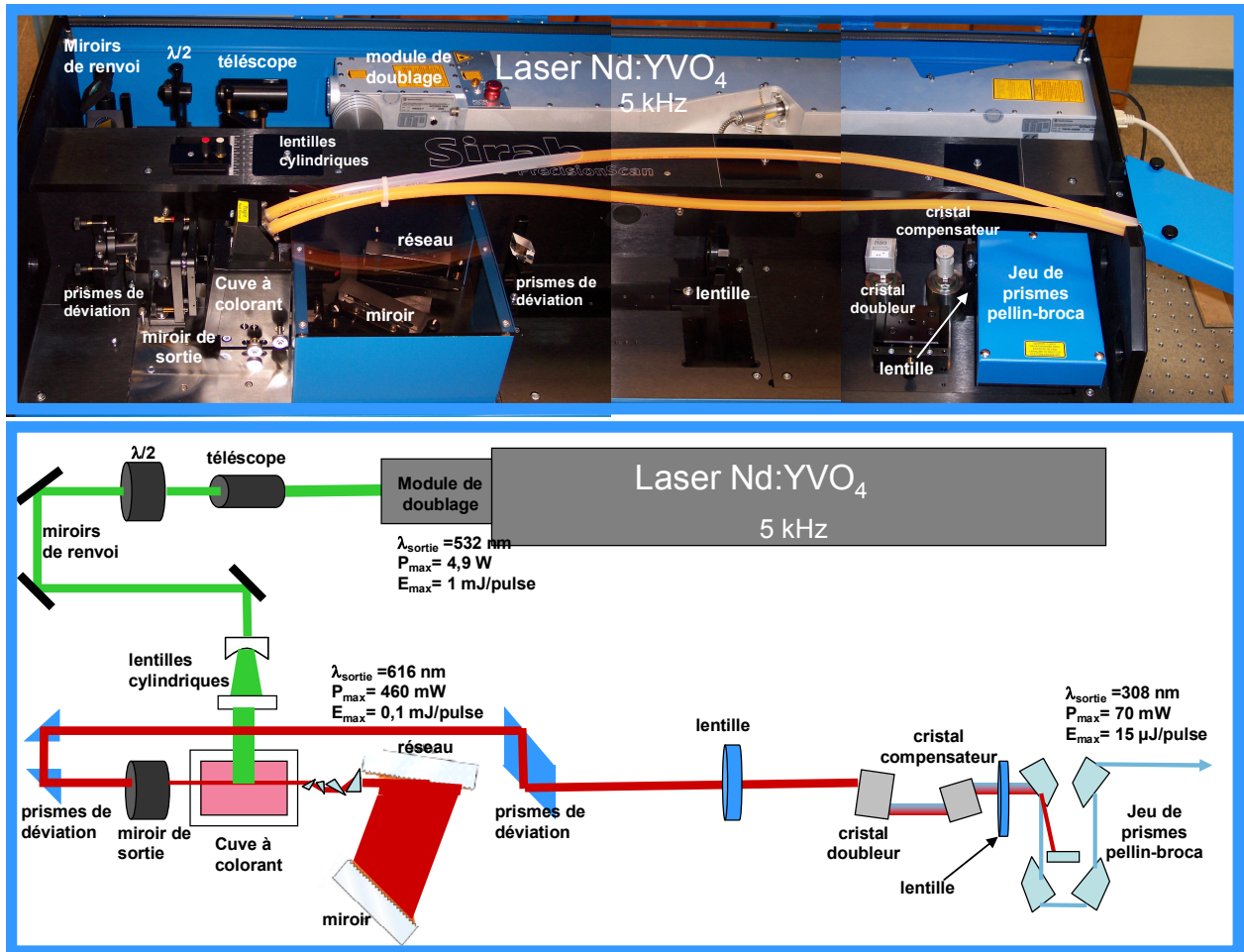


Figure 17 : Schéma du laser d'excitation

Le faisceau laser émis arrive à l'entrée des cellules de mesures grâce à un montage optique permettant son couplage dans des fibres optiques. En effet, en conditions de mesure sur le terrain, le laser est dans un container et les cellules de mesure sont sur le toit. Il y a donc une distance d'environ 10 m entre le laser et les cellules. Le faisceau laser est mis en forme par deux lentilles cylindriques (Melles Griot LQC,  $f=75$  mm et  $f=50$  mm) pour optimiser le couplage avec les fibres. Afin de répartir la puissance laser dans les différentes cellules, plusieurs lames séparatrices (« beam splitter », 80/20 : Melles Griot 16BSQ035/R80/T20 et 50/50 : Melles Griot 16BSQ035) sont utilisées (Figure 18). Le couplage entre le laser et les fibres optiques se fait au moyen de collimateurs (Melles Griot 13 FOA 101). Une partie du faisceau est dirigé vers la cellule de référence (voir paragraphe 2.5.4) au moyen d'un prisme (Melles Griot AR 308 01PQB001/072). Une lame de renvoi permet de suivre en continu la puissance laser sur une photodiode (Hamamatsu S1722).

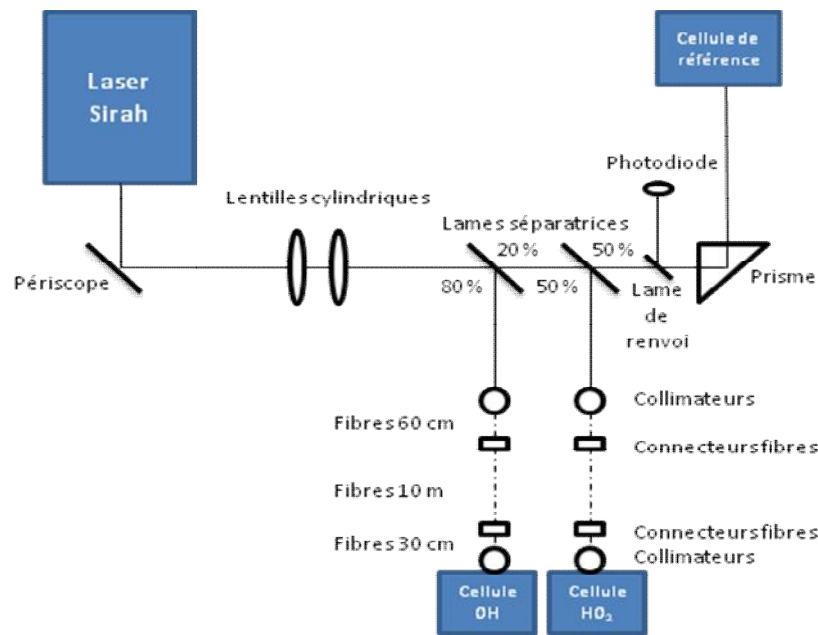


Figure 18 : Schéma optique en sortie du laser d'excitation en configuration 2 cellules de mesure

### 2.5.2 Cellules de mesure

Les cellules de mesure de OH et HO<sub>2</sub> sont des cellules de type White (multi-passages, de taille 10×10×10 cm). La cellule multi-passage a été préférée à la simple passage car elle permet d'avoir un signal de fluorescence plus important et un taux de répétition plus faible qu'une cellule simple passage pour un niveau de signal équivalent (à puissance laser égale). Cependant, il peut y avoir un phénomène de photolyse plus important dans la cellule et donc potentiellement plus d'interférences (de l'ozone, par exemple) qui sont à considérer (développé dans les paragraphes 3). Les cellules sont composées de 3 miroirs concaves (Figure 19) : un à l'avant, découpé, permettant l'entrée et la sortie du faisceau, et deux à l'arrière alignés (à pression atmosphérique, en raison de la façon dont les cellules ont été construites, il est nécessaire de démonter les couvercles permettant l'étanchéité des cellules pour atteindre les vis de réglage) pour obtenir une dizaine d'allers-retours du faisceau laser de 2 mm de diamètre. Le laser étant fibré, on ne peut pas jouer sur la taille du faisceau pour augmenter le volume sondé, on ne peut intervenir que sur le nombre de passages pour améliorer l'intensité du signal.

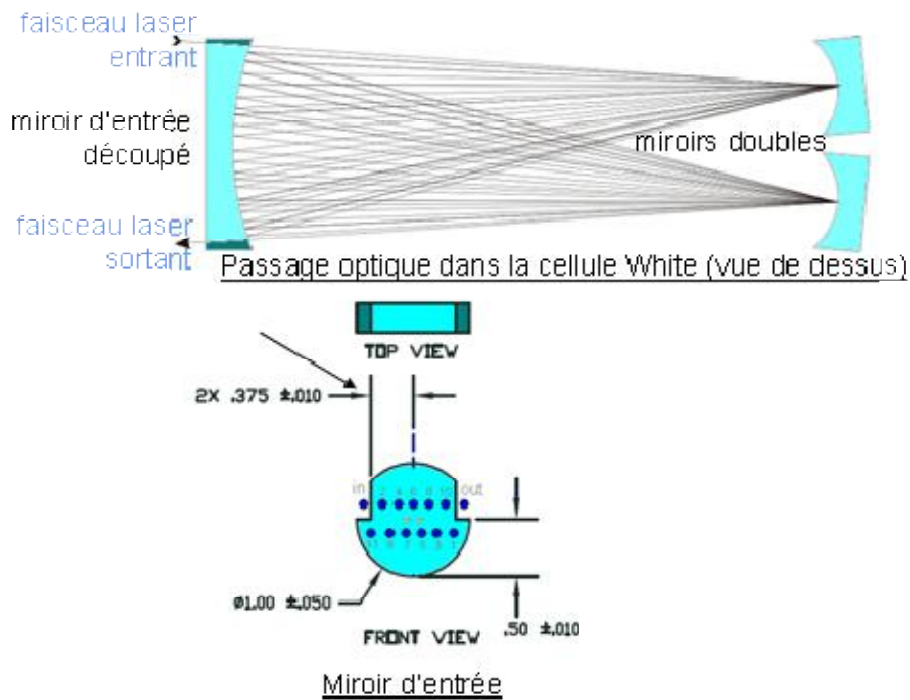


Figure 19 : Schéma représentatif des cellules de mesure

### 2.5.3 Détection

Grâce à l'expansion gazeuse qui permet d'allonger le temps de vie de fluorescence, il est possible de faire une détection sélective de la fluorescence après l'impulsion laser (Figure 20). Le signal de LIF est alors détecté perpendiculairement au faisceau d'excitation, après focalisation au travers d'un jeu de deux lentilles et d'un filtre interférentiel à 308 nm limitant le bruit de la lumière ambiante ( $\lambda \approx 310$  nm, bande passante  $\approx 5$  nm).

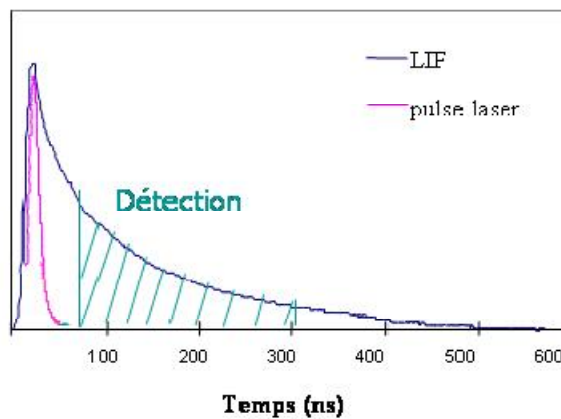


Figure 20 : Séparation excitation laser- détection

Cette détection est assurée par des détecteurs de type CPM (Channel Photon Multiplier, Perkin Elmer MP-1982-RS232) où la cathode convertit les photons en électrons, qui sont ensuite multipliés sur les parois du tube semi-conducteur du détecteur, puis collectés et convertis en tension à l'anode. En dehors du CPM utilisé pour la cellule de référence (2.5.4), les CPM sont actifs sur de courtes périodes permettant la détection sélective de la fluorescence de OH. L'ouverture des CPM après l'impulsion laser se fait grâce à un système de portes électroniques (gates) variant la tension à la cathode et synchronisées au laser grâce à des générateurs de délai (Figure 21).

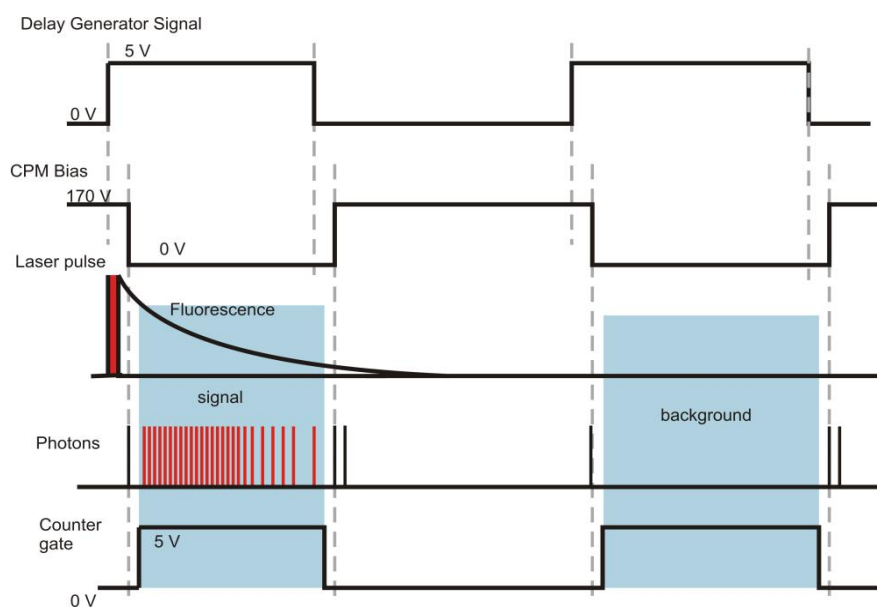


Figure 21 : Schéma de synchronisation de l'ouverture des détecteurs

Pour cela, la cathode est reliée à une alimentation (switch) qui envoie une tension supérieure à la tension d'entrée du CPM quand le détecteur ne fonctionne pas, c'est-à-dire lorsqu'il est fermé (de cette façon, les électrons ne sont pas dirigés vers celui-ci) et inférieure quand il doit fonctionner, lorsqu'il est ouvert. Deux types de CPM sont utilisés (Figure 22):

- (a) sur la cellule OH un CPM en alimentation négative (demande spécifique auprès du fabricant Perkin Elmer), dont la réponse à l'ouverture est plus rapide, est utilisé. Ce CPM est normalement fermé quand on envoie une tension positive et est activé après le pulse laser en appliquant une tension nulle à la cathode,

- (b) des CPM positifs (standards) sont utilisés sur la cellule HO<sub>2</sub> et la cellule OH réactivité (voir 1.8) qui sont toujours ouverts et auxquels on envoie une tension pour les fermer pendant le pulse laser.

Les CPM utilisés sont utilisés en mode "comptage de photons", ce qui signifie que l'anode est reliée à une carte électronique permettant la détection individuelle de chaque photon sous forme de pic de tension de l'ordre de 25 ns. Ces pics sont ensuite comptés grâce à une carte d'acquisition munie de compteurs rapides.

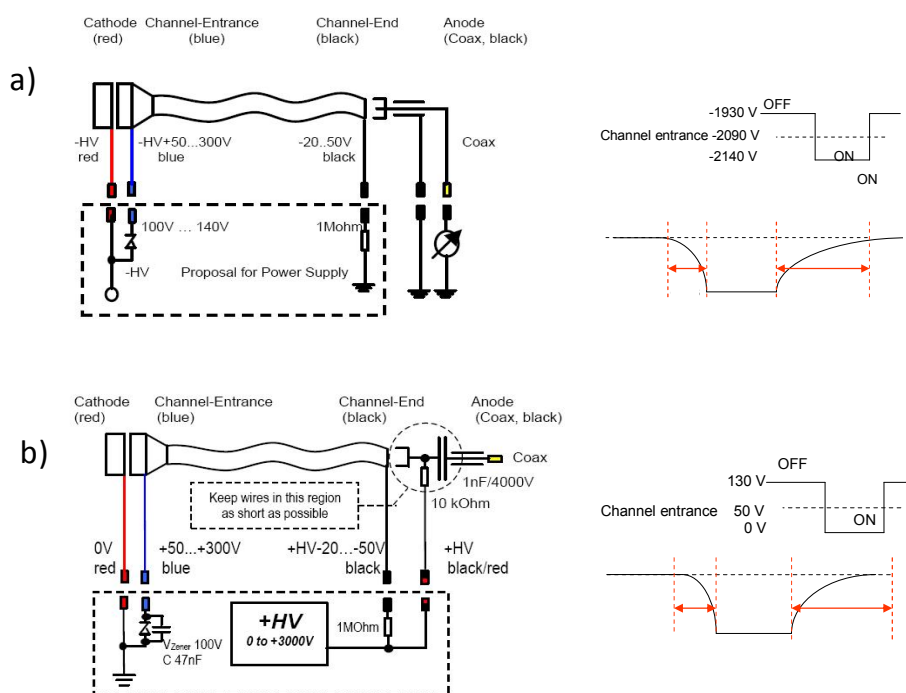


Figure 22 : Gatage des CPM (Channel Photon Multiplier) et paramètres du switch négatif a) et positif b)

### 2.5.4 Cellule de référence

La cellule de référence permet de contrôler la stabilité en longueur d'onde du laser, la raie d'excitation de OH étant très fine (environ 0.005 nm), il est nécessaire de vérifier l'éventuelle dérive du laser afin d'être toujours au sommet de la raie d'excitation des radicaux OH. La cellule de référence est une cellule simple passage dans laquelle est placée une résistance chauffante (filament Thermocoax) chauffée à environ 800 K par circulation d'un courant. Un



détecteur CPM (positif) non muni d'un interrupteur (collectant tout le temps les photons) permet de collecter le signal de fluorescence de OH. Les quantités importantes de OH générées dans la cellule de référence ne nécessitent pas de collection sélective de la fluorescence. L'air ambiant s'introduit dans la cellule grâce à une faible fuite et la basse pression est assurée par pompage. La vapeur d'eau présente dans l'air se dissocie sur le filament par thermolyse sur la surface métallique pour former des radicaux OH. Le balayage du laser en longueur d'onde permet de sélectionner, lors du scan, celle correspondant à l'excitation des radicaux OH et est réalisé sur une gamme spectrale de 0.02 nm (pour identifier le pic utilisé) lorsque le signal sur la cellule de référence a diminué de 10%. A chaque changement entre une période à la longueur d'onde d'excitation de OH (mode ON, voir paragraphe suivant) et hors excitation (mode OFF), le laser revient à une longueur d'onde de quelques centième nm avant le pic et revient au maximum de signal sur la cellule de référence par une méthode de pas à pas.

Le dispositif FAGE, composé de ces différents éléments permet des mesures quantitative des concentrations en OH mais aussi en HO<sub>2</sub>, décrites dans le paragraphe suivant.

## **2.6 Mode Quantification**

Le mode quantification est basé sur un cycle de mesure permettant d'obtenir les signaux de fluorescence correspondant à OH mais cette technique n'est pas absolue, les signaux mesurés sont convertis en concentration grâce à un calibrage.

### **2.6.1 Conditions de mesure**

Le signal de fluorescence de OH n'est pas collecté en continu dans le FAGE mais de façon alternative afin de pouvoir soustraire régulièrement tout signal qui n'est pas de la fluorescence de OH (diffusion laser résiduelle, interférence spectrale, ...). Pour cela, la longueur d'onde du laser d'excitation est changée selon un cycle défini. Un programme d'acquisition sous Labview permet l'acquisition des données en continu et le pilotage du laser.

Après un balayage en longueur d'onde et l'identification de la position de la raie d'excitation de OH grâce au signal obtenu dans la cellule de référence, le laser se replace à la longueur d'onde correspondant au sommet de la raie  $Q_1(3)$ . La mesure du signal de fluorescence (comptage des pulses) est alors effectuée dans la cellule durant 20 secondes sur ce pic de OH donnant le signal « Online ». Ensuite, le laser se décale en longueur d'onde (de l'ordre du centième de nm) pendant 20 secondes pour obtenir le signal « Offline » c'est-à-dire le signal du à la diffusion du laser ou à d'autres espèces et non à OH. Ces cycles Online-Offline sont réalisés en alternance de façon continue (Figure 23). Le signal correspondant réellement à OH est le signal « Online » auquel on soustrait le « Offline ». Notons que le bruit lié à la lumière extérieure est déterminé grâce à l'ouverture des CPM à un temps long après le pulse laser (quelques  $\mu$ s), ce background est soustrait, lors du post-traitement, au signal « Online » et au signal « Offline » puisqu'il peut varier au cours du temps.

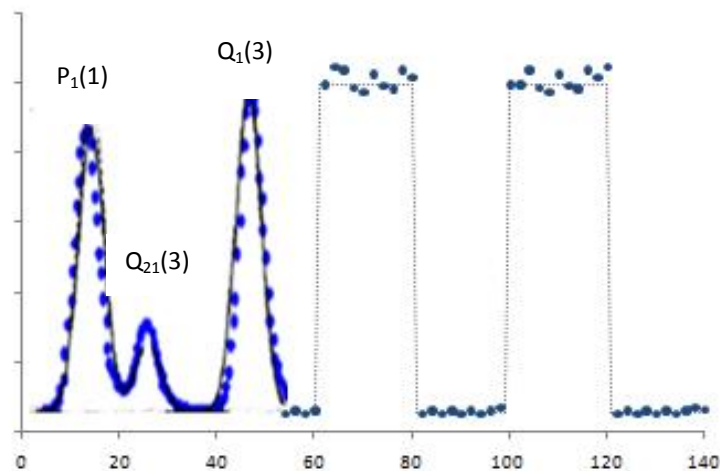


Figure 23 : Séquence de mesure FAGE, scan pour identifier le triplet et se caler sur la longueur d'onde correspondant à la raie d'absorption de OH  $Q_1(3)$  puis alternance de la mesure de OH pendant 20 s laser « Online » et mesure du bruit pendant 20 s laser « Offline »

Le signal de fluorescence obtenu est ensuite converti en concentration grâce au calibrage.

### 2.6.2 Calibrage

La LIF, dans les conditions d'utilisation du FAGE n'est pas une technique absolue. La conversion du signal de fluorescence en concentration nécessiterait de connaître de façon précise les paramètres tels que le volume sondé, l'angle solide de détection ou le gain (voir annexe I et II) ce qui est difficilement accessible et entraîne de grandes incertitudes. Un calibrage est donc utilisé. Pour cela, on génère une concentration connue de OH et HO<sub>2</sub> à l'entrée du FAGE en plaçant une cellule de calibrage devant l'orifice du cône de prélèvement (Figure 24). Dans cette cellule, on introduit une concentration connue de vapeur d'eau qui est photolysée grâce à l'émission d'une lampe à mercure à 184.9 nm (filtre interférentiel utilisé pour sélectionner cette longueur d'onde), selon le mécanisme suivant :



On peut alors obtenir la concentration de OH, en molécule.cm<sup>-3</sup>, produite :

$$[\text{OH}] = F_{184.9} \times \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \times [\text{H}_2\text{O}] \times \Phi \times \Delta t \times \text{OH}_{\text{losses}} \quad (\text{E } 11)$$

où  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$  représente la section efficace d'absorption de H<sub>2</sub>O à 184.9 nm en cm<sup>2</sup> (7.14×10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>, Cantrell, Zimmer, and Tyndall 1997),  $\Phi$  le rendement de photolyse égal à 1 et  $\Delta t$  le temps d'exposition. [H<sub>2</sub>O] en molécule cm<sup>-3</sup> est mesurée par un hygromètre (Michell Instruments, S8000 integrale Precision Dewpoint Meter, précision à 95 %). F<sub>184.9</sub>, le flux de photons en photon cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> est mesuré indirectement par actinométrie par mesure de l'ozone produit par photolyse simultanée du dioxygène à 184.9 nm (avec un rendement  $\Phi_2=2$ , (Atkinson et al. 2004)). OH<sub>losses</sub> caractérise le facteur de correction prenant en compte les pertes en OH entre le point de production et le cône et est déterminé en changeant la position de la lampe le long de la cellule de calibrage (Figure 24, la lampe peut être placée à différents niveaux dans son logement).

La détermination de F<sub>184.9</sub> par actinométrie se fait de la manière suivante :



donc 
$$[\text{O}_3] = \Phi_2 \times F_{184.9} \times \sigma_{\text{O}_2} \times [\text{O}_2] \times \Phi_2 \times \Delta t \quad (\text{E } 12)$$

$$\text{d'où} \quad F_{184.9} = [\text{O}_3] / (2 \times \sigma_{\text{O}_2} \times [\text{O}_2] \times \Delta t) \quad (\text{E } 13)$$

Par conséquent en remplaçant  $F_{184.9}$  par son expression :

$$[\text{OH}] = [\text{O}_3] \times [\text{H}_2\text{O}] \times \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \times \Delta t / (2 \times [\text{O}_2] \times \sigma_{\text{O}_2} \times \Delta t) \quad (\text{E } 14)$$

$$[\text{OH}] = [\text{O}_3] \times [\text{H}_2\text{O}] \times \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \times \text{OH}_{\text{losses}} / (2 \times [\text{O}_2] \times \sigma_{\text{O}_2}) \quad (\text{E } 15)$$

$$[\text{HO}_2] = [\text{O}_3] \times [\text{H}_2\text{O}] \times \sigma_{\text{H}_2\text{O}} / (2 \times [\text{O}_2] \times \sigma_{\text{O}_2}) \quad (\text{E } 16)$$

Les coefficients d'absorption de référence trouvés dans la littérature sont :  $\sigma_{\text{O}_2} = 1.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$  et  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 7.14 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$  (Atkinson et al. 2004; Lee 2000). Le coefficient d'absorption de  $\text{O}_2$  n'a pas été mesuré dans nos différentes études avec la lampe à mercure utilisée mais cette valeur est fonction du chevauchement entre les raies d'absorption de l'oxygène et le spectre de la lampe, un écart de 30 % a été observé dans la littérature (Hofzumahaus et al., 1997). Le signal de fluorescence étant proportionnel à la concentration de OH, on a :

$$S = C \times [\text{OH}] \times P \quad (\text{E } 17)$$

On peut, de ce fait, en déduire le facteur de calibrage C (ou facteur de sensibilité) connaissant [OH] et la puissance P du laser (mW). Le calibrage doit être réalisé avec le cône et le débit de NO (pour  $[\text{HO}_2]$ ) utilisés pour les mesures. La gamme de concentration en OH et  $\text{HO}_2$  produits varie de 1 à  $10 \times 10^9 \text{ molécule cm}^{-3}$ .

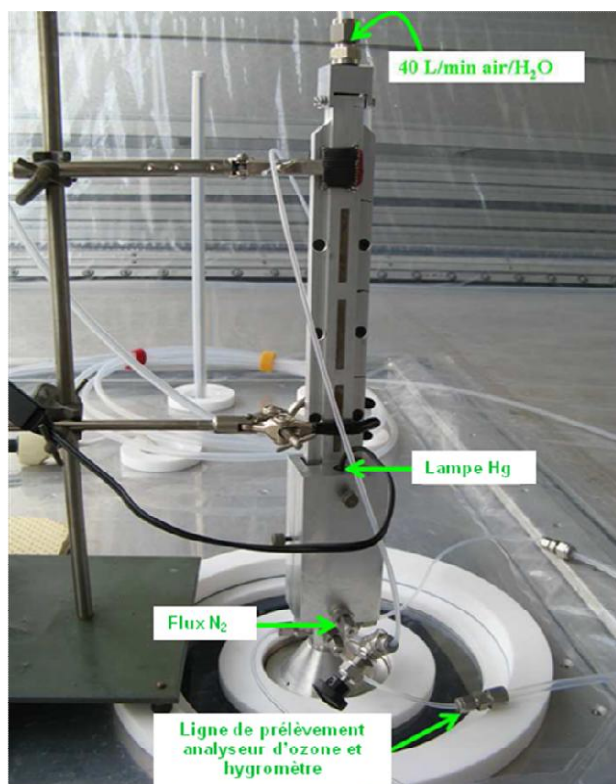


Figure 24 : Cellule de calibration

Le facteur de calibration pour OH est déterminé dans la cellule 1 en mesurant l'intensité du signal de fluorescence à puissance laser connue en fonction de [OH], cette mesure inclut les pertes en OH entre la cellule de calibration et l'orifice du cône et dans le FAGE. Ces pertes ont été mesurées dans la thèse de Damien Amédéo et sont de  $9.8 \pm 3.9 \%$  (Amedeo, 2012). Pour HO<sub>2</sub>, le calibration se fait tout d'abord en absence de NO pour mesurer le facteur de calibration d'OH dans la deuxième cellule (incluant là encore les pertes en OH) puis avec NO pour convertir HO<sub>2</sub> en OH. On mesure alors la somme des signaux de OH et HO<sub>2</sub> convertis. On obtient ainsi le facteur de calibration de HO<sub>2</sub> en soustrayant le signal de OH obtenu sans NO au signal total. On fait dans ce cas l'hypothèse qu'il n'y a pas de perte en HO<sub>2</sub> en raison de sa plus faible réactivité. Le calibration de HO<sub>2</sub> est effectué à la concentration en NO utilisée dans l'expérience est le facteur obtenu inclus le taux de conversion de HO<sub>2</sub> en OH. Pour obtenir ce taux de conversion, on mesure le signal obtenu avec des injections de NO de différentes concentrations jusqu'à l'obtention d'un plateau indiquant que l'équilibre entre la production de HO<sub>2</sub> et la consommation de OH est atteint. La différence donne alors le taux de conversion à la concentration en NO de travail.

Au delà d'une certaine concentration en NO, la réaction de formation de HONO peut devenir importante et des interférences peuvent se produire dans le FAGE (notamment avec les RO<sub>2</sub>) c'est pourquoi il est préférable de travailler à des concentrations basses en NO.

Les deux études en quantification de cette thèse, combustion et qualité de l'air intérieur, ont été réalisées dans des conditions différentes en termes de cônes et donc de débits de pompage et de pressions et aussi en termes de configurations du dispositif laser d'excitation. Ces conditions et facteurs de calibrage obtenus sont décrits dans le tableau suivant (Tableau 4).

Tableau 4 : Conditions utilisées et facteurs de calibrage obtenus dans les différentes configurations employées en quantification

Conditions	Combustion	MERMAID	
		Campagne 1 (été)	Campagne 2 (hiver)
Cône (mm)	0.4	1	1
Débit de pompage (l min <sup>-1</sup> )	1.2	9.2	9.2
Pression cellule OH (Torr)	0.3	1.79	1.99
Configuration laser d'excitation	2 cellules	2 cellules	3 cellules
Puissance cellule OH (mW)	1.5	1.7	4.0
Puissance cellule HO <sub>2</sub> (mW)	HO <sub>2</sub> mesuré dans la cellule OH	1.1	3.6
Facteur de calibrage OH dans la cellule OH (coups s <sup>-1</sup> molécule <sup>-1</sup> cm <sup>3</sup> mW <sup>-1</sup> )	9.0×10 <sup>-7</sup>	1.4×10 <sup>-6</sup>	3.8×10 <sup>-7</sup>
Facteur de calibrage HO <sub>2</sub> avec 0.2 sccm de NO (coups s <sup>-1</sup> molécule <sup>-1</sup> cm <sup>3</sup> mW <sup>-1</sup> )	Dans la cellule OH 2.7×10 <sup>-8</sup>	Dans la cellule HO <sub>2</sub> 6.5×10 <sup>-7</sup>	Dans la cellule HO <sub>2</sub> 3.8×10 <sup>-8</sup>
Sensibilité OH (coups <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ppt <sup>-1</sup> )	33.8	94.5	6.8
Sensibilité HO <sub>2</sub> (coups <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ppt <sup>-1</sup> ) avec 0.2 sccm de NO	1.0	40.6	0.3
Taux de conversion de HO <sub>2</sub> en OH (avec 0.2 sccm de NO soit 1.30×10 <sup>12</sup> molécule cm <sup>-3</sup> )	20 %	23 %	23 %

L'incertitude sur le calibrage provient des incertitudes sur la mesure des paramètres utilisés dans le calcul du facteur de calibrage (Tableau 5), elle est calculée comme suit :

$$\left(\frac{\delta [\text{OH}]}{[\text{OH}]}\right)^2 = \left(\frac{\delta [\text{O}_3]}{[\text{O}_3]}\right)^2 + \left(\frac{\delta [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2\text{O}]}\right)^2 + \left(\frac{\delta \sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^2 + \left(\frac{\delta \sigma_{\text{O}_2}}{\sigma_{\text{O}_2}}\right)^2 \quad (\text{E 18})$$

L'incertitude totale sur le facteur de calibrage est estimée à 23 % d'après la méthode de propagation des erreurs.

Tableau 5 : Incertitudes sur paramètres utilisés dans la détermination du facteur de calibrage

Paramètres	Incertitudes (1σ)
[O <sub>3</sub> ]	1 ppb
[H <sub>2</sub> O]	0.1 °Cdp (dew point ou point de rosée)
σ <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>a</sup>	3 %
σ <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>b</sup>	20 %

<sup>a</sup> (Cantrell, Zimmer, and Tyndall 1997)

<sup>b</sup> Compte tenu de la valeur employée dans le calcul par rapport aux 30 % d'écart observés (Hofzumahaus et al., 1997)

Cette incertitude ne provient que du calibrage et c'est uniquement de cette valeur que sont corrigées les données. Les incertitudes sur la mesure de la puissance, du signal ou encore sur le débit de NO (qui influe directement sur la conversion de HO<sub>2</sub> en OH et donc sur sa mesure) ne sont pas pris en compte.

### 2.6.3 Limite de détection

Un phénomène de quenching apparaît lorsque le OH excité et des molécules d'H<sub>2</sub>O entrent en collisions et il entraîne une réduction du temps de vie de fluorescence de OH. Des tests sur le quenching de l'eau ont été réalisés dans la thèse de Damien Amédro (Amedro, 2012) et ont mis en évidence un comportement dépendant de la concentration en eau qui peut être corrigé avec plusieurs équations. Cet effet est corrigé dans la détermination du facteur de calibrage d'après l'équation :

$$C(\text{H}_2\text{O}) = -0.05 \times [\text{H}_2\text{O}]^3 + 0.34 \times [\text{H}_2\text{O}]^2 - 0.86 \times [\text{H}_2\text{O}] + 1 \quad (\text{E } 19)$$

Les mesures également sont corrigées de cet effet de quenching en fonction de la concentration en eau mesurée d'après l'équation :

$$C(\text{H}_2\text{O}) = -0.005 \times [\text{H}_2\text{O}]^2 - 0.0819 \times [\text{H}_2\text{O}] + 1 \quad (\text{E } 20)$$

Seules les mesures en quantification réalisées sur les campagnes en air intérieur ont été corrigées du quenching de l'eau, pas celles en combustion où la concentration en eau n'était pas mesurée.

#### 2.6.4 Limite de détection

La limite de détection représente la plus petite concentration mesurable par l'instrument, ce qui correspond à un signal significativement plus élevé que le bruit. Elle est définie par l'équation suivante (Lee, 2000):

$$[\text{HOx}]_{\min} = \frac{\frac{S}{N}}{C \times P} \times \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{n} \right)^{-1/2} \times \left( \frac{S_{\text{bkg}}}{t} \right)^{-1/2} \quad (\text{E } 21)$$

Où  $S/N$  est le rapport signal sur bruit,  $C$  le facteur de calibrage en coups  $\text{s}^{-1}$  molécule $^{-1}$   $\text{cm}^3$   $\text{mW}^{-1}$ ,  $P$  la puissance en  $\text{mW}$ ,  $m$  et  $n$  le nombre de mesure on et off résonance,  $S_{\text{bkg}}$  le signal correspondant à l'écart-type sur le bruit en coups  $\text{s}^{-1}$  (signal en absence de OH, mesuré en air propre avec le laser offline) et  $t$  le temps de mesure en  $\text{s}$ .

La limite de détection a été calculée pour les différentes conditions (combustion et les deux volets de la campagne MERMAID en air intérieur), les résultats sont présentés dans le Tableau 6.



Tableau 6 : Limites de détection

Paramètres	Combustion		MERMAID			
			Campagne 1		Campagne 2	
	OH	HO <sub>2</sub>	OH	HO <sub>2</sub>	OH	HO <sub>2</sub>
<b>C (coups s<sup>-1</sup> molécule<sup>-1</sup> cm<sup>3</sup> mW<sup>-1</sup>)</b>	9.0×10 <sup>-7</sup>	4.6×10 <sup>-8</sup>	1.4×10 <sup>-6</sup>	6.5×10 <sup>-7</sup>	3.8×10 <sup>-7</sup>	3.8×10 <sup>-8</sup>
<b>P (mW)</b>	1.5	1.3	1.7	1.1	4.0	3.6
<b>S<sub>bkg</sub> (coups s<sup>-1</sup>)</b>	1.8	0.6	3.3	1.7	4.2	2.4
<b>[HO<sub>x</sub>]<sub>min</sub> (molécule cm<sup>-3</sup>)</b>	4.4×10 <sup>5</sup>	5.6×10 <sup>6</sup>	3.5×10 <sup>5</sup>	5.3×10 <sup>5</sup>	6.0×10 <sup>5</sup>	4.9×10 <sup>6</sup>

Avec S/N=2, n=m=1, t=40 s et facteurs de calibrage pour HO<sub>2</sub> avec 0.2 sccm de NO

Le dispositif UL-FAGE est donc un instrument capable de mesurer les concentrations en OH et HO<sub>2</sub> dans les conditions atmosphériques mais également dans d'autres conditions où les HO<sub>x</sub> seront en quantité comparable ou plus haute (moyennant quelques adaptations, voir chapitre 5). Il peut également être utilisé comme "outil de détection" de OH pour des mesures en conditions contrôlées, en le couplant à un réacteur où OH est généré artificiellement. C'est dans ce contexte que le mode réactivité a été développé. Il est décrit dans le paragraphe suivant.

## 2.7 Mode Réactivité

La mesure de la réactivité de OH consiste à mesurer le temps de vie de ce radical, variable en fonction des espèces réactives présentes. Cette mesure se fait par FAGE lorsqu'une cellule de photolyse y est connectée (Figure 29). L'évolution temporelle de la concentration des radicaux OH générés à un temps initial par photolyse laser pulsée de l'ozone en présence de vapeur d'eau (R1 et 2, chapitre 1) est suivie par sa mesure résolue dans le temps dans le FAGE (Sadanaga et al. 2004). Dans ce cas, on tire avantage de la haute cadence du laser de fluorescence pour décrire le profil avec une haute résolution temporelle (200 μs).

### 2.7.1 Dispositif expérimental

Les radicaux OH réagissent dans la cellule de photolyse avec les espèces présentes et sont ensuite détectés dans la cellule de mesure par LIF pour obtenir la décroissance de OH (Figure 25).

La réactivité est obtenue en réalisant un fit exponentiel de la décroissance sur une gamme de temps appropriée (voir paragraphe suivant). En effet, après la génération instantanée de OH par le laser de photolyse, on peut exprimer la décroissance de OH par l'équation suivante :

$$r = -d[\text{OH}]/dt = k_{\text{obs}} [\text{OH}] = (\sum_i k_i \times [\text{espèce réactive}]_i + \dots + k_{\text{zéro}}) \times [\text{OH}] \quad (\text{E } 22)$$

où  $k_{\text{zéro}}$  représente l'ensemble des pertes des radicaux OH par diffusion ou par réaction hétérogène sur les parois ou par réaction avec des impuretés. Dont l'intégration est :

$$[\text{OH}] = [\text{OH}]_0 \times e^{-k_{\text{obs}} \times t} \quad (\text{E } 23)$$

$[\text{OH}]_0$  étant la concentration de OH générée à l'instant  $t_0$  par photolyse laser et considérant l'hypothèse qu'aucune autre génération de OH que celle, instantanée, liée à la photolyse de l'ozone est présente. Cette hypothèse sera discutée dans ce chapitre, paragraphe 3.4 et dans le chapitre 3.

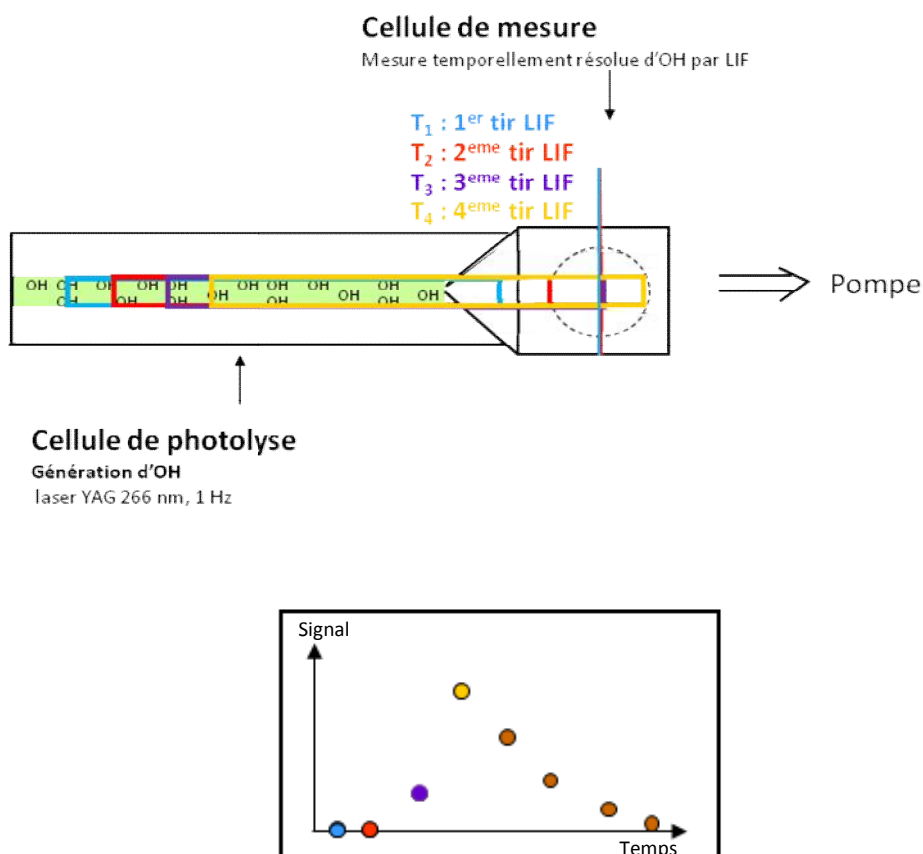


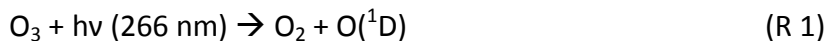
Figure 25 : Schéma représentatif de la production des radicaux OH dans la cellule de photolyse et de détection des OH dans la cellule de mesure (haut) et décroissance de OH obtenue (bas), à chaque tir laser de photolyse, le signal de OH correspondant est mesuré afin d'observer la décroissance

Le dispositif de réactivité comporte donc 3 partie : le laser de photolyse, la cellule de photolyse et son système de génération de OH et l'instrument FAGE. Un programme d'enregistrement et d'analyse des décroissances est utilisé pour obtenir la réactivité.

### 2.7.1.1 Le laser de photolyse

Le laser de photolyse est un laser de type YAG, utilisé avec sa quatrième harmonique (Quantel Nd:YAG « YG 981C », quadruplé à 266 nm, utilisé avec un taux de répétition de 1 Hz, utilisé pour la campagne d'Intercomparaison de la réactivité chapitre 3 ou brillant EaZy à 266 nm et 0.5 Hz sur la campagne MERMAID), le montage optique entre la sortie du laser et

la cellule de photolyse est présentée Figure 26. La durée d'impulsion est de 20 ns, ce qui justifie le caractère instantané de la production des radicaux OH. De plus, les radicaux OH sont produits comme suit :



La dernière réaction est très rapide car la constante de vitesse est de  $2.19 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson et al., 1997) ce qui confirme également le caractère instantané de cette production.

En sortie du laser, le faisceau passe par un miroir dichroïque pour sélectionner la longueur d'onde souhaitée (266 nm) de la longueur d'onde résiduelle du doublage (532 nm). Il traverse ensuite un système de contrôle de la puissance : une lame demi-onde (CVI Melles Griot) pour changer la polarisation puis un polariseur qui ne transmet que la lumière polarisée verticalement, de manière à modifier l'énergie du laser sans changer la forme du faisceau. Un jeu de deux prismes (Melles Griot AR 308 01PQB001/072) permet son renvoi vers la cellule de photolyse. Une lame de renvoi permet d'envoyer une infime partie du faisceau vers une photodiode (Hamamatsu S1722). Le faisceau est élargi au travers de deux lentilles avant l'entrée dans la cellule de photolyse (Figure 26).

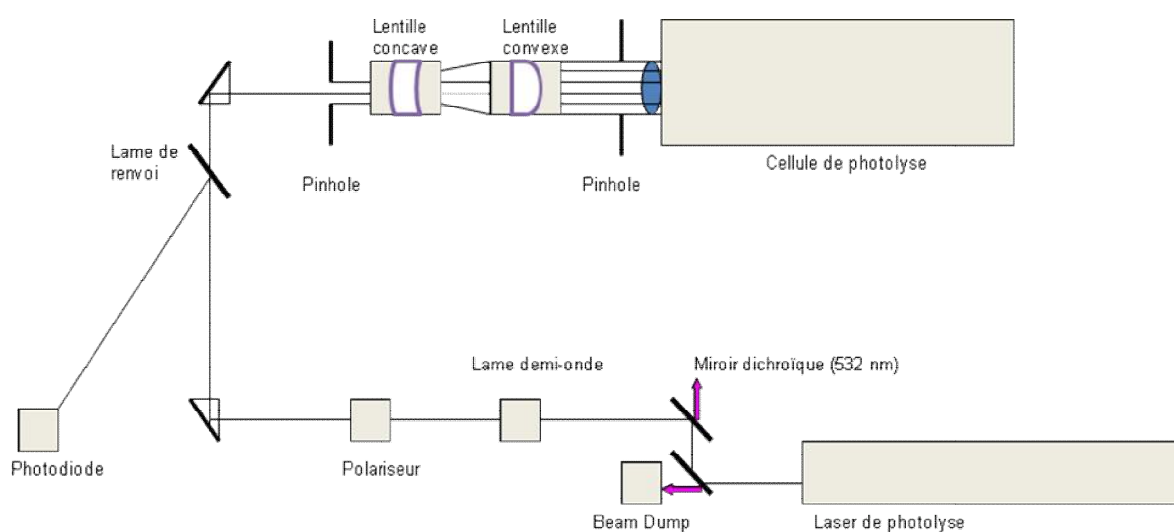


Figure 26 : Schéma du montage optique en réactivité

### 2.7.1.2 Dispositif de génération de OH

Le dispositif de réactivité peut être utilisé pour des mesures de réactivité ambiante mais également pour des mesures cinétiques. Quelque soit le type de mesure, il est nécessaire d'avoir suffisamment d'ozone et de vapeur d'eau pour générer des quantités d'OH suffisantes pour mesurer sa décroissance.

Pour cela, un débit d'ozone (permettant d'atteindre ~60 ppb) est ajouté au mélange à analyser grâce à un générateur d'ozone. Selon les conditions d'humidité du mélange, de la vapeur d'eau peut également être ajoutée par un bulleur (humidité minimum: ~3000 ppm). La Figure 27 présente le dispositif d'alimentation en gaz de la cellule de photolyse.

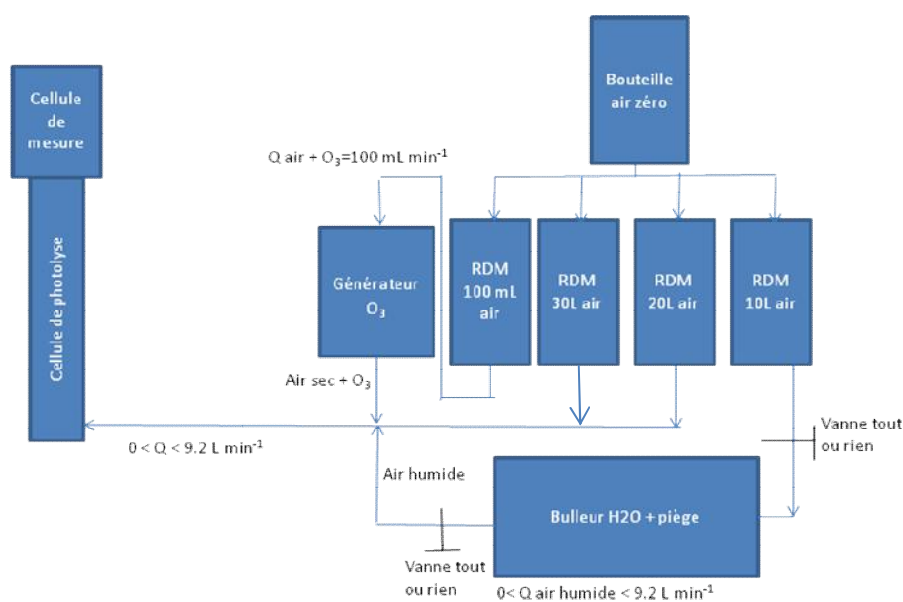


Figure 27 : Génération de l'ozone pour la production de OH

### 2.7.1.3 Enregistrement des décroissances

Le mélange contenant les radicaux générés est pompé en continu vers la cellule FAGE, et le signal de LIF du radical OH est collecté. Pour obtenir l'évolution de la concentration des radicaux avec le temps, la détection de la fluorescence est synchronisée avec l'impulsion du laser de photolyse grâce à des générateurs de délais et un programme Labview. Les signaux de fluorescence, ayant le même délai par rapport à l'impulsion du laser, sont additionnés sur

plusieurs impulsions du laser de photolyse pour augmenter le rapport signal/bruit. Le nombre d'impulsions est défini par un critère de sélection tel que  $S/B > 4$  en général.

Si on considère le profil temporel de OH, le signal obtenu représente la décroissance de la concentration en radicaux OH, suite à la consommation du radical OH par des réactifs présents dans la cellule comme dans l'exemple présenté en Figure 28 pour différentes concentrations en CO.

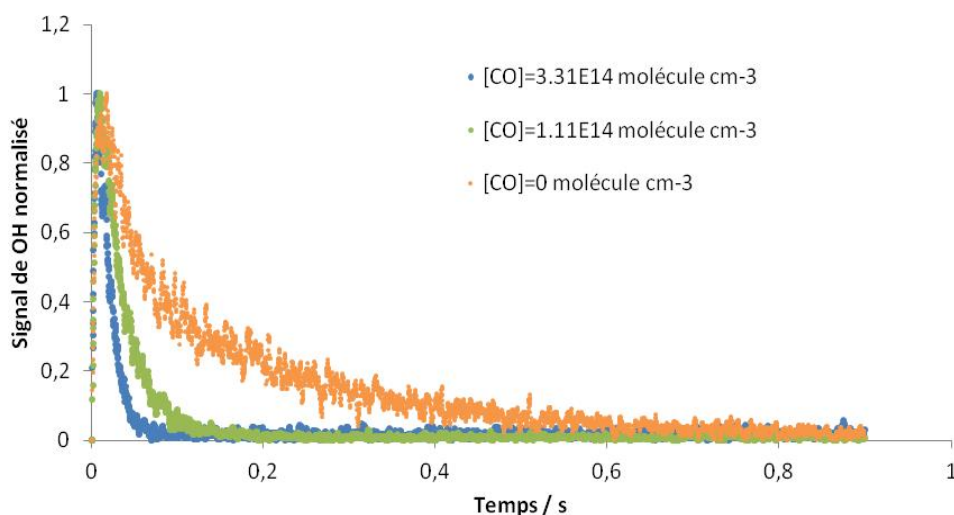


Figure 28 : Signaux de décroissance de [OH] lors de la réaction  $\text{CO} + \text{OH}$

#### 2.7.1.4 Configurations utilisées

La mesure de la réactivité a été réalisée dans deux configurations différentes :

- 2 cellules FAGE (2.5.1), avant la construction de la troisième cellule. Dans ce cas, les cellules de mesures sont retournées par rapport à la configuration utilisée en quantification et connectées par le cône à la cellule de photolyse et seule la cellule OH est utilisée (Figure 29).

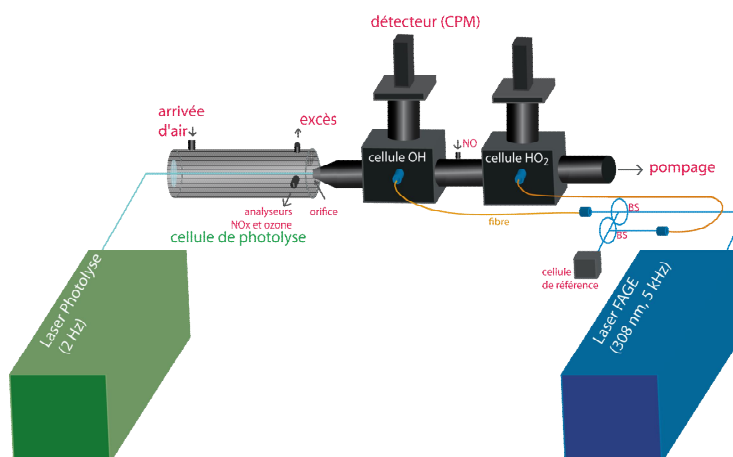


Figure 29 : Schéma représentatif du FAGE en mode réactivité avec 2 cellules

- 3 cellules de mesure (2.8) avec une cellule supplémentaire couplée à la cellule de photolyse sur un bâti indépendant pour des mesures simultanée en quantification des radicaux et en réactivité de OH (Figure 30).

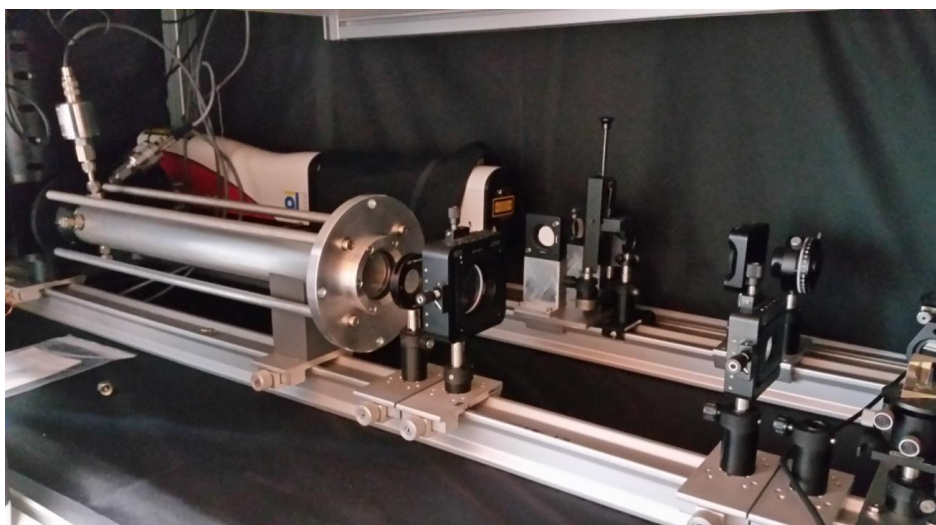


Figure 30 : Photographie de la partie réactivité du FAGE (laser de photolyse, montage optique, cellule de photolyse et 3<sup>ème</sup> cellule de mesure) dans la configuration 3 cellules

### 2.7.2 Utilisation du mode réactivité pour la détermination de constantes de vitesse / validation de la méthode d'ajustement

Le dispositif FAGE en mode réactivité peut être utilisé pour accéder à différents paramètres tels que des constantes de vitesse élémentaire de différents réactifs avec OH, en mettant en

excès le réactif afin d'être en condition de pseudo-premier ordre. On peut mesurer la constante de vitesse de pseudo premier ordre  $k'$  (en  $s^{-1}$ ) de la réaction par la mesure de la décroissance exponentielle du signal LIF du radical OH (R. Atkinson et al. 2006; Amedro et al. 2012) (Figure 28). Par exemple, pour la réaction  $OH + CO \xrightarrow{O_2} HO_2 + CO_2$  (R 8) en présence de dioxygène, étudiée en laboratoire, le profil temporel observé suit :

$$r = -d[OH]/dt = (k_{CO+OH} \times [CO] + k_{zéro}) \times [OH] \quad (E 24)$$

d'où  $-d[OH]/dt = (k' + k_{zéro}) \times [OH] = k_{obs} \times [OH]$  avec  $[OH] \ll [CO]$  (E 25)

avec  $k' = (k_{CO+OH} \times [CO])$  (E 26)

La constante de vitesse  $k_{CO+OH}$  recherchée est ensuite déterminée en traçant  $k_{obs}$  pour différentes concentrations de CO, la régression linéaire donne la constante de vitesse  $k_{CO+OH}$  et l'ordonnée à l'origine est égale à  $k_{zéro}$  (Figure 31).

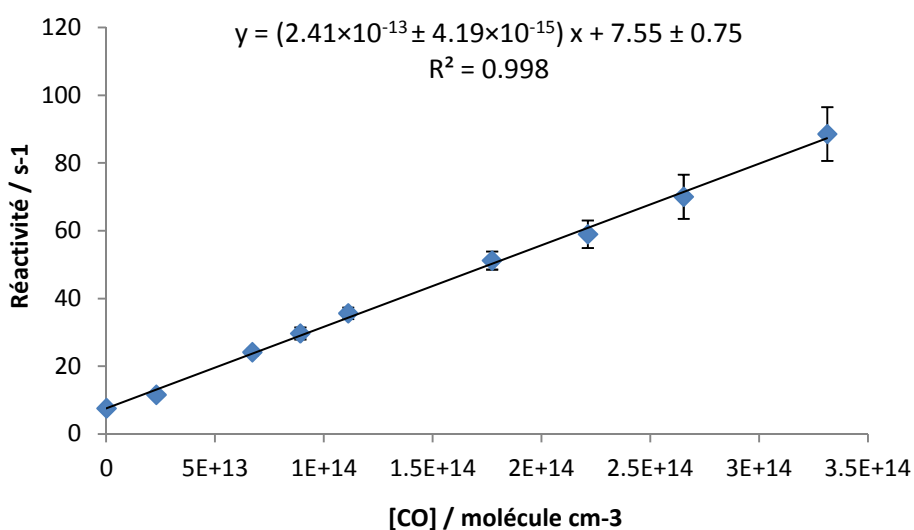


Figure 31 : Obtention de la constante de vitesse à 709 Torr

Cette méthode peut être appliquée à d'autres composés selon la méthode présentée ci-dessus réalisée dans des conditions de fit optimisées.

En effet, dans le dispositif de photolyse, le profil temporel de OH est affecté non seulement par la réactivité chimique mais également par des phénomènes physiques (prélèvement, photolyse) venant s'ajouter à cette réactivité. Les radicaux OH générés dans la cellule de



photolyse étant prélevés au travers du cône pour être détectés dans le FAGE, les premiers points de mesures sont une combinaison entre la génération des radicaux et leur arrivé dans la cellule FAGE, ce qui fait que les phénomènes physiques sont particulièrement importants au début de la décroissance. Des travaux (Sadanaga et al. 2004) ont permis de mettre en évidence un effet de diffusion de OH et de turbulence par les tirs laser dans la cellule de photolyse sur les décroissances en air zéro. Ils ont également montré que les réactions de OH avec lui-même et de OH avec l'ozone peuvent être négligées.

Afin de s'assurer de la cohérence des valeurs de réactivité mesurées par le FAGE, et de déterminer les conditions permettant d'ajuster au mieux la décroissance et donc d'obtenir la valeur de la réactivité, dans un premier temps, la mesure de la constante de vitesse de CO, bien déterminée dans la littérature, a été utilisé pour optimiser la gamme temporelle de fit de la décroissance.

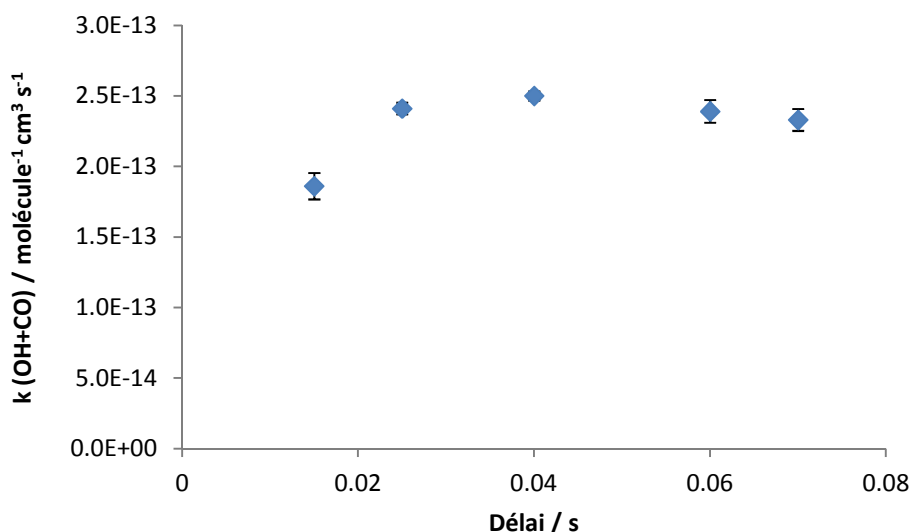


Figure 32 : Evolution de la constante de vitesse  $k$  de la réaction entre OH et CO en fonction de la valeur du délai à partir duquel commence l'ajustement (appelé délai de préfit)

La constante  $k_{\text{CO}+\text{OH}}$  a donc été déterminée en considérant différents délais (Figure 32). Pour un délai supérieur ou égal à 25 ms le plateau est atteint, et on obtient  $k = (2.41 \pm 0.1) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ , ce qui est en bon accord avec la valeur recommandée  $k = 2.31 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$  à 298 K (R. Atkinson et al. 2006). Le délai minimum est préférable pour pouvoir

mesurer la réactivité sur une gamme la plus large possible. En particulier pour des réactivités élevées, la décroissance étant plus courte, il est important de pouvoir réaliser l'ajustement sur le maximum de points de mesure de la décroissance possibles. Le délai minimum de 25 ms est donc choisi (configuration Quantel YG 981C). Il est à noter que ce délai est plus grand que celui déterminé précédemment dans une autre étude dans le laboratoire sur le même instrument (0.008 s) (Parker et al. 2011) mais avec un laser de photolyse différent, puisque ces paramètres d'ajustement dépendent de la taille et la forme du faisceau laser. Pour chaque configuration, le délai minimum est calculé à partir de l'analyse de la constante de vitesse de CO.

### 2.7.3 Mesure de la réactivité de OH en conditions ambiantes

Si on utilise de l'air ambiant comme gaz vecteur principal dans la cellule, on accédera au temps de vie de OH ou réactivité de OH atmosphérique. En air ambiant, avec un mélange complexe, on a :

$$k_{\text{obs}} = k_1 \times [\text{O}_3] + k_2 \times [\text{NO}] + k_3 \times [\text{NO}_2] + k_4 \times [\text{CO}] + k_5 \times [\text{CH}_4] + \sum_i k_i \times [\text{COV}]_i + \dots + k_{\text{zéro}} \quad (\text{E } 27)$$

Ces mesures sont utiles en chimie atmosphérique lorsqu'elles sont comparées à une réactivité calculée à partir des concentrations d'espèces mesurées simultanément. Elles permettent de rendre compte de la part de la réactivité de OH qui est liée à des espèces non mesurées (réactivité manquante, chapitre 1).

Le flux de gaz dans la cellule de photolyse est d'environ 8.3 l min<sup>-1</sup> pour une pression de 740 Torr, pression obtenue dans la cellule de photolyse du FAGE lorsqu'elle est connectée à une ligne de prélèvement de l'air ambiant d'environ 10 m en 1/4 de pouce en raison des pertes de charge (conditions de la campagne d'intercomparaison chapitre 3). Un débit de 20 ml min<sup>-1</sup> d'air zéro passant au préalable dans un générateur d'ozone (Scientech) est introduit en plus de l'air à analyser dans la cellule (produisant 60 ppb de O<sub>3</sub>) afin de produire les radicaux OH par photolyse de l'ozone en présence de la vapeur d'eau ambiante. Le débit d'air zéro (humide et sec) est ajusté pour obtenir la même pression dans la cellule lors des mesures du zéro de la réactivité (k<sub>d</sub>).

Les mesures de réactivité ambiantes ont été réalisées lors de la campagne d'intercomparaison de la réactivité de OH (chapitre 3), de la seconde campagne en air intérieur MERMAID (chapitre 4) et également dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM (Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique) où la réactivité de OH lors de l'oxydation du dodécane a été étudiée. Ces campagnes ont été réalisées dans différentes conditions avec différents lasers de photolyse et sont décrites dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Conditions instrumentales des différentes études

	<b>Intercomparaison</b>	<b>MERMAID 2</b>	<b>CESAM</b>
<b>Configuration FAGE</b>	2 cellules	3 cellules	2 cellules
<b>Laser photolyse</b>	Quantel Nd : YAG « YG 981C » quaduplé à 266 nm	YAG Quantel - brillant EaZy Nd :YAG (0.5 et 1 Hz)	YAG Quantel - brillant EaZy Nd :YAG (1 Hz)
<b>Puissance laser de photolyse (mW)</b>	24	21	18
<b>Délai d'ajustement (s)</b>	0.025	0.012	0.025

Les caractéristiques de l'instrument sont précisées dans le Tableau 8 car elles dépendent des configurations employées et sont différentes pour chaque campagne. La limite de détection est calculée à partir de la répétabilité du blanc c'est-à-dire 3 fois son écart type. La précision correspond aux fluctuations observées pour une valeur constante, ce calcul a été réalisé lors des tests avec le CO (écart type ( $1\sigma$ ) pour chaque concentration). La justesse est l'écart systématique de la valeur mesurée par rapport à la valeur vraie, ici, on a considéré comme valeur théorique la valeur recommandée de  $k_{CO+OH}$  de IUPAC (Atkinson et al. 2004).

Tableau 8 : Caractéristiques du FAGE en mode réactivité dans les différentes études

	<b>Intercomparaison</b>	<b>MERMAID 2</b>	<b>CESAM</b>
<b>Résolution temporelle (s)</b>	30	30 ou 60	30
<b>LOD (<math>3\sigma</math>) (<math>s^{-1}</math>)</b>	3.6	2.4	1.3
<b>Précision</b>	8 % à $20 s^{-1}$	7 % à $19 s^{-1}$	4.8 % à $38 s^{-1}$
<b>Justesse</b>	< $5 s^{-1}$	< $8 s^{-1}$	< $3 s^{-1}$

## 2.8 Développement d'une 3<sup>ème</sup> cellule de mesure pour des mesures simultanées en quantification et réactivité

Afin de réaliser des mesures simultanées en quantification et en réactivité, une troisième cellule de mesure de OH a été conçue, avec un design similaire aux deux autres, au cours de la thèse. Un nouveau bâti a également été construit pour installer le nouveau laser de photolyse Quantel Brilliant EaZy Nd :YAG (plus compact que le Quantel YG 981C), avec le même montage optique que dans la configuration de réactivité précédente, et enfin la cellule de photolyse couplée à la nouvelle cellule. Sur cette cellule, un CPM avec un switch positif comme sur la cellule HO<sub>2</sub> permet de synchroniser l'ouverture et la fermeture du détecteur à l'aide de générateurs de délais en fonction des tirs du laser d'excitation et du laser de photolyse.

Le dispositif optique du laser d'excitation de OH a du être modifié afin d'avoir une troisième sortie fibrée pour la cellule de détection de la réactivité (Figure 18). En effet, précédemment, la cellule OH était utilisée pour la réactivité. Une nouvelle lame séparatrice (beam splitter) a été ajoutée après les lentilles cylindriques (Figure 33). Ce nouveau « beam splitter » (80 % renvoyé / 20 % transmis) envoie 20 % de la puissance du laser sur un collimateur où il est injecté dans une fibre optique menant jusqu'à la nouvelle cellule de mesure de OH utilisée pour la réactivité. Afin de garder le système suffisamment compact pour être sur la table optique du laser, un miroir a été ajouté sur le trajet du faisceau réfléchi afin de diriger le reste du faisceau, soit 80 % de la puissance, à un étage optique inférieur. Cela permet de conserver le système optique précédemment utilisé (mais avec une lame séparatrice 50/50 au lieu de la 80/20) et de pouvoir facilement passer d'un mode quantification et réactivité à un mode uniquement quantification (en remplaçant le premier beam splitter par un miroir). Le miroir M1 renvoie le faisceau à 90° vers une deuxième lame séparatrice (50/50), qui renvoie 50 % du faisceau vers le collimateur couplé à la fibre menant à la cellule OH (par l'intermédiaire d'une deuxième fibre) et 50 % est transmis vers une troisième lame séparatrice (50/50). Celle-ci envoie 50 % de la puissance du faisceau vers le collimateur couplé à la fibre menant à la cellule HO<sub>2</sub> (par l'intermédiaire d'une troisième fibre). Les 50 % restants de la puissance du faisceau sont transmis à la cellule de référence après être passé

au travers d'une lame de renvoi qui permet de diriger une partie du faisceau vers la photodiode pour suivre en continu la puissance laser (Figure 33).

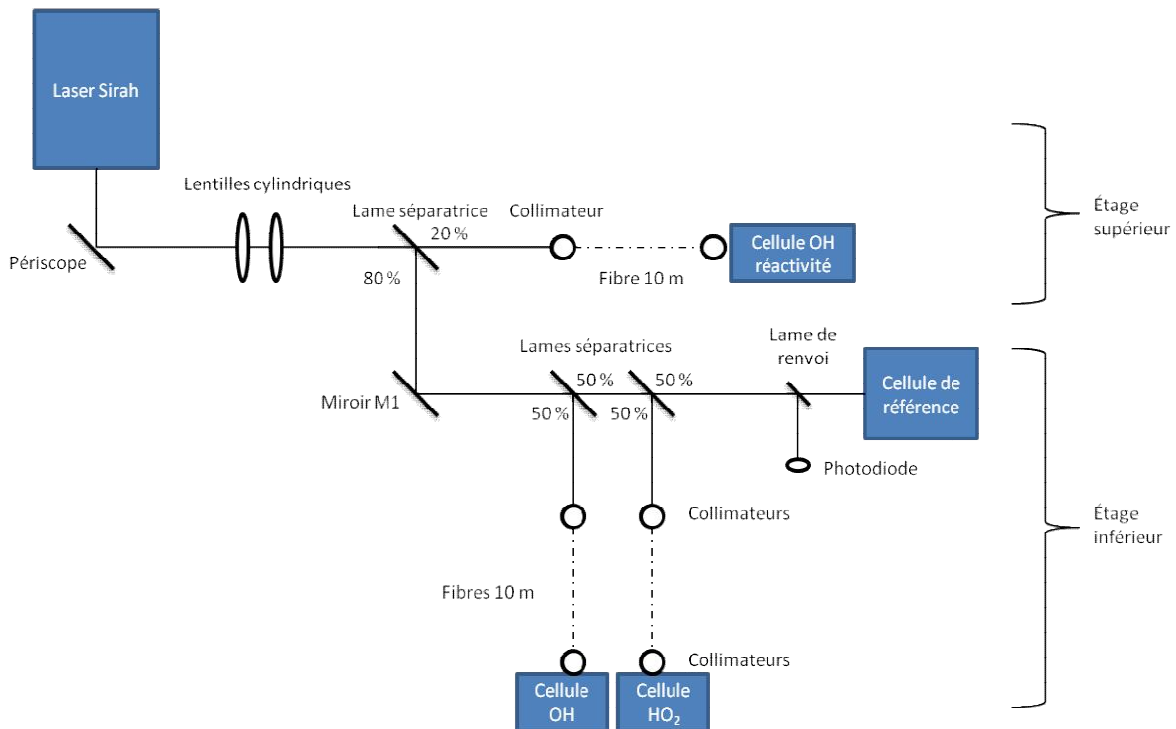


Figure 33 : Schéma du montage en sortie du laser d'excitation dans la configuration 3  
cellules de mesure

Cette configuration a été développée et utilisée pour la seconde campagne MERMAID en air intérieur, présentée dans le chapitre 4.

### 3. Interférences dans l'UL-FAGE

Les deux dispositifs précédemment décrits permettent soit la quantification des radicaux HO<sub>x</sub>, soit la mesure de la réactivité de OH. Il a été montré que leurs caractéristiques permettent des mesures en conditions atmosphériques. Cependant, comme tout instrument destiné à des mesures en environnement non contrôlé, ils peuvent être soumis à des interférences provenant d'autres espèces présentes dans l'atmosphère. Ces différents types

d'interférences (chapitre 1.4) ont été étudiés dans le cas de nos instruments. Les résultats de ces travaux sont présentés ci-dessous.

### 3.1 Interférences de l'ozone dans l'UL-FAGE- quantification

L'ozone peut se photolyser dans la cellule de mesure FAGE, cette interférence est réduite lorsque l'excitation des OH se fait à 308 nm plutôt qu'à 282 nm mais peut tout de même être présente. Ces interférences ont déjà été caractérisées précédemment dans la thèse de Damien Amédéo (Amedro 2012b), donnant une dépendance linéaire de  $(1.7 \pm 0.3) \times 10^3$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  de [OH] par ppb de  $\text{O}_3$  avec une puissance de 2 mW dans la cellule OH et 0.3 % d'eau (absolu), ce qui n'est pas significatif pour les mesures ambiantes à l'exception des environnements très pollués où les teneurs en ozone peuvent aller jusqu'à plusieurs centaines de ppb. Une dépendance linéaire à la puissance laser de cette interférence a été observée contrairement à ce qui est attendu pour un processus photolytique ayant un comportement quadratique avec la puissance laser (Ren et al. 2004). Le comportement observé dans l'UL-FAGE semble montrer que le processus est plutôt lié à une décomposition de l'ozone aux parois. Une étude de l'interférence de l'ozone a été réalisée à nouveau au cours de cette thèse et notamment parce que des modifications du dispositif ont été faites. Les miroirs de fond de la cellule white de  $\text{HO}_2$  ont du être remplacés car la cellule avait perdu énormément de sensibilité. Il n'a pas été possible de les remplacer par des miroirs identiques (plus commercialisés de façon standard) et ont donc été remplacés par des miroirs plus réfléchissants. Cela mène à une puissance disponible supérieure dans cette cellule par rapport aux précédentes mesures. Afin de tester le potentiel effet de ce changement sur l'interférence de l'ozone sur les mesures de OH, de nouveaux test ont été effectués en laboratoire avant la campagne MERMAID. Pour cela, de l'ozone entre 18 et 74 ppb, produit dans le générateur d'ozone, est introduit dans la cellule de calibration (Figure 34). De l'air zéro humidifié dans les mêmes proportions que celles du calibration (soit 560 ppm) est également introduit dans la cellule de calibration (lampe à mercure éteinte, pas de production de OH dans la cellule de calibration). L'air zéro passant dans le générateur d'ozone est sec, on ne devrait donc pas avoir de photolyse de l'eau et le temps de vie de  $\text{O}(^1\text{D})$  est court donc il ne devrait pas survivre jusque la cellule de calibration.

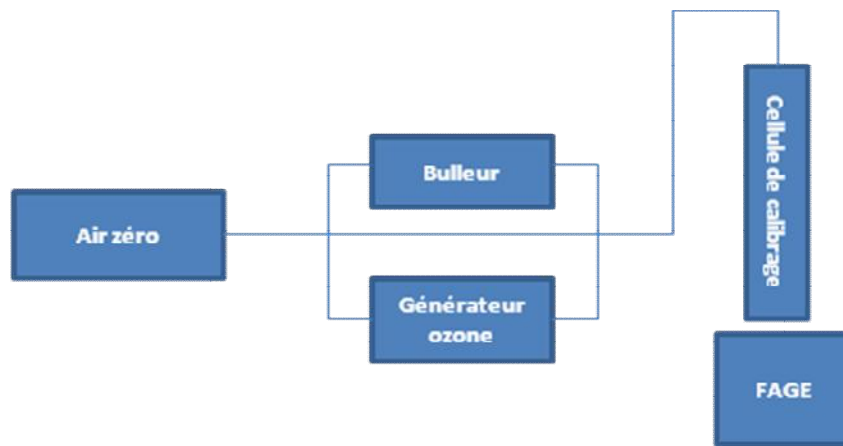


Figure 34 : Schéma des gaz

Les gaz sont ensuite pompés dans le FAGE où le signal de OH est mesuré dans les cellules avec une puissance d'excitation de 1.42 mW dans la cellule OH et 1.22 mW dans la cellule HO<sub>2</sub> sans NO ce qui permet de mesurer uniquement le OH et non le HO<sub>2</sub> converti en OH. L'interférence est mise en évidence par l'augmentation du signal de OH lorsqu'on augmente les concentrations en ozone.

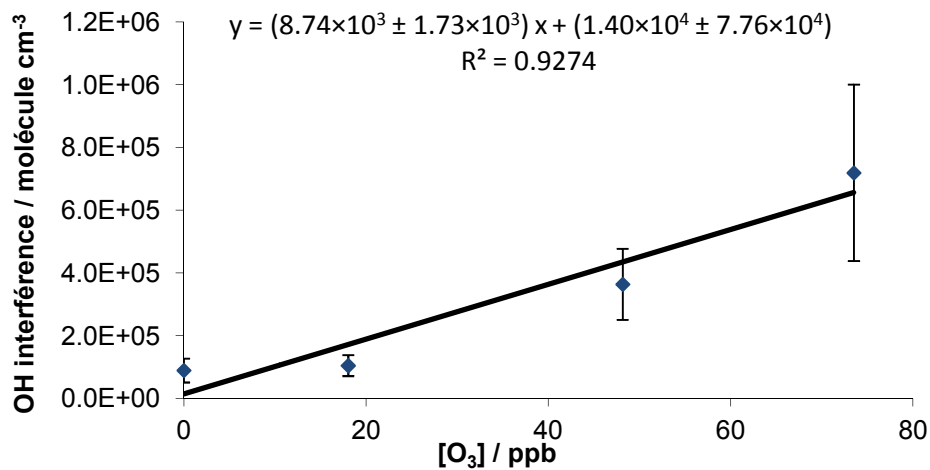


Figure 35 : Interférences sur la mesure de OH en fonction de la teneur en ozone injecté dans la cellule OH (LOD=3.0×10<sup>5</sup> molécule cm<sup>-3</sup>)

La Figure 35 montre que l'interférence sur OH est environ 5 fois supérieure à l'ancienne puisque cela donne une interférence de  $8.74 \times 10^3$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  de [OH] par ppb de  $\text{O}_3$ . Ce test a été effectué après les mesures en combustion qui pourraient avoir altérées les parois de la cellule (dépôts), cette hypothèse peut expliquer cette différence de résultats, ce type d'interférences étant sensible aux effets de parois. La Figure 36 indique que l'interférence dans la cellule  $\text{HO}_2$  est de  $1.13 \times 10^4$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  de [OH] par ppb de  $\text{O}_3$ .

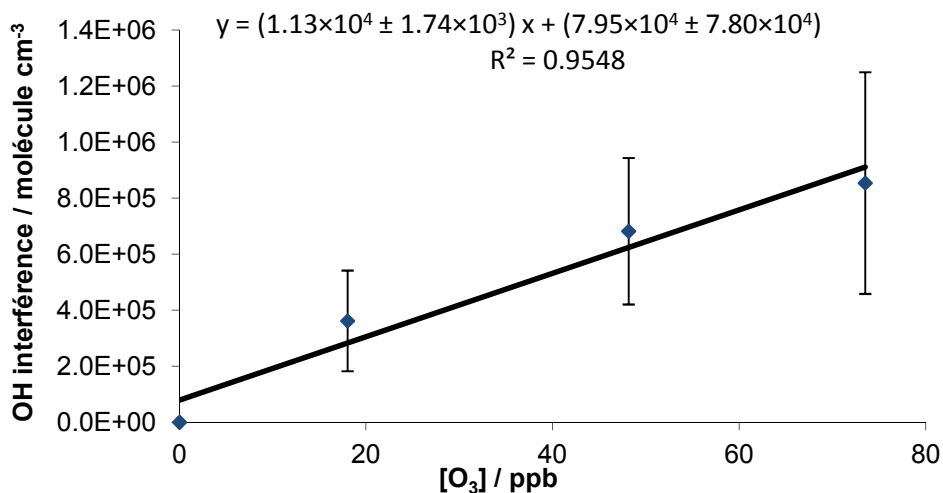


Figure 36 : Interférences sur la mesure de OH en fonction de la teneur en ozone injecté dans la cellule  $\text{HO}_2$  ( $\text{LOD} = 2.6 \times 10^5$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ )

Ces niveaux d'interférence restent toutefois acceptables puisque nos études ne sont pas faites en milieux très pollués riches en ozone, cette cellule étant utilisée en quantification pour une étude en combustion donc sans ozone et pour l'étude de la qualité de l'air intérieur dans un bâtiment en environnement plutôt rural. Il est cependant à noter que le test d'interférence à l'ozone doit être fait régulièrement.

Si ce phénomène est d'origine photolytique, l'interférence à l'ozone sera linéaire avec l'humidité. Des tests ont été réalisés à différentes humidités et ont montré une différence de moins de 30 % entre 550 et 12800 ppm d'eau pour une concentration en ozone de 65 ppb environ avec un comportement peu linéaire ( $R^2 = 0.22$ ) qui tient plus d'une grande



dispersion sur la mesure. La dépendance à l'humidité n'a pas pu être clairement caractérisée dans notre cas.

### 3.2 Exemple de l'interférence de l'isoprène

Afin de tester les interférences chimiques de l'UL-FAGE (Chapitre 1), liées aux COV biogéniques et leurs produits de dégradation, des mesures en laboratoire ont été réalisées en couplant le FAGE à la chambre à simulation souple des Mines de Douai dans laquelle des conditions proches de celles des forêts tropicales ont été reproduites. Il a donc été choisi d'étudier l'oxydation de l'isoprène par OH, en condition de bas NOx. L'objectif est de se mettre dans des conditions permettant de favoriser les réactions de ISOPOO ( $\text{HOC}_5\text{H}_8\text{OO}$ ) avec  $\text{HO}_2$ , comme c'est le cas dans les forêts tropicales. Des mesures complémentaires d'ozonolyse ont également été réalisées pour étudier l'hypothèse des Criegees comme source d'interférence.

Une série de tests en condition statique, en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  comme source de OH et  $\text{HO}_2$ , ou d'ozone a été réalisée. Des mesures simultanées par PTR-MS (Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry) dont le principe de fonctionnement est expliqué dans le chapitre 5 ont été faites pour le suivi de l'isoprène et de ses produits d'oxydation. Un analyseur d'ozone a également permis de suivre l'évolution soit de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (absorbant dans la même gamme que l'ozone), soit de l'ozone.

La chambre de simulation est constituée d'un sac en téflon d'une contenance d'environ 250 l placée dans une enceinte en bois dont les parois sont dotées de 6 lampes émettant à 254 nm et 6 lampes à 312 nm afin de moduler la photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (l'efficacité de la photolyse avec les différentes lampes est présentée Figure 38). Une chambre d'évaporation assure le passage des réactifs en phase gazeuse (par léger chauffage) avant l'entrée dans la chambre de simulation où ils sont dilués dans de l'air industriel 5.0. La chambre est reliée au cône du FAGE par un tube téflon d'une longueur d'1m environ, l'étanchéité est faite par un joint torique. Le PTR est connecté au dispositif en sortie de la chambre d'évaporation avec une vanne permettant de couper l'arrivée d'air vers le PTR durant le remplissage du sac.

L'analyseur d'ozone basé sur une mesure d'absorption à 254 nm permet de suivre l'évolution de la concentration en O<sub>3</sub> ou en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suivant l'expérience. Notons que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> absorbe 190 fois moins que O<sub>3</sub>. Cet analyseur est placé en sortie de sac, sur la ligne de pompage avec une vanne trois voies pour pomper ou analyser les gaz (Figure 37).

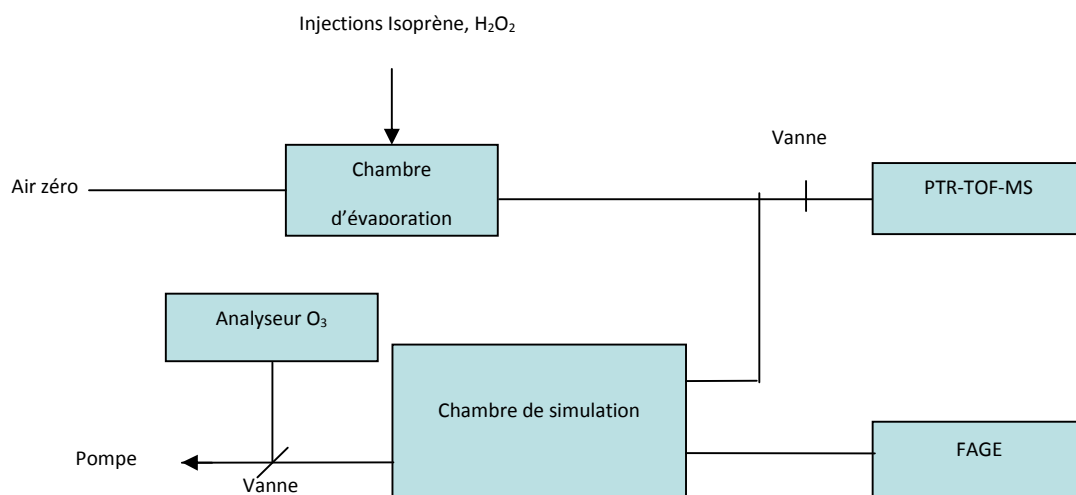


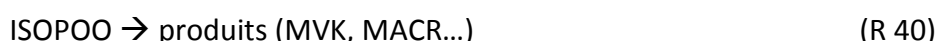
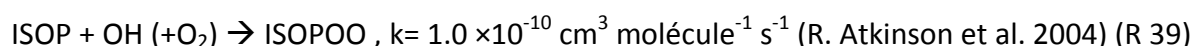
Figure 37 : Schéma du dispositif expérimental pour la mesure des interférences dues à l'isoprène

Pour chaque expérience, le sac est dans un premier temps pompé puis rempli avec de l'air afin de le nettoyer, puis pompé à nouveau pour éliminer les potentielles espèces traces résiduelles. Le sac est ensuite rempli avec de l'air et, au cours du remplissage, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (liquide passé en phase gaz grâce à la chambre d'évaporation) est tout d'abord introduit dans la chambre suivi par l'isoprène (à partir d'un canister à 2 ppm, préparé préalablement par nos soins). Pour les mesures avec l'ozone, le débit d'air passe par un générateur d'ozone (lampe UV à 185 nm).

Afin d'être dans des conditions favorisant la réaction ISOPOO + HO<sub>2</sub>, le choix des rapports de concentration entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (source de OH et de HO<sub>2</sub>) et l'isoprène est crucial.

Les réactions prenant place dans la chambre sont les suivantes :





Les conditions de concentration en isoprène ont été choisies pour être proches des niveaux d'isoprène présents dans l'atmosphère (de l'ordre de quelques ppb) et pouvoir les détecter avec le PTR-MS. Une concentration de l'ordre de 20 ppb a donc été utilisée dans la plupart des expériences. Pour favoriser la réaction ISOPOO + HO<sub>2</sub> plutôt que celle de l'ISOPOO sur lui-même (les constantes de vitesse étant du même ordre de grandeur), il faut une concentration en HO<sub>2</sub> au moins du même ordre que ISOPOO. Sachant que la voie de production de HO<sub>2</sub> est via OH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que cette réaction est en compétition avec la consommation de OH par l'isoprène, et que le rapport des constantes de vitesse

$\frac{k_{\text{OH}+\text{H}_2\text{O}_2}}{k_{\text{OH}+\text{ISOP}}} \approx 0.01$ , il est donc souhaitable d'avoir environ 100 fois plus de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que

d'isoprène. Des concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans la gamme 1 à 11 ppm ont été utilisées en fonction du nombre de lampes et de la longueur d'onde de photolyse pour se rapprocher de ces conditions tout en gardant des temps de réaction de l'ordre de 10 min à une heure, afin d'observer avec suffisamment de résolution temporelle les différents signaux (analyseur d'ozone, PTR-MS, FAGE, 1 point/minute environ).

Pour l'étude des réactions d'ozonolyse, les concentrations en ozone ont été choisies pour avoir un temps de demi-vie de l'isoprène de l'ordre de la demi-heure, soit 2 ppm. Les différentes conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau 9 : Récapitulatif des expériences réalisées

Nature du test	Isoprène (ml)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (μl)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppb) (analyseur)	O <sub>3</sub> (ppb)	lampes 312nm	lampes 254nm
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	x	20	4180	x	0	1
	x	20	4180	x	0	1
	x	20	11020	x	0	1
	x	20	8360	x	0	1
	x	30	8740	x	5	0
Isoprène seul	22	x	x	x	5	0
	22	x	x	x	6	0
	22	x	x	x	5	0
Lampes	x	x	x	x	0	6
	x	x	x	x	0	6
Isoprène + OH + HO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	18	10	3420	x	0	1 puis 6
	22	20	9690	x	0	1 puis 6
	21	4	728	x	0	6
	45	30	11400	x	5	0
	22	30	7410	x	5	0
Isoprène + ozone	22	x	x	1000	x	x
	23	x	x	1400	x	x

### 3.2.1 Tests préliminaires en absence d'isoprène

Tout d'abord, une étude en présence d'air seul dans la chambre et sans lampe a été réalisée et a révélé une concentration quasi nulle en ozone avant allumage des lampes. L'allumage des lampes à 254 nm engendre un signal sur l'analyseur d'ozone allant jusqu'à 40 ppb en 1h30. La source de ce signal reste inexpliquée, en effet elle ne peut pas être liée à la photolyse de l'oxygène (< 240 nm) car les lampes à 254 nm (lampe à mercure) n'émettent pas en dessous de cette longueur d'onde, il pourrait être dû à des impuretés résiduelles malgré le nettoyage de la chambre. Cette production d'ozone correspond à un gain de signal négligeable sur le FAGE.

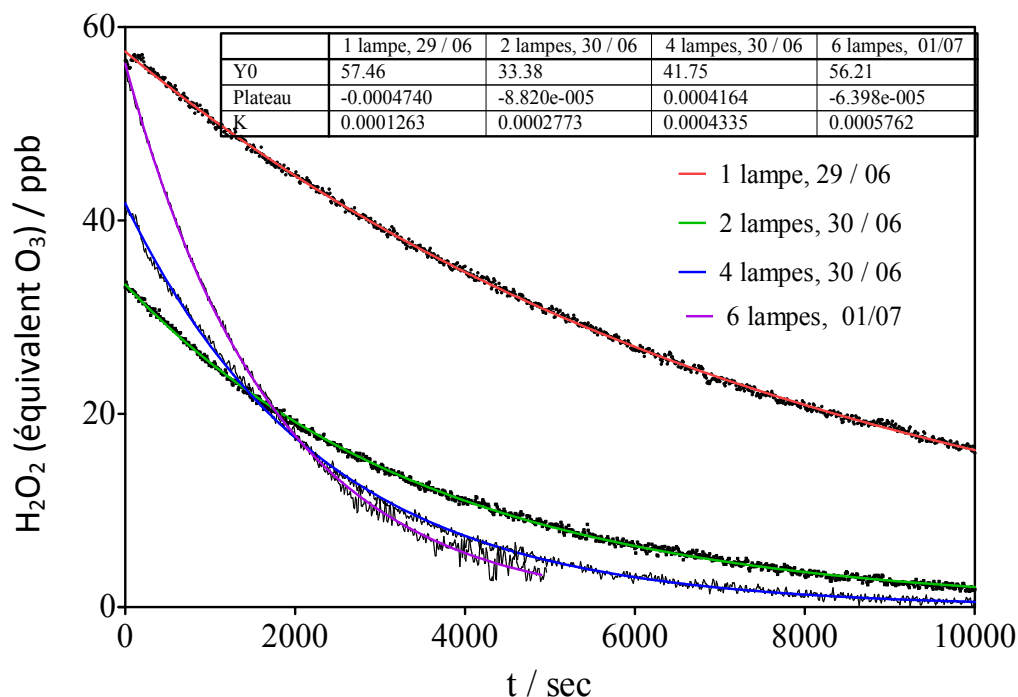
La seconde étape a consisté à injecter uniquement le peroxyde d'hydrogène, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dans la chambre. Une première série d'expériences a été réalisée avec du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stabilisé (par ajout d'EDTA : acide éthylène diamine tétra acétique, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, stabilisant les traces de métaux, réagissant fortement avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Ce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, génèrait, comme attendu un signal dans le FAGE (dissociation en OH par le laser) mais de façon plus surprenante, ce signal augmentait à l'allumage des lampes et disparaissait dans les secondes qui suivaient l'extinction des lampes

alors que les OH produits dans la chambre sont normalement piégés sur le parcours en tube téflon entre la chambre et le cône de prélèvement. L'utilisation d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sans stabilisateur (utilisé pour la suite des expériences) a fait disparaître ce signal, tendant à mettre en évidence que l'additif photolysé dans la chambre à simulation produit des composés stables, qui, une fois transportés à travers du tube en téflon jusqu'au FAGE, mènent à une interférence dans le FAGE. De plus, des travaux (Liu 2013) ont montré que la présence d'additif azoté (stabilisateur) pouvait être source de NO<sub>x</sub>.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sans stabilisateur génère un signal sur le FAGE dès son injection (environ 50 coups/4 ppm/mW). Des tests consistant à photolyser 20 µl (4 ppm) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, à 254 et 312 nm (Figure 38), dans la chambre n'ont montré aucune incidence sur le signal du FAGE. L'allumage des lampes ne produit pas d'augmentation de signal, ce qui confirme que le FAGE ne détecte pas les OH produits lors de la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans la chambre.

Les premières mesures ont consisté à injecter H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans la chambre et à suivre l'évolution du signal sur l'analyseur d'ozone. Ceci permet de déterminer les taux de photolyse J (s<sup>-1</sup>) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en ajustant les décroissances obtenues en fonction du nombre et de l'emplacement des lampes allumées (Figure 38) car :

$$\frac{d([\text{H}_2\text{O}_2])}{dt} = -J \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (\text{E 28})$$


 Figure 38 : Détermination des taux de photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Les résultats obtenus sont les suivants :

- 1 lampe 254 nm,  $J = 6.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
- 2 lampes 254 nm,  $J = 14 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
- 4 lampes 254 nm,  $J = 22 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
- 6 lampes 254 nm,  $J = 28 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Notons que même si un signal inexplicé était apparu sur l'analyseur d'ozone en présence d'air zéro uniquement, celui-ci semble avoir complètement disparu en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme le montre le niveau sur l'analyseur après 1 heure (<5 ppb), alors que dans l'air zéro, 40 ppb étaient mesurés. A 312 nm, la décroissance de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est beaucoup plus faible qu'à 254 nm car la section efficace de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est 20 fois plus faible. De ce fait, la consommation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> n'est pas suffisante pour pouvoir estimer le taux de photolyse des lampes à 312 nm à partir de la mesure sur l'analyseur d'ozone.

### 3.2.2 Tests préliminaires avec l'isoprène seul

Pour la phase suivante, seul l'isoprène a été injecté dans la chambre de simulation. Avec uniquement de l'air zéro et 22 ml d'isoprène, on observe une diminution de la concentration en isoprène de 18 à quasiment 0 ppb sur plus d'une heure, avec une production de MVK et MCR à l'allumage des 6 lampes à 254 nm (Figure 39). L'analyseur détecte une apparition d'ozone, jusqu'à 45 ppb environ, qui provient probablement de la photolyse de l'isoprène. A 312 nm, il n'y a pas de problème de photolyse et la concentration en isoprène est stable avant et après allumage. Le signal FAGE est très faible et stable et du même ordre de grandeur dans les deux cas. Afin d'étudier l'oxydation de l'isoprène, les expériences à 312 nm ou avec peu de lampes à 254 nm sont donc préférables pour s'affranchir des phénomènes de photolyse de l'isoprène.

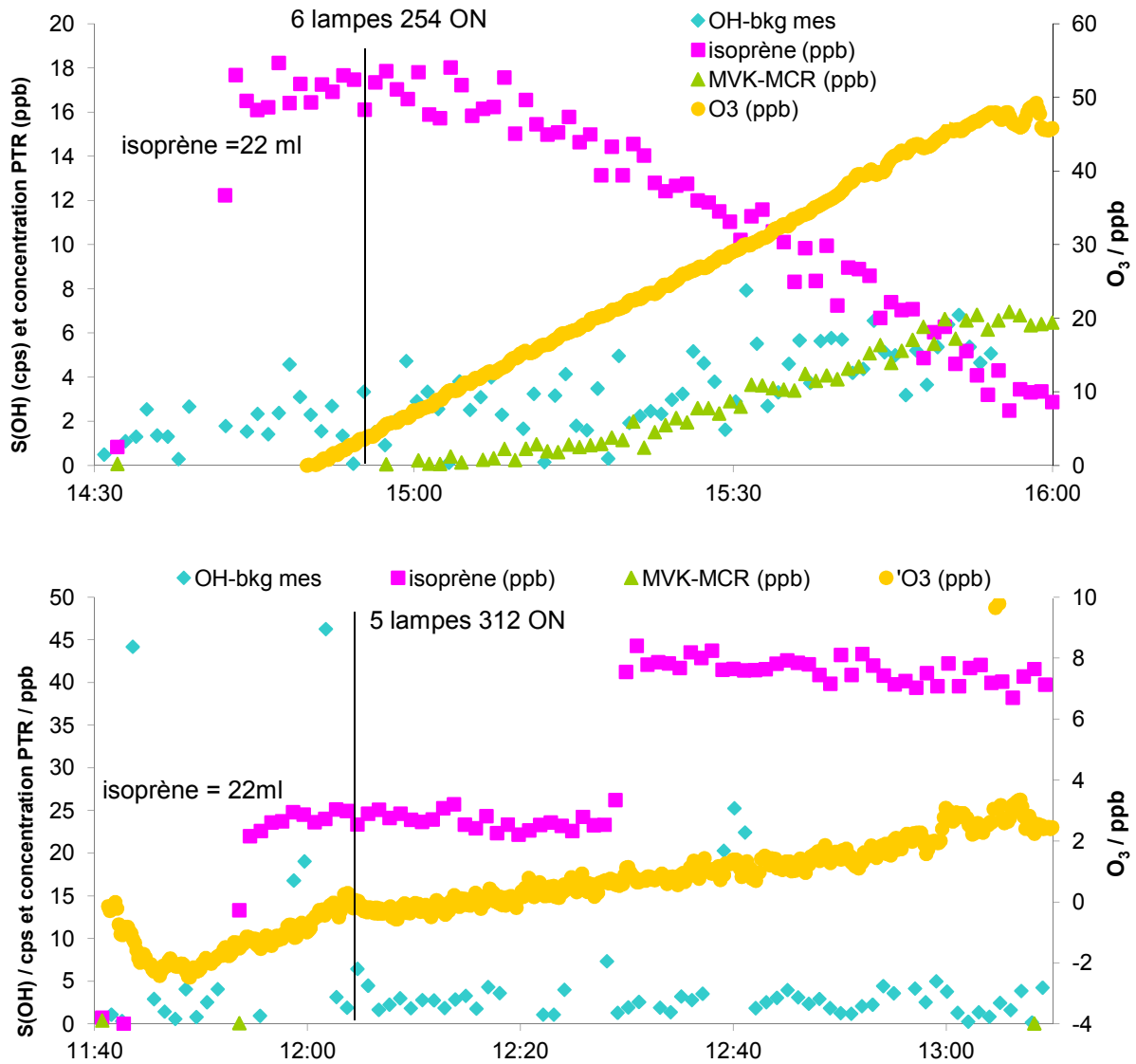


Figure 39 : Evolution du signal de OH et de la concentration en isoprène et produits dans la chambre de simulation après injection de l'isoprène uniquement avec les lampes à 254 nm (haut) et 312 nm (bas)

### 3.2.3 Expériences avec l'isoprène et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Les expériences suivantes ont consisté à suivre l'oxydation de l'isoprène en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme précurseur de OH.



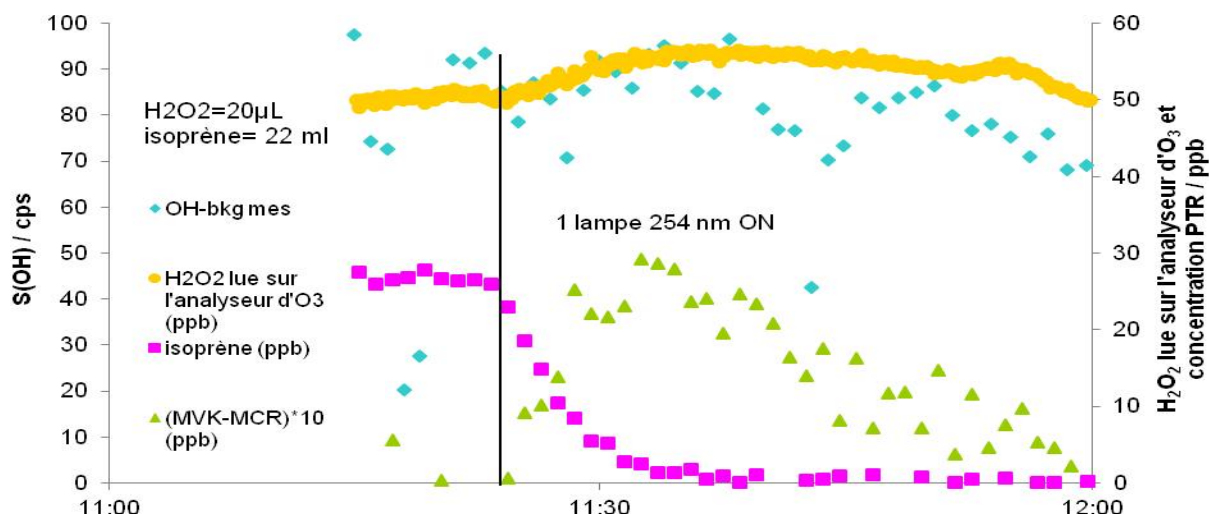


Figure 40 : Evolution du signal de OH et de la concentration des réactifs et principaux produits lors de la photolyse à 254 nm d'un mélange d'isoprène + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Avec 20 µl de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, soit 9.5 ppm environ et 22 ml d'isoprène soit 25 ppb, on observe la consommation de l'isoprène en moins de 10 minutes et l'apparition des produits à l'allumage d'une lampe à 254 nm (Figure 40) qui finissent par être consommés également. L'allumage des lampes est sans conséquence sur le signal FAGE, ce qui indique qu'aucun des produits d'oxydation de l'isoprène ne mène à une interférence dans le UL-FAGE. Le signal sur l'analyseur d'ozone reste stable également. Des mesures à 312 nm ont également été réalisées. A 312 nm, à l'allumage des lampes, le signal correspondant à l'absorption de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ne diminue quasiment pas alors que la photolyse démarre et produit HO<sub>2</sub> et OH (une dizaine de coups). La décroissance de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est beaucoup plus faible qu'à 254 nm car la section efficace de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est 20 fois plus faible à 312 nm. Il est donc difficile d'estimer le taux de photolyse des lampes à 312 nm à partir de la mesure sur l'analyseur d'ozone.

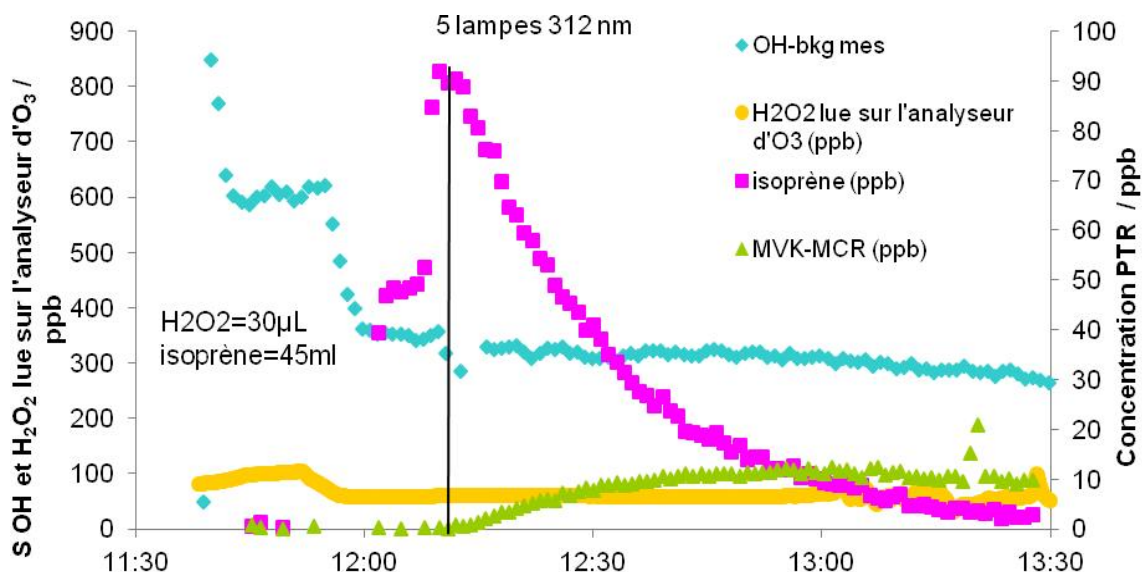


Figure 41 : Evolution du signal de OH et de la concentration des réactifs et principaux produits lors de la photolyse à 312 nm d'un mélange d'isoprène + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (les paliers vers 11h45 et 12h00 correspondent aux effets de la dilution suite au remplissage de la chambre)

Sur la Figure 41, le signal FAGE augmente avec l'ajout de 30 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> soit 14.3 ppm et reste stable à environ 325 coups après l'ajout de 45 ml d'isoprène. La chute de signal FAGE n'est pas due à une quelconque réaction après ajout des réactifs mais simplement à l'effet de dilution car de l'air zéro est encore injecté à ce moment là pour permettre l'entrée et le mélange des gaz dans la chambre. A l'allumage des 5 lampes à 312 nm, malgré un léger décrochement non expliqué, aucune montée de signal FAGE n'est visible. L'analyseur d'ozone montre une concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> quasi constante d'environ 60 ppb soit environ 11 ppm. La chute de la concentration en isoprène correspond à la formation des produits. Là encore, aucune interférence ne peut être mise en évidence.

Les produits de la réaction entre l'isoprène et HO<sub>2</sub>, du type RO<sub>2</sub>, sont susceptibles de réagir avec O<sub>2</sub>, de se décomposer ou d'être photolysés et de produire du OH qui engendrerait un signal interférentiel dans le FAGE. Cependant, ces expériences n'ont pas permis de mettre en évidence cette interférence car soit cette interférence n'existe pas dans l'instrument, soit les espèces ont pu être perdues dans la ligne et ne pas arriver jusqu'au FAGE ou encore les

conditions choisies dans l'étude n'étaient pas adéquates (concentrations trop faibles, problèmes de prélèvement,...).

### 3.2.4 Expériences avec l'isoprène et l'ozone

Le second volet des expériences porte sur la réaction entre l'isoprène et l'ozone, source de Criegees, suspectés comme potentiels interférents dans le FAGE (Fuchs et al. 2013; Pugh et al. 2010). Des concentrations d'isoprène d'environ 25 ppb et d'ozone dans la gamme de 1 à 2 ppm ont été étudiées.

La Figure 42 présente les résultats d'une expérience avec une injection de 22 ml d'isoprène soit 21 ppb et d'environ 1500 ppb d'ozone. On peut noter qu'un signal FAGE d'environ 27 coups constant est observé (avant et après injection d'isoprène). L'isoprène est consommé progressivement à mesure que l'ozone décroît de 1500 à 1400 ppb environ et que la concentration des produits MVK et MCR augmente. La chute en ozone au moment de l'injection d'isoprène correspond à la dilution due à l'ajout d'air qui est nécessaire à l'évaporation et l'entraînement de l'isoprène.

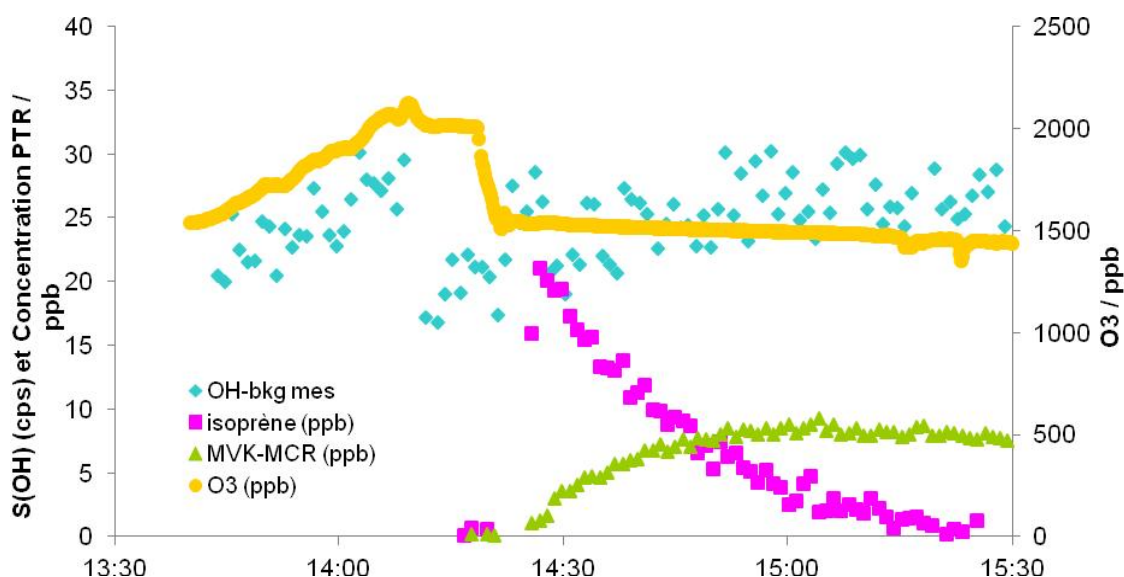


Figure 42 : Evolution du signal de OH et de la concentration des réactifs et principaux produits lors de la réaction isoprène + ozone

Le signal FAGE n'indique aucun accroissement significatif, il semblerait qu'il n'y ait pas d'interférences dues à la décomposition de Criegees dans le FAGE. Ces résultats sont différents de ceux de Novelli (Novelli and Harder 2012) mettant en évidence une interférence provenant de la décomposition de Criegee (SCI) dans la cellule à faible pression (générant des OH par la voie dite de vinyle hydroperoxyde). Dans cette étude, une analyse détaillée de la formation et de destruction des voies de SCI dans l'atmosphère basée sur la littérature disponible révèle en outre que les réactions de ces SCI peuvent également être une source d'autres composés observés lors des campagnes de terrain, comme la formation de l'acide sulfurique par la réaction du SCI avec SO<sub>2</sub>. Chaque instrument FAGE ayant ses caractéristiques propres, il est possible que leur réponse aux interférences soit différente. Cependant, des mesures en conditions similaires sur les différents instruments sont à envisager.

### **3.2.5 Conclusion sur les interférences liées aux biogéniques**

Les différentes expériences, en condition d'oxydation de l'isoprène par OH et en présence de HO<sub>2</sub> ou en condition d'ozonolyse n'ont montré aucune interférence due à la photolyse ou la décomposition des produits d'oxydation de l'isoprène ou de décomposition des biradicaux de Criegees dans le FAGE. Il est encore difficile de conclure quant à l'absence d'interférence due à l'oxydation de l'isoprène car il reste possible que les conditions expérimentales utilisées ne permettaient pas de les détecter ou que les espèces impliquées étaient détruites dans la ligne de prélèvement. D'autres expériences seraient à réaliser sans ligne de prélèvement avec la cellule de photolyse utilisée en réactivité, par exemple.

### **3.3 Interférences sur la quantification de HO<sub>2</sub>**

Le radical HO<sub>2</sub> est converti en OH grâce à la réaction rapide avec NO dans le FAGE. Il a longtemps été considéré que les réactions des radicaux RO<sub>2</sub> également présents dans l'atmosphère ne réagissaient pas suffisamment rapidement avec NO dans le FAGE, à basse pression, pour produire des radicaux HO<sub>2</sub> et donc OH. Mais une étude (Fuchs et al. 2011) a montré que certains RO<sub>2</sub> comme ceux issus de l'oxydation de l'isoprène pouvaient réagir rapidement avec NO pour produire des HO<sub>2</sub>, ce qui engendre une interférence sur la mesure.

Cependant, la présence de cette interférence peut être utilisée pour caractériser le niveau de RO<sub>2</sub> dans l'atmosphère en travaillant à haut niveau de NO (méthode ROxLIF) (Fuchs, Holland, and Hofzumahaus 2008) ou de façon alternée à des niveaux de concentration de NO différents (Whalley et al. 2013).

Comme mentionné au chapitre 1.3, il est nécessaire de déterminer les interférences produites dans le UL-FAGE sur la mesure des HO<sub>2</sub> et de déterminer les conditions pour lesquelles elles sont les plus faibles. En premier lieu, il a été décidé d'évaluer les interférences provoquées par les peroxydes de l'isoprène puisqu'ils représentent un des composés organiques volatils d'origine biogénique majeur et l'interférence produite par ses produits d'oxydation est l'une des plus importantes mesurées. Pour cela, nous avons étudié l'effet de la concentration en NO sur la formation en HO<sub>2</sub> à partir de l'isoprène en utilisant le dispositif FAGE en mode réactivité (configuration 2 cellules). Dans cette configuration, il est possible de faire réagir l'isoprène avec OH dans la cellule de photolyse pour former des RO<sub>2</sub> (source identifiée d'interférence) et de comparer le profil obtenu avec celui réalisé dans les mêmes conditions avec CO produisant HO<sub>2</sub> avec une conversion de 100 %.

La fréquence de photolyse choisie est 1 Hz, fréquence habituelle de travail en réactivité. Les conditions utilisées correspondent à une formation d'OH d'environ  $1.8 \times 10^{10}$  molécule cm<sup>-3</sup>, en défaut par rapport aux concentrations en CO ( $5 \times 10^{13}$  molécule cm<sup>-3</sup>) ou en isoprène ( $3.15 \times 10^{11}$  molécule cm<sup>-3</sup>) utilisé. On considère donc qu'il est complètement consommé.

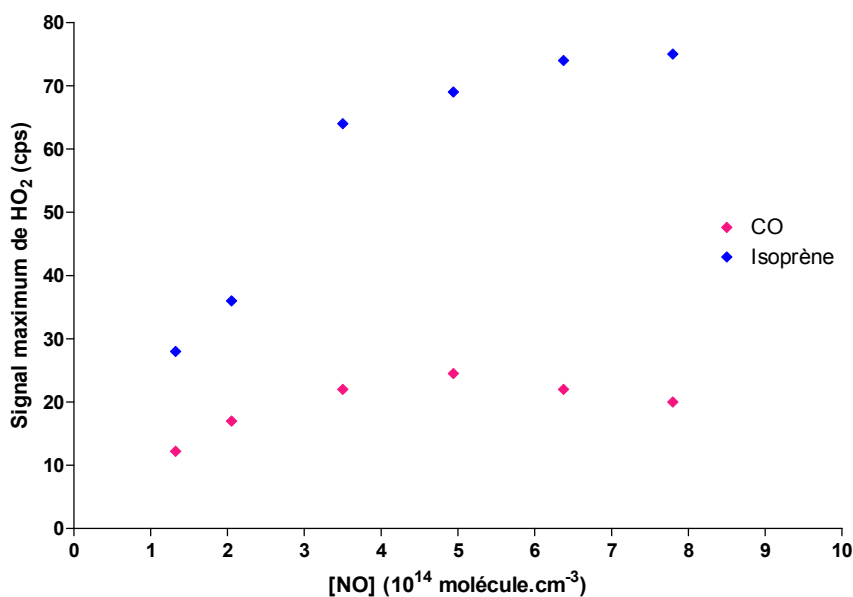


Figure 43 : Interférences, comparaison des signaux de HO<sub>2</sub> suivant [NO] lors des réactions OH + CO et OH+ Isoprène

Il est donc possible de déterminer la présence d'interférence à partir de la comparaison des résultats des expériences CO + OH et isoprène + OH. L'étude de CO+OH, produisant HO<sub>2</sub> comme produit direct, est également un moyen d'estimer le taux de conversion de HO<sub>2</sub>. Sur la figure ci-dessus, on peut observer qu'avec NO à  $5 \times 10^{14}$  molécule cm<sup>-3</sup> l'intensité du signal est maximum et correspond au taux de conversion maximum de HO<sub>2</sub> en OH. En effet, à partir d'une certaine concentration de NO, HO<sub>2</sub> est converti en OH mais qui est compensé par une consommation de OH à travers d'une formation plus importante de HONO. La Figure 43 ci-dessus révèle un signal de HO<sub>2</sub> beaucoup plus important dans la réaction impliquant l'isoprène, d'un facteur 3,75 pour les plus fortes concentrations en NO. Dans ce cas, le signal ne cesse de croître avec l'isoprène car la production des radicaux peroxy RO<sub>2</sub> est plus importante que la perte de signal par formation de HONO. On voit donc que plus on ajoute de NO plus on détecte de HO<sub>2</sub> avec l'isoprène. Par conséquent, pour les plus hautes concentrations en NO, il y a près de 4 fois plus de HO<sub>2</sub> mesuré avec l'isoprène, cependant, les temps de réactions entre l'isoprène et OH sont de l'ordre de quelques centaines de ms dans notre étude, ce qui laisse le temps à d'autres produits de réagir ou d'être photolysés dans la cellule. Cette mesure montre donc la faisabilité de la mesure d'interférence par photolyse laser mais d'autres tests (changement du taux de répétition, de la puissance du

laser de photolyse) seront à réaliser pour mettre au point une méthodologie de mesure de l'interférence.

### 3.4 Interférences sur la mesure de la réactivité de OH

Le chapitre précédent a présenté le phénomène de recyclage des OH qui pouvait se produire dans la cellule de photolyse en milieu riche en  $\text{NO}_x$  et COV (paragraphe 4.3). En effet, lorsque des espèces de type  $\text{RO}_2$ , produites dans la cellule par des COV et de OH, réagissent avec du NO, elles vont former du  $\text{HO}_2$  qui à son tour peut réagir avec NO pour donner des OH supplémentaires pouvant modifier la décroissance par ajout d'une autre source supplémentaire et non instantanée de OH. De telles conditions (hauts  $\text{NO}_x$  et COV) ont été rencontrées lors de la campagne d'intercomparaison réalisée sur le campus de Lille 1 (chapitre 3). Une analyse sur les traces mesurées a été réalisée (Chapitre 3) mais elles étaient basées sur un air ambiant, non contrôlé, avec une part de réactivité manquante, pouvant être due à des COV non mesurés donc tous les paramètres n'étaient pas connus.

Pour compléter cette étude, des mesures de réactivité à différentes concentrations en COV connus et NO ont été réalisées et comparées à des données modélisées. Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles de la campagne MERMAID 2, avec le FAGE en mode réactivité sur la 3<sup>ème</sup> cellule de mesure de OH et une production d'ozone de 60 ppb. Le taux de répétition du laser de photolyse est de 1 Hz et le renouvellement d'air dans la cellule est assuré toutes les 6.6 s, le mélange est photolysé sur le diamètre du faisceau de 2.3 cm avec le laser Quantel EaZy soit la moitié du volume de la cellule. L'ajustement réalisé sur les décroissances est mono-exponentiel et l'ajustement est démarré 0.012 s après le tir de photolyse (voir paragraphe 2.7.2 et chapitre 3 pour l'explication des délais).

Dans ces expériences, une bouteille étalon contenant 17 COV (PRAXAIR) de concentration connue et recalibrée pour certaines espèces par PTR-MS au Laboratoire des Mines de Douai a été utilisée. Une réactivité totale dans la bouteille a été estimée à  $13820.2 \text{ s}^{-1}$  environ) en se basant, pour les espèces non recalibrées à une perte de concentration équivalente au

ratio moyen entre les concentrations données par le fournisseur et celles obtenues après calibrage sur les espèces calibrées.

Tableau 10 : Composition et réactivité calculée de la bouteille de 17 COV

COV contenus dans la bouteille	Constante de vitesse k des réactions COV + OH (molécule <sup>-1</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Teneurs en COV (ppm) (PRAXAIR)	Teneurs en COV (ppm) (Calibrage PTR-MS en bleu, estimée en noir)	Ratio des teneurs constructeur / PTR-MS	Concentration en COV après calibrage (molécule cm <sup>-3</sup> )	Réactivité calculée (k*[COV] <sub>calibrage</sub> ) (s <sup>-1</sup> )
acétylène	7.80E-13	1.21	0.97		2.35E+13	18.35
methanol	9.02E-13	1.6	1.07	1.50	2.60E+13	23.45
propène	2.90E-11	1.26	1.01		2.45E+13	710.34
acéthaldéhyde	1.50E-11	1.03	0.87	1.18	2.11E+13	317.12
acroléine	1.99E-11	1.46	1.17		2.84E+13	564.81
propanal	1.97E-11	1.26	1.05	1.20	2.55E+13	501.95
isoprene	1.00E-10	1.23	1.17	1.05	2.84E+13	2843.10
méthacroléine	2.90E-11	1.34	1.07		2.60E+13	755.44
butanal	2.40E-11	1.19	0.95		2.31E+13	555.21
benzène	1.20E-12	1.25	1.16	1.08	2.82E+13	33.83
cyclohexène	6.77E-11	1.2	0.96		2.33E+13	1579.31
2-3 butanedione	2.48E-13	1.16	0.93		2.26E+13	5.59
toluène	5.60E-12	1.25	1.04	1.20	2.53E+13	141.52
xylène	1.99E-11	1.23	1.05	1.17	2.55E+13	506.47
1,3,5 Triméthylbenzène	5.24E-11	1.21	0.97		2.35E+13	1232.57
alpha-limonène	1.63E-10	1.22	0.99	1.23	2.41E+13	3919.15
sec butylebenzène	4.50E-12	1.28	1.02		2.49E+13	111.97
Total						13820.18
Moyenne				1.20		

<sup>a</sup> constantes de vitesse provenant de la base de données SAPRC07 [www.engr.ucr.edu/~carter/SAPRC/](http://www.engr.ucr.edu/~carter/SAPRC/)

Afin de réaliser les expériences dans des gammes de réactivités et de concentrations en COV proches des conditions atmosphériques, différents niveaux de dilution (avec de l'air à 99.9 % de pureté, PRAXAIR 3.0) ont été utilisés pour obtenir des gammes de concentration de 1 à 4 ppb/COV et une réactivité entre 17 et 72 s<sup>-1</sup> dans la cellule de photolyse.

Dans un premier temps, la réactivité mesurée sans ajout de NO a été comparée à la réactivité calculée sur la base de l'estimation en concentrations. Cette comparaison montre



un comportement linéaire avec une pente de 0.7615 ( $R^2=0.9626$ ). La réactivité calculée à partir du calibrage est donc surestimée d'environ 20 %, cette différence provient probablement d'une mauvaise estimation des concentrations des COV non étalonnés. Cependant, cela n'a pas d'impact sur l'analyse du phénomène de recyclage car notre objectif est d'étudier l'influence de l'ajout de NO sur un mélange en COV caractérisé. Dans un deuxième temps, seul du NO a été injecté en concentrations variables (Figure 44) de  $7.29 \times 10^{11}$  à  $2.19 \times 10^{12}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  (30 - 95 ppb). Dans ce cas, la réactivité mesurée en fonction de la calculée donne une droite, ce qui montre que le comportement attendu avec la variation de NO est bien obtenue et que la concentration en NO est correcte. De plus, lorsque l'on trace la réactivité mesurée en fonction de la concentration en NO, la pente, représentative de la constante de vitesse de  $\text{OH} + \text{NO}$  est  $1.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , et est proche des données de la littérature ( $k_{\text{OH} + \text{NO}} = 3.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Greenblatt and Howard 1989)).

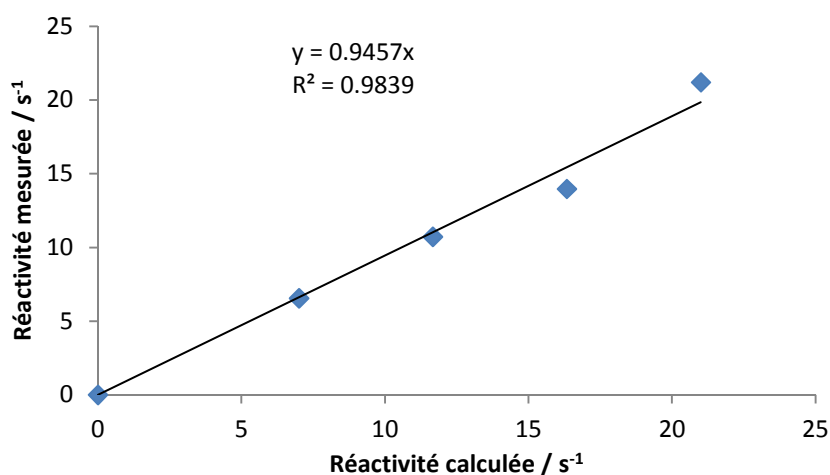


Figure 44 : Réactivité mesurée et calculée avec uniquement du NO dans la cellule

Afin d'identifier un éventuel phénomène de recyclage de OH dans la cellule de photolyse, NO a ensuite été injecté en concentrations variables (entre 0 et  $2 \times 10^{12}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ ) à deux concentrations fixes de COV correspondants à des réactivités mesurées de 17 et  $42 \text{ s}^{-1}$ , équivalent à des concentrations moyennes par COV de  $4.3$  et  $8.5 \times 10^{10}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  (1.75 et 3.5 ppb) (Figure 45). Si on reporte la réactivité mesurée en fonction de la concentration en

NO, on obtient des droites, respectivement de pente  $1.0 \times 10^{-11}$  et  $1.1 \times 10^{-11}$  et une ordonnée à l'origine de 15.39 ( $R^2=0.79$ ) et 43.8 ( $R^2=0.84$ ). Les pentes de ces droites représentent également les constantes de vitesse de la réaction OH + NO et sont proches de celle obtenue sans COV et de la littérature. De même, si on reporte la réactivité mesurée en fonction de la réactivité calculée avec 50 ppb de NO et les différentes concentrations de COV, on obtient une droite de pente 0.885 ( $R^2=0.986$ ), ce qui est proche de la pente de la droite obtenue avec les COV sans NO (0.7615). Cela montre qu'aucun phénomène de recyclage significatif n'a lieu dans la cellule dans ces conditions. Cependant, ces expériences ont été réalisées dans des conditions où le signal de OH n'était pas optimal, avec beaucoup de bruit en raison certainement d'un mauvais alignement de la cellule et d'un manque de puissance laser. Cela engendre des incertitudes et un écart type important sur la mesure.

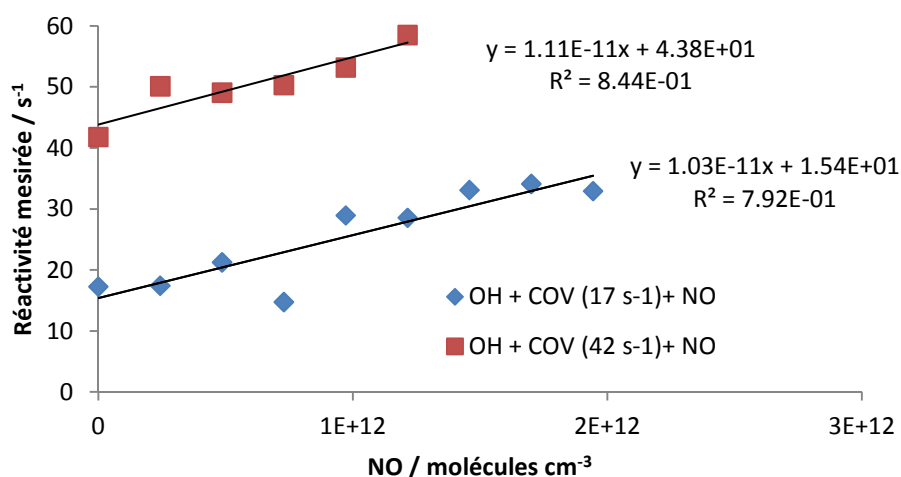


Figure 45 : Réactivité mesurée à différentes concentrations de NO pour deux teneurs en COV

Cette étude montre donc que le phénomène de recyclage semble négligeable dans nos conditions expérimentales. Cependant, de nouvelles mesures sur une gamme plus large de concentration et avec un rapport signal sur bruit amélioré est à prévoir pour conclure sur ce phénomène. D'autres tests seront faits notamment lors de la campagne d'intercomparaison à Jülich (chambre SAPHIR).

## 4. Conclusion

Ce chapitre a présenté le système expérimental FAGE en mode réactivité et quantification et les améliorations qui y ont été apportées comme la création d'une troisième cellule pour des mesures simultanées en réactivité et en quantification. Le calibrage permettant l'obtention des concentrations en HOx après mesure et les méthodes de validation et les paramètres sélectionnés pour la mesure de la réactivité y ont également développés.

Les tests de validation de l'instrument et de mesures des interférences ont révélés une interférence non négligeable de l'ozone sur la mesure ainsi que de l'isoprène sur la mesure de HO<sub>2</sub> en présence de NO. Cependant, cela ne devrait pas influencer les résultats présentés dans cette thèse puisque les études en quantification se sont faites en combustion (absence d'espèces interférentes) et en air intérieur, où les concentrations en NO ont été réduites dans le FAGE. D'autres tests ont été réalisés pour identifier de potentielles interférences sur la quantification de OH :

- due à la décomposition des produits de réaction entre l'isoprène et OH ou HO<sub>2</sub> ou encore O<sub>3</sub>
- due aux réactions entre les peroxydes formés lors de l'oxydation des COV et NO qui engendreraient des OH supplémentaires qui modifieraient les décroissances.

Mais elles n'ont pas été identifiées dans notre système. Cependant ces interférences ne peuvent pas être écartées avec certitudes et d'autres mesures seront à réaliser afin de conclure quant à ces phénomènes. Il faudrait notamment tester les interférences engendrées par des COV individuellement plutôt qu'un mélange en réactivité afin d'être sûr des concentrations ou encore ne pas utiliser de lignes de prélèvement mais directement la cellule de photolyse comme réacteur pour quantifier l'interférence due aux produits d'oxydation de l'isoprène sur le signal de OH par exemple.

Les interférences sur la mesure de la réactivité sont également négligeables dans les conditions testées mais une campagne d'intercomparaison dans la chambre SAPHIR sur d'autres espèces permettront de compléter cette étude.

## 5. Bibliographie

- Amedro, D. 2012. "Atmospheric Measurement of OH and HO<sub>2</sub> Radicals Using FAGE : Development and Deployment on the Field." Lille 1.
- Amedro, D., K. Miyazaki, A. Parker, C. Schoemaeker, and C. Fittschen. 2012. "Atmospheric and Kinetic Studies of OH and HO<sub>2</sub> by the FAGE Technique." *Journal of Environmental Sciences* 24: 78–86.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe. 2004. "Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Volume I-Gas Phase Reactions of O<sub>x</sub>, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> Species." *Atmospheric Chemistry and Physics* 4 (6): 1461–1738.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, J. Troe, and Iupac Subcommittee. 2006. "Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Volume II - Gas Phase Reactions of Organic Species." *Atmospheric Chemistry and Physics* 6: 3625–4055..
- Cantrell, Christopher A., Audrey Zimmer, and Geoffrey S. Tyndall. 1997. "Absorption Cross Sections for Water Vapor from 183 to 193 Nm." *Geophysical Research Letters* 24 (17): 2195–98.
- Creasey, D. J., D. E. Heard, J. Pilling, B. J. Whitaker, M. Berzins, and R. Fairlie. 1997. "Visualisation of a Supersonic Free-Jet Expansion Using Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy: Application to the Measurement of Rate Constants at Ultralow Temperatures." *Applied Physics B* 65: 375–91.
- Creasey, D. J. 1998. "Development and Implementation of the FAGE Technique for Measurement of OH and HO<sub>2</sub> in the Troposphere."
- Fuchs, H., B. Bohn, A. Hofzumahaus, F. Holland, K. D. Lu, S. Nehr, F. Rohrer, and A. Wahner. 2011. "Detection of HO<sub>2</sub> by Laser-Induced Fluorescence: Calibration and Interferences from RO<sub>2</sub> Radicals." *Atmospheric Measurement Techniques* 4 (6): 1209–25.
- Fuchs, H., F. Holland, and A. Hofzumahaus. 2008. "Measurement of Tropospheric RO<sub>2</sub> and HO<sub>2</sub> Radicals by a Laser-Induced Fluorescence Instrument." *The Review of Scientific Instruments* 79 (8): 084104–084104.
- Fuchs, H., A. Hofzumahaus, F. Rohrer, B. Bohn, T. Brauers, H. P. Dorn, R. Häsel, et al. 2013. "Experimental Evidence for Efficient Hydroxyl Radical Regeneration in Isoprene Oxidation." *Nature Geoscience*.
- Greenblatt, G. D., and C. J. Howard. 1989. "Oxygen Atom Exchange in the Interaction of Hydroxyl-(18OH) with Several Small Molecules." *The Journal of Physical Chemistry* 93 (3): 1035–42.
- Hard, Thomas M., Robert J. O'Brien, Cornelius Y. Chan, and Ahmad A. Mehrabzadeh. 1984. "Tropospheric Free Radical Determination by Fluorescence Assay with Gas Expansion." *Environmental Science & Technology* 18 (10): 768–77.
- Hard, T. M., R. J. O'Brien, T. B. Cook, and G. A. Tsongas. 1979. "Interference Suppression in HO Fluorescence Detection."
- Lee, J.D. 2000. "Development and Deployment of the FAGE Instrument for Measurement of HO<sub>x</sub> in the Troposphere." *Thèse Section Physique, Université de Leeds*, 304p.
- Liu, H. B. 2013. "Production of Methyl Vinyl Ketone and Methacrolein via the Hydroperoxyl Pathway of Isoprene Oxidation." *Atmos. Chem. Phys.* 13 (June): 5715–30.

- Novelli, A., and H. Harder. 2012. "Assessment of the Role of Stabilized Criegee Intermediates in OH Radical Measurements by LIF." In , 14:9491.
- Parker, A. E., D. Amédro, C. Schoemaeker, and C. Fittschen. 2011. "OH Radical Reactivity Measurements by FAGE." *Environmental Engineering and Management Journal* 10 (1): 107–14.
- Pugh, T. A. M., A. R. MacKenzie, C. N. Hewitt, B. Langford, P. M. Edwards, K. L. Furneaux, D. E. Heard, J. R. Hopkins, C. E. Jones, and A. Karunaharan. 2010. "Simulating Atmospheric Composition over a South-East Asian Tropical Rainforest: Performance of a Chemistry Box Model." *Atmospheric Chemistry and Physics* 10: 279–98.
- Ren, X., H. Harder, M. Martinez, I. C. Faloona, D. Tan, R. L. Lesher, P. Di Carlo, J. B. Simpas, and W. H. Brune. 2004. "Interference Testing for Atmospheric HO<sub>x</sub> Measurements by Laser-Induced Fluorescence." *Journal of Atmospheric Chemistry* 47 (2): 169–90.
- Sadanaga, Y., J. Matsumoto, K. Sakurai, R. Isozaki, S. Kato, T. Nomaguchi, H. Bandow, and Y. Kajii. 2004. "Development of a Measurement System of Peroxy Radicals Using a Chemical Amplification/laser-Induced Fluorescence Technique." *Review of Scientific Instruments* 75: 864–72.
- Whalley, L. K., M. A. Blitz, M. Desservettaz, P. W. Seakins, and D. E. Heard. 2013. "Reporting the Sensitivity of Laser-Induced Fluorescence Instruments Used for HO<sub>2</sub> Detection to an Interference from RO<sub>2</sub> Radicals and Introducing a Novel Approach That Enables HO<sub>2</sub> and Certain RO<sub>2</sub> Types to Be Selectively Measured." *Atmospheric Measurement Techniques* 6 (12): 3425–40.



**CHAPITRE 3. ETUDE DE LA REACTIVITE DE OH**  
**DANS L'ATMOSPHERE : CAMPAGNE**  
**D'INTERCOMPARAISON**





## 1. Introduction

La réactivité de OH est un paramètre permettant de quantifier l'ensemble des voies de consommation de OH et est un complément important de la quantification de OH pour caractériser la chimie radicalaire dans l'atmosphère. La mesure de ce paramètre est récent, la littérature reporte cependant plus d'une vingtaine de campagnes où des mesures de la réactivité de OH ont été réalisées avec les différentes techniques présentées dans le premier chapitre (pump-probe, TOHLM, CRM, paragraphes 1.3 et 2.2). Elles ont eu lieu dans des environnements divers mais principalement en milieu faibles en NO<sub>x</sub>.

Il n'existe actuellement aucune mesure d'intercomparaison entre différentes techniques à l'exception de celle qui s'est déroulée lors de la campagne CompOH (SIRTA en 2011, pump-probe FAGE du PC2A, CRM du Max Planck Institute) qui n'a duré que quelques heures dans des conditions de réactivité faible (Amedro 2012). Ce chapitre présente une nouvelle intercomparaison entre un CRM (Mines Douai) et notre pump-probe qui s'est déroulée en environnement urbain (campus de Lille 1) riche en NO<sub>x</sub>, avec une réactivité élevée.

## 2. Présentation et objectifs de la campagne

Le premier objectif de cette nouvelle campagne est de comparer les réactivités mesurées en air ambiant par le nouveau CRM des Mines de Douai (MD) et le pump-probe FAGE du PC2A afin de tester la fiabilité et l'interchangeabilité des techniques et les domaines d'utilisation de chacune sur le terrain. Le second objectif est de comparer cette réactivité mesurée par les deux instruments à une réactivité calculée. Pour cela, des chromatographes phase gaz et des analyseurs (NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, etc.) ont mesuré en permanence les espèces présentes et, connaissant les constantes de vitesse de réactions, la réactivité attendue a été calculée :

$$R_{\text{totale}} = \sum k_{\text{OH}+\text{X}} [\text{X}] \quad (\text{E } 29)$$

Cette campagne s'est déroulée durant le mois d'octobre 2012 pendant quinze jours en continu, sur le site de l'Université Lille 1, au laboratoire PC2A. Les lignes de prélèvements

étaient regroupées (à 2 cm maximum les unes des autres) et situées à l'extérieur du bâtiment en direction du parking. Cette intercomparaison constitue la première en conditions  $\text{NO}_x$  élevés et sur une période longue. Des mesures complémentaires, avec des mélanges gazeux connus ont également été réalisées.



Figure 46 : Lieu du prélèvement de l'air pour la campagne d'intercomparaison

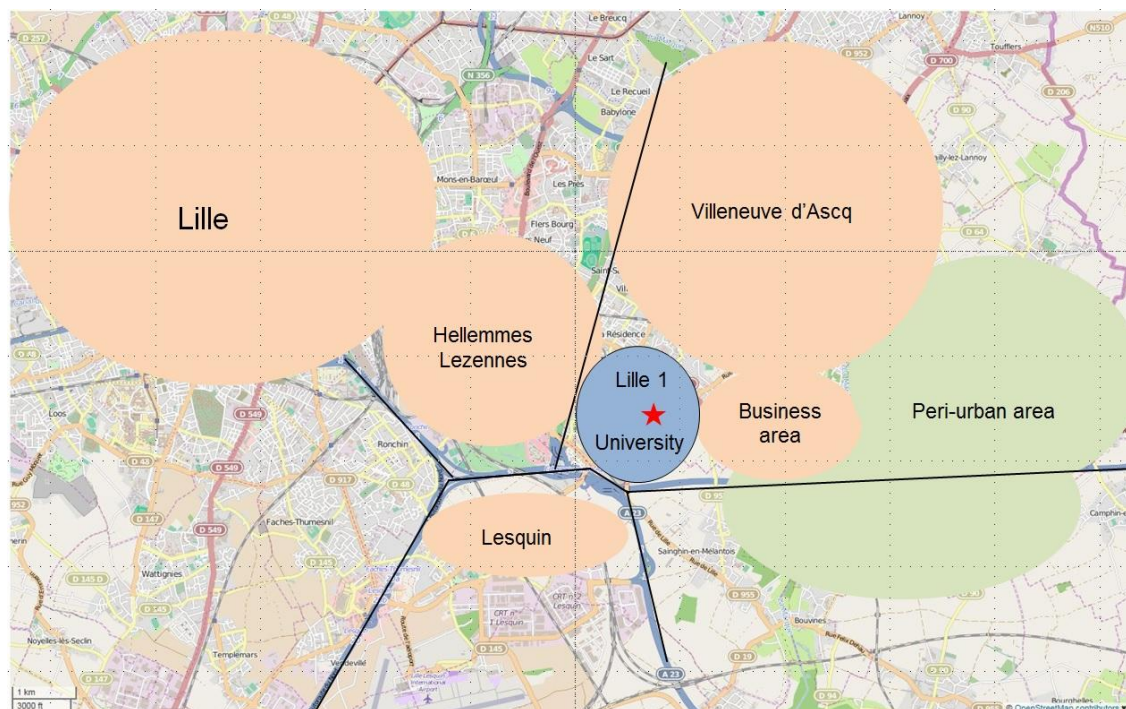


Figure 47 : Cartographie de la zone de mesure (les cercles orange représentent des zones urbaines, vert des zones périurbaines, bleu l'Université Lille 1 et les traits des grands axes routiers)

Le site est bordé de villes à forte densité de population à l'ouest, de zones d'activités commerciales et d'entreprises, d'un aéroport au sud et d'une zone périurbaine à l'est ainsi que de grands axes autoroutiers tout autour (Figure 47).

### 3. Instrumentation déployée

#### 3.1 Le pump-probe FAGE

##### 3.1.1 Configuration utilisée pour la campagne

Pour cette campagne le FAGE du PC2A est en mode réactivité « classique » (Amedro et al. 2012b), c'est à dire que les cellules de mesure sont pivotées et la cellule de photolyse est fixée sur le cône de 1 mm (voir chapitre 2, Figure 29). La mesure de OH se fait dans la première cellule par LIF dans la configuration explicitée dans le chapitre 2 à une puissance de 2 mW.

Le flux de gaz dans la cellule de photolyse est de  $8.3 \text{ l min}^{-1}$  pour une pression de 700 Torr environ, lorsqu'elle est connectée à la ligne de prélèvement de l'air ambiant (longueur = 3 m environ, diamètre =  $\frac{1}{4}$  de pouces, entraînant une perte de charge). Pour la mesure du zéro, un débit de  $2 \text{ l min}^{-1}$  d'air zéro humide (passé au travers d'un bulleur avec de l'eau Milli-Q pour atteindre une concentration en vapeur d'eau d'environ 3000 ppm) arrive continuellement dans la cellule de photolyse. Ce débit est complété par  $20 \text{ ml min}^{-1}$  d'air zéro passant au préalable dans un générateur d'ozone (Scientech, 60 ppb de  $\text{O}_3$ ). Ces débits d'air humide et d'ozone sont complétés par de l'air zéro dans les proportions nécessaires à l'obtention d'une pression similaire à celle des mesures ambiantes. Lors des mesures ambiantes, seul le débit d'ozone est ajouté à l'air à analyser dans la cellule, la vapeur d'eau ambiante étant suffisante pour produire OH. Le laser de photolyse utilisé est un laser Quantel Nd : YAG « YG 981C » quadruplé à 266 nm avec une énergie de 20 mJ et un faisceau de 2.5 cm de diamètre. La durée d'impulsion est de 20 ns. Le taux de répétition du laser de photolyse est de 1 Hz avec un temps d'acquisition de 1 s. Le renouvellement d'air dans la

cellule est assuré toutes les 6.6 s. L'effet du laser de photolyse sur le mélange analysé est discuté en paragraphe 4.1.

Les paramètres sélectionnés pour l'acquisition sont les suivants :

- des séries de 30 décroissances sont sommées (30 s, laser de photolyse à 1 Hz) avant d'effectuer un ajustement mono-exponentiel,
- si le rapport signal/bruit (écart-type mesuré sur la décroissance pendant durée du pré ajustement (préfit) à 0.025 s pendant 0.038 s) est supérieur à 5 ou 3.5 (suivant la valeur de la réactivité, les décroissances rapides étant plus difficiles à ajuster un ratio plus bas a été utilisé pour garder une résolution temporelle élevée mais en augmentant l'incertitude sur la mesure), l'ajustement (fit) est réalisé (soit au maximum un point toutes les 30 s si les critères sont remplis),
- l'ajustement est fait en 2 étapes : il a été choisit, d'après les tests explicités ci-dessous, de démarrer l'ajustement 0.025 s après le pulse de photolyse pour une durée de 0.038 s pour obtenir  $k_{OH,prefit}$  à partir d'une régression linéaire de  $\ln(\text{signal})=f(t)$  de 0.025 à 0.063 s. La décroissance est ensuite ajustée une seconde fois pour une durée correspondante à 15 fois le  $\tau_{OH,prefit}$  estimé. Cela présente l'avantage de réaliser l'ajustement sur une durée correspondant à la décroissance de OH et non pas du bruit de fond qui pourrait représenter une partie importante des points lorsque la réactivité est élevée, si on utilisait un temps d'ajustement fixe. Le signal correspondant au bruit mesuré après ce délai est soustrait. Le type d'ajustement employé a été validé par simulation et est développé plus loin (paragraphe 5).

Afin de valider le dispositif expérimental avant la campagne, des tests consistant à mesurer la constante de vitesse de la réaction  $CO + OH$ , très bien connue, ont été réalisés d'après la procédure décrite dans le chapitre 2. Différentes concentrations de CO ont permis de mesurer des réactivités allant de 10 à 90  $s^{-1}$  ( $R^2=0.997$ ) et de déterminer la constante de vitesse  $k_{CO+OH} = 2.41 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , en bon accord avec la valeur de référence de  $2.31 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson et al. 2006) pour le délai minimum de 0.025 s adopté pour toute la campagne. Ce délai a été choisi après avoir tester ce paramètre dans la gamme

de 0.015 à 0.07 s. Il s'avère qu'une différence de seulement 7 % a été observée sur la valeur de la constante de vitesse de réaction CO + OH obtenue entre 0.025 et 0.07 s.

### 3.1.2 Estimation de la réactivité en air "propre" : $k_{\text{zéro}}$

A la réactivité mesurée, il est nécessaire de retrancher une réactivité « zéro »  $k_{\text{zéro}}$  qui représente les pertes en OH non liées aux réactions en phase gazeuse avec les espèces présentes dans l'air ambiant (pertes aux parois, diffusion, ...). Pour cela, de l'air « zéro », c'est à dire considéré exempt d'espèces réactives avec OH (dans notre cas, de l'air industriel Praxair 3.0, pureté de 99.9 %) est introduit dans la cellule de photolyse afin de déterminer cette réactivité minimum. La réactivité réelle de l'échantillon est donc :

$$R_{\text{ambiante}} = k_{\text{mesurée}} - k_{\text{zéro}} \quad (\text{E } 30)$$

Ce zéro a été mesuré régulièrement pendant la campagne (presque tous les jours). La moyenne des 16 mesures donne  $k_{\text{zéro}} = 6.6 \pm 1.2 \text{ s}^{-1}$ . Cependant, la réactivité minimale ( $R_{\text{ambiante, min}}$ ) mesurée à l'extérieur lors de la campagne était de  $4.8 \text{ s}^{-1}$ , inférieure à cette valeur de zéro, ce qui signifie que l'air utilisé pour déterminer la réactivité zéro n'est pas assez pur ou que les lignes de mesure du  $k_{\text{zéro}}$  sont polluées. Les tests réalisés durant la campagne sur des mélanges connus ont commencé par une mesure du zéro mais cette fois avec de l'air produit par un générateur plutôt que l'air industriel et en injectant l'air zéro à l'entrée des lignes de prélèvement. Un système d'humidification différent a également été utilisé. Ces mesures donnent un  $k_{\text{zéro}} = 5.6 \pm 0.7 \text{ s}^{-1}$ , valeur inférieure à la réactivité de la bouteille mais supérieure à la réactivité extérieure minimale. Cette valeur de  $5.6 \text{ s}^{-1}$  a donc été choisie comme  $k_{\text{zéro}}$  pour l'ensemble de la campagne car elle a été réalisée en conditions contrôlées (et potentiellement reproductible lors d'autres mesures) mais avec la même ligne de prélèvement que celle utilisée pour les mesures ambiantes, c'est-à-dire celle qui était placée sur le parking (paragraphe 2). Une autre campagne réalisée dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM (LISA, Créteil) a permis de mesurer un  $k_{\text{zéro}}$  de  $4.5 \pm 0.4 \text{ s}^{-1}$  avec de l'air industriel plus pur (99.999 %, Air Liquid alpha1) mais avec un laser différent ce qui modifie les conditions. Ces résultats indiquent la difficulté à estimer la valeur de  $k_{\text{zéro}}$  et qu'une erreur de 1 ou 2  $\text{s}^{-1}$  peut être faite sur les mesures de réactivité due à la détermination de ce zéro (impureté de l'air, des lignes de gaz, de l'eau du bulleur,...).

### 3.2 Comparative Reactivity Method (CRM) des Mines Douai

La technique basée sur la Comparative Reactivity Method (CRM) permet de mesurer la réactivité de OH par compétition des réactions entre OH et les espèces présentes dans le mélange à analyser et entre OH et une molécule traceur, le pyrrole, dont la concentration est mesurée par un détecteur approprié, elle est développée dans le chapitre 1.

Le dispositif CRM des Mines Douai est composé de deux parties (Hansen et al., 2015; Michoud et al., 2015):

- un réacteur dans lequel le traceur réagissant avec OH est exposé alternativement à différents mélanges
- un détecteur PTR-ToF-MS (Proton Transfert Reaction-Time of Flight-Mass Spectrometer) permettant la mesure de la concentration du traceur : le pyrrole dans ces différentes conditions (C1 : air sec, C2 : air humide, C3 : air ambiant; voir chapitre 2 paragraphe 3.2.1.3). Le dispositif est présenté dans la Figure 48 ci-après.

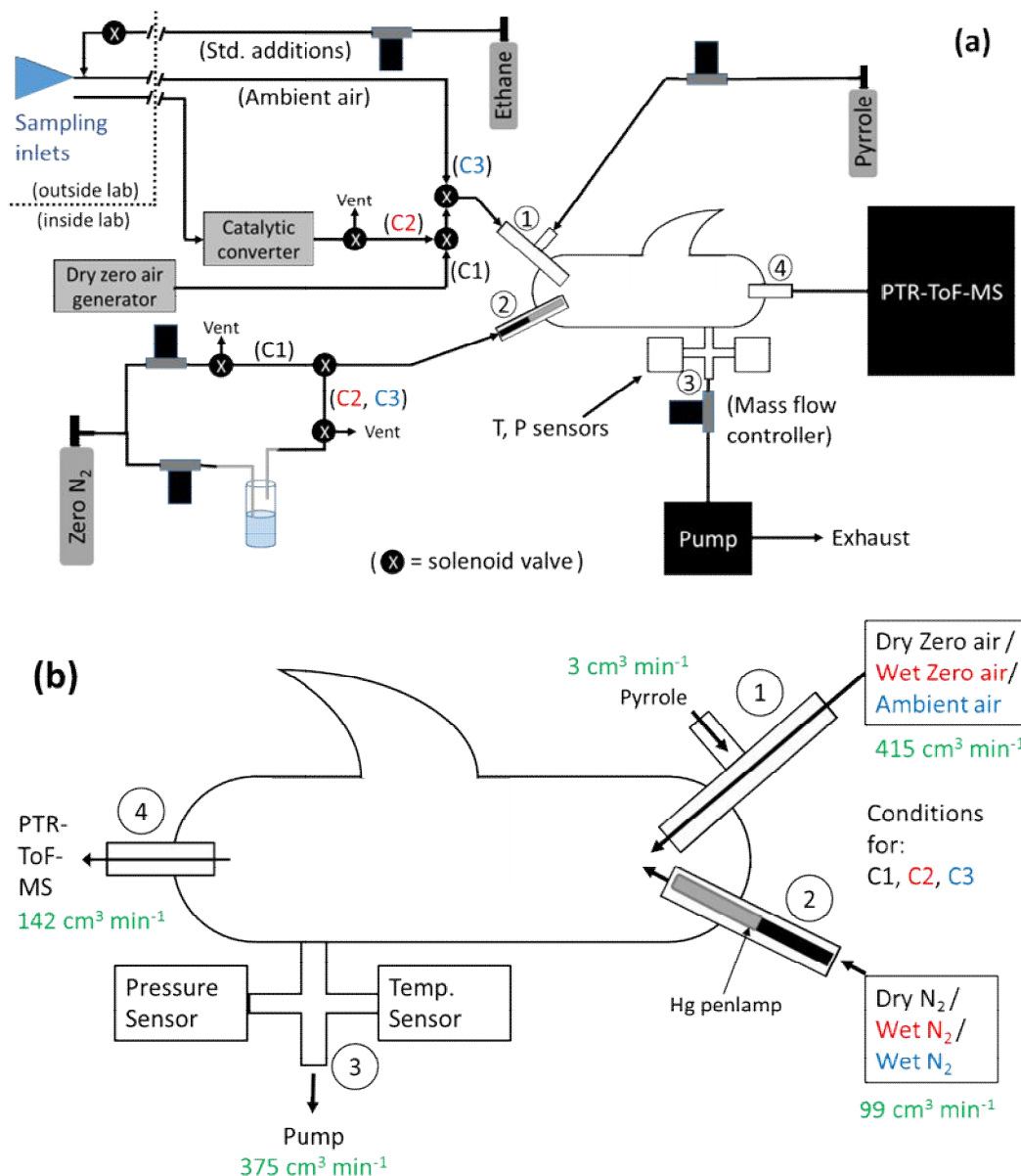


Figure 48 : Schéma du CRM (a) instrument et (b) réacteur (Hansen et al. 2015)(1: bras d'injection avec la lampe, 2 : bras d'injection dans le réacteur, 3 : pompage, 4 : détection)

Une mesure de réactivité de OH par le CRM de Douai s'effectue selon la séquence suivante, avec le pyrrole en écoulement continu dans le réacteur :

- Lors de la mesure de C1, de l'azote sec balaye la lampe à mercure et de l'air sec est injecté dans le réacteur.
- Il est remplacé par de l'azote humide lors de la mesure de C2 et de l'air humide (via un convertisseur catalytique pour obtenir un niveau d'humidité similaire à l'air

ambient sans aucun COV et des cartouches de Purafil et charbon actif pour éliminer les NO<sub>x</sub>) est introduit dans le réacteur. Des radicaux OH, mais aussi HO<sub>2</sub>, sont produits par photolyse de l'eau. Le pyrrole réagit avec les OH formés et décroît à une concentration C<sub>2</sub>.

- L'air zéro est remplacé par de l'air ambiant (partie 1). La compétition entre les réactions de OH avec le pyrrole et avec les espèces traces de l'air ambiant (COV, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>...) entraîne une augmentation de la concentration en pyrrole à un niveau C<sub>3</sub>.
- Le zéro (C<sub>0</sub>) est obtenu en éteignant la lampe à mercure pendant les 3 étapes et sert à calculer la sensibilité du PTR-ToF-MS au pyrrole en conditions sèche et humide. La sensibilité du PTR-ToF-M de Douai durant la campagne avait une stabilité supérieure à 4%. Des calibrations de la réactivité ont été réalisées régulièrement pendant la campagne (toutes les 3 heures), par ajout de 50 sccm d'éthane durant la troisième étape (C<sub>3</sub>) afin de vérifier la stabilité de l'instrument.

La réactivité de OH est ensuite obtenue par :

$$R_{\text{air}} = \frac{C_3 - C_2}{C_1 - C_3} \cdot k_{\text{pyrrole+OH}} \cdot C_1 \quad (\text{E 31})$$

Avec  $k_{\text{pyrrole+OH}} = 1.28 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Dillon et al. 2012).

Afin de corriger de la déviation du pseudo-premier ordre, le rapport [pyrrole] / [OH] étant égal à 1.7 et donc très petit, une correction a été appliquée sur les valeurs de C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub> pour obtenir la réactivité réelle de OH (Hansen et al., 2015).

Les données nécessitent d'être également corrigées en fonction de la concentration en NO présent dans l'air ambiant. En effet, en présence de NO, des phénomènes de recyclage sont observés car HO<sub>2</sub> est généré en concentration équivalente à OH dans le réacteur et mène à une production supplémentaire de OH, diminuant ainsi artificiellement la concentration en pyrrole dans la troisième étape (Hansen et al., 2015; Michoud et al., 2015):





Des tests ont été réalisés en laboratoire pour quantifier ces artefacts et la correction à appliquer est la suivante :

$$C3_{\text{corr}} = C3 + a_{\text{NO}} \times [\text{NO}] + b_{\text{NO}} \quad (\text{E } 32)$$

Avec  $a_{\text{NO}} = 0.122 \text{ ppb}^{-1}$  et  $b_{\text{NO}} = 0 \text{ ppb}$  pour  $[\text{NO}] < 50 \text{ ppb}$  et  $a_{\text{NO}} = 0.066 \text{ ppb}^{-1}$  et  $b_{\text{NO}} = 4.51 \text{ ppb}$  pour  $[\text{NO}] > 50 \text{ ppb}$ .

Une interférence engendrant une diminution du signal de pyrrole a également été observée due à la conversion de  $\text{NO}_2$  en  $\text{NO}$  par réactions sur les parois métalliques et par photolyse (46 % de conversion). Cette interférence est sensible à la position de la lampe à mercure dans le réacteur et nécessite également une correction sur le C3 avec une procédure similaire à la précédente. Pour des concentrations en  $\text{NO}_x$  entre 5 et 40 ppb, soit des réactivités de 10 à  $20 \text{ s}^{-1}$ , l'incertitude s'élève à 20-30 % et au-delà de 40 ppb, elle est de 20 à 70 %.

Des phénomènes de photolyse de COV dans le réacteur par la lampe à mercure ont été observés. Depuis la campagne, des modifications ont été apportées au design du réacteur CRM et ont permis de réduire de 15-25 % à 5 % la photolyse du pyrrole et d'autres tests sur les mélanges connus portent à moins de 9 % les différences entre réactivité calculée et mesurée.

Tous les tests et corrections appliquées aux données sont développés dans l'article (Hansen et al. 2015) qui se trouve également en annexe (annexe III).

### 3.3 Performances des deux instruments

Le tableau ci-dessous résume les caractéristiques des deux instruments. La résolution temporelle représente le temps nécessaire pour une mesure, la limite de détection (LOD) est calculée à partir de la répétabilité du blanc, c'est-à-dire 3 fois son écart type ( $\sigma$ ), la précision correspond aux fluctuations observées sur un point de mesure pour une valeur constante et enfin, la justesse est l'écart systématique de la valeur mesurée par rapport à une valeur

théorique (accessible lors de mesures en mélange connu, fait sur des mélanges en concentration variable de CO dans le cas du pump-probe FAGE).

Tableau 11 : Caractéristiques du pump-probe FAGE et du CRM

	<b>pump-probe FAGE</b>	<b>CRM</b>
<b>Résolution temporelle</b>	30 secondes	5 minutes
<b>Limite de détection (3<math>\sigma</math>)</b>	3.6 s <sup>-1</sup>	3.4 s <sup>-1</sup>
<b>Précision*</b>	8 % à 20 s <sup>-1</sup>	25 % à 5 s <sup>-1</sup> et 7 % à 60 s <sup>-1</sup>
<b>Justesse**</b>	< 5 s <sup>-1</sup>	
<b>Incertitude totale</b>	20 % à 24.2 s <sup>-1</sup>	38 % à 5 s <sup>-1</sup> et 19 % à 60 s <sup>-1</sup> (NO <sub>x</sub> < 5 ppb) 20-30 % (NO <sub>x</sub> : 5-40 ppb) 20-70 % (NO <sub>x</sub> > 40 ppb)

\* précision : dispersion des résultats observés (1 $\sigma$ ) pour une valeur de réactivité donnée

\*\* justesse : écart systématique de la valeur mesurée par rapport à la valeur vraie (accessible lors de mesures en mélange connu)

Pour le pump-probe, l'incertitude totale est calculée comme suit : Incertitude totale = 1 × écart type (précision) + 2 × incertitude liée au délai (1 fois pour la mesure, 1 fois pour le blanc). Elle est de 20 % pour une réactivité de 24.2 s<sup>-1</sup>.

La précision de la mesure (1 $\sigma$ ) dérivée de la mesure par PTR-MS est donnée par (LOD/3) + (5% × k<sub>OH</sub>) et vaut 25, 12, 8 et 7% pour des réactivités ambiantes de OH de 5, 15, 30 et 60 s<sup>-1</sup>. Avec la propagation quadratique des erreurs associée au calibrage du PTR-MS, la vitesse de réaction de OH + Pyrrole, la correction pour la déviation des conditions de pseudo-premier ordre et la dilution, l'incertitude totale est (LOD/3) + (18% × k<sub>OH</sub>) pour des concentrations de NO < 5 ppb et vaut 38, 24, 20 et 19 % pour des réactivités de 5, 15, 30 et 60 s<sup>-1</sup>. Cette incertitude totale va de 20 à 70 % suivant la teneur en NO<sub>x</sub> (Tableau 11).

### 3.4 Autres instruments

Afin de compléter les mesures de réactivité de OH, plusieurs dispositifs analytiques ont été déployés pour caractériser la composition chimique des masses d'air étudiées (Hansen et al. 2015) :

- Deux chromatographes phase gaz (MD) permettant la mesure des COV : un GC-FID-FID (Flame Ionization Detector) optimisé pour la mesure de 68 hydrocarbures non-méthaniques ou HCNM (de 2 à 10 atomes de carbone) et un GC-FID-MS (Mass Spectrometry) optimisé pour la mesure de 18 Composés Organiques Volatils Oxygénés ou COVO (de 2 à 10 atomes de carbone). La mesure est effectuée toutes les 90 min. Pendant 30 min l'air est pompé puis il est analysé pendant 60 min.
- Un spectromètre d'absorption Infra-Rouge (Aerodyne Research, laser pulsé à cascade quantique à 5.8  $\mu\text{m}$  avec détecteurs refroidi thermoélectriquement et cellule d'absorption multi passage basse pression (McManus et al. 2010)) pour la mesure du formaldéhyde (PC2A).
- Un hygromètre pour l'eau et des analyseurs commerciaux pour l' $\text{O}_3$  par absorption UV (Thermo 42i Trace Level), NO et  $\text{NO}_2$  par chimiluminescence (Thermo 49) et  $\text{SO}_2$  par fluorescence UV pulsée (Thermo 43i) (PC2A).

## 4. Résultats

### 4.1 Tests sur des mélanges connus

Des tests sur deux mélanges connus de COVO et d'hydrocarbures non méthaniques (HCNM) à différentes concentrations ont été réalisés afin de vérifier la cohérence entre la réactivité calculée et mesurée dans des conditions contrôlées. La composition des mélanges utilisés est décrite ci-dessous (Tableau 12 et Tableau 13).

Tableau 12 : Composition du mélange d'hydrocarbures non méthanique

Composés	Concentration dans la bouteille (ppm)	Concentration utilisée (ppb) <sup>a</sup>	Section efficace d'absorption ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) (Keller-Rudek et al. 2013)			$k_{\text{OH}}$ à 298 K ( $\times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	
			185nm	254 nm	266 m	Valeur	Réf <sup>b</sup>
Ethane	5.70	1.2–6.6	– <sup>c</sup>	–	–	0.240	Atk06
Ethylène	5.85	1.2–6.8	30.5	–	–	7.90	Atk06
Propane	6.26	1.3–7.2	–	–	–	1.10	Atk06
Propène	5.99	1.2–6.9	1369	–	–	29.0	Atk06
Isobutane	6.45	1.3–7.5	–	–	–	2.12	Atk03
Acétylène	5.72	1.2–6.6	59.2	–	–	0.780	Atk06
<i>n</i> -Butane	6.98	1.4–8.1	–	–	–	2.36	Atk06
<i>trans</i> -2-butène	6.51	1.3–7.5	3140	–	–	64.0	IUPAC
1-butène	6.51	1.3–7.5	2030	–	–	31.0	IUPAC
<i>cis</i> -2-butène	7.00	1.4–8.1	2420	–	–	56.0	IUPAC
Isopentane	4.47	0.9–5.2	–	–	–	3.60	Atk03
<i>n</i> -Pentane	4.84	1.0–5.6	–	–	–	3.80	Atk03
1,3-butadiène	6.70	1.4–7.7	1911	–	–	66.6	AtA03
<i>trans</i> -2-pentène	4.57	0.9–5.3	4210	–	–	67.0	AtA03
1-pentène	4.84	1.0–5.6	3130	–	–	31.4	AtA03
<i>cis</i> -2-pentène	4.64	0.9–5.4	4210	–	–	65.0	AtA03
Isoprène	5.35	1.1–6.2	1284	5.28	0.191	100	Atk06
1-hexène	5.08	1.0–5.9	2320	–	–	37.0	AtA03
<i>n</i> -Hexane	4.47	0.9–5.2	–	–	–	5.20	Atk03
Benzène	5.23	1.1–6.0	3150	69.1	2.31	1.22	AtA03
Isooctane	5.51	1.1–6.4	–	–	–	3.34	Atk03
Heptane	5.93	1.2–6.9	–	–	–	6.76	Atk03
Toluène	5.23	1.1–6.0	16520	48.1	28.5	5.63	Atk03
<i>n</i> -Octane	5.19	1.1–6.0	–	–	–	8.11	Atk03
Ethylbenzène	5.00	1.0–5.8	–	46.1	45.3	7.00	AtA03
<i>m,p</i> -Xylène	5.14	1.0–5.9	19100 <sup>d</sup>	54.3 <sup>d</sup>	42.4 <sup>d</sup>	18.7 <sup>e</sup>	AtA03
<i>o</i> -Xylène	5.25	1.1–6.1	16800	62.3	53.4	13.6	AtA03
<i>n</i> -Nonane	0.97	0.2–1.1	–	–	–	9.7	Atk03
1,3,5-triméthylbenzène	0.97	0.2–1.1	6960	41.5	57.5	56.7	AtA03
1,2,4-triméthylbenzène	0.95	0.2–1.1	13900	52.5	135	32.5	AtA03
<i>n</i> -Decane	0.95	0.2–1.1	–	–	–	11.0	Atk03
1,2,3-triméthylbenzène	0.97	0.1–1.1	–	–	–	32.7	AtA03

<sup>a</sup> gamme utilisée pour 7 tests; <sup>b</sup> Atk03 et 06 (Atkinson 2003; Atkinson et al. 2006), IUPAC (<http://iupac.pole-ether.fr/>); AtA03 (Atkinson and Arey 2003); <sup>c</sup> Pas reporté; <sup>d</sup> Valeurs pour *m*-xylène; <sup>e</sup> Moyenne des constantes de vitesse pour *m*- and *p*-xylène

Tableau 13 : Composition du mélange de composés organiques volatils oxygénés

Composés	Concentration dans la bouteille (ppm)	Concentration utilisée (ppb) <sup>a</sup>	Section efficace d'absorption ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) (Keller-Rudek et al. 2013)			$k_{\text{OH}}$ à 298 K ( $\times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	
			185 nm	254 nm	266 nm	Valeur	Réf <sup>b</sup>
Furane	2.96	1.91–7.25	1080	– <sup>c</sup>	–	40.5	Atk86
2-méthylfurane	2.98	1.93–7.30	836	58.0	28.3	61.9	Bie92
Toluène	2.98	1.93–7.30	16520	48.1	28.5	5.63	AtA03
Acétaldéhyde	3.04	1.96–7.45	–	1.52	3.06	15.0	Atk06
ETBE <sup>d</sup>	2.93	1.89–7.18	–	–	–	8.70	AtA03
MTBE <sup>e</sup>	3.31	2.14–8.11	–	–	–	3.13	Bon92
TAME <sup>f</sup>	3.34	2.16–8.18	–	–	–	6.20	Tet96
Méthacroléine	2.96	1.91–7.25	–	0.178	0.305	29.0	Atk06
Acétonitrile	2.86	1.85–7.01	0.0853	2.71	1.29	0.0220	Atk06
Butanal	3.00	1.94–7.35	1510	1.47	3.13	24.0	Atk06
Acétone	2.95	1.91–7.23	296	3.01	4.49	0.180	Atk06
Pentanal	3.43	2.22–8.40	–	1.47	3.06	28.0	Alb02
MVK <sup>g</sup>	2.98	1.93–7.30	–	0.241	0.499	20.0	Atk06
Ethyl acétate	3.00	1.94–7.35	42.1	–	–	1.82	Atk06
2-butanone	3.00	1.94–7.35	131	3.09	4.96	1.20	Atk06
Ethanol	3.15	2.04–7.72	118	–	–	3.20	Atk06
Hexanal	3.36	2.17–8.23	–	1.14	2.46	30.0	AtA03
Isopropanol	3.08	1.99–7.55	204	–	–	5.10	Atk06
2-pentanone	3.39	2.19–8.30	–	2.92	4.93	4.40	AtA03
Heptanal	3.39	2.19–8.30	–	–	–	30.0	AtA03
MIBK <sup>h</sup>	3.39	2.19–8.30	–	–	–	12.5	Lec98
Isobutanol	3.15	2.04–7.72	–	–	–	9.20	Mel04
<i>tert</i> -Butanol	3.39	2.19–8.30	–	–	–	1.08	Tet96
Butyl acétate	3.00	1.94–7.35	–	–	–	5.20	Vei96
2-hexanone	3.39	2.19–8.30	–	2.51	4.19	<sup>i</sup>	AtA03
<i>n</i> -Butanol	3.09	2.00–7.57	–	–	–	8.50	Atk06
Benzaldéhyde	2.96	1.91–7.25	–	305 <sup>j</sup>	214	12.0	AtA03
2-heptanone	3.39	2.19–8.30	–	–	–	11.0	AtA03
3-méthyl-2-butèn-1-ol	3.39	2.19–8.30	–	–	–	150	Ima04

<sup>a</sup>gamme utilisée pour 3 tests; <sup>b</sup>Alb02 (Albaladejo et al. 2002); Atk86 (Atkinson 1986); AtA03 (Atkinson and Arey 2003); Atk06 (Atkinson et al. 2006a); Bie92 (Bierbach, Barnes, and Becker 1992); Bon92 (Bonard et al. 2002); Ima04 (Imamura et al. 2004); Lec98 (Le Calvé et al. 1998); Mel04 (Mellouki et al. 2004); Tet96 (Teton et al. 1996); Vei96 (Veillerot et al. 1996); <sup>c</sup>Pas reporté; <sup>d</sup>Ethyl *tert*-butyl éther; <sup>e</sup>Méthyl *tert*-butyl éther; <sup>f</sup>*tert*-amylméthyl ether; <sup>g</sup>Méthyl vinyl cétone; <sup>h</sup>Méthyl isobutyl cétone; <sup>i</sup>Valeur utilisée pour  $k_{\text{OH}}$  pour 2-heptanone; <sup>j</sup>section efficace d'absorption à 255 nm

Les résultats du premier test (Figure 49) indique que le CRM sous estime la réactivité du mélange de HCNM de  $(39 \pm 2) \%$ , ce qui est probablement lié à des phénomènes de

photolyse des COV dans le CRM. La différence entre la réactivité calculée, à partir de la somme des produits des constantes de vitesse des composés de la bouteille et des concentrations, et mesurée par pump-probe FAGE est très faible avec une régression linéaire donnant une droite de pente 0.9719 et un  $R^2$  supérieur à 0.995. Ce qui signifie que les phénomènes de photolyse des HCNM sont négligeables dans le pump-probe FAGE puisque la réactivité calculée est quasiment égale à la mesurée, le pump-probe FAGE sous-estime à peine la réactivité du mélange.

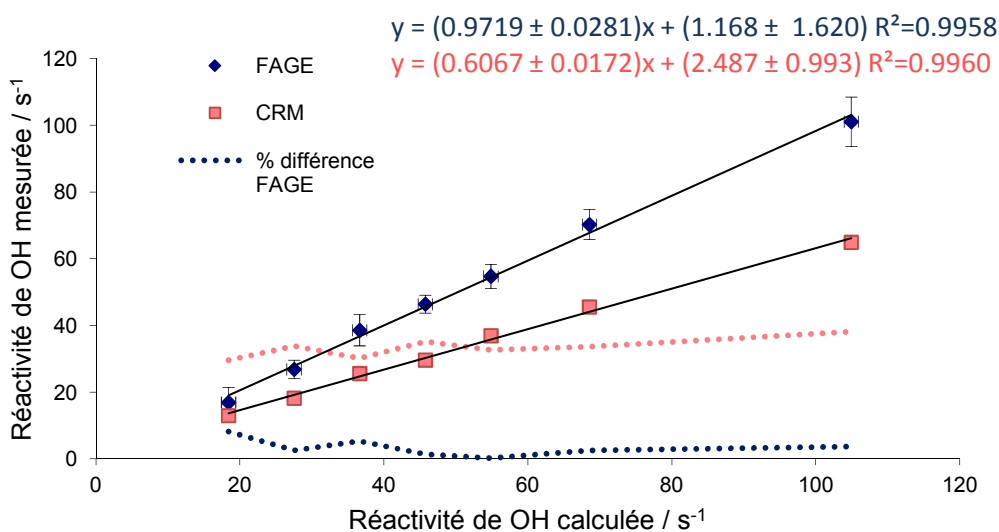


Figure 49 : Réactivité mesurée par pump-probe FAGE et CRM en mélange d'hydrocarbures non méthaniques, la ligne en pointillée représente le pourcentage de différence entre la réactivité mesurée et calculée

Le second test avec le mélange de COVO (Figure 50) révèle que le CRM sous-estime la réactivité de OH de  $(53 \pm 0.4) \%$ , ceux-ci ont effectivement des sections efficaces d'absorption plus élevées que les HCNM. Ce test ne peut mener à une conclusion claire pour les mesures avec le pump-probe FAGE puisque des difficultés expérimentales n'ont pas permis de mesurer la réactivité de OH pour la troisième concentration menant à une réactivité élevée. Les deux points de mesure enregistrés suggèrent cependant qu'il surestime la réactivité de 50 % pour une réactivité de OH de  $40 s^{-1}$  avec un faible écart-type de  $1.43 s^{-1}$ , ce qui reste proche de notre incertitude de mesure.

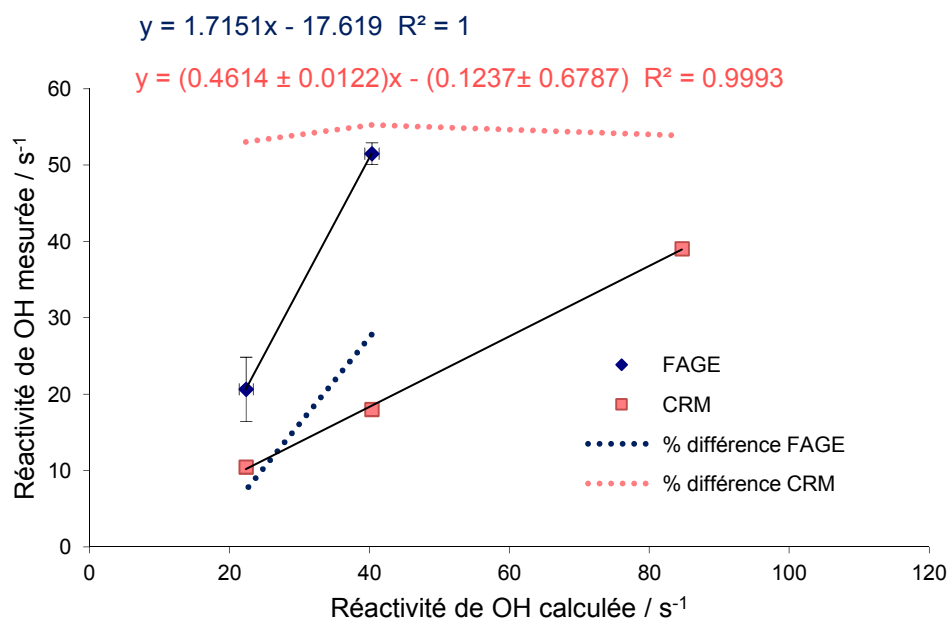
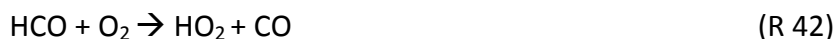


Figure 50 : Réactivité mesurée par pump-probe FAGE et CRM en mélange de composés organiques volatils oxygénés, la ligne en pointillée représente le pourcentage de différence entre la réactivité mesurée et calculée

Cette différence pourrait être liée à un phénomène de photolyse des COV par le laser à 266 nm dans la cellule de photolyse. Cependant, si on considère le cas du benzaldéhyde, par exemple, qui est le COV ayant la section efficace d'absorption la plus importante dans le mélange (Tableau 13), avec les 20 mJ par pulse délivrés par le laser de photolyse, moins de 2.6 % du benzaldéhyde est photolysé à chaque tir. Les espèces générées lors de sa photolyse peuvent mener des espèces non réactives, ce qui devrait baisser la réactivité de 7.8 % soit  $0.23 \text{ s}^{-1}$  en prenant en compte le temps de rafraîchissement de la cellule et le ratio de volume photolysé par rapport au volume total. Une autre hypothèse est que cette photolyse mènerait à la production de deux radicaux  $\text{RO}_2$  plus réactifs avec OH ( $k = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  environ) que le benzaldéhyde, ce qui devrait augmenter la réactivité de 37 % (temps de vie de OH avec  $\text{RO}_2 < 1 \text{ s}$ ). Pour 10 ppb de benzaldéhyde, par exemple, la réactivité augmenterait de  $1.2 \text{ s}^{-1}$ , ce qui entre dans les incertitudes. En employant la même démarche pour les mélanges étudiés (respectivement mélange HCNM et COVO), à la réactivité maximale mesurée pendant les tests, la photolyse produisant des espèces non réactives diminue la réactivité mesurée de  $0.15$  et  $0.32 \text{ s}^{-1}$  alors que la production de  $\text{RO}_2$  engendre

une augmentation de 0.5 et 1.17 s<sup>-1</sup>. Cela signifie que la mesure pump-probe est faiblement affectée, dans nos conditions par le phénomène de photolyse. Des travaux (Sadanaga, Yoshino, et al. 2004) ont permis d'étudier l'interférence due à la photolyse du formaldéhyde dans le pump-probe FAGE qui produit du HO<sub>2</sub>, d'après le mécanisme suivant :



En présence de NO, ce HO<sub>2</sub> va engendrer un recyclage des OH pouvant fausser la décroissance. Les auteurs affirment que la production de HO<sub>2</sub> par cette photolyse est négligeable et qu'il est plutôt généré par réaction entre NO et les RO<sub>2</sub> produits à partir des réactions entre OH et les COV. Leur modélisation montre que cette dernière voie de production n'entraîne aucune génération significative de OH additionnel. Ils précisent cependant qu'il faut éventuellement effectuer une correction en milieu riche en NO. Le phénomène de photolyse n'est donc probablement pas la cause de la différence observée pour le mélange de COVO. En considérant les incertitudes de l'ordre de 20 à 30 % sur les mesures pump-probe FAGE, la réactivité mesurée est proche de la calculée. Cela signifie que le pump-probe FAGE mesure des réactivités en cohérence avec les réactivités calculées dans le cas de mélanges de COV. Comme cela sera décrit dans le paragraphe suivant, les masses d'air étudiées dans la campagne présentes des niveaux en COV variables mais également à certains moments des niveaux de NO<sub>x</sub> élevés. La cohérence des mesures pump-probe FAGE pour ce type de mélanges sera discutée dans le paragraphe 5.

## 4.2 Caractérisation des masses d'air et de la réactivité

Les GC ont mesuré un grand nombre de COV d'origines diverses, qui sont intégrés au calcul de la réactivité dans le paragraphe 4.4, dont :

- Alcanes (42 % des COV en zone urbaine comme à Los Angeles (Calvert, Derwent, and Orlando 2008)) : propane et butane, utilisés pour le chauffage domestique et la cuisine ou encore provenant de l'évaporation des carburants par exemple, ainsi que l'éthane, isobutane, pentane, isopentane, hexane, heptane, octane, méthylpentane.



- Alcènes (7 % des COV en zone urbaine (Calvert, Derwent, and Orlando 2008)) : éthène, propène, acétylène, 1-butène, trans-2-butène, cis-2-butène, isobutène, 1,3-butadiène, 1-pentène, trans-2-pentène, cis-2-pentène, isoprène, hexène,
- Aromatiques (19 % des COV en zone urbaine (Calvert, Derwent, and Orlando 2008)): benzène, toluène, éthylbenzène, m,p-xylène, o-xylène, 1,3,5-TMB (triméthylbenzène), 1,2,4-TMB, 1,2,3-TMB, qui sont principalement émis par les véhicules.
- COVO : furane, méthylfurane, acétonitrile, buténone, acétone, 2-butanone, 2-pentanone, 2-hexanone, 2-heptanone, butanal, pentanal, hexanal, heptanal, benzaldéhyde, méthacroléine, acétate d'éthyle, éthanol, isopropanol, butanol.

Les masses d'air échantillonnées sont caractérisées par des concentrations variables de NO<sub>x</sub> (Figure 51) et de COV (Figure 52) suivant les jours et les moments de la journée. Le Tableau 14 présente les valeurs limites et moyennes obtenues pour les principales espèces (O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>) et la somme des concentrations en COV (34 hydrocarbures non méthaniques (HCNM) et 22 composés organiques volatils oxygénés (COVO)) mesurés par les deux chromatographes. Deux périodes sont nettement discernables en termes de niveaux de concentrations :

- du 9 au 20 octobre, les niveaux de concentrations sont bas à la fois en COV et en NO<sub>x</sub>
- du 21 au 24 octobre, les niveaux sont plus élevés en COV et très élevés en NO<sub>x</sub>.

Tableau 14 : Teneurs limites en NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> et COV et réactivité

Espèces	Technique	LOD (ppb) <sup>a</sup> / Résolution temporelle (min)	Concentrations (ppbv)		
			Minimum	Maximum	Moyenne <sup>b</sup>
<b>54 COV:</b>	GC-FID (HCNMs) GC-MS (COVOs)	0.01-0.06 / 60 0.02-0.09 / 90	12 <sup>e</sup>	1080	33
14 Alcanes <sup>c</sup> ; 13 Alcènes / ; Alcynes <sup>d</sup> ; 7 Aromatiques <sup>d</sup> ; 22 COVOs <sup>e</sup>					
<b>NO</b>	Chimiluminescence (Thermo 42i-TLE)	0.05 / 2	< LOD	290	12 ± 36
<b>NO<sub>2</sub></b>	Chimiluminescence (Thermo 42i-TLE)	0.1 / 2	< LOD	56	13 ± 8
<b>Ozone</b>	Absorption UV (Thermo 49)	0.1 / 2	< LOD	37	10 ± 9

<sup>a</sup>Limite de détection (3σ); <sup>b</sup>campagne entière; <sup>c</sup>Mesurés par "HCNM" GC-FID; <sup>d</sup>Mesurés par "COVO" GC-MS; <sup>e</sup>Somme des COVs

Les concentrations mesurées ici sont très supérieures à celles mesurées lors de la campagne MEGAPOLI réalisée en juillet 2009 en environnement urbain également, proche de Paris (Michoud et al. 2012). Ces niveaux sont comparés dans le Tableau 15 :

 Tableau 15 : Comparaison des niveaux de NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> et COV des campagnes MEGAPOLI et Intercomparaison

Concentrations (ppb)	MEGAPOLI		Intercomparaison	
	Moyennes	Maximales	Moyennes	Maximales
<b>NO</b>	2.3	30	12	290
<b>NO<sub>2</sub></b>	5.1	30	13	56
<b>O<sub>3</sub></b>	30	70	10	37
<b>COV (32 sur MEGAPOLI et 54 Intercomparaison)</b>	6.4	35.7	33	1080

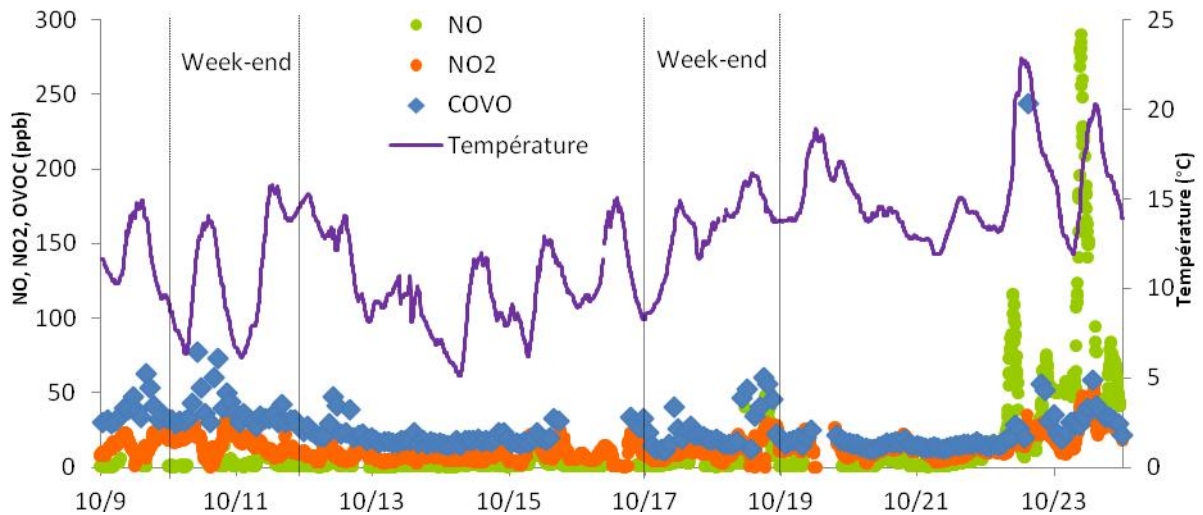


Figure 51 : Concentrations en NOx et O<sub>3</sub> et température durant la campagne

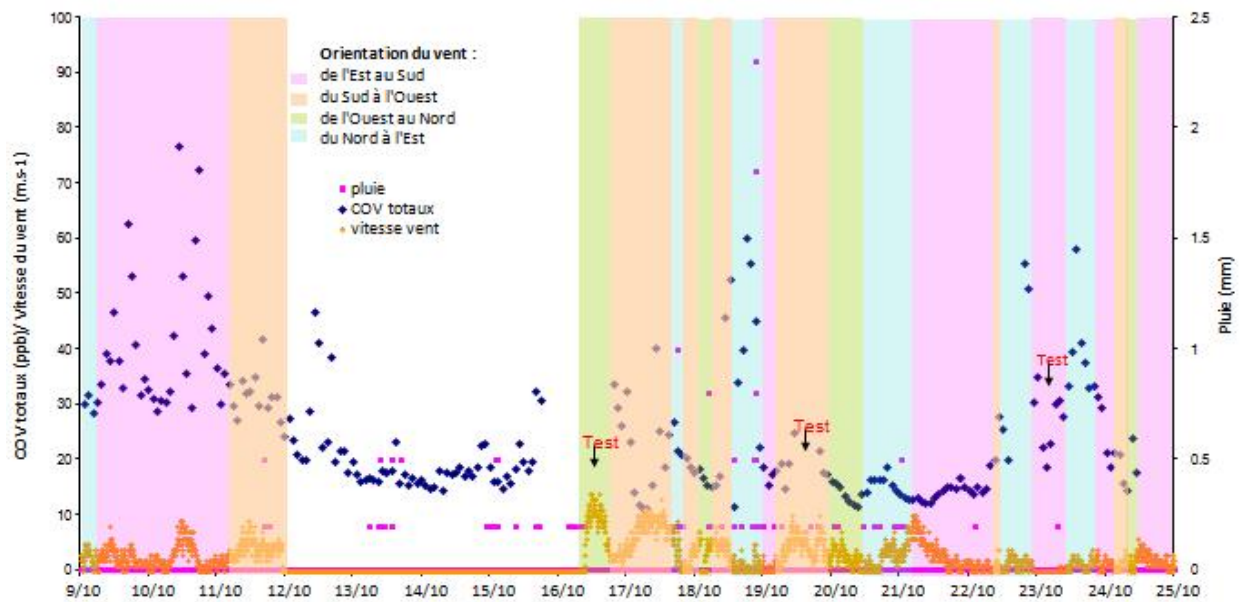


Figure 52 : Concentrations totales des COV durant la campagne

Les données météorologiques collectées permettent de mettre en relation l'évolution des concentrations mesurées avec les conditions extérieures. On observe les teneurs maximales en NOx (NO et NO<sub>2</sub>) en fin de campagne, les jours les plus chauds où des épisodes orageux ou de brouillard (couche limite basse) ont eu lieu. On mesure aussi des concentrations plus importantes en COV lorsque le vent est orienté nord-est et sud-est à cause des apports des autoroutes et grands axes routiers, et de la zone d'activité de la Haute-Borne (Figure 47). Les

9, 10, 18, 19 et du 20 octobre jusqu'à la fin de la campagne, les vents principalement d'est induisent des niveaux de  $\text{NO}_x$  et COV plus importants. Les épisodes pluvieux (relativement faibles et de courte durée), par exemple les 13 et 15 octobre, engendrent une retombée des composés au sol qui se traduit par des concentrations plus faibles.

Ces profils de concentrations peuvent être mis en relation avec la réactivité de OH mesurée. La réactivité mesurée est élevée au début de la campagne puis baisse en milieu de campagne pour atteindre des valeurs élevées de pratiquement  $100 \text{ s}^{-1}$  (Figure 53) à la fin de la campagne. On observe des variations similaires entre le profil de réactivité mesuré par pump-probe FAGE et CRM et ceux des  $\text{NO}_x$  et/ou des COV tel que le même accroissement les premiers jours sur les profils de réactivité et celui des COV et les grands pics de réactivité en fin de campagne qui suivent l'allure des  $\text{NO}_x$  et des COV.

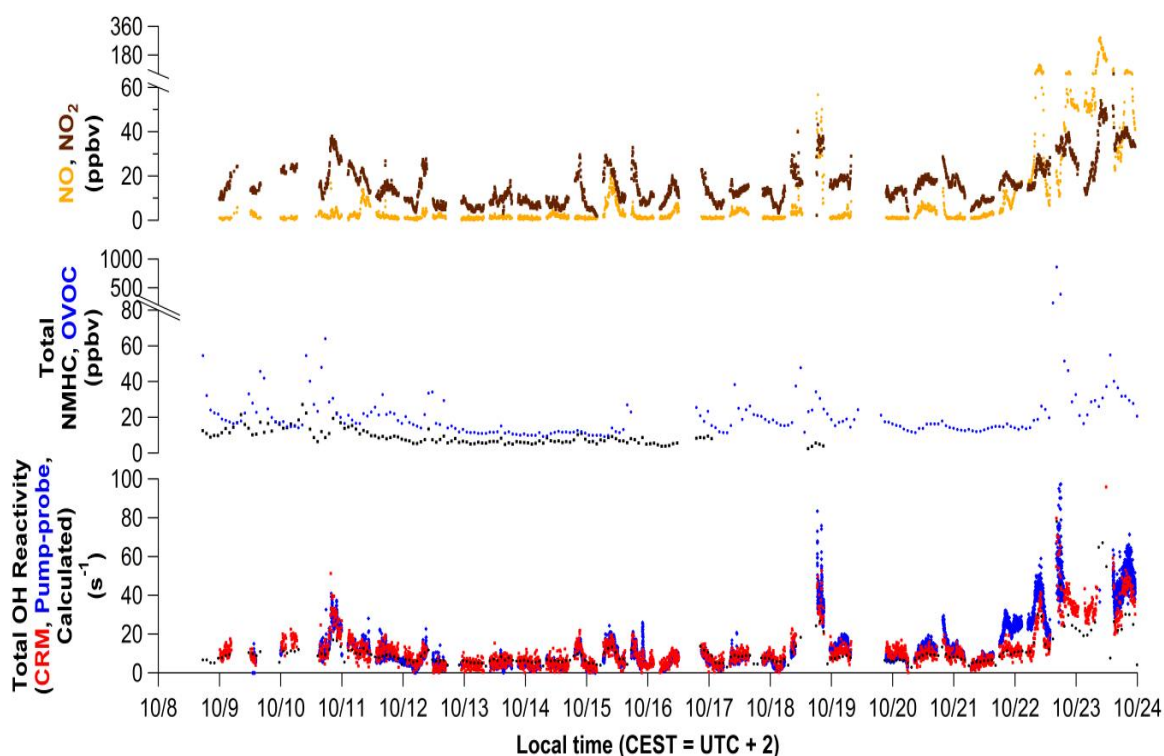


Figure 53 : Réactivité mesurée par FAGE et CRM et profils de concentrations en  $\text{NO}_x$  et COV

L'observation de l'évolution des profils de réactivité mesurées par les deux techniques pump-probe FAGE et CRM (Figure 53), montre que ces mesures diffèrent peu durant la première partie de la campagne mais sont plus éloignées à partir du 22 octobre. En effet, les derniers jours, où la réactivité de OH est supérieure à  $80 \text{ s}^{-1}$  et les teneurs en  $\text{NO}_x$  dépassent les 100 ppb, le CRM sous-estime la réactivité par rapport au FAGE.

L'évolution des concentrations en  $\text{NO}_x$  et en COV et de la réactivité, correspondent aux variations des émissions principalement anthropiques dans l'environnement étudié. Des pics de concentrations apparaissent à certaines périodes clés de la journée. En semaine (Figure 55), on observe des pics de concentrations et de réactivité (une quinzaine de  $\text{s}^{-1}$ ) le matin et en fin d'après-midi lié principalement au trafic routier local aux abords du campus vérifié par un rapport  $\text{NO}/\text{NO}_2$  maximal de pratiquement 1 en semaine à 8h30 (Figure 56), et de façon plus générale, aussi à un trafic intense dans la métropole et comme le montrent les profils le du benzène et du toluène, provenant en majeure partie des émissions automobiles (Figure 54). En soirée, ces accroissements sont plutôt d'origine domestique (chauffage, cuisine...) et la réactivité monte jusqu'à  $24 \text{ s}^{-1}$ . Il est à noter que le profil des COV présente un pic plus tard le matin et plus tôt dans l'après-midi, probablement du aux apports des travaux pratiques de chimie organique ayant lieu au dessus de la ligne de prélèvement qui émettent de l'acétone entre autre (Figure 54), dont le profil n'est pas corrélé avec celui du benzène et du toluène donc ne provenant pas du trafic automobile.

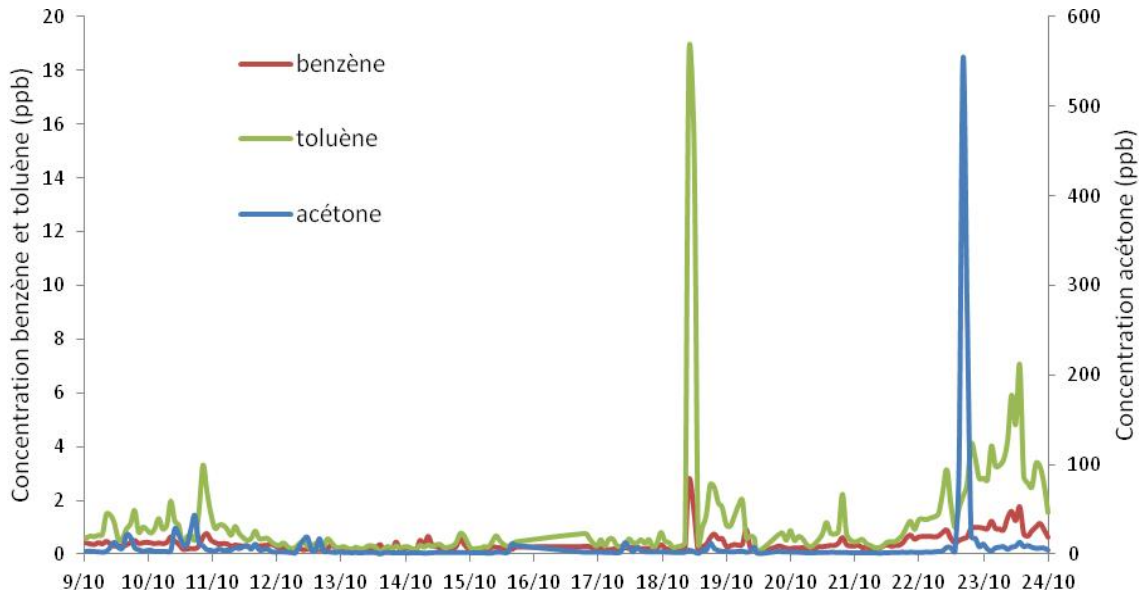


Figure 54 : Concentration en benzène, toluène et acétone

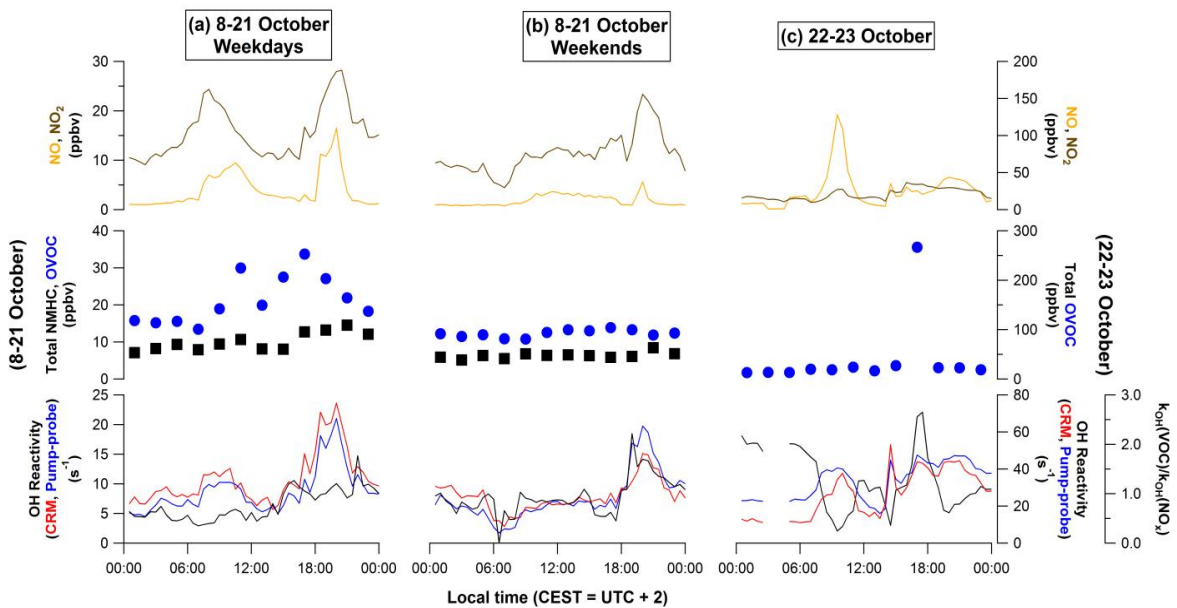


Figure 55 : Concentrations de  $\text{NO}_x$  et COV et réactivité de OH moyennées sur les jours de semaine, week-end et derniers jours de la campagne (très hauts  $\text{NO}_x$ )

Le week-end, en revanche, l'évolution des concentrations mesurées ne suit pas cette allure à deux pics mais on observe tout de même un pic de réactivité important en soirée due à des concentrations élevées en  $\text{NO}_2$  (Figure 55), plutôt caractéristique d'un trafic routier éloigné

comme on peut le voir Figure 56 où le rapport NO/NO<sub>2</sub> est beaucoup moins élevé le week-end qu'en semaine avec un maximum de 0.46 à 10h00.

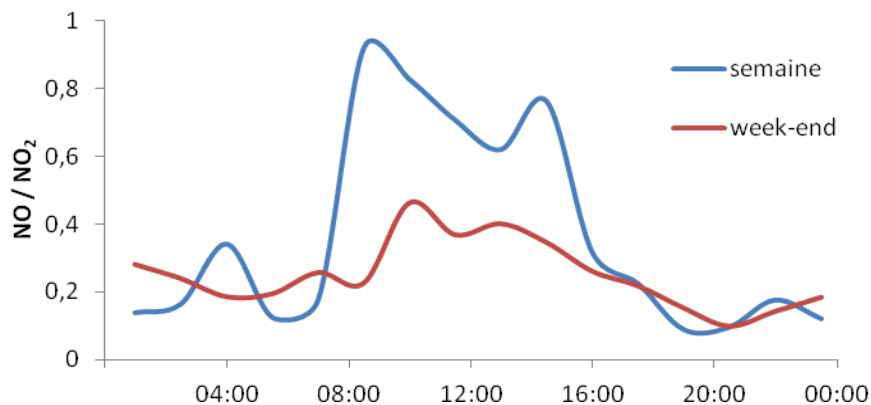


Figure 56 : Rapport NO/NO<sub>2</sub> en semaine (10-11-12-15/10) et le week-end (13-14/10)

En ce qui concerne la comparaison des réactivités mesurées par les deux instruments, on observe un bon accord. On peut noter cependant que sur les profils de semaine, à réactivité plutôt basse, les données CRM sont un peu au dessus des données du pump-probe FAGE, malgré les phénomènes de photolyse des COV, cela est probablement en relation avec l'incertitude sur le zéro du pump-probe FAGE. Des différences plus importantes sont observées lors des périodes de trafic routier.

### 4.3 Comparaison CRM-pump-probe FAGE

La corrélation des réactivités mesurées par CRM et pump-probe FAGE a été étudiée (Figure 57). La régression linéaire, sur les données de toute la campagne (sauf la période du 21 au 22 Octobre, où les mesures CRM et FAGE étaient très différentes, carrés noirs) donne une droite de  $0.78 \pm 0.01$  ( $1\sigma$ ) avec une ordonnée à l'origine de  $2.16 \pm 0.01$  ( $1\sigma$ )  $s^{-1}$ , ce qui est cohérent avec les effets de photolyse du CRM et l'incertitude de  $2 s^{-1}$  sur la réactivité zéro du FAGE, biais systématique visible à l'ordonnée à l'origine. En incluant la période du 21 au 22 Octobre (carrés noir Figure 57), la même pente est obtenue avec une ordonnée à l'origine de  $2.74 s^{-1}$ .

Une échelle de couleur relative aux concentrations en  $\text{NO}_x$  est présentée sur le graphique du haut et montre peu de dépendance suivant la teneur en  $\text{NO}_x$  et permet donc de valider les corrections appliquées aux données CRM. Le graphe du bas présente la réactivité mesurée par les deux instruments en fonction du ratio de réactivité  $\text{COV}/\text{NO}_x$  et montre que le pump-probe FAGE surestime la réactivité par rapport au CRM pour des valeurs de réactivité inférieures à  $35 \text{ s}^{-1}$  quand la réactivité est principalement due aux COV, en effet comme discuté précédemment, des phénomènes de photolyse ont pu prendre place dans le réacteur du CRM.

La relation linéaire indique un bon accord entre les deux mesures mais avec pour des réactivités ambiantes inférieures à  $10 \text{ s}^{-1}$ , des mesures CRM plus élevées que les mesures pump-probe FAGE, alors que l'inverse est observé pour les valeurs de réactivité de OH élevées.



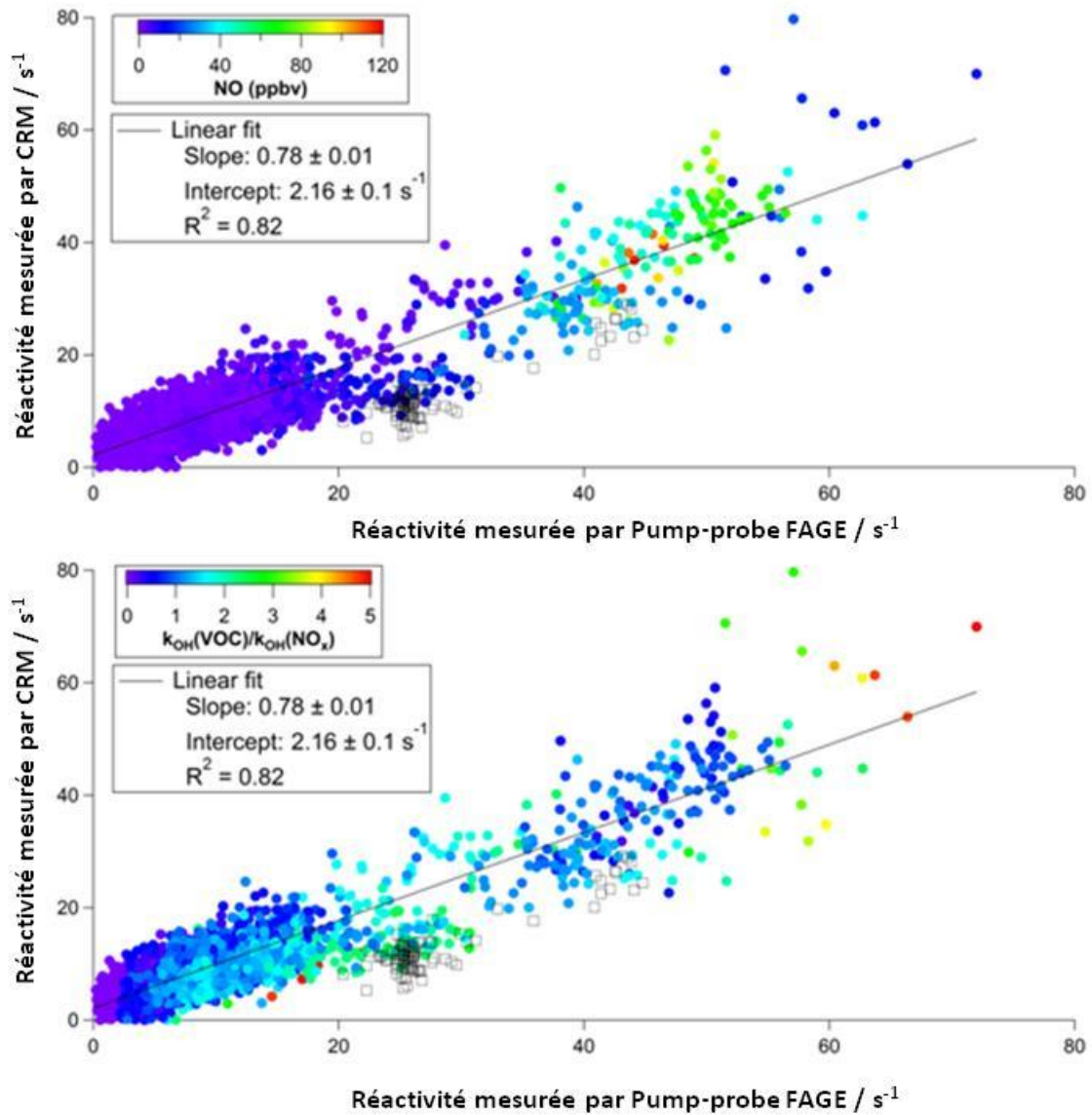


Figure 57 : Graphe de la réactivité mesurée par CRM en fonction de la réactivité mesurée par FAGE (en fonction de la concentration de NO en haut et du ratio de la réactivité de OH provenant des COV et des NO<sub>x</sub> en bas, les carrés noirs représentent les mesures du 21/10 19h00 au 22/10 07h30))

#### 4.4 Comparaison réactivité mesurée-calculée

Chaque COV mesuré ainsi que les NO<sub>x</sub>, l’ozone ou encore le formaldéhyde (données formaldéhyde manquantes entre le 10 et le 16/10) sont ensuite pris en compte dans le calcul de la réactivité selon :

$$R_{\text{totale}} = \sum k_{\text{OH}+\text{X}} [\text{X}] \quad (\text{E } 29)$$

La comparaison entre réactivité mesurée et calculée permet de mettre en évidence la réactivité manquante. Celle-ci est liée à des espèces qui n'ont pas été mesurées par les instruments présents sur le site de mesure, soit parce que les instruments ne sont pas adaptés à ces espèces, soit pas assez sensibles. La concentration de ces espèces n'est donc pas disponible et leur réactivité avec OH n'est donc pas prise en compte dans les calculs de réactivité ni dans les modélisations atmosphériques quand elles sont réalisées.

Lors de la campagne d'intercomparaison, la réactivité calculée a été déterminée grâce aux données obtenues par les GCs (paragraphe 4.2 et Tableau 14) et les analyseurs (pour l'ozone, les NO<sub>x</sub>) qui mesurent en permanence ces espèces dans la masse d'air analysée. Le CO et le méthane n'ont pas été mesurés pendant la campagne mais leur réactivité est à considérer même si elle est relativement faible aux niveaux mesurés dans l'atmosphère. Ceux-ci étant relativement stables dans l'atmosphère (hors épisode extrême de pollution pour CO), des concentrations estimées ont été utilisées : pour le méthane une concentration de 1770 ppb (équivalent à une réactivité de 0.3 s<sup>-1</sup>) et une concentration en CO de 250 ppb (équivalent à 0.9 s<sup>-1</sup>) d'après les mesures d'une campagne réalisée en environnement urbain, à Paris (Dolgorouky et al. 2012). Les sites étant différents, cette concentration peut représenter une limite basse dans notre cas. L'impact de l'incertitude liée à CO sur la réactivité totale reste cependant faible étant donné sa constante de vitesse.

L'analyse de la contribution des différentes espèces notamment parmi les COV à la réactivité de OH est présentée Figure 58, au travers des valeurs moyennées entre le 10 et le 16 octobre. Les principaux contributeurs à la réactivité de OH sont les NO<sub>x</sub> et représentent 40 % de la réactivité à midi et de 50 à 55 % entre 7 et 9h le matin et 18 et 20h le soir provenant du trafic routier sur le campus et grands axes alentours (Figure 47). Les composés organiques volatils oxygénés sont les seconds contributeurs à la réactivité de OH, en particulier les cétones et aldéhydes et représentent 15 à 25 % de la réactivité calculée. Les alcènes sont les principales sources d'hydrocarbures non méthaniques surtout ceux à 4 atomes de carbones contrairement à ce qui a été observé dans d'autres environnements urbains ayant une

prévalence des alcanes qui représentent plus de 40 % des COV à Los Angeles, par exemple (Calvert, Derwent, and Orlando 2008) ou encore des concentrations très élevées en acétone, butanone, acétaldéhyde, isobutène et isoprène sur MEGAPOLI (Michoud et al. 2012). Dans nos conditions, les alcanes (qui proviennent du trafic et des activités domestiques), les aromatiques et l'isoprène (émit par les arbres notamment) représentent chacun moins de 3 % de la réactivité. La réactivité d'OH avec l'ozone n'est pas considérée car elle est négligeable ( $k$  faible). On peut observer que le profil moyenné obtenu sur les mesures CRM sont un peu supérieures aux données du pump-probe FAGE en conditions de semaines (réactivités basses) en accord avec la régression linéaire obtenue (Figure 57).

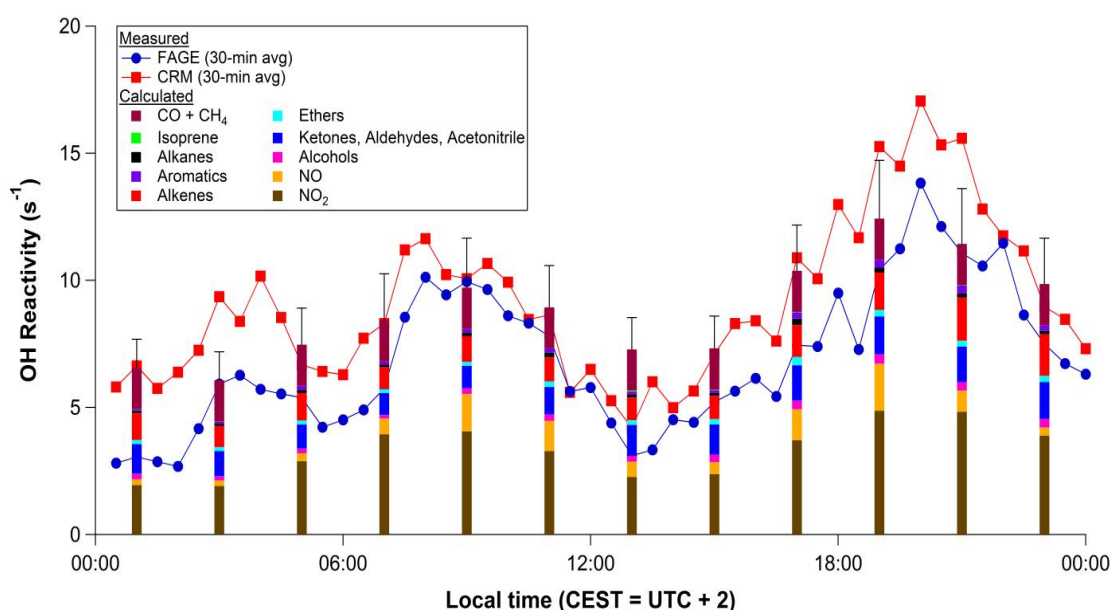


Figure 58 : Réactivité mesurée et contributions des espèces à la réactivité moyennées sur une journée pour les données du 10 au 16 octobre (barres d'erreur : incertitudes  $1\sigma$ )

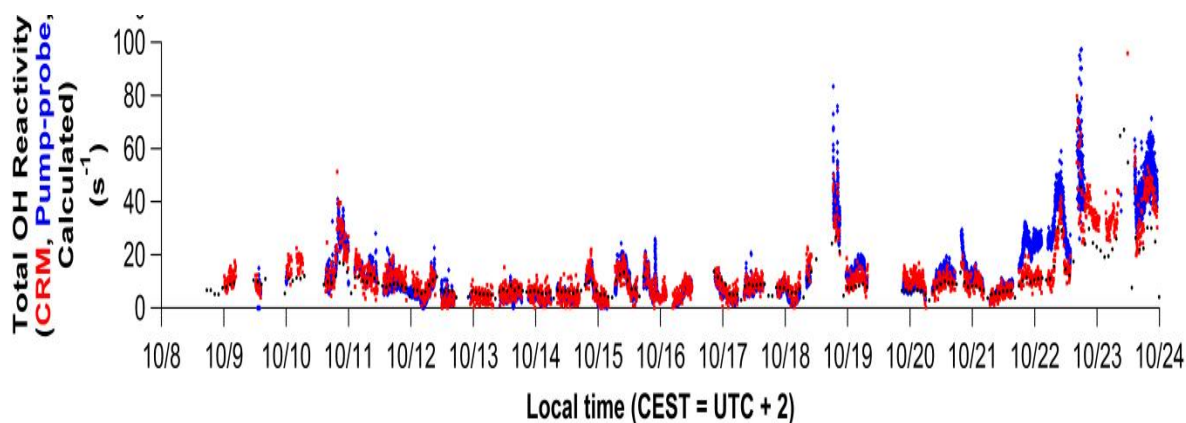


Figure 59 : Réactivités calculées (noir) et mesurées (rouge et bleu)

Les profils temporels des réactivités mesurées et calculées ont la même allure générale (Figure 59). Cependant, si la réactivité calculée suit globalement la réactivité mesurée, on constate qu'elle est inférieure à la réactivité mesurée par pump-probe FAGE aux périodes les plus riches en COV et NO<sub>x</sub> de 15 à 20 s<sup>-1</sup> en moyenne. La différence pump-probe FAGE-CRM provient d'une sous-estimation probable par le CRM en raison de phénomènes de photolyse. Les différences entre les valeurs de réactivité calculée et mesurée sont de 11 % pour le CRM et 37 % pour le FAGE sur les données moyennées sur une semaine (Figure 55, Hansen et al., 2015).

Pour les derniers jours de la campagne avec des conditions météorologiques particulières citées précédemment, on observe un pic important de NO dans la matinée allant jusqu'à 130 ppb environ engendrant une réactivité de 40 s<sup>-1</sup> et près de 270 ppb de COV qui semblent gouverner la réactivité, avec un pic à 50 s<sup>-1</sup>, en fin d'après-midi (Figure 55). C'est d'ailleurs ces derniers jours que des valeurs importantes de réactivité manquante ont été déterminées en fin de campagne dans des conditions de réactivité élevée, comme par exemple des réactivités manquantes de 50 s<sup>-1</sup> (65 %) le 18, 20 s<sup>-1</sup> (50 %) le 22 octobre mettant en évidence le fait que des espèces importantes pour la chimie de OH étaient présentes mais non détectées. Il faut cependant noter que l'un des GC ne fonctionnait plus après le 16 octobre donc on ne peut pas conclure quant à cette augmentation de réactivité manquante.

## 5. Test d'interférences sur la mesure de la réactivité par pump-probe FAGE

La méthode de génération de OH dans la technique pump-probe FAGE ne conduit pas à la formation simultanée de HO<sub>2</sub>. Cependant, HO<sub>2</sub> peut se former lors de la réaction entre OH et les espèces présentes dans l'air ambiant dans la cellule de photolyse.

Pour étudier ce phénomène lors des conditions de la campagne d'intercomparaison, des traces correspondant à des niveaux de NO<sub>x</sub> élevés ont été analysées. Dans la Figure 60, on peut observer la décroissance de OH enregistrée le 23 octobre à 21h00 où la concentration en NO (91 ppb) et NO<sub>2</sub> (38 ppb) étaient élevées (à gauche : comparaison avec différents ajustement, à droite, comparaison avec le modèle décrit ci-dessous et dans le Tableau 16). On observe que le signal de OH ne redescend pas à zéro mais décroît lentement avec un signal résiduel même à des temps de réaction longs. Ce signal résiduel de OH est cependant faible. Ce signal est dû au recyclage de radicaux OH à partir de la réaction de NO avec HO<sub>2</sub> formé lors de l'oxydation des COV présents, et son intensité, estimée à 0.03 % de la concentration initiale en OH, dépend de la concentration en NO et en COV. Afin d'estimer le potentiel biais sur la mesure de la réactivité de OH provenant du recyclage des OH, des simulations ont été réalisées dans des conditions similaires à celles de la campagne et en faisant varier la concentration de NO.

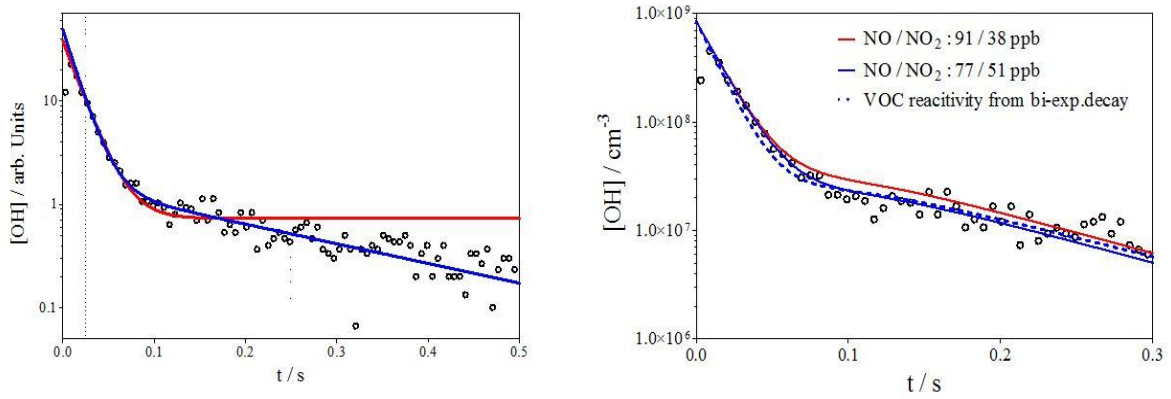


Figure 60 : Décroissances et ajustements de OH mesurés et simulés sous différentes conditions à hauts NO<sub>x</sub> (à gauche : trace mesurée en cercle, ajustement mono-exponentiel en rouge et bi-exponentiel en bleu, à droite : trace mesurée en cercle, simulations avec différentes concentrations de NO<sub>x</sub> mesurés en rouge et calculées en sortie de cellule de photolyse en considérant la présence des 60 ppb d’ozone injectés en bleu, simulation avec la réactivité COV obtenue par ajustement bi exponentiel en pointillés bleus)

Afin de déterminer le traitement de données le plus pertinent, ces décroissances ont été traitées de deux manières différentes c'est-à-dire avec un ajustement mono ou bi exponentiel. L'ajustement bi-exponentiel reproduit la décroissance expérimentale dans le cas de cette décroissance rapide de OH avec une réactivité de  $66 \text{ s}^{-1}$ . L'ajustement mono-exponentiel (en utilisant les conditions décrites ci-dessus) conduit à une valeur de réactivité de  $59 \text{ s}^{-1}$ , soit 10 % en dessous de la valeur obtenue à partir de la forme bi-exponentielle.

Le modèle utilisé est basé sur celui de Sadanaga (Sadanaga et al. 2004) avec les réactions impliquant des radicaux peroxy plus détaillées. La Figure 60 à droite présente la même décroissance de OH et le modèle utilise les réactions et constantes suivantes (Tableau 16).

Tableau 16 : Mécanisme utilisé pour les simulations des décroissances de OH

n°	Réaction	k (cm <sup>3</sup> molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Référence
1	OH + CO → HO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	2.23×10 <sup>-13</sup>	(Atkinson et al., 2004) <sup>b</sup>
2	OH + NO → HONO	9.6×10 <sup>-12</sup>	(Atkinson et al., 2004) <sup>b</sup>
3	OH + NO <sub>2</sub> → HNO <sub>3</sub>	1.14×10 <sup>-11</sup>	(Atkinson et al., 2004) <sup>b</sup>
4	OH → pertes aux parois	5.6 s <sup>-1(a)</sup>	Mesurée
5	OH + COV → RO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1×10 <sup>-12</sup>	Estimé (COV ajustés)
6	OH + CH <sub>4</sub> → CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	5.78×10 <sup>-15</sup>	(Atkinson et al., 2004) <sup>b</sup>
7a	HO <sub>2</sub> + NO → OH + NO <sub>2</sub>	8.62×10 <sup>-12</sup>	(Atkinson et al., 2004) <sup>b</sup>
7b	HO <sub>2</sub> + NO + M → HNO <sub>3</sub> + M	4.56 ×10 <sup>-14</sup>	(Atkinson et al., 2004) <sup>b</sup>
8	HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	7.45×10 <sup>-13</sup>	(Atkinson et al., 2004) <sup>b</sup>
9	HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	0.03	(Atkinson et al., 2004) <sup>b</sup>
10	HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	2.93×10 <sup>-12</sup>	(Atkinson et al., 2004) <sup>b</sup>
11	HO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> OOH + O <sub>2</sub>	5.44×10 <sup>-12</sup>	(Atkinson et al., 2004) <sup>b</sup>
12	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + NO → HO <sub>2</sub> + HCHO	7.86×10 <sup>-12</sup>	(Atkinson et al., 2004) <sup>b</sup>
13	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	5.95×10 <sup>-12</sup>	(Atkinson et al., 2004) <sup>b</sup>
14	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + OH → produits	2.8×10 <sup>-10</sup>	(Bossolasco et al. 2014)
15	RO <sub>2</sub> + NO → HO <sub>2</sub> + CARB	1×10 <sup>-11</sup>	Estimée <sup>c</sup>
16	RO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> → produits	7.0×10 <sup>-12</sup>	Estimée <sup>c</sup>
17	RO <sub>2</sub> + OH → produits	1.2×10 <sup>-10</sup>	(Faragó et al. 2013)
18	HO <sub>2</sub> → pertes aux parois	0.5	Estimée
19	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> → pertes aux parois	0.5	Estimée
20	RO <sub>2</sub> → pertes aux parois	0.5	Estimée
21	NO + O <sub>3</sub> → NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1.74×10 <sup>-14</sup>	(Atkinson et al., 2004) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> constantes de vitesses en s<sup>-1</sup>

<sup>b</sup> 293K, 700 Torr

<sup>c</sup> Estimé à partir des constants de vitesses moyennes pour les radicaux peroxy (R. Atkinson et al. 2004)

Les profils de OH sont présentés pour deux rapports de mélange NO / NO<sub>2</sub> différents : 91/38 ppb mesuré, et 77/51 ppb calculé sur la base de la conversion d'une fraction de NO en NO<sub>2</sub> en raison de l'addition de 60 ppbv de O<sub>3</sub> dans la cellule de photolyse et un temps de séjour de 6.6 s. Dans les deux cas, la réactivité des COV a été choisie pour reproduire au mieux les décroissances de OH mesurées (53.2 s<sup>-1</sup>). La trace en rouge, simulée en utilisant les concentrations ambiantes en NO<sub>x</sub>, surestime la concentration OH recyclé alors que les

données expérimentales sont mieux reproduites en utilisant le rapport de mélange NO / NO<sub>2</sub> calculé en sortie de cellule de photolyse. En effet, l'addition de concentrations élevées en ozone combinée avec le temps de séjour assez long avant admission dans la cellule de FAGE diminue la concentration de NO dans la cellule et donc l'effet de recyclage qui est lié.

La première décroissance rapide est principalement due à la réaction de OH avec des espèces primaires. La seconde décroissance, plus lente, est principalement liée à la perte des radicaux RO<sub>2</sub> avec NO<sub>2</sub> ne menant pas à la formation des radicaux OH et dans une moindre mesure par la réaction de HO<sub>2</sub> avec NO<sub>2</sub> ainsi que OH avec NO et NO<sub>2</sub>. La diffusion et les pertes aux parois de radicaux ont peu d'impact. Les deux traces modélisées ne suivent pas une décroissance bi-exponentielle. Une réactivité de OH de 57 s<sup>-1</sup> est obtenue avec la trace simulée (bleue), ce qui est proche du résultat avec l'ajustement mono-exponentiel.

Tableau 17 : Récapitulatif des résultats des différents types d'ajustement testés

	Réactivité de OH ajustée (s <sup>-1</sup> )
<b>Ajustement mono-exponentiel sur la réactivité mesurée (rouge)</b>	59
<b>Ajustement bi-exponentiel sur la réactivité mesurée (bleu)</b>	66
<b>Simulation NO/NO<sub>2</sub> : 91/38 ppb (rouge)</b>	
<b>Simulation NO/NO<sub>2</sub> : 77/51 ppb (bleu)</b>	57

Cette même analyse, faite sur différentes traces caractéristiques de différents niveaux de NO<sub>x</sub>, montre que l'ajustement mono-exponentiel conduit à une sous-estimation (par comparaison avec la simulation prenant en compte l'effet de l'ozone) seulement dans des conditions extrêmes (30 % à C élevés : 150 ppb et haut rapport NO / NO<sub>2</sub> = 2.7), alors que le bi-exponentiel surestime de 10-20 % la réactivité pour toutes les conditions testées par le modèle (NO<sub>x</sub> > 45 ppb, NO / NO<sub>2</sub> > 1,2). A partir de ces considérations, nous avons choisi d'utiliser un ajustement mono-exponentiel pour l'analyse des données dans cette étude, même sous de fortes concentrations de NO<sub>x</sub>, plutôt que d'appliquer un ajustement bi-exponentiel sur les traces mesurées dans des conditions avec des concentrations de NO



supérieur à un seuil prédéfini, comme proposé dans une autre étude (Lou et al. 2010). Toutefois, il convient de noter que les différences entre les ajustements mono et bi-exponentiels sont dans la précision de la technique. Des expériences en laboratoire ont été réalisées pour effectuer une étude détaillée de l'impact de ce recyclage OH sur les mesures de réactivité (voir chapitre 2).

Le même modèle que le précédent a été utilisé pour analyser la chimie opérant dans le réacteur afin d'estimer l'effet de recyclage en comparant les décroissances mesurées et modélisées. Il a été utilisé dans deux conditions différentes avec une réactivité en COV de  $42 \text{ s}^{-1}$  : sans NO et avec 50 ppb de NO et (Figure 61) afin de voir l'effet de l'ajout de NO sur la décroissance de OH et sur l'évolution des concentrations en  $\text{HO}_2$ . Le modèle montre que sans NO, le OH est consommé, comme attendu, sans production de  $\text{HO}_2$ . En revanche avec 50 ppb de NO, la décroissance de OH est plus rapide car la réactivité de NO s'ajoute à celle des COV mais elle ne redescend pas à zéro comme dans le premier cas car une partie du  $\text{HO}_2$  formé est recyclé en OH. Dans ces conditions environ  $2 \times 10^8$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  de  $\text{HO}_2$  sont produits par réaction entre NO et les COV et sont en partie consommés par le recyclage des  $\text{HO}_2$  en OH en présence de NO.

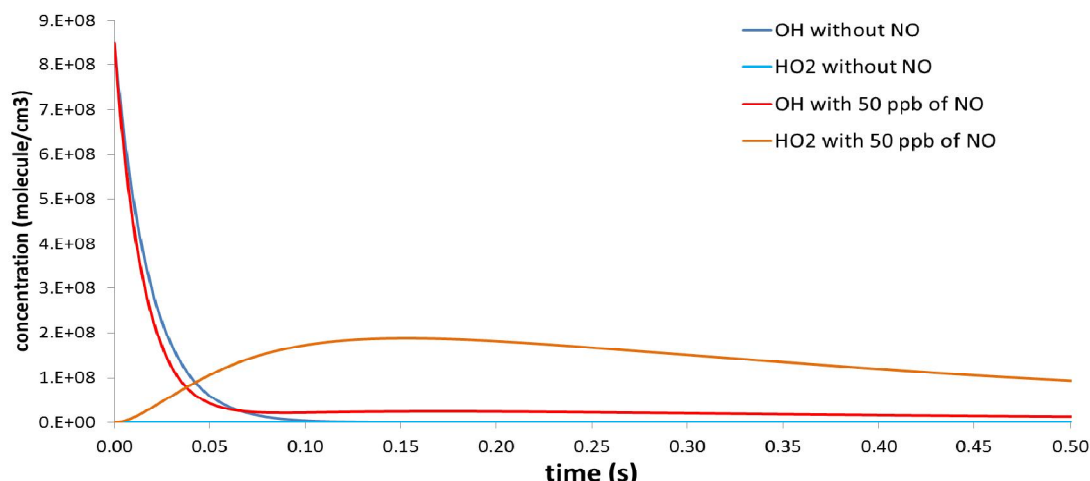


Figure 61 : Profils modélisés de OH et  $\text{HO}_2$  avec 50 ppb de NO et sans NO pour une réactivité des COV de  $42 \text{ s}^{-1}$

Les décroissances de OH modélisées ont également été comparées aux décroissances expérimentales avec 50 ppb de NO et sans NO. Les profils de OH expérimentaux et modélisés ont même allure mais le signal de OH lors de ces expériences était très faible et très bruité et le niveau de signal attendu lié au recyclage est dans le bruit. L'ajustement exponentiel de la décroissance avec 50 ppb de NO est en bon accord avec celui de la trace modélisée ( $71 / 72 \text{ s}^{-1}$ ). Ceci montre que le modèle est bien représentatif des conditions expérimentales et que l'analyse utilisées pour reproduire la réactivité expérimentale n'est pas affectée par le recyclage dans ces conditions.

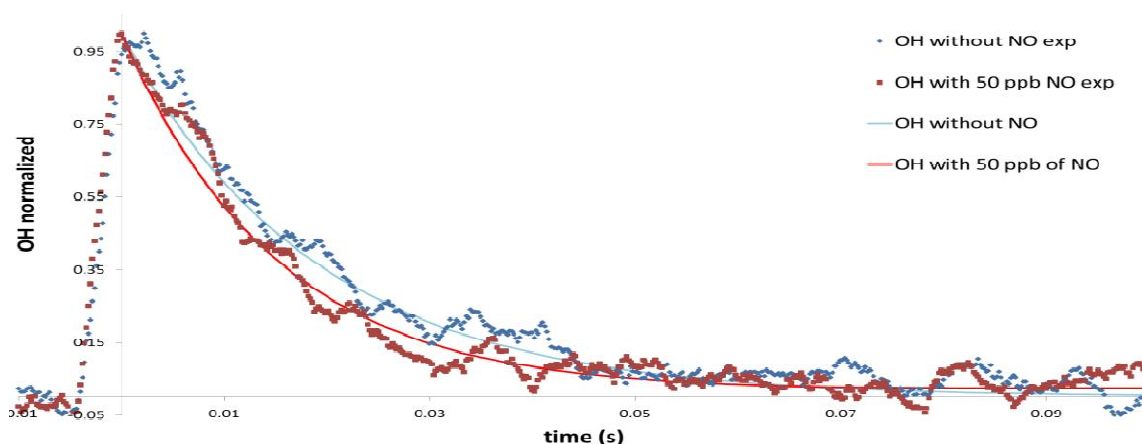


Figure 62 : Décroissances de OH mesurée et modélisée avec 50 ppb de NO et sans NO

## 6. Conclusions et perspectives

Cette première intercomparaison de la réactivité mesurée par pump-probe FAGE et CRM est un succès. Deux instruments ont pu être comparés dans des conditions atmosphériques variées pendant une période de 2 semaines et notamment dans des conditions  $\text{NO}_x$  élevés.

Des tests sur des mélanges connus ont démontré que le pump-probe FAGE mesure avec précision la réactivité de OH des hydrocarbures mais le test sur le mélange de composés organiques volatiles oxygénés ne s'est pas révélé suffisamment concluant. Des tests en laboratoire seront nécessaires afin de mieux déterminer la fiabilité du pump-probe FAGE

pour ce type de composés. Une incertitude importante persiste sur la mesure du zéro, ce qui peut conduire à une sous estimation de la réactivité de  $2 \text{ s}^{-1}$ . Des tests complémentaires de détermination de la réactivité zéro pour le FAGE seraient utiles pour les mesures en air extérieur. Une photolyse importante des COV dans le réacteur du CRM a été observée lors des tests ce qui engendre une sous estimation de la réactivité et le système a été amélioré depuis. Les deux instruments sont en accord (droite de corrélation de pente 0.78) pour des teneurs en  $\text{NO}_x$  jusqu'à 100 ppb environ quand les corrections sont appliquées (humidité et teneur en  $\text{NO}_x$  pour le CRM).

Une grande campagne d'intercomparaison de réactivité de OH est organisée à Jülich en octobre 2015 dans la chambre de simulation atmosphérique SAPHIR. Elle a pour principal objectif de comparer les mesures réalisées par une dizaine d'instruments : FAGE, CRM (PTR-MS et GC-PID) et CIMS (Chemical Ionization Mass Spectrometry) sur l'air ambiant et des mélanges connus, avec des mesures simultanées des espèces présentes. Elle a pour second objectif de déterminer la réactivité « zéro » réelle des instruments car de l'air d'une grande pureté y est disponible.

## 7. Bibliographie

- Albaladejo, J., B. Ballesteros, E. Jimenez, P. Martin, and E. Martinez. 2002. "A PLP-LIF Kinetic Study of the Atmospheric Reactivity of a Series of C4-C7 Saturated and Unsaturated Aliphatic Aldehydes with OH." *Atmos. Environ.* 36: 3231–39.
- Amedro, D. 2012. "Atmospheric Measurement of OH and HO<sub>2</sub> Radicals Using FAGE : Development and Deployment on the Field." Lille 1.
- Amedro, D., K. Miyazaki, A. Parker, C. Schoemaeker, and C. Fittschen. 2012. "Atmospheric and Kinetic Studies of OH and HO<sub>2</sub> by the FAGE Technique." *Journal of Environmental Sciences* 24: 78–86.
- Atkinson, R. 2003. "Kinetics of the Gas-Phase Reactions of OH Radicals with Alkanes and Cycloalkanes." *Atmospheric Chemistry and Physics* 3: 2233–2307.
- Atkinson, R., and J. Arey. 2003. "Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds." *Chemical Reviews* 103 (12): 4605–38.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe. 2004. "Evaluated Kinetic and Photochemical Data for

- Atmospheric Chemistry: Volume I-Gas Phase Reactions of O<sub>x</sub>, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> Species." *Atmospheric Chemistry and Physics* 4 (6): 1461–1738.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, J. Troe, and Iupac Subcommittee. 2006. "Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Volume II - Gas Phase Reactions of Organic Species." *Atmospheric Chemistry and Physics* 6: 3625–4055.
- Atkinson, Roger. 1986. "Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions." *Chemical Reviews* 86 (1): 69–201.
- Bierbach, A., I. Barnes, and K. H. Becker. 1992. "Rate Coefficients for the Gas-Phase Reactions of Hydroxyl Radicals with Furan, 2-Methylfuran, 2-Ethylfuran and 2, 5-Dimethylfuran at 300 K." *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 26 (5): 813–17.
- Bonard, Amélie, Véronique Daële, Jean-Louis Delfau, and Christian Vovelle. 2002. "Kinetics of OH Radical Reactions with Methane in the Temperature Range 295–660 K and with Dimethyl Ether and Methyl-Tert-Butyl Ether in the Temperature Range 295–618 K." *The Journal of Physical Chemistry A* 106 (17): 4384–89.
- Bossolasco, Adriana, Eszter P. Faragó, Coralie Schoemaeker, and Christa Fittschen. 2014. "Rate Constant of the Reaction between CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> and OH Radicals." *Chemical Physics Letters* 593: 7–13. doi:10.1016/j.cplett.2013.12.052.
- Calvert, J. G., R. G. Derwent, and J. J. Orlando. 2008. "The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkanes." *Oxford University Press*.
- Dillon, T. J., M. E. Tucceri, K. Dulitz, A. Horowitz, L. Vereecken, and J. N. Crowley. 2012. "Reaction of Hydroxyl Radicals with C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N (Pyrrole): Temperature and Pressure Dependent Rate Coefficients." *The Journal of Physical Chemistry A* 116 (24): 6051–58.
- Dolgorouky, C., V. Gros, R. Sarda-Esteve, V. Sinha, J. Williams, N. Marchand, S. Sauvage, L. Poulain, J. Sciare, and B. Bonsang. 2012. "Total OH Reactivity Measurements in Paris during the 2010 MEGAPOLI Winter Campaign." *Atmospheric Chemistry and Physics* 12: 9593–9612.
- Faragó, E. P., Bela Viskolcz, C. Schoemaeker, and C. Fittschen. 2013. "Absorption Spectrum and Absolute Absorption Cross Sections of CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> Radicals and CH<sub>3</sub>I Molecules in the Wavelength Range 7473–7497 cm<sup>-1</sup>." *The Journal of Physical Chemistry A* 117 (48): 12802–11.
- Hansen, R. F., M. Blocquet, C. Schoemaeker, T. Léonardis, N. Locoge, C. Fittschen, B. Hanoune, P. S. Stevens, V. Sinha, and S. Dusanter. 2015. "Intercomparison of the Comparative Reactivity Method (CRM) and Pump-Probe Technique for Measuring Total OH Reactivity in an Urban Environment." *Atmos. Meas. Tech.* 8 (10): 4243–4264.
- Hard, T. M., L. A. George, and R. J. O'Brien. 1995. "FAGE Determination of Tropospheric HO and HO<sub>2</sub>." *Journal of the Atmospheric Sciences* 52 (19): 3354–72.
- Hartmann, D., J. Karthäuser, and R. Zellner. 1990. "Laser Photofragment Emission: A Novel Technique for the Study of Gas Phase Reactions of the CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> Radical." In *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, edited by G. Restelli and G. Angeletti, 352–58. Springer Netherlands.
- Imamura, T., Y. Iida, K. Obi, I. Nagatani, K. Nakagawa, I. Patroescu-Klotz, and S. Hatakeyama. 2004. "Rate Coefficients for the Gas-Phase

- Reactions of OH Radicals with Methylbutenols at 298 K." *International Journal of Chemical Kinetics* 36 (7): 379–85.
- Keller-Rudek, H., G. K. Moortgat, R. Sander, and R. Sörensen. 2013. "The MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest." *Earth System Science Data* 5 (2): 365–73.
- Le Calvé, S., D. Hitier, G. Le Bras, and A. Mellouki. 1998. "Kinetic Studies of OH Reactions with a Series of Ketones." *The Journal of Physical Chemistry A* 102 (24): 4579–84.
- Lou, S., F. Holland, F. Rohrer, K. Lu, B. Bohn, T. Brauers, C. C. Chang, H. Fuchs, R. Häßeler, and K. Kita. 2010. "Atmospheric OH Reactivities in the Pearl River Delta\_China in Summer 2006: Measurement and Model Results." *Atmospheric Chemistry and Physics* 10: 11243–60.
- McManus, J. Barry, Mark S. Zahniser, David D. Nelson, Joanne H. Shorter, Scott Herndon, Ezra Wood, and Rick Wehr. 2010. "Application of Quantum Cascade Lasers to High-Precision Atmospheric Trace Gas Measurements." *Optical Engineering* 49 (11): 111124–111124.
- Mellouki, A., F. Oussar, X. Lun, and A. Chakir. 2004. "Kinetics of the Reactions of the OH Radical with 2-Methyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-Butanol and 3-Methyl-2-Butanol between 241 and 373 K." *Physical Chemistry Chemical Physics* 6 (11): 2951–55.
- Michoud, V., R. F. Hansen, N. Locoge, P. S. Stevens, and S. Dusanter. 2015. "Detailed Characterizations of a Comparative Reactivity Method (CRM) Instrument: Experiments vs. Modelling." *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* 8 (4): 3803–50.
- Michoud, V., A. Kukui, M. Camredon, A. Colomb, A. Borbon, K. Miet, B. Aumont, et al. 2012. "Radical Budget Analysis in a Suburban European Site during the MEGAPOLI Summer Field Campaign." *Atmos. Chem. Phys.* 12: 11951–74.
- Parker, A. E., D. Amédro, C. Schoemaeker, and C. Fittschen. 2011. "OH Radical Reactivity Measurements by FAGE." *Environmental Engineering and Management Journal* 10 (1): 107–14.
- Sadanaga, Y., A. Yoshino, K. Watanabe, A. Yoshioka, Y. Wakazono, Y. Kanaya, and Y. Kajii. 2004. "Development of a Measurement System of OH Reactivity in the Atmosphere by Using a Laser-Induced Pump and Probe Technique." *Review of Scientific Instruments* 75 (8): 2648–55.
- Teton, S., A. Mellouki, G. Le Bras, and H. Sidebottom. 1996. "Rate Constants for Reactions of OH Radicals with a Series of Asymmetrical Ethers and Tert-Butyl Alcohol." *International Journal of Chemical Kinetics* 28 (4): 291–97.
- Veillerot, M., P. Foster, R. Guillermo, and J. C. Galloo. 1996. "Gas-Phase Reaction of N-Butyl Acetate with the Hydroxyl Radical under Simulated Tropospheric Conditions: Relative Rate Constant and Product Study." *International Journal of Chemical Kinetics* 28 (4): 235–43.



## **Chapitre 4. ETUDE DE LA QUALITE DE L'AIR**

### **INTERIEUR : CAMPAGNES MERMAID**





## 1. Introduction

A l'extérieur, les radicaux OH, principaux oxydants de l'atmosphère sont, dans un grand nombre de conditions atmosphériques, majoritairement produits par photolyse de l'ozone. A l'intérieur, cette voie de production n'est pas possible car la transmission des rayonnements UV de la lumière est limitée par les vitrages. Cependant, d'autres voies de production sont possibles comme la photolyse de HONO ou encore l'ozonolyse des alcènes. La question est donc : y a-t-il des concentrations significatives de OH en air intérieur? Comment sont-ils produits? Quel est leur impact sur les polluants présents? Une récente étude (Gomez Alvarez et al. 2013) a permis de mesurer localement des niveaux importants de OH en air intérieur dans un bâtiment ancien muni d'une ventilation naturelle. Il a été mis en évidence que, dans les conditions étudiées, ils sont majoritairement produits par la photolyse de HONO. Afin d'étudier l'influence du type de bâtiment notamment les bâtiments performant en énergie, nouveaux standards de construction, sur la chimie en air intérieur liée, entre autres, à OH, le projet MERMAID (PRIMEQUAL) a été développé. Dans le cadre de ce projet, des campagnes de mesures ont été réalisées dans un collège récent, où le renouvellement d'air est contrôlé par un système de ventilation double flux. Lors de ces campagnes, les concentrations de HO<sub>x</sub> et la réactivité de OH ont été mesurées dans cet environnement ainsi que les niveaux de nombreuses espèces émises par le bâti lui-même ou apportées de l'extérieur par la ventilation. Ces mesures ont pour objectif d'identifier les processus majeurs contribuant à la présence des polluants en air intérieur et les mécanismes chimiques ayant lieu dans ce type de bâtiment afin d'évaluer leur rôle dans la formation de produits secondaires menant à une pollution plus importante. Une approche double : expérimentale et de modélisation a été choisie afin de répondre à ces questions.

Ce chapitre présente l'état de connaissance sur la chimie en air intérieur, la méthodologie du projet MERMAID dans lequel s'inscrivent les mesures des HO<sub>x</sub>, de la réactivité et de la lumière menées dans le cadre de ma thèse ainsi que le bâtiment étudié et les paramètres d'intérêt pour l'analyse des profils mesurés (confort, COV, ozone, NO<sub>x</sub> mesurés par d'autres laboratoires partenaires du projet). Mon travail, dans ce projet, a consisté à mesurer les concentrations en HO<sub>x</sub> ainsi que la réactivité de OH dont les profils représentatifs des

différentes conditions observées lors des deux campagnes intensives sont discutés aux regards des autres paramètres obtenus par d'autres équipes.

## 2. Chimie de l'air intérieur

L'étude de la qualité de l'air intérieur représente un enjeu important puisque nous pouvons passer jusqu'à 90 % de notre temps à l'intérieur (Finlayson-Pitts and Pitts, 1999). Divers phénomènes complexes (Figure 63) y prennent place tels que l'émission de polluants par les matériaux de construction, la peinture, le mobilier et l'activité des occupants (cuisine, chauffage, air exhalé, produits ménagers...), les phénomènes d'adsorption et de désorption par les surfaces, le dépôt sur les surfaces et la réactivité chimique. La chimie en air intérieur peut venir de processus d'oxydation en phase gazeuse, initiés ou non par photolyse, et liés à la présence d'espèces oxydantes comme l'ozone (Nicolas 2006), OH (Gomez Alvarez et al. 2013) ou  $\text{NO}_3$  (Nøjgaard 2010)). Ces réactions chimiques mènent à la formation d'espèces secondaires gazeuses qui peuvent engendrer la formation de particules (Nicolas et al., 2013) ou se coaguler sur les particules déjà présentes (provenant des activités intérieures ou de l'extérieur). On observe également des processus en phase hétérogène sur les surfaces comme par exemple la formation de l'acide nitreux HONO (Ramazan et al., 2004) liée au dépôt de  $\text{NO}_2$  sur les surfaces en présence de vapeur d'eau. Ces processus ayant lieu simultanément, il est difficile, sans une analyse détaillée et une approche de type modélisation de l'environnement intérieur, d'identifier les contributions de chacun des phénomènes aux niveaux de polluants.

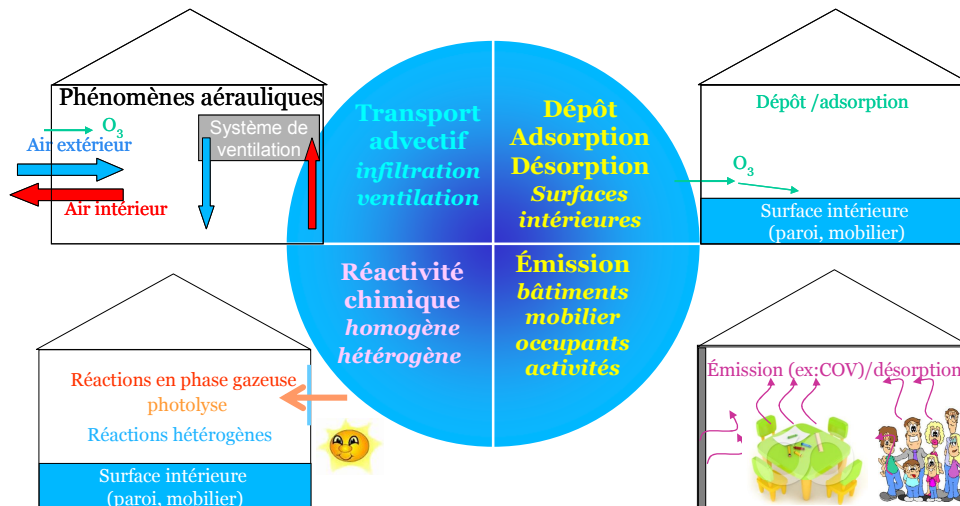


Figure 63 : Processus physiques et chimiques prenant place dans l'air intérieur

De nombreuses études ont été réalisées dans les bâtiments de type logements et plus récemment dans les écoles et bureaux afin d'identifier et de quantifier les polluants de l'air intérieur. Ces mesures, principalement faites au moyen de capteurs passifs sur plusieurs jours, ont révélé la présence d'un grand nombre de COV en concentrations plus ou moins importantes et en général supérieures aux concentrations extérieures. Les campagnes de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, OQAI (Billionnet et al. 2011) dans les logements ou la campagne de mesure AIRMEX réalisée dans des grandes villes européennes (Geiss et al. 2011) à la fois dans des logements, des bureaux, des écoles et des crèches ont mis en évidence la présence de polluants de type aldéhydes (acétaldéhyde, formaldéhyde, hexaldéhyde,...), aromatiques (benzène, éthylbenzène,...), alcools (2-butoxyethanol, 1-méthoxy-2-propanol), les espèces majoritaires mesurées dans les logements étaient, entre autres : l'acétone avec  $47.4 \mu\text{g m}^{-3}$  en moyenne, le formaldéhyde avec  $19.7 \mu\text{g m}^{-3}$  en moyenne et l'hexanal avec  $24.4 \mu\text{g m}^{-3}$  en moyenne. Les ratios de concentration entre l'extérieur et l'intérieur permettent de déterminer s'il s'agit d'une source intérieure ou extérieure mais il est difficile, à partir de ce type de mesure, d'identifier la provenance des polluants intérieurs notamment la part liée à des émissions directes ou à des processus chimiques.

Afin de quantifier le rôle des processus d'oxydation, et en particuliers les niveaux en radicaux OH en air intérieur, des travaux de modélisation et des mesures indirectes moyennées (par suivi de la décroissance d'une espèce réagissant avec OH) ont été réalisés et ont permis de prédire ou d'estimer les niveaux de OH dans la gamme allant de 1 à  $13 \times 10^5$  molécule. $\text{cm}^{-3}$  en fonction des conditions (présence de terpène, ozone ou différentes illuminations). Des études en modélisation ont prédit des concentrations en OH de  $1.7 \times 10^5$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  pour des teneurs en ozone de 20 ppb (30 espèces, 42 réactions (Weschler and Shields 1996)) et  $1.2 \times 10^5$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  avec 100 ppb d'ozone (110 espèces, plus de 200 réactions (Sarwar et al. 2002)) en présence de terpènes. Un modèle plus complet a déterminé entre 2 et  $13 \times 10^5$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  de OH selon la quantité de lumière entrant dans la pièce et 20 à  $30 \times 10^5$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  de  $\text{HO}_2$  avec des concentrations en ozone de 3 à 15 ppb et en HONO de 0.05 ppb au maximum (6500 espèces, 17000 réactions (Carslaw 2007)). Quant à l'expérimentation, des mesures de OH ont été réalisées en caractérisant les pertes en 1,3,5 Triméthylbenzène par réaction avec OH, des concentrations de OH de  $7 \times 10^5$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  ont été observées dans un local commercial pour des concentrations d'ozone de 60 à 190 ppb en présence de limonène (Weschler and Shields 1997), ou encore  $4.1 \times 10^5$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  dans une chambre simulant une pièce résidentielle avec des teneurs en ozone de l'ordre de la centaine de ppb en présence de produits d'entretien entraînant la formation de formaldéhyde jusqu'à 10 ppb (Singer et al. 2006) et de fines particules. Une étude dans une école de chimie a permis de mesurer des concentrations en OH de  $3.7 \times 10^5$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  par pertes d'isoprène deutéré lors de sa réaction avec OH, en présence de très peu d'ozone (<5 ppb) et d'espèces telles que l'isoprène et de butènes (White et al. 2010).

Le radical OH a été quantifié pour la première fois de façon précise et locale en air intérieur avec le FAGE du PC2A en 2011 (Gomez Alvarez et al. 2013) dans un collège de Marseille lors de la campagne SURFin (projet PRIMEQUAL). Avec des concentrations plus élevées ( $1.8 \times 10^6$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ ) que prévues par la plupart des modèles ou mesures précédentes montrant que la chimie intérieure liée à OH peut être importante. Dans l'étude de Gomez Alvarez et al., la formation de OH a été attribuée à la photolyse de HONO. En effet, la photolyse de HONO produit OH et NO dans une gamme de longueurs d'onde disponible au travers des parois vitrées présentes (longueurs d'onde disponibles au dessus de 340 nm et HONO

photolysé entre 300 et 405 nm) et HONO était présent dans la gamme de la dizaine de ppb, généré probablement par réaction hétérogène (absence de phénomène de combustion, également source de HONO (Febo and Perrino 1991)). Les pics de OH observés correspondaient en effet à une illumination directe importante et supérieure à ce qui avait été estimé auparavant (Carslaw 2007; Drakou et al. 1998; Nazaroff and Cass 1986). Cette étude met donc en avant le fait que HONO peut être une source importante de OH en air intérieur. Une analyse de l'importance des différents processus d'oxydation en fonction de conditions réalistes (dont les conditions d'illumination de la campagne SURFin) a été réalisée par simulation numérique (approche d'équilibre quasi-stationnaire) afin de quantifier l'importance relative des différents oxydants (ozone, OH, NO<sub>3</sub>) en fonction des conditions (Waring and Wells 2015) et montre également que OH peut être la source de réactivité prépondérante.

L'estimation des niveaux de concentration en radicaux OH est importante car une fois produits, ces radicaux initieront l'oxydation des espèces présentes en espèces plus fonctionnalisées et oxygénées, parfois plus néfastes pour la santé que les espèces primaires (Finlayson-Pitts and Pitts 1997). La mesure à la fois des oxydants mais également des espèces réagissant avec eux et les espèces potentiellement produites est donc nécessaire dans des environnements réels pour estimer le rôle de la réactivité chimique en air intérieur. C'est une partie des objectifs du projet MERMAID et des campagnes de mesures intensives auxquelles j'ai participé.

### **3. Projet MERMAID (Mesures Expérimentales Représentatives et Modélisation Air Intérieur Détaillée)**

#### **3.1 Objectifs et organisation du projet**

Le projet MERMAID s'articule autour de trois actions :

- des campagnes légères (capteurs passifs) sur 10 BEP (Verrièle et al. 2015b),

- des campagnes intensives (mesures résolues dans le temps) sur un des bâtiments, auxquelles j'ai participé dans le cadre de ma thèse, en particulier sur les mesures de HO<sub>x</sub>, réactivité de OH et lumière,
- l'élaboration d'un modèle numérique de qualité de l'air intérieur (QAI) prenant en compte tous les processus (apports extérieurs, phénomènes de surfaces, émissions, réactivité chimique gazeuse et particulaire, photolyse, ensoleillement, ventilation, humidité, température...) pour identifier les phénomènes prenant place en air intérieur et les éléments déterminants de la QAI (Mendez et al. 2015).

Ce projet associe plusieurs laboratoires : le laboratoire de PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A), le département des Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE) des Mines de Douai, le Laboratoire Image, Ville, Environnement (LIVE) et l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) et (ASPA) de Strasbourg et le Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE) de l'Université de La Rochelle.

En parallèle du projet MERMAID, une thèse a été réalisée aux Mines de Douai (Rizk 2015) afin de développer des outils de caractérisation des surfaces en environnement réels.

Le choix d'étudier des BEP (Bâtiment Energétiquement Performant) a été guidé par le fait que les exigences de la Réglementation Thermique actuelle imposent des niveaux de consommation de plus en plus bas (inférieurs à 50 kW m<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup> dans le cadre de la RT 2012) ce qui résulte en la construction de bâtiments de plus en plus isolés et étanches, où le renouvellement d'air est principalement assuré par le système de ventilation. Ces constructions récentes, qui deviendront des standards dans les décennies à venir, ont peu été étudiées jusqu'à présent et une meilleure connaissance des impacts de ces nouveaux bâtiments sur la qualité de l'air est nécessaire afin d'identifier d'éventuels effets négatifs. Le projet se focalise particulièrement sur les établissements recevant du public (ERP) de type établissement scolaire car les enfants représentent un public particulièrement sensible aux polluants (maladies respiratoires, asthmes) (Daisey, Angell, and Apte 2003; Annesi-Maesano

et al. 2013). La caractérisation chimique de ce type d'environnement est nécessaire pour mettre en évidence le risque potentiel pour la santé. Des campagnes de mesures dans des écoles et des crèches ont été réalisées en France (Michelot et al. 2011) et à l'étranger (Shendell et al. 2004) afin de caractériser les niveaux de pollution présents, principalement basés sur des mesures moyennées sur quelques jours, sur la base d'échantillonneurs passifs et les risques qui y sont associés (Sofuoglu et al. 2011; de Gennaro et al. 2013). Des niveaux importants de COV ont été observés dans les différentes études avec des facteurs de risque pouvant être élevés en particulier sur le formaldéhyde. Dans ce contexte, des démarches ont été entreprises par le gouvernement français sur la surveillance de la qualité de l'air intérieur (QAI) dans les ERP (décret du 2 décembre 2011 prévu par la loi Grenelle 2). Ce décret avait prévu un contrôle périodique des niveaux de concentration de deux substances jugées prioritaires et pour lesquelles des valeurs guides et des valeurs limites d'intervention rapide (JORF 2012) ont été définies : le formaldéhyde ( $<30/100 \mu\text{g m}^{-3}$ ), et le benzène ( $<5/10 \mu\text{g m}^{-3}$ ), connues comme substances cancérigènes. Ce contrôle prendra également en compte l'indice de confinement ( $<3/5$ ), calculé à partir des niveaux en dioxyde de carbone, et indicatif d'une sous ventilation. Les établissements recevant le public le plus sensible (crèches et écoles maternelles), devaient mettre en application ce décret avant le 1<sup>er</sup> janvier 2015 mais ces mesures ont été repoussées à 2018 pour l'instant et vont être assouplies en raison de leur coût et de la mise en place difficile. Les résultats de la campagne pilote nationale (2009-2011; 310 établissements) a montré que 89 % d'entre eux ont une concentration moyenne annuelle en formaldéhyde inférieure à la valeur réglementaire, 99 % en ce qui concerne le benzène, et 73 % présentent un indice de confinement inférieur à 3 (Michelot et al. 2011), assimilé à un renouvellement d'air suffisant. Malgré ces résultats rassurants, on peut noter qu'ils ont été obtenus sur un parc représentatif français, constitué en majorité de bâtiments construits depuis plusieurs dizaines d'années ne prenant donc pas en compte les bâtiments les plus récents répondant aux contraintes de la réglementation thermique en vigueur.

Dans le cadre de MERMAID, ce type de mesure a donc également été réalisé dans 10 ERP, performants en énergie (Verriele et al. 2015b) afin d'identifier les potentiels différences en terme d'empreinte chimique et de niveaux de polluants dans ces bâtiments mais également

d'identifier un bâtiment représentatif pour les campagnes intensives. Cette étude montre que les niveaux de concentration en polluants sont globalement dans la moyenne des autres travaux, et que lorsque la ventilation est bien adaptée, cela conduit à une meilleure qualité de l'air (considérant le niveau de CO<sub>2</sub>, en occupation, par exemple). En effet, la ventilation est la plupart du temps modulée en fonction de l'occupation pour assurer le renouvellement d'air dans ces bâtiments en réduisant la consommation énergétique. Cependant, cette alternance de période de ventilation en occupation et de non ventilation en inoccupation peut amener à surestimer l'exposition des occupants par des mesures moyennées et met en avant la difficulté d'étudier la qualité de l'air dans ce type de bâtiment avec ces dispositifs (capteurs passifs).

A l'issue de ces précampagnes, deux campagnes intensives ont été réalisées dans l'un des 10 bâtiments. Ces campagnes ont pour objectif d'identifier les polluants présents et leurs sources dans un ERP énergétiquement performant, d'étudier l'influence des conditions environnementales (ensoleillement, ventilation, température...) sur leurs concentrations, et de mettre en évidence les processus menant à leur formation ou leur consommation par une confrontation modèle/expériences. En effet, même si différents modèles de QAI ont été développés, ils n'ont pas été confrontés à des mesures en environnements réels (à l'exception du modèle de Nazaroff (Nazaroff and Cass 1986), comparé à des mesures mais uniquement sur l'ozone et les NO<sub>x</sub>). Afin de mieux évaluer la représentativité du modèle développé dans MERMAID (INCA-Indoor), ce type de comparaison est réalisé. Cela requiert la caractérisation de l'environnement extérieur et intérieur avec des mesures résolues dans le temps des concentrations des espèces présentes.

### **3.2 Modèle INCA-Indoor**

Le modèle détaillé, INCA-Indoor (Mendez, Blond, et al. 2015), développé dans MERMAID, a été construit sur la base d'outils existants et dédiés à l'étude de la chimie atmosphérique mais a été modifié pour répondre aux besoins spécifiques de l'air intérieur. INCA-Indoor est un modèle de boîte développé à partir du modèle INCA (Hauglustaine et al. 2004) en utilisant le mécanisme chimique SAPRC-07 (Carter 2010). Ce modèle permet de simuler les



concentrations en COV et oxydants et d'analyser les contributions de leurs voies de production et de consommation. Plusieurs travaux de recherche ont porté sur la modélisation de l'air intérieur avec des niveaux de détails variables (Nazaroff and Cass 1986; Sarwar et al. 2002; Carslaw 2007; Carslaw et al. 2012; Terry et al. 2014). L'originalité de ce travail, en plus du niveau de détail jamais atteint auparavant (modélisation simultanée et dynamique des transferts de composés gazeux et de particules dans une pièce, avec représentation de leur couplage par la formation d'AOS), est que ce modèle peut être comparé à des mesures de terrain qui incluent à la fois les concentrations intérieures et extérieures de COV, et d'espèces inorganiques, et les concentrations intérieures des radicaux OH et HO<sub>2</sub>.

Afin de supporter l'implémentation des différentes parties du modèle, et juger de son aptitude à reproduire correctement l'évolution temporelle des concentrations en polluants dans une pièce, deux types de tests ont été entrepris. Le premier est une validation purement numérique (Mendez et al. 2015), par confrontation avec le modèle proposé par Carslaw (Carslaw 2007), qui constitue actuellement le modèle de référence pour la modélisation de la chimie en air intérieur. Le second est une comparaison (Mendez al. 2015b) avec des résultats expérimentaux issus de la campagne SURFin (Gomez Alvarez et al. 2013). Le modèle INCA-Indoor représente correctement la dynamique des profils de OH et HO<sub>2</sub> en forçant les conditions à l'intérieur (NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, 8 COV et HONO) de la pièce (absence de données extérieures). L'analyse des contributions des sources de OH montre effectivement que, dans ces conditions, la photolyse HONO peut être une source importante de OH. Il est à noter également que dans ces conditions, l'ozonolyse des alcènes est minime.

Une comparaison entre les profils mesurés obtenus dans le cadre de la présente étude lors des campagnes intensives et modélisés est en cours et un exemple pour une journée est présenté dans ce manuscrit. Le modèle INCA-Indoor a été utilisé pour simuler ces profils des en prenant en compte : (1) les dimensions de la pièce (volume, surfaces), (2) les sources d'émissions internes (données d'émission par mesure FLEC, voir paragraphe 4.3.1, (3) les concentrations extérieures de polluants (données mesurées au soufflage, voir paragraphe

4.2), (4) le débit de ventilation (déterminés par les tests avec CO<sub>2</sub>, voir paragraphe 4.1), (5) la quantité de photons mesurée par le spectroradiomètre LICOR (paragraphe 4.1.3). INCA-Indoor permet de simuler les espèces stables (COV, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, ...) mais également les espèces radicalaires.

### **3.3 Choix du bâtiment pour les campagnes intensives**

Les campagnes légères, dites "précampagnes" se sont déroulées dans 10 établissements scolaires récents énergétiquement performants de THPE (Très Haute Performance Energétique correspondant à une réduction de consommation de 20 % par rapport à une consommation de référence) à énergie positive (PEB : Positive Energy Building fournissant plus d'énergie qu'ils n'en consomment) en régions Nord-Pas-de-Calais et Alsace ont eu pour objectif d'étudier la QAI dans ce type de bâtiment mais également de choisir le bâtiment le plus adapté pour la réalisation des campagnes intensives. Dans chaque établissement, les mesures ont été réalisées dans une salle de classe, et à l'extérieur du bâtiment pendant 4 ou 5 jours. Elles ont eu lieu en conditions normales d'occupation et en conditions inoccupées, lors de périodes de vacances scolaires pour la plupart, afin d'identifier et différencier les polluants liés au bâtiment et aux occupants.

Plusieurs paramètres ont été mesurés : CO<sub>2</sub> (indicateur de confinement), humidité et température (paramètres de confort) par capteurs avec un pas de 10 min, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, et COV grâce à des échantillonneurs passifs (Radiello) exposés sur 4.5 jours, et analysés par TD-GC-FID/MS et HPLC-UV et les particules fines (Particulate Matter : PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>) par prélèvements actifs (pompage) sur filtres, analysés par pesée. Les taux de ventilation ont été mesurés en début ou fin de semaine par un anémomètre (Swemaflow).

Plus de 150 COVs ont été identifiés et quantifiés (Verrielle et al. 2015). Les ratios des concentrations intérieur/extérieur montrent clairement qu'à l'exception du benzène, l'ensemble des sources est principalement intérieur. Les COV les plus abondants sont les cétones et les aldéhydes puis les aromatiques. Les alcanes sont présents en quantités variables selon le bâtiment. Il faut noter la présence dans la majorité des bâtiments et/ou en

quantité significative de 2 cétones (l'acétone et la butanone), 3 aldéhydes (propanal, pentanal, benzaldéhyde), 1 alcool (butanol) et quelques alcanes légers (hexane, heptane). Les profils des différents bâtiments sont différents les uns des autres et la répartition entre familles chimiques est variable. Afin de choisir le bâtiment le plus adapté aux campagnes intensives, différents paramètres ont été considérés et notamment les niveaux de concentration des polluants majoritaires par rapport à la moyenne du parc étudié (Figure 64).

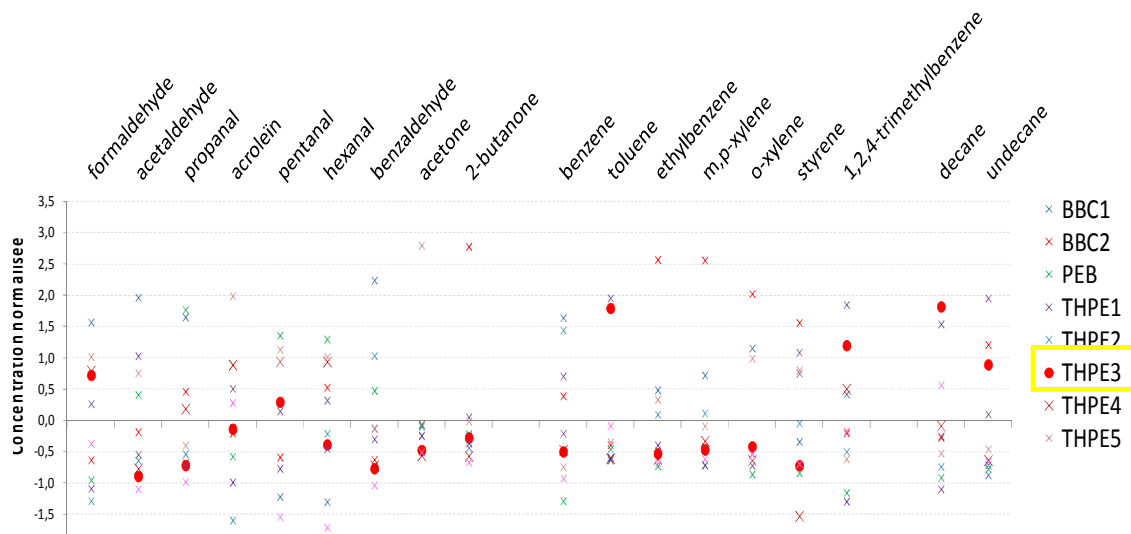


Figure 64 : Concentrations des espèces mesurées dans les différents bâtiments (BBC : Bâtiment Basse Consommation, PEB : Bâtiment Énergétiquement Performant, THPE : Très Haute Performance Énergétique)

Compte tenu des résultats, le bâtiment le plus représentatif, c'est-à-dire avec des résultats proches de la moyenne est le THPE3. De plus, ce collège présente l'avantage d'avoir des salles de classe exposées plein sud, et les espèces présentes sont relativement peu nombreuses. Seul le toluène est présent en concentration assez élevée. C'est donc cet établissement qui a été choisi pour les campagnes intensives. De plus, ce bâtiment permet une installation facile au niveau des accès et de l'implantation des équipements.

### 3.4 Organisation des campagnes intensives

Deux campagnes intensives ont été réalisées dans le collège THPE 3 de Maubeuge en avril-mai 2014 et février-mars 2015 dans le but à la fois de caractériser la dynamique d'un maximum d'espèces présentes dans le bâtiment et à l'extérieur mais également de fournir une base de données à la fois pour les paramètres d'entrée du modèle INCA-Indoor et pour les comparaisons modèle/expériences. Ces comparaisons et l'analyse des résultats doivent permettre de mieux comprendre les phénomènes chimiques qui se déroulent dans le bâtiment et d'identifier la part d'une éventuelle chimie secondaire sur les niveaux de concentration en polluants (exemple : formaldéhyde ayant des sources primaires et secondaires, particules fines,...). Cette étude permet aussi d'étudier l'effet de la ventilation contrôlée sur la qualité de l'air intérieur dans les bâtiments performants en énergie et de la comparer avec les bâtiments conventionnels étudiés dans la littérature. L'étude des profils de concentration des polluants permet de déterminer le programme le plus approprié pour assurer une bonne qualité de l'air tout en minimisant la consommation d'énergie.

Un ensemble de mesures a donc été réalisé à différents endroits stratégiques. Elles consistent à caractériser:

- les paramètres physiques de la pièce (T, RH, ventilation, lumière),
- les apports extérieurs,
- les sources intérieures, les comportements des surfaces (paragraphe 4.3),
- les radicaux HO<sub>x</sub> et la chimie associée.

#### 3.4.1 Description du bâtiment et des points de mesure

La salle de classe sélectionnée pour les campagnes de terrain intensives (M2, Figure 65) était dans la même aile du bâtiment que la pièce étudiée au cours de la précampagne (M1), mais avait l'avantage d'être attenante à deux salles où l'installation du matériel était possible (I1 et I2). Les fenêtres des salles sont exposées au sud (210 °) afin de favoriser le chauffage solaire comme souvent dans ce type de bâtiment. Deux prises d'air sont présentes dans la salle du côté des fenêtres, une extraction est installée du côté du couloir. L'air apporté

provient d'une unité de traitement d'air double flux avec récupération de chaleur et préchauffé à 19 ° C. La source d'entrée d'air est située dans la cour de récréation.

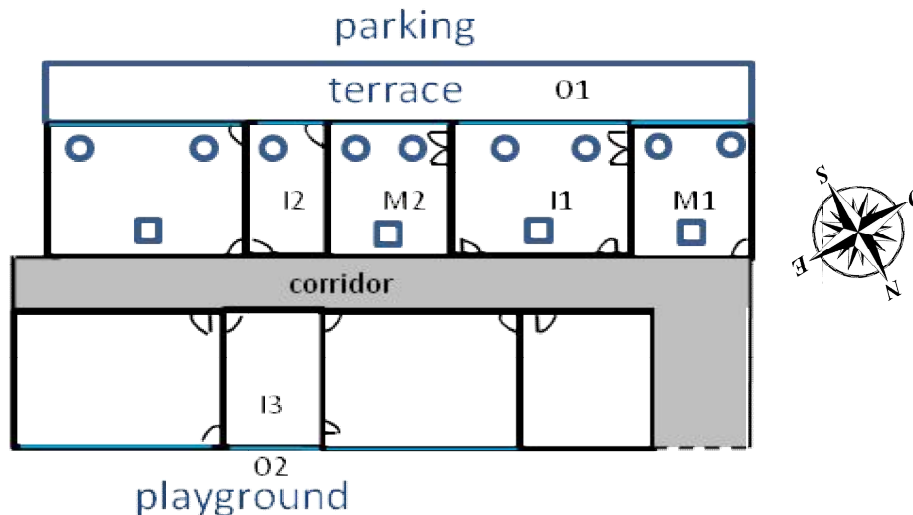


Figure 65 : Lieu de mesure pour la campagne intensive (O1 : mesures extérieures terrasse, M1 : salle de travail pendant les campagnes intensives et salle de mesure pour la précampagne, I1 : salle instrumentation principale, M2 : salle de mesure, I2 : salle instrumentation, I3 : salle instrumentation pour mesures extérieures côté cour de récréation (analyseurs), cercles : bouches de soufflage et carrés : bouches d'extraction)

Le programme de ventilation est basé sur la présence des élèves. La ventilation est activée pendant 4 périodes et arrêtée pendant 4 périodes (pause du matin, pause déjeuner, pause après-midi et nuit). Ce programme est utilisé du lundi au vendredi à l'exception du mercredi après-midi (pas de cours). Ceci a été choisi afin de limiter le temps de ventilation, et donc de réduire la consommation d'énergie. Les mesures effectuées au cours de la précampagne ont montré que ce choix de programmation est bien adapté d'après les niveaux de CO<sub>2</sub> observés pendant l'occupation (Verrielle et al. 2015).

Les mesures effectuées au cours des campagnes intensives ont été réalisées à 5 endroits différents :

- Intérieur : dans la salle M2 à la sortie de la ventilation, c'est-à-dire au soufflage,

- Intérieur : dans la salle M2 au milieu de la pièce (appelé « intérieur » dans les légendes),
- Extérieur : sur la terrasse (O1, Figure 65),
- Extérieur : dans la cour de récréation,
- Intérieur : en sortie de la Centrale de Traitement de l'Air (CTA).



Figure 66 : Photo de la salle de mesure

Pour la plupart des mesures de la première campagne, les prélèvements ont été effectués au soufflage, au milieu de la salle et à l'extérieur au O1, de manière simultanée ou alternative afin de localiser toutes les lignes d'échantillonnage et d'instruments du même côté du bâtiment. Afin d'étudier plus précisément l'effet de filtration de la ventilation sur les polluants extérieurs (ozone,  $\text{NO}_x$ ), quelques mesures extérieures ont été effectuées à la fin de la première campagne avec des analyseurs placés en I3, de l'autre côté du couloir, afin de prélever et mesurer les  $\text{NO}_x$  et l'ozone à proximité de la prise d'air en O2. Lors de la deuxième campagne, une caractérisation plus détaillée de l'air extérieur a été réalisée en installant sur toute la durée de la campagne des analyseurs  $\text{NO}_x$ , ozone et COV en O2.

Les campagnes intensives ont duré deux semaines chacune. Elles ont été précédées d'une semaine de caractérisation des surfaces (émission, sorption, (Rizk 2015)) et d'installation de tous les instruments de la campagne intensive et suivies à nouveau des mesures de surface. La première campagne intensive s'est déroulée du lundi 21 avril au vendredi 2 mai 2014. La

seconde campagne intensive s'est déroulée du lundi 23 février au vendredi 6 mars 2015. Les deux périodes ont été choisies pour représenter deux saisons différentes (printemps / hiver) et le potentiel effet des moyens de chauffage.

### 3.4.2 Instruments déployés

Les instruments déployés lors des campagnes intensives sont reportés dans le Tableau 18. Ils étaient pour la plupart (PTR-MS, analyseurs, GC, FAGE (partie laser), analyses particulières, etc) installés dans la salle I1. Seules les lignes de prélèvement, les sondes de température, RH, CO<sub>2</sub>, les capteurs PAR, le spectroradiomètre LICOR, les instruments de mesure de HONO et le FAGE (partie cône + cellules de mesures) étaient directement installés dans la salle de mesure.

Tableau 18 : Paramètres mesurés et matériel déployé (en rouge : ajout pour la deuxième campagne, en gris : en fonctionnement seulement sur la première campagne)

Instrument	Laboratoire	Paramètres mesurés	Lieu de prélèvement			Type de mesure	Résolution temporelle
			Intérieur	Soufflage	Extérieur		
Testo 1	Mines	CO <sub>2</sub> , RH, T	x			continue	1 min
Testo 2	Mines	vitesse de vent, T		x		continue	1 min
Testo 3	Mines	vitesse de vent, T	x			continue	1 min
sonde 1	Mines	RH, T	x			continue	5 min
sonde 2	Mines	RH, T	x			continue	5 min
sonde 3	Mines	RH, T			x	continue	5 min
sonde 4	Mines	RH, T			x	continue	5 min
On-line GC-MS	Mines	C2-C9 COV	x	x		alternative	120 min
On-line GC-FID	Mines	C2-C9 COV	x	x		alternative	120 min
On-line GC-COVO	Mines	COVO	x	x		alternative	120 min
PTR-ToF-MS 1	PC2A	COV	x		x	alternative	10 min
PTR-ToF-MS 2	Mines	COV	x	x		alternative	10 min
analyseur ozone 1	PC2A	ozone	x			continue	1 min
analyseur ozone 2	PC2A	ozone		x		continue	1 min

CHAPITRE 4. ETUDE DE LA QUALITE DE L'AIR INTERIEUR : CAMPAGNES MERMAID

analyseur ozone 3	ICPEES	ozone			x	continue	1 min
analyseur NOx 1	PC2A	NO, NO2	x			continue	1 min
analyseur NOx 2	PC2A	NO, NO2		x		continue	1 min
analyseur NOx 3	ICPEES	NO, NO2			x	continue	1 min
analyseur CO	ICPEES	CO			x	continue	1 min
analyseur CO	PC2A	CO	x			continue	1 min
analyseur BTEX 1	PC2A	BTEX	x			continue	1 min
analyseur BTEX 2	ICPEES	BTEX		x		continue	15 min
analyseur BTEX 3	Mines	BTEX			x	continue	10 min
microanalyseur BTEX	ICPEES	BTEX	x			continue	10 min
analyseur formaldéhyde 1	ICPEES	formaldéhyde	x			continue	10 min
analyseur formaldéhyde 2	ICPEES	formaldéhyde		x		continue	10 min
microanalyseur formaldéhyde	ICPEES	formaldéhyde	x			continue	1 min
analyseur SO2	PC2A	SO2			x	continue	1 min
QCL	PC2A	HONO	x			continue	10 min
BBCEAS	LPCA	HONO	x			continue	1 min
SMPS+APS	PC2A	taille des particules		x		continue	5 min
FAGE	PC2A	OH, HO2, réactivité		x		continue	10 min
LICOR	LISA	intensité lumineuse		x		continue	10 min
Capteurs PAR	PC2A	intensité lumineuse	x		x	continue	1 min
Cartouches	ICPEES	aldéhydes	x		x	continue	1-4 H
Filtres	ICPEES	particules/HAP	x		x	continue	3-4 j

Lors de la première campagne, le FAGE était dans sa configuration deux cellules de mesure, développée dans le chapitre 2. La puissance laser utilisée était de 14 mW en sortie du laser et de 1.7 mW dans la cellule OH et 1.4 mW dans la cellule HO<sub>2</sub>. Il était placé dans la salle M2, du côté de la salle d'instrumentation, face aux fenêtres et à environ 1 mètre de la bouche de soufflage (Figure 67). Le choix de ce positionnement a été fait afin d'être dans des conditions



optimales d'ensoleillement direct et avec la contrainte de distance entre le laser, la pompe et l'électronique et les cellules de mesures.

Lors de la deuxième campagne, le FAGE était dans sa configuration trois cellules de mesure, développée dans le chapitre 2 (deux pour la quantification et une pour la réactivité). La puissance laser utilisée était de environ 30.8 mW en sortie du laser, de 4 mW dans la cellule OH, 3.6 mW dans la cellule HO<sub>2</sub> et 5.7 mW dans la cellule de réactivité. Il était placé au même endroit que lors de la première campagne pour la partie quantification et dans la salle d'instrumentation pour la partie réactivité, le point de prélèvement étant principalement au proche du FAGE quantification.

Le LICOR et les détecteurs PAR ont été utilisés afin de caractériser la quantité de lumière dans la pièce. Le LICOR LI-1800 est un spectroradiomètre qui permet une analyse spectrale de la lumière alors que les détecteurs PAR (moins coûteux, plus compacts) permettent une mesure globale de la radiation lumineuse entre 400 et 800 nm (voir paragraphe 4.1.3). Ne disposant, en prêt par le laboratoire LISA, uniquement d'un LICOR, une quinzaine de détecteurs PAR ont été utilisés en complément. Le LICOR était placé devant le FAGE et les capteurs PAR sur et autour du FAGE ainsi que dans toute la pièce. Pour la seconde campagne, le LICOR n'a pas fonctionné, seuls les capteurs PAR ont été utilisés.

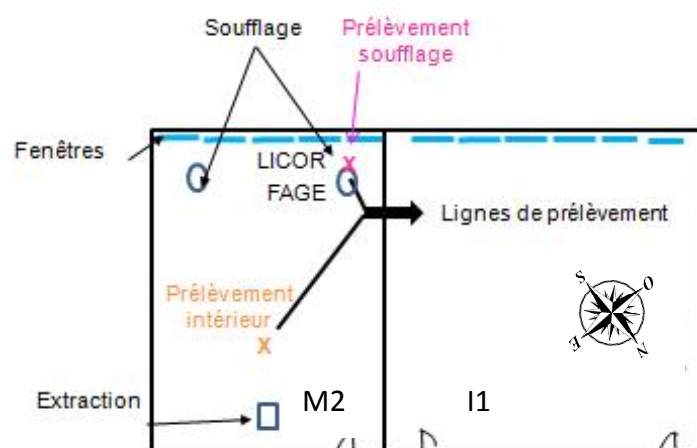


Figure 67 : Schéma de positionnement du FAGE, du LICOR et des lignes de prélèvement

## 4. Résultats des campagnes intensives

### 4.1 Caractérisation physique de la pièce étudiée (conditions de ventilation, paramètres de confort et lumière)

#### 4.1.1 Conditions de ventilation

La pièce de mesure a été caractérisée ponctuellement pour le taux de ventilation et en continue concernant la température et l'humidité. Le taux de ventilation a été mesuré par deux méthodes :

- par un anémomètre (Swemaflow), par mesure du débit entrant ou sortant des bouches de soufflage et d'extraction. Ces mesures ont du être réalisés par portion de bouches (plus grandes que le prélèvement du Swemaflow),
- en suivant la décroissance de concentration de CO<sub>2</sub> après son injection.

Les deux techniques ont donné des résultats similaires. Quand la ventilation est active, le débit mesuré par décroissance du CO<sub>2</sub> est de 300 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>, ce qui donne un taux de renouvellement d'air de 2.1 h<sup>-1</sup>. Quand la ventilation est inactive, le débit d'air est de 30 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>, cela correspond aux fuites d'étanchéité de la pièce et au débit d'air pompé par les différents instruments. Ce taux de ventilation est inférieur à la réglementation française qui impose 18 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> par adulte et 15 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> par enfant ce qui ferait 560 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> pour une classe de 36 élèves et un professeur (capacité de la salle). Cependant les niveaux de CO<sub>2</sub> mesurés durant les précampagnes étaient tout à fait acceptables compte tenu du nombre réel d'occupants dans la salle (au maximum 25 élèves), en dessous de 1000 ppm en général, avec quelques pics à 1500 ppm.

La ventilation dans le bâtiment fonctionne, en conditions normale d'occupation, pendant les heures de cours et est coupée durant les récréations et la pause du midi, elle est également arrêtée le week-end. Pour les besoins de la campagne et des spécificités de certains instruments, ces horaires de fonctionnement ont été modifiés à certains moments. Ces périodes sont définies dans le programme de gestion de la ventilation. Afin de suivre en temps réel le fonctionnement ou non de la ventilation, une sonde de mesure de la vitesse de

vent a été installée en sortie d'une bouche de soufflage pendant toute la durée de la campagne. La vitesse de vent mesurée était de 1 à 2 m s<sup>-1</sup> en condition de ventilation, mais pouvait baisser ou être instable à certains moments en raison d'ouvertures de portes, du vent à l'extérieur, de perturbations dans les salles avoisinantes ou encore lorsque l'on ouvrait les fenêtres. Dans ces conditions, un apport d'air des pièces voisines est à suspecter. Le Tableau 19 récapitule les horaires de fonctionnement de la ventilation dans la salle sur la période de la première campagne. Les conditions du 21 et 22 avril correspondent aux conditions réelles d'utilisation du bâtiment.

Tableau 19 : Récapitulatif des conditions de ventilation lors de la première campagne de mesure

		Ventilation 1		Ventilation 2		Ventilation 3		Ventilation 4	
		début	fin	début	fin	début	fin	début	fin
<b>Lundi</b>	<b>21/04/2014</b>	08:10	09:45	10:10	11:45	13:35	15:00	15:25	17:15
<b>Mardi</b>	<b>22/04/2014</b>	08:10	09:45	10:10	11:45	13:35	15:00	15:25	17:15
<b>Mercredi</b>	<b>23/04/2014</b>	08:10	09:45	10:10	11:45	13:35	15:00	15:25	17:15
<b>Jeudi</b>	<b>24/04/2014</b>	08:20	09:45	10:10	11:45	13:35	15:00	15:25	17:15
<b>Vendredi</b>	<b>25/04/2014</b>	08:20	09:45	10:10	11:45	13:35	15:00	15:25	17:15
<b>Samedi</b>	<b>26/04/2014</b>	sans ventilation							
<b>Dimanche</b>	<b>27/04/2014</b>								
<b>Lundi</b>	<b>28/04/2014</b>	08:20	09:45	10:10	11:45	13:35	15:00	15:25	17:15
<b>Mardi</b>	<b>29/04/2014</b>	08:20	09:45	10:10	11:45	13:35	15:00	15:25	17:15
<b>Mercredi</b>	<b>30/04/2014</b>	08:20	09:45	10:10	11:45	13:35	15:00	sans ventilation	
<b>Jeudi</b>	<b>01/05/2014</b>	07:20	09:45	10:10	11:45	13:35	15:00	sans ventilation	
<b>Vendredi</b>	<b>02/05/2014</b>	07:20	09:45	10:10	11:45	13:35	15:00	15:25	17:15

Lors de la deuxième campagne, les horaires des cycles de ventilation en utilisation classique du bâtiment ont été conservés les deux premiers jours uniquement (légèrement différentes des conditions de la première campagne) et modifiés ensuite pour des raisons de synchronisation de prélèvements et injections diverses, ils sont présentés dans le Tableau 20 ci-dessous. Des plages plus longues de ventilation ont été choisies. De plus, des périodes d'ouverture de fenêtres et de la porte du couloir ont été réalisés.

Tableau 20 : Récapitulatif des conditions de ventilation

		Nuit	Ventilation 1		Ventilation 2		Ventilation 3		Ventilation 4	
		fin	début	fin	début	fin	début	fin	début	fin
<b>Lundi</b>	<b>23/02/2015</b>		08:10	09:45	10:10	11:45	13:30	15:00	15:20	17:20
<b>Mardi</b>	<b>24/02/2015</b>		08:10	09:45	10:10	11:45	13:30	15:00	15:20	17:20
<b>Mercredi</b>	<b>25/02/2015</b>		08:10	09:45	10:10			15:00	15:20	17:20
<b>Jeudi</b>	<b>26/02/2015</b>		08:10							
<b>Vendredi</b>	<b>27/02/2015</b>	05:10	08:10					ouverture fenêtre 16:15- 17:20		20:10
<b>Samedi</b>	<b>28/02/2015</b>		08:10					ouverture fenêtre 16:15- 17:15		
<b>Dimanche</b>	<b>01/03/2015</b>	08:10	sans ventilation							ouverture fenêtre 17:58- 18:57
<b>Lundi</b>	<b>02/03/2015</b>		08:10	09:45	10:10	11:45	13:30			17:20
<b>Mardi</b>	<b>03/03/2015</b>		08:10	09:45	10:10	11:45	13:30			17:20
<b>Mercredi</b>	<b>04/03/2015</b>		08:10	09:45	10:10	11:45	13:30		ouverture porte couloir 17:10-18:40	17:20
<b>Jeudi</b>	<b>05/03/2015</b>		08:10							20:10
<b>Vendredi</b>	<b>06/03/2015</b>		08:10							20:10

#### 4.1.2 Paramètres de confort (T, RH)

La température et l'humidité relative (RH) ont été mesurées en continu sur toute la campagne, leurs profils pour la première campagne sont présentés Figure 68 et Figure 69. On observe pour ces deux paramètres des comportements similaires à l'extérieur et à l'intérieur mais les températures sont plus élevées à l'intérieur (Tableau 21), en lien avec la bonne étanchéité du bâtiment. Les variations à proximité des fenêtres sont plus importantes du fait de l'ensoleillement. L'humidité relative est plus élevée à l'extérieur, liée à des températures plus basses. La concentration absolue en vapeur d'eau est équivalente entre l'intérieur et l'extérieur.

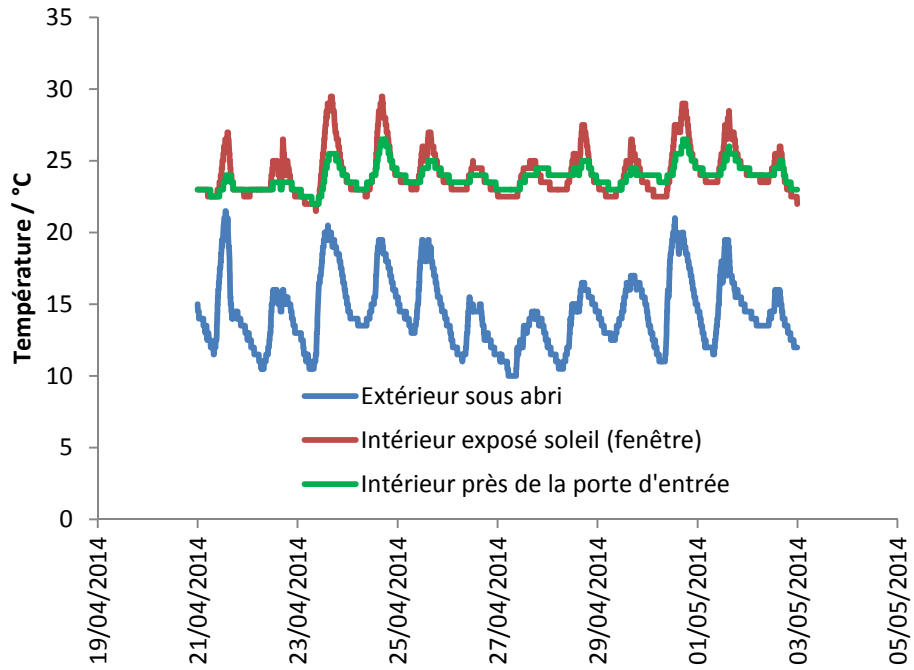


Figure 68 : Niveaux de température à l'extérieur et l'intérieur du 21/04/2014 au 02/05/2014

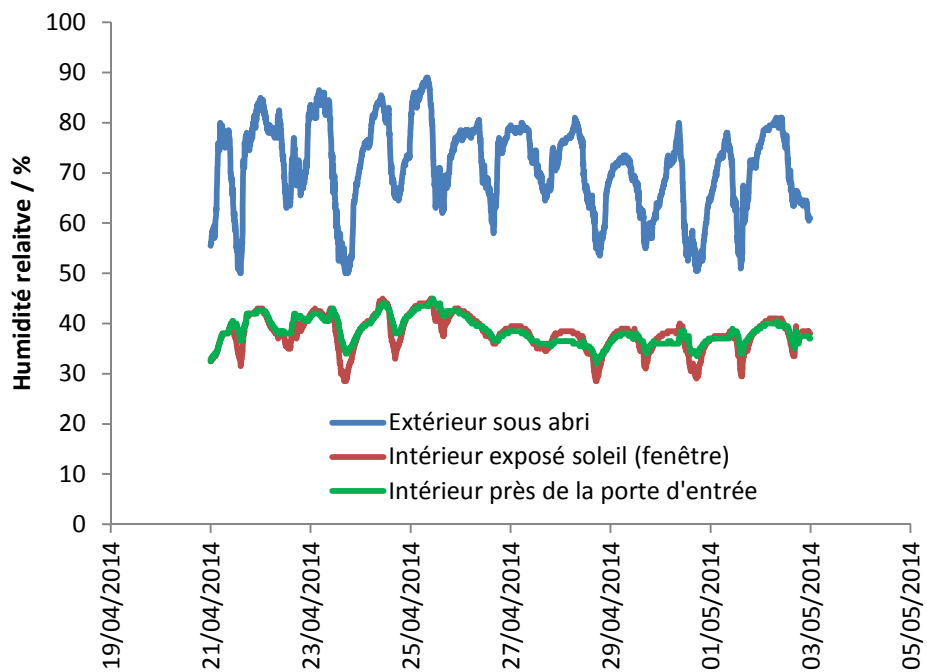


Figure 69 : Niveaux d'humidité relative à l'extérieur et l'intérieur du 21/04/2014 au 02/05/2014

Tableau 21 : Paramètres de confort T et RH, 1<sup>ère</sup> campagne

	Extérieur		Intérieur exposé soleil		Intérieur près de la porte d'entrée	
	T (°C)	RH (%)	T (°C)	RH(%)	T (°C)	RH(%)
<b>Minimum</b>	6.0	33.5	19.0	22.0	19.0	22.0
<b>Maximum</b>	21.5	96.0	26.5	59.0	26.5	59.0
<b>Médiane</b>	13.5	65.5	23.0	36.5	23	36.5
<b>Moyenne</b>	13.5	65.0	23.0	36.1	23	36.1
<b>Ecart-type</b>	2.8	13.1	1.2	6.1	1.2	6.1

La deuxième campagne s'est déroulée en février et mars 2015, donc en conditions hivernales. Les températures et l'humidité relative extérieures sont donc inférieures et supérieure respectivement à celles de la première campagne. En revanche, les paramètres de confort intérieurs sont similaires en termes d'humidité relative et légèrement inférieurs en termes de température dans la salle malgré la différence de saison (Tableau 22).

Tableau 22 : Paramètres de confort T et RH, 2<sup>ème</sup> campagne

	Extérieur		Intérieur exposé soleil		Intérieur près de la porte d'entrée	
	T (°C)	RH (%)	T (°C)	RH(%)	T (°C)	RH(%)
<b>Minimum</b>	2.5	40.5	15.5	22.5	15.5	22.5
<b>Maximum</b>	16.5	97.2	25.5	56.0	25.5	56.
<b>Médiane</b>	6.5	77.5	21.5	31.5	21.5	31.5
<b>Moyenne</b>	6.7	77.0	21.5	31.8	21.5	31.9
<b>Ecart-type</b>	2.6	9.4	1.3	4.1	1.3	4.1

### 4.1.3 Caractérisation de la lumière dans la pièce

La transmission de la lumière à l'intérieur, en terme d'intensité et de distribution spectrale, ayant un impact direct sur la photochimie, la chimie intérieure et les concentrations des oxydants, la caractérisation de la lumière dans la pièce étudiée est donc un élément nécessaire pour la compréhension des phénomènes y prenant place. La gamme spectrale de transmission de la lumière dans les environnements intérieurs est limitée par les caractéristiques du vitrage des fenêtres. Des travaux de la littérature montrent que seuls les radiations avec une longueur d'onde supérieure à 320 nm sont transmises par des fenêtres (Lim and Kim 2010). Peu de données sont disponibles concernant les pourcentages de transmission des fenêtres. Plusieurs études mentionnent des transmissions dans différents domaines spectraux : une étude réalisée dans deux bâtiments dans des environnements différents montre que le flux de photons à l'intérieur représente 70 % dans le visible (400-760 nm) et 25 % dans l'UV (300-400 nm) du flux extérieur pour le premier bâtiment et le flux de photons représente 80 % dans le visible et 30 % dans l'UV du flux extérieur pour le deuxième bâtiment (Drakou et al. 1998) et également des travaux menés dans un musée qui ont permis d'observer que 0.7 % de la lumière dans le visible arrivant sur le toit était transmise à l'intérieur par la lucarne et 0.15 % dans l'UV sur les mêmes gammes de longueurs d'onde (Nazaroff and Cass 1986).

Des mesures réalisées dans différents bâtiments dont ceux de la précampagne MERMAID montrent que cette gamme de transmission des fenêtres dépend du type de fenêtre et en particulier des traitements anti-réflexion dans l'IR ou des films de protection antieffraction sur les fenêtres du rez-de-chaussée coupant les radiations en dessous de 400 nm.

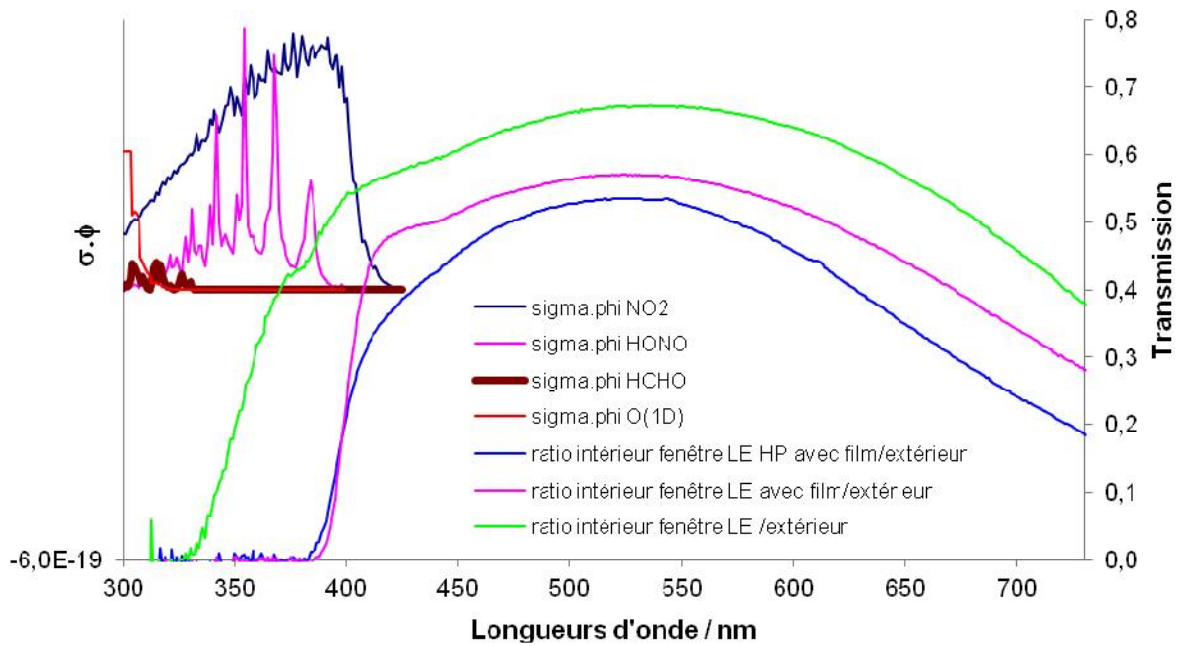


Figure 70 : Exemples de transmission de différents types de fenêtres et des spectres d'absorption de différentes espèces présentes en environnement intérieur (LE : Low Emissivity, HP: High Performance)

La gamme de longueur d'onde disponible à l'intérieur avec des fenêtres de type du premier étage permet donc la photolyse de  $\text{NO}_2$  et de HONO. De plus, l'intensité de la lumière varie avec la distance à la fenêtre, le moment de la journée et l'orientation. Par exemple, l'intensité du rayonnement UV-A diminue de 68 % entre 1 et 2 m et de 87 % entre 1 et 3 m, selon l'étude dans un espace modèle de Lim et al (Lim and Kim 2010).

Pendant la première campagne, deux types d'instruments ont été utilisés pour mesurer les émissions de lumière entrant dans la salle: un LICOR et des détecteurs PAR (Photosynthetically Active Radiation). Un LICOR Li-1800 (du laboratoire LISA) était placé dans la pièce pour mesurer l'irradiance spectrale, les flux photons. Son récepteur est de type cosinus avec un champ de 180 °. Le monochromateur est un réseau holographique, de type motor-driving scanning qui disperse le rayonnement dans ses composantes spectrales, avec des filtres à l'entrée qui rejettent l'énergie hors bandes et de réduisent la lumière parasite.



L'irradiance obtenue est utilisée pour calculer les fréquences de photolyse J (de HONO, par exemple) en utilisant :

$$J = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} F(\lambda) \times \sigma(\lambda) \times \varphi(\lambda) \quad (\text{E 33})$$

avec F le flux actinique ( $\text{photons cm}^{-2} \text{ nm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) donnée par le LICOR,  $\sigma(\lambda)$  de la section transversale de la molécule à la longueur d'onde  $\lambda$  ( $\text{cm}^2$ ) et  $\varphi(\lambda)$  le rendement quantique (probabilité) de photodissociation de la molécule à la longueur d'onde de  $\lambda$  (sans unité).

A titre comparatif, les  $J_{\text{HONO}}$  mesurés sur les campagnes MERMAID et SURFin, sont du même ordre de grandeur avec un maximum de  $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  sur MERMAID et  $1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  sur SURFin.

Les mesures de transmission de l'ensemble des fenêtres ont été réalisées avec le LICOR et sont présentées Figure 71.

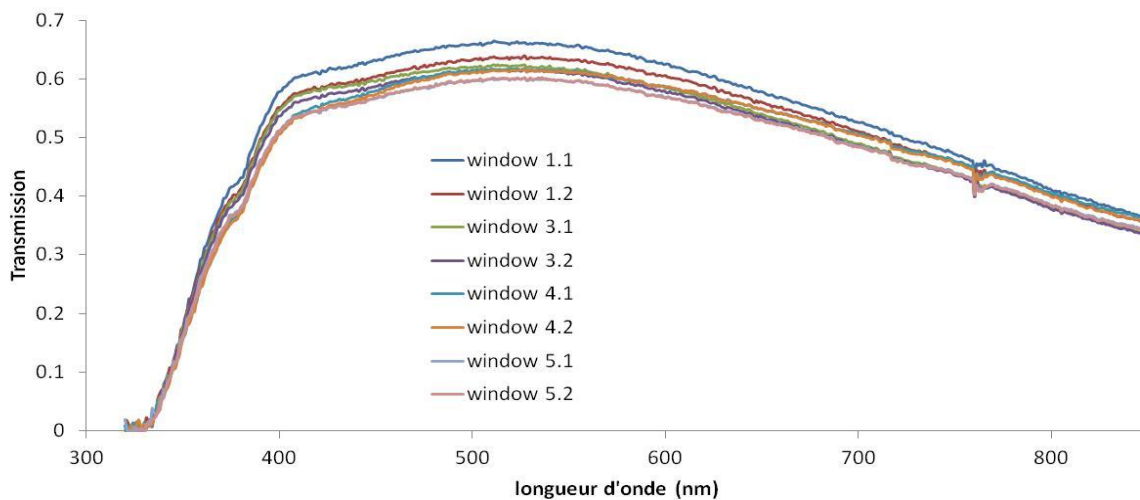


Figure 71 : Transmission des fenêtres mesurées par le LICOR

Les niveaux de transmission sont assez proches de ceux de Drakou et de la campagne SURFin. Ces valeurs sont très supérieures à celles utilisées dans le scénario de base modélisé de Carslaw (Carslaw 2007).

Tableau 23 : comparaison des niveaux de transmission en fonction du domaine spectral de différentes études

Gamme de longueurs d'onde	Carslaw	Nazaroff	Drakou	SURFin	MERMAID
UV (300-400 nm)	3%	0.15%	30%	14%	19%
Visible (400-760 nm)	10%	0.7%	80%	42%	56%

Les détecteurs PAR (SOLEMS) sont des détecteurs quantiques mesurant un rayonnement dans le visible proche des spectres PAR et Lux, entre 400 et 750 nm. Ces cellules photovoltaïques en silicium amorphe ont une gamme d'éclairement de 1 à 2500  $\mu\text{moles de photons m}^{-2} \text{s}^{-1}$  ou 10-150 000 lux. Ils ont été étalonnés à partir des données de calibrage du LICOR. Ils ont été utilisés pour caractériser la répartition de la lumière dans la pièce. Un détecteur PAR a également été installé à l'extérieur de la pièce.

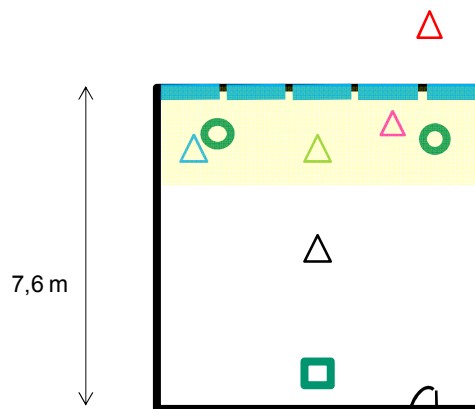


Figure 72 : Dispositions des capteurs PAR dans la salle de mesure et à l'extérieur sur le rebord de la fenêtre

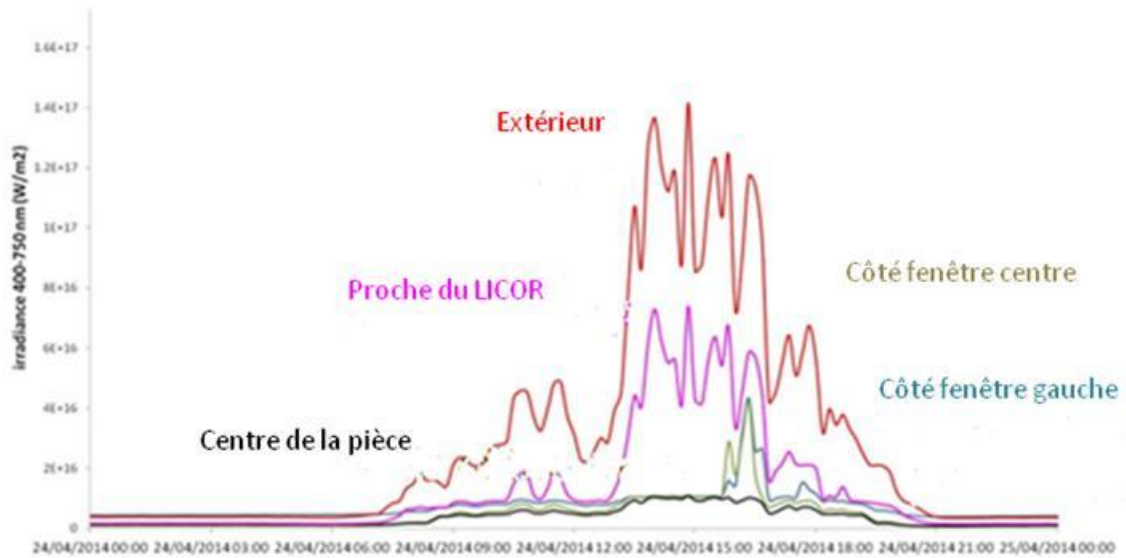


Figure 73 : Répartition de la lumière dans la pièce mesurée par les capteurs PAR

Les mesures prises à différents endroits de la pièce (Figure 73) montrent bien une forte hétérogénéité et une chute importante de la quantité de lumière entre la fenêtre (LICOR) et le milieu de la pièce (chute de 90%, dans la même gamme qu'observé par Lim et Kim). Le FAGE mesurant les concentrations en HOx en un point de la pièce, il est important de pouvoir quantifier à cet endroit la quantité de lumière. Le LICOR a donc été placé le plus près possible du FAGE mais des capteurs PAR ont également été placés de part et d'autre du cône FAGE pour plus de précision.

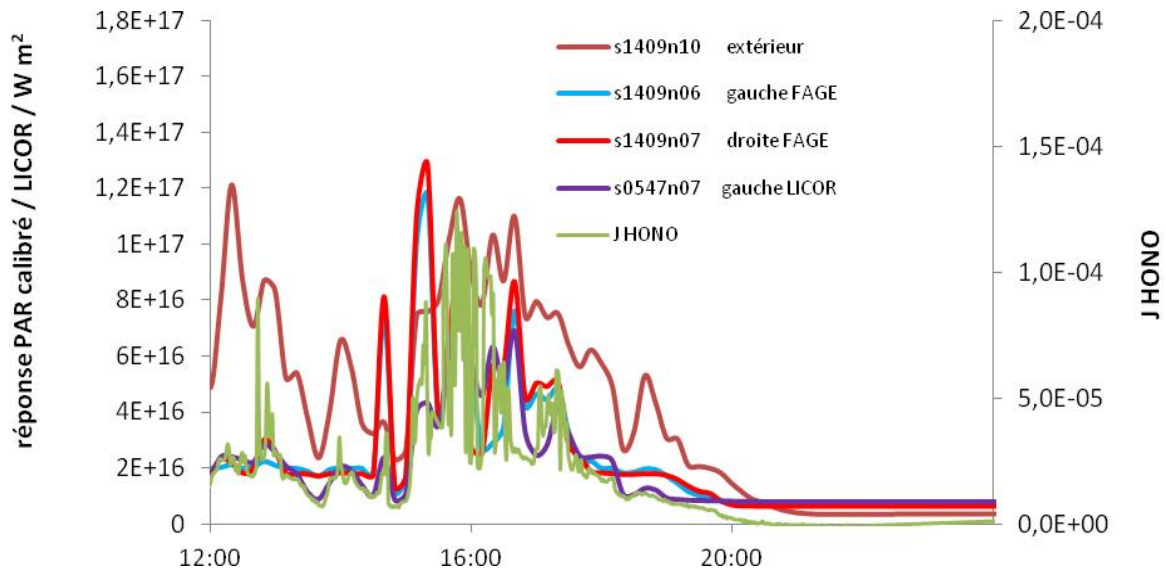


Figure 74 : Profils de lumière ( $J_{HONO}$ ) mesurés par les capteurs PAR et le LICOR

Lors de la seconde campagne, le LICOR n'a pas fonctionné. Mais la calibration des capteurs PAR par rapport au LICOR a été réalisée avant la première campagne et la comparaison des profils obtenus dans la pièce lors de la première campagne montre que les capteurs situés aux alentours du LICOR (FAGE gauche et droite et gauche LICOR, Figure 74) répondent de manière similaires au LICOR et au  $J_{HONO}$  avec une résolution moindre. Ces capteurs pourront donc être utilisés comme mesure indicative de la lumière et des  $J_{HONO}$ .

#### 4.2 Analyse des niveaux de concentration en polluants extérieurs : $NO_x$ et $O_3$

Les concentrations en  $NO_x$  et ozone ont été mesurées par plusieurs instruments à travers des lignes de prélèvements placées à différents endroits durant les campagnes (à la bouche de soufflage, au centre de la pièce de mesure ou encore à l'extérieur du bâtiment). Les analyseurs d'ozone et de  $NO_x$  ont été calibrés avant la campagne aux Mines Douai. Une comparaison de la réponse des différents instruments a été faite sur site durant la période d'installation avant la campagne en air zéro puis en prélevant au même endroit l'air de la pièce, pendant quelques heures. Une légère dérive du zéro a été observée lors de la campagne sur l'analyseur de  $NO_x$  (centre pièce) mais elle ne dépasse pas 2 ppb.

Les profils de concentration en ozone journaliers typiques de la première campagne sont présentés Figure 75, aux trois endroits de mesure : soufflage, intérieur (milieu de la pièce) et extérieur au niveau de la cour du collège ainsi que le profil intérieur modélisé par le modèle INCA. La vitesse de vent à la bouche de soufflage est présentée pour identifier l'état de la ventilation (active ou non). En raison de la disponibilité des instruments, les comparaisons sont faites séparément : intérieur et soufflage et extérieur et soufflage. Quand la ventilation est arrêtée, les niveaux de concentrations au soufflage et à l'intérieur sont proches et bas, moins d'une dizaine de ppb et sont environ 20 % plus faibles que les niveaux extérieurs. Quand la ventilation démarre, la concentration en ozone augmente immédiatement et atteint 80 % du niveau extérieur. En raison du débit d'air important dans la pièce, les pertes en ozone dans le circuit de ventilation sont minimales et les polluants extérieurs sont très facilement introduits à l'intérieur. Le ratio intérieur/extérieur est élevé en période de ventilation comparé à des salles non équipées de systèmes de ventilation (0.8). Elles sont équivalentes aux ratios mesurés avec des fenêtres ouvertes (Blondeau et al. 2005). L'ozone monte tout de même jusqu'à 30 ppb et reste stable durant toute la période active de ventilation et diminue doucement à l'arrêt de celle-ci par réaction non compensée par l'ajout venant de l'extérieur. Le week-end, avec ventilation les concentrations sont équivalentes et sans ventilation les niveaux observés sont relativement faibles et stables.

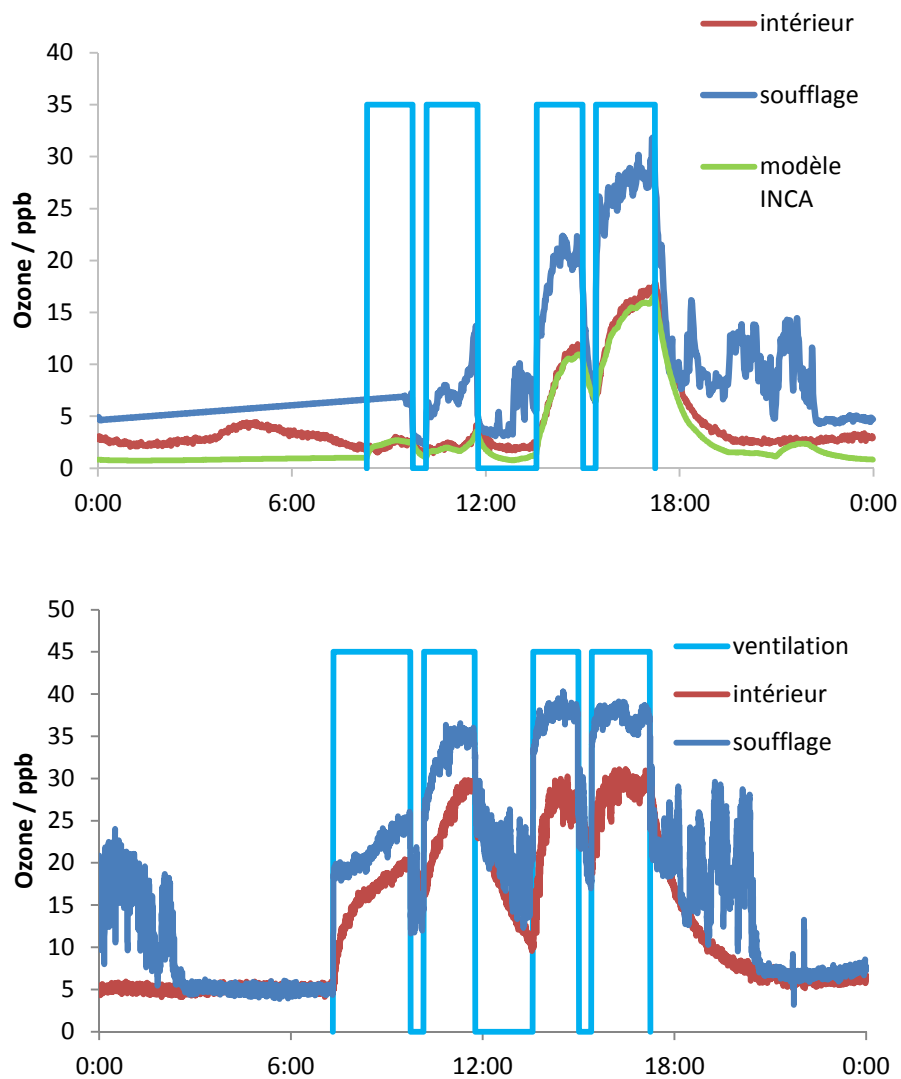


Figure 75 : Profils journaliers typiques de concentration en ozone intérieur et au soufflage, le 24/04/2014 (haut) et le 03/05/2014 (week-end, (bas))

Le profil modélisé représente bien les mesures réalisées au centre de la pièce. Les contributions des différents processus affectant la concentration d’ozone calculées par INCA-Indoor sont reportées dans le Tableau 24. En moyenne sur la journée, l’ozone est apporté par l’air extérieur à 77.6% tandis que le cycle chimique entre NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> produit 22.4% de l’ozone. Cette « production » d’ozone est cependant inférieure à la perte d’ozone par réaction avec NO. Ce cycle a donc tendance à consommer l’ozone. En conditions de

ventilation, la réactivité de l'ozone est majoritairement due à sa réactivité avec NO. INCA-Indoor affecte une vitesse de dépôt d'ozone  $vd = 0.03 \text{ cm s}^{-1}$ , le dépôt d'ozone par réaction avec les surfaces est une voie importante de dégradation de l'ozone et représente environ 36% de la perte d'ozone en condition de ventilation. La photolyse de l'ozone est négligeable. La réactivité de l'ozone avec les espèces organiques est limitée par les faibles concentrations d'alcènes.

Tableau 24 : Contributions des pertes et productions d'ozone

%	Perte O <sub>3</sub>					Production O <sub>3</sub>	
	O <sub>3</sub> + NO	O <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	hv O <sub>3</sub>	Dépôt	Réactivité	Apport extérieur	Réactivité
<b>Moyenne</b>	<b>35.8</b>	1.4	1.4	<b>59.0</b>	2.4	<b>77.6</b>	<b>22.4</b>
<b>à 8h30</b>	<b>61.1</b>	0.6	0.0	<b>35.6</b>	2.7	<b>97.9</b>	<b>2.0</b>
<b>à 14h</b>	<b>59.7</b>	1.0	2.0	<b>35.9</b>	1.3	<b>69.8</b>	<b>30.2</b>

Pour les NO<sub>x</sub>, les profils intérieur (mesuré et modélisé)/soufflage et soufflage/extérieur sont présentés (Figure 76) et peuvent donc être comparés. Sans ventilation, les niveaux de NO sont faibles et semblables à l'intérieur et au soufflage, ils sont influencés, mais de manière assez faible par le profil extérieur, lié à l'infiltration. Quand la ventilation démarre, les niveaux montent rapidement et les concentrations au soufflage sont alors proches des concentrations extérieures. En période de ventilation, la transmission de NO est totale entre l'extérieur et le soufflage.

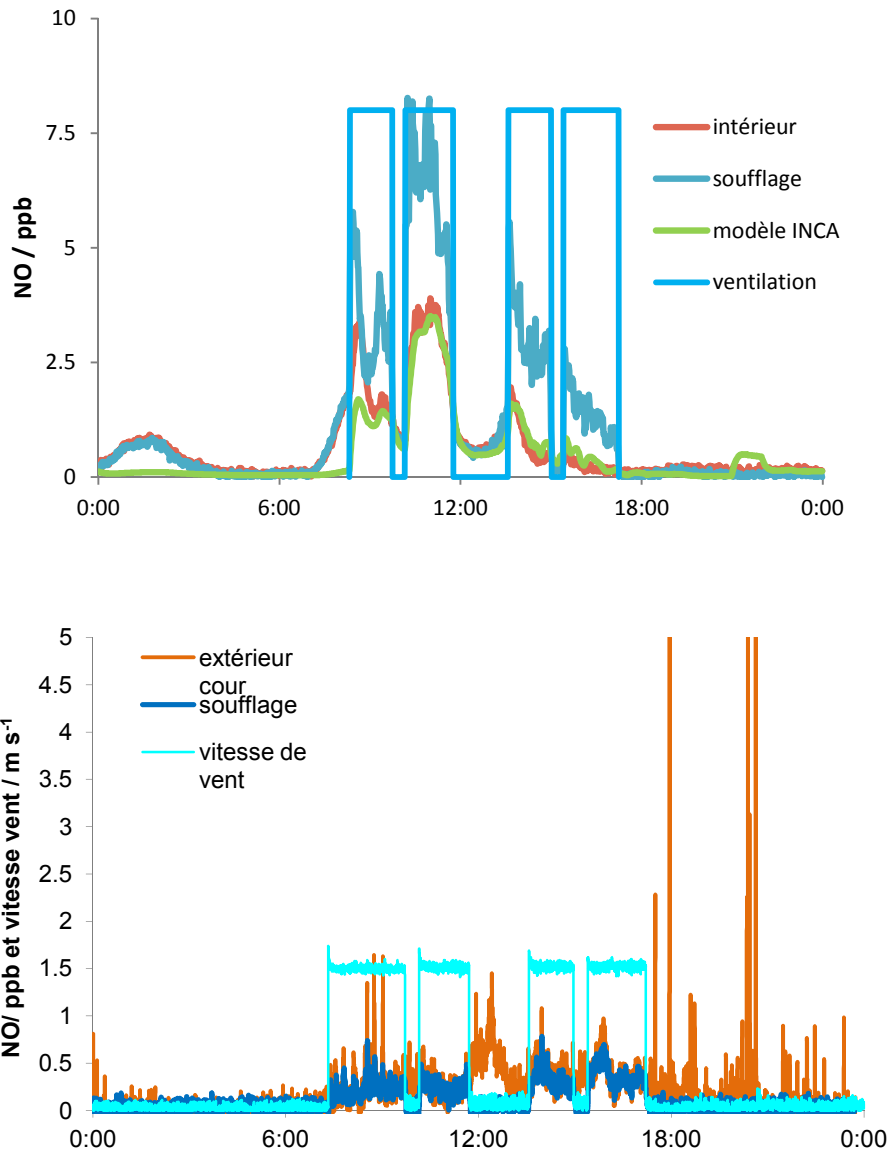


Figure 76 : Profils journaliers typiques de concentration en NO intérieur, soufflage et extérieur (O1) (24/04/2014, haut) et au soufflage et extérieur (O2) (10/05/2014, bas)

Tableau 25 : Contributions des pertes et productions de NO

%	Perte NO			Production NO		
	O <sub>3</sub> + NO	OH + NO	Autre	hv NO <sub>2</sub>	hv HONO	Apport extérieur
<b>Moyenne</b>	76.9	0.0	23.0	43.1	0.7	56.2
<b>à 8h30</b>	72.1	0.1	27.8	2.0	0.0	97.9
<b>à 14h</b>	86.2	0.0	13.8	62.8	0.7	36.4



L'analyse des contributions (Tableau 8) montre que NO est essentiellement apporté par deux voies : (1) l'apport par la ventilation (56% en moyenne) et la photolyse de NO<sub>2</sub> (jusqu'à 63% à 14h lorsque l'ensoleillement est maximal). NO disparaît principalement par réaction avec l'ozone (76,9% en moyenne) et minoritairement par d'autres voies chimiques. La réaction avec OH pour former HONO est négligeable dans ces conditions.

Le NO<sub>2</sub> est moins sensible aux cycles courts de ventilation et décroît moins rapidement que O<sub>3</sub> et NO. La transmission entre l'extérieur et le soufflage est comme pour NO, proche de 1.

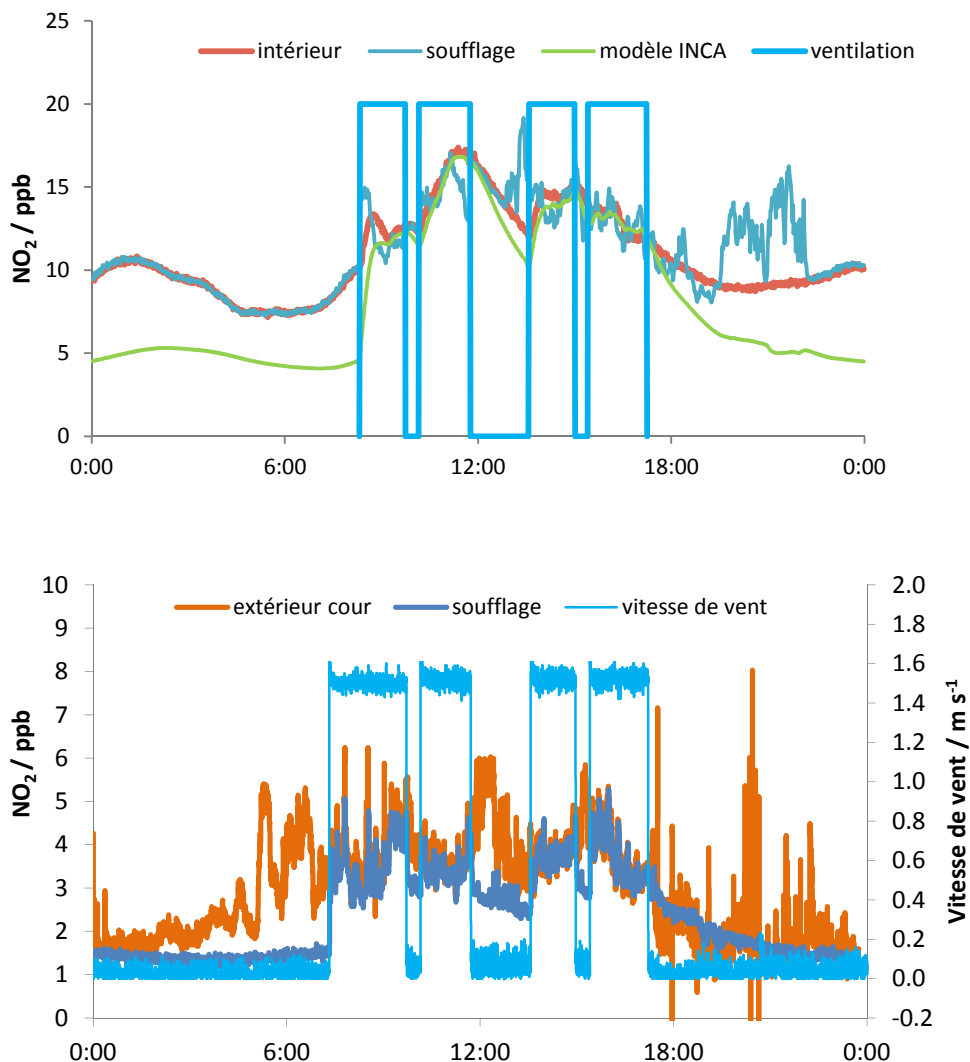


Figure 77 : Profils journaliers typiques de concentration en NO<sub>2</sub> intérieur, soufflage et modèle (24/04/2014, haut) et au soufflage et extérieur (O<sub>2</sub>) (10/05/2014, bas)

L'analyse des contributions montre que la ventilation est la voie par laquelle le NO<sub>2</sub> est introduit en air intérieur (Tableau 9). La réaction entre NO et O<sub>3</sub> (eux aussi apportés par la ventilation) peut être la voie majoritaire de production de NO<sub>2</sub> et dépend des concentrations extérieures de ces trois espèces. De plus, on voit que la photolyse de NO<sub>2</sub> est une voie importante de dégradation de NO<sub>2</sub>. Cette photolyse produit NO et O<sup>3</sup>P et active le cycle entre les NOx et l'ozone. Le dépôt de NO<sub>2</sub> sur les surfaces est également une voie importante de perte de NO<sub>2</sub> (59% en moyenne sur la journée), ce dépôt peut entraîner la formation de l'acide nitreux mais cette production est très faible dans nos conditions (<500 ppt). Dans les conditions du 24/04/2014, les productions (autre que l'apport extérieur) et pertes se compensent.

Tableau 26 : contributions des pertes et productions de NO<sub>2</sub>

%	Perte NO <sub>2</sub>			Production NO <sub>2</sub>			
	Autre	hv NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> + surface	Autre	NO + O <sub>3</sub>	Réactivité NO	Apport extérieur
<b>Moyenne</b>	12.0	28.8	59.2	5.9	52.0	14.5	27.6
<b>à 8h30</b>	12.7	5.2	82.1	0.8	22.6	8.1	68.5
<b>à 14h</b>	6.4	61.3	32.3	1.0	75.9	10.8	12.3

Ces résultats montrent que la source de ces polluants est extérieure et que les effets de filtration à travers le système de ventilation sont faibles.

Tableau 27: Concentrations en NOx et O<sub>3</sub> intérieures et au soufflage, sur les 2 campagnes (du 23 au 29/04/2014 et du 23/02 au 01/03/15 hors conditions forcées)

Ventilation	1ère campagne				2ème campagne			
	ON		OFF		ON		OFF	
	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type
<b>O<sub>3</sub> intérieur</b>	15.13	5.13	6.09	1.45	14.68	4.99	7.87	2.57
<b>O<sub>3</sub> soufflage</b>	24.68	5.83	9.07	3.92	22.81	5.70	5.82	1.80
<b>NO intérieur</b>	1.10	0.48	0.44	0.29	0.41	0.23	0.19	0.12
<b>NO soufflage</b>	1.48	1.18	0.10	0.10	0.56	0.08	0.56	0.08
<b>NO<sub>2</sub> intérieur</b>	8.97	3.24	5.09	2.76	5.12	1.83	3.18	0.88
<b>NO<sub>2</sub> soufflage</b>	7.92	3.32	5.23	2.96	7.30	3.05	2.82	0.96

Les profils observés lors de la deuxième campagne sont similaires. Les niveaux de concentrations étaient comparables (Tableau 27). Alors que l'on s'attendait à observer des concentrations plus faibles en ozone conditions hivernales, ces niveaux sont similaires à ceux mesurés lors de la première campagne réalisée au printemps. Les niveaux en NO étaient particulièrement bas lors de la deuxième campagne.

### **4.3 Analyse des profils de COV et identification des sources**

#### **4.3.1 Identification des sources intérieures**

Les sources intérieures des COV ont été identifiées grâce à un couplage d'une cellule FLEC (Field and Laboratory Emission Cell) avec des instruments de détection de COV (GC-FID et PTR-MS). Les mesures de taux d'émission (en  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) d'une vingtaine de COV ainsi que la détermination des paramètres de sorption (adsorption, désorption) ont été réalisées sur les 10 surfaces principales de la pièce dans le cadre de la thèse de Malak Rizk (Rizk 2015).

Ces mesures ont permis d'identifier notamment les dalles de plafond comme émettrices de formaldéhyde, les sols comme source principale de toluène. D'autres espèces comme le méthanol, l'acroléine, les aromatiques en C8 et l'acétone sont émis par les murs et les portes.

#### **4.3.2 Profils de COV : apports intérieurs et extérieurs**

Les composés organiques volatils ont été mesurés par différents instruments de détection tels que des GC-FID/MS, PTR-MS et analyseurs (BTEX, formaldéhyde,...).

Le profil du formaldéhyde polluant récurrent de l'air intérieur (Salthammer, Mentese, and Marutzky 2010) est présenté ci-dessous (Figure 78). Il a été obtenu par des instruments "on line" développés par l'ICPEES (CNRS/UdS) à Strasbourg. La résolution temporelle et la LOD sont respectivement égales à quelques minutes et 0,1 ppb pour l'analyseur de formaldéhyde (Le Calve et al. 2010) et à 2 secondes et environ 1 ppb pour le microanalyseur de

formaldéhyde plus récemment développé (Le Calve et al. 2014). Ici la concentration en formaldéhyde mesurée avec l'analyseur de formaldéhyde de l'ICPEES est maximale quelques temps après l'arrêt de la ventilation et décroît rapidement après sa mise en route. La Figure 78 montre que les niveaux intérieurs de formaldéhyde décroissent jusqu'à 10-12 ppb en une dizaine de minutes quand la ventilation démarre et remontent puis se stabilisent en 2 h environ pour atteindre entre 25 et 30 ppb, proches de la valeur maximale recommandée en air intérieur de  $30 \mu\text{g m}^{-3}$ . Le profil modélisé représente bien la dynamique du profil mais les niveaux la première nuit sont surestimés, probablement à cause de variation du taux de fuite en fonction des conditions météorologiques. Le formaldéhyde a un comportement assimilable à un polluant d'origine intérieur, ce qui est tout à fait logique puisque les plaques de plafond ont été identifiées comme émettrices. Son profil est similaire au centre de la pièce et au soufflage mais en l'absence de ventilation la concentration est plus élevée au soufflage de part la proximité de la source et des lignes de prélèvement de la bouche de soufflage. En condition de ventilation active, les niveaux au centre de la pièce sont supérieurs car l'air extérieur présente de faibles concentrations (moins de 2 ppb mesurées à l'extérieur lors des précampagnes et lors de prélèvements par cartouches sur la deuxième campagne). Cependant, la concentration mesurée au soufflage est supérieure à celle de l'extérieur. Afin d'identifier l'origine de cette différence, des mesures ont été faites en extérieur, en sortie de la CTA et au soufflage lors de la deuxième campagne de mesure. Ces mesures montrent que la concentration en sortie de CTA est supérieure à celle de l'extérieur mais inférieure à celle en sortie de bouche de soufflage. Deux raisons peuvent expliquer ces différences :

- la contribution intérieure par diffusion dans le conduit de ventilation où est fait le prélèvement,
- un transfert entre l'air vicié et l'air frais au niveau de la roue d'échange d'énergie de la ventilation. Ce phénomène a déjà été observé dans ce type de système de ventilation (Alonso et al. 2015) et un taux de fuite allant jusqu'à 30 % pour le formaldéhyde a été mesuré (Hult, Willem, and Sherman 2014).

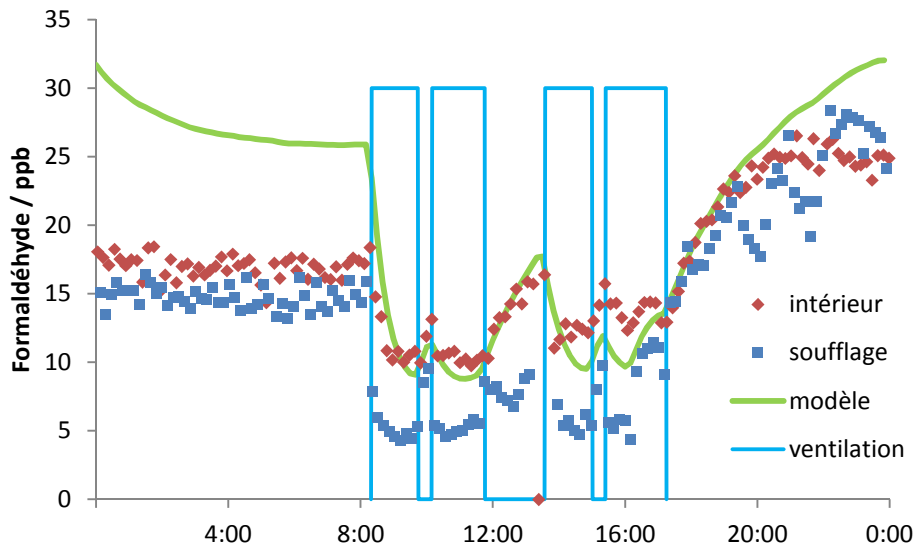


Figure 78 : Profils de concentration du Formaldéhyde (intérieur, soufflage et modélisé), le 24 avril 2014 (données expérimentales obtenues par l'ICPEES (Strasbourg) avec deux analyseurs de formaldéhyde programmés avec des pas de temps de 10 min)

Le profil du toluène présenté ci-dessous (Figure 79) a été mesuré par le PTR-MS de Douai, dont le principe de fonctionnement est similaire à celui de Lille, présenté dans le chapitre 5 (combustion). Le toluène peut, pour des expositions très importantes, causer des troubles neurologiques et des irritations de la peau, des yeux et des voies respiratoires. Il est lui aussi présent dans les carburants, les solvants, les peintures et est utilisé pour la synthèse de caoutchouc, par exemple. On peut observer que la concentration est maximale sans ventilation et qu'elle décroît rapidement à sa mise en route. Il a un comportement typique d'un polluant intérieur sur le profil du 24 avril, en cohérence avec les mesures d'émissions ayant mis en évidence une contribution importante des sols. Tous les polluants identifiés de sources intérieures ont un comportement similaire à celui du formaldéhyde et du toluène.

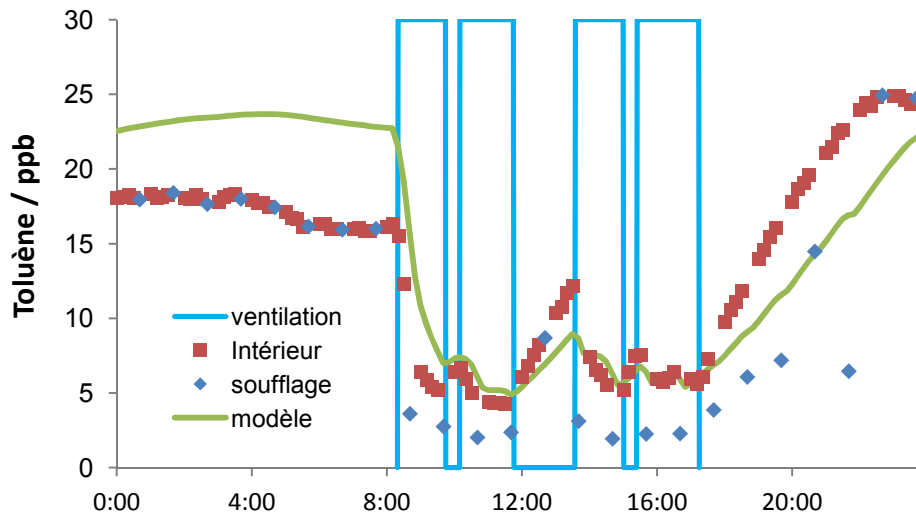


Figure 79 : Profils de concentration du Toluène (intérieur et soufflage), le 24 avril 2014  
(données SAGE, Mines Douai)

Pour résumer, ces résultats montrent l'efficacité de la ventilation pour réduire les concentrations des espèces émises par le bâti dont l'influence sur la santé peut être néfaste. Il est donc important de synchroniser les périodes d'occupations et de ventilation. L'arrêt court de la ventilation pendant la récréation du matin et de l'après-midi entraîne une faible remontée des concentrations en polluants intérieurs mais sans atteindre les concentrations maximales observées la nuit et elles redescendent très rapidement jusqu'au niveau minimum quand la ventilation se remet en marche, les élèves ne sont donc pas exposés à des concentrations critiques.

On peut noter cependant, que lors d'épisodes de pollutions extérieures, certains COV ont été mesurés à l'extérieur et aussi dans la pièce de mesure (Figure 80). C'est le cas du toluène qui a donc également une source secondaire mais aussi d'autres COV comme le benzène et les xylènes. Les xylènes sont des espèces que l'on retrouve dans le pétrole, les peintures et vernis, les pesticides ou encore les industries de l'impression, du caoutchouc et qui peuvent, à des taux élevés engendrer des irritations de la peau, des yeux et des voies respiratoires et causer des maux de tête et des troubles de la coordination et de l'équilibre en autres.

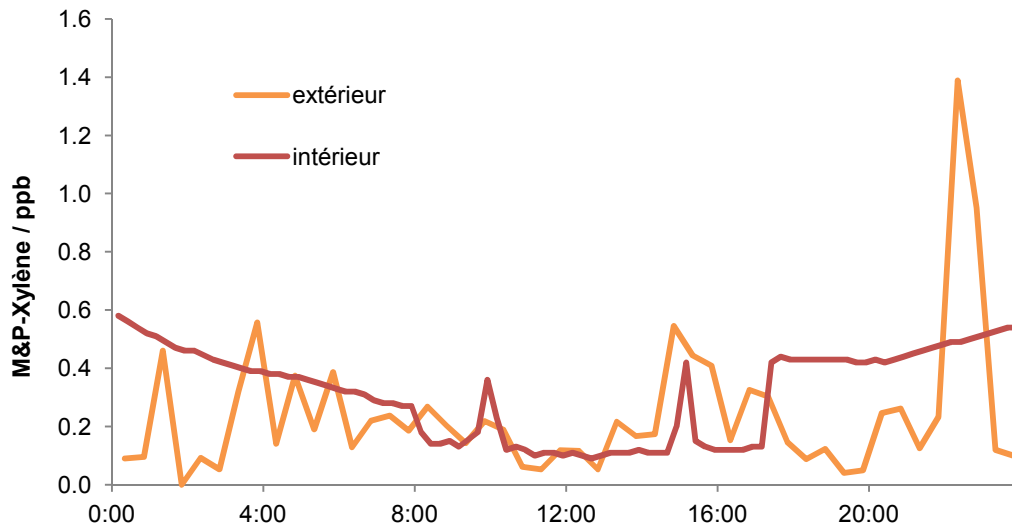


Figure 80 : Profils de concentration en toluène et xylènes intérieurs et extérieurs, le 25 février 2015 (données PC2A, SAGE-Mines Douai, ICPEES)

Les épisodes de pollution extérieurs ont donc été observés et peuvent avoir des origines diverses et plutôt anthropiques. Ils sont corrélés aux  $HO_x$  dans le paragraphe 4.4.2.

Ces différentes conditions (ventilation, pics de pollution extérieur, lumière,...) peuvent influencer la réactivité chimique prenant place en air intérieur. Afin d'identifier cette réactivité, des mesures de OH et  $HO_2$  (campagne 1 et 2) ainsi que de la réactivité de OH (campagne2) ont été réalisés et sont présentés dans les paragraphes suivants.

#### **4.4 Analyse détaillée du comportement et des niveaux de concentration en OH et $HO_2$ en condition normale d'utilisation du bâtiment**

Les radicaux OH et  $HO_2$  ont été quantifiés avec le dispositif FAGE. Les profils ont été corrigés de l'interférence à l'ozone et du quenching de l'eau caractérisés au chapitre 2. Les niveaux de concentration en radicaux OH et  $HO_2$  ont une dynamique importante liée aux variations des conditions environnementales et notamment la ventilation. A titre d'exemple, les profils

de concentrations de OH, HO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et NO<sub>x</sub> ont été tracés pour la journée du jeudi 24 avril (Figure 81) et seront commentés dans le paragraphe suivant.

Les concentrations en OH et HO<sub>2</sub> varient avec l'heure du jour, avec un accroissement souvent observé en fin de matinée et une diminution en fin d'après-midi, ce qui peut être mis en relation avec le cycle du soleil et l'intensification des phénomènes photochimiques à l'intérieur mais aussi à l'extérieur (formation d'ozone) et la production et l'arrivée progressive d'autres polluants extérieurs.

Les niveaux observés lors des deux campagnes sont récapitulés dans le tableau suivant. On peut constater que les concentrations mesurées en OH et HO<sub>2</sub>, sur des jours d'utilisation normale du bâtiment, sont plus élevées sur la campagne hivernale que sur la campagne de printemps avec environ 5 fois plus de OH et 10 fois plus de HO<sub>2</sub> sur les jours considérés en période de ventilation active. Les niveaux de OH dans ce bâtiment sont du même ordre de grandeur en moyenne lors de la seconde campagne que sur SURFin ( $1.8 \times 10^6$  molécule cm<sup>-3</sup>) mais avec des maxima plus élevés. Ils surpassent de beaucoup les concentrations prédites par la plupart des modèles évoqués dans le paragraphe 2 et relativement cohérent avec les résultats de Carslaw (Carslaw 2007) et Mendez (Mendez et al. 2015; Mendez et al. 2015b) qui prévoient environ  $1.5$  à  $1.6 \times 10^6$  molécule cm<sup>-3</sup>.

Tableau 28 : Récapitulatif des concentrations en HO<sub>x</sub> sur les deux campagnes (du 21 au 25 avril 2014 et du 23 au 26 février 2015)

[HO <sub>x</sub> ] (molécule cm <sup>-3</sup> )	1 <sup>ère</sup> campagne				2 <sup>ème</sup> campagne			
	OH		HO <sub>2</sub>		OH		HO <sub>2</sub>	
Ventilation	ON	OFF	ON	OFF	ON	OFF	ON	OFF
Minimum	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0
Maximum	$1.96 \times 10^6$	$1.57 \times 10^6$	$3.76 \times 10^7$	$3.63 \times 10^7$	$2.46 \times 10^6$	$1.75 \times 10^6$	$3.27 \times 10^8$	$3.06 \times 10^8$
Moyenne	$3.95 \times 10^5$	$2.30 \times 10^5$	$1.14 \times 10^7$	$4.23 \times 10^6$	$3.28 \times 10^5$	$3.96 \times 10^5$	$1.01 \times 10^8$	$7.27 \times 10^7$
Ecart-type	$2.91 \times 10^5$	$2.36 \times 10^5$	$8.90 \times 10^6$	$5.18 \times 10^6$	$4.80 \times 10^5$	$3.77 \times 10^5$	$4.80 \times 10^5$	$4.27 \times 10^7$



Quelques profils journaliers sont présentés dans cette partie afin d'analyser les conditions de réactivité dans ce type d'environnement pour différents conditions environnementales (variations des niveaux de polluants extérieurs, intérieurs, lumière, conditions forcées).

#### **4.4.1 1<sup>ère</sup> campagne : journée du 24 avril 2014, mesures/modélisation**

La journée du 24 avril est caractérisée par des niveaux assez élevés de HO<sub>x</sub> et est relativement représentative d'une journée "type" de la première campagne. Elle a donc été choisie non seulement pour être étudiée de façon détaillée mais aussi pour réaliser des comparaisons modèle/expériences. On peut voir sur les profils une augmentation claire des concentrations en radicaux quand la ventilation se met en route et une chute quand celle-ci s'arrête avec un maximum en OH vers  $1.1 \times 10^6$  et HO<sub>2</sub> vers  $2.3 \times 10^7$  molécule cm<sup>-3</sup>.

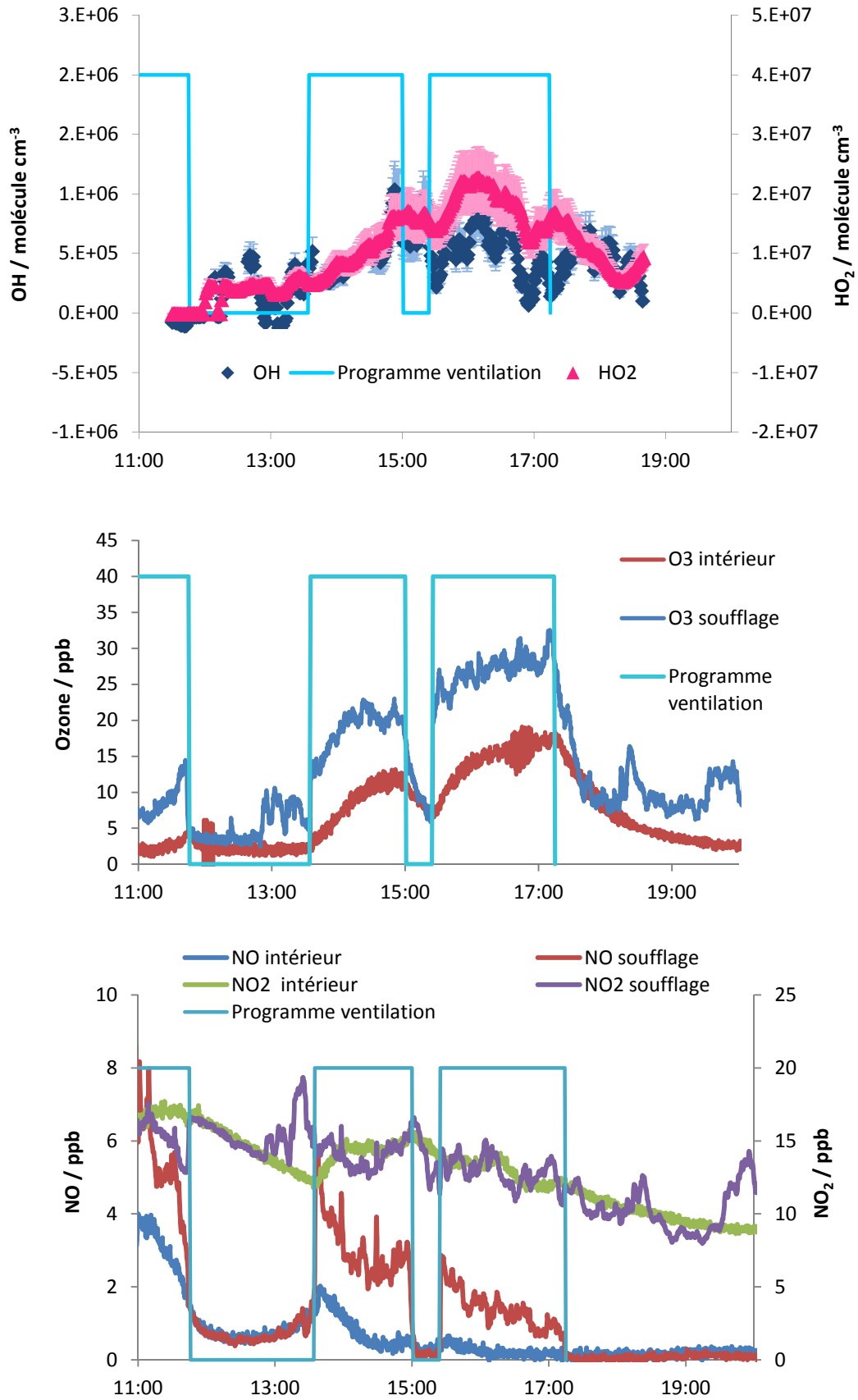


Figure 81 : Profils de concentration en HOx (haut), O<sub>3</sub> (centre) et NOx (bas), le 24 avril  
218

Le fonctionnement de la ventilation a un impact important sur le niveau en polluants extérieurs avec, notamment, au démarrage de la ventilation, un apport de l'ozone extérieur dans la pièce. Le 24 avril, le même comportement est observé sur OH et HO<sub>2</sub>, la concentration augmente progressivement comme celle de l'ozone. Cela peut s'expliquer de différentes façons : soit la formation de OH est liée à des phénomènes d'ozonolyse d'espèces présentes à l'intérieur, soit à l'arrivée d'autres espèces de l'extérieur en même temps que l'ozone qui pourraient être photolysées, les corrélations entre les HO<sub>x</sub> et l'ozone est développé plus bas (Figure 83). Le temps de vie de OH est trop court pour être transmis de l'extérieur vers l'intérieur par le système de ventilation, il est donc formé à l'intérieur. A l'arrêt de la ventilation la concentration chute, puisqu'il est consommé et l'apport des sources extérieures est coupé.

Le lien avec les NO<sub>x</sub> est moins visible, car les profils ne suivent pas du tout la même allure ce jour là mais l'équilibre entre OH et HO<sub>2</sub> est cependant influencé par la présence de NO, on peut d'ailleurs voir, Tableau 29 et Tableau 30, que la principale voie de production de OH est la réaction entre NO et HO<sub>2</sub> qui correspond également à la principale voie de consommation des HO<sub>2</sub>. La Figure 82 montre les profils de concentration de OH et l'ensoleillement reçu par le FAGE mesuré par le LICOR et les capteurs PAR, le 24 avril. On remarque des correspondances dans les pics de OH et de lumière entre 13h30 et 17h. Même si les profils de lumière sont très bruités, ils reproduisent très bien plusieurs pics de OH, par exemple un peu avant 15h ou encore entre 16 et 17h ou le signal PAR est superposé à la concentration de OH. Il se pourrait donc qu'une part du OH mesuré dans la pièce soit produit par phénomènes de photolyse, celle de HONO est peu probable puisque les niveaux de la salle étaient trop faibles pour être détectés (limite de détection de l'instrument : 1 ppb)

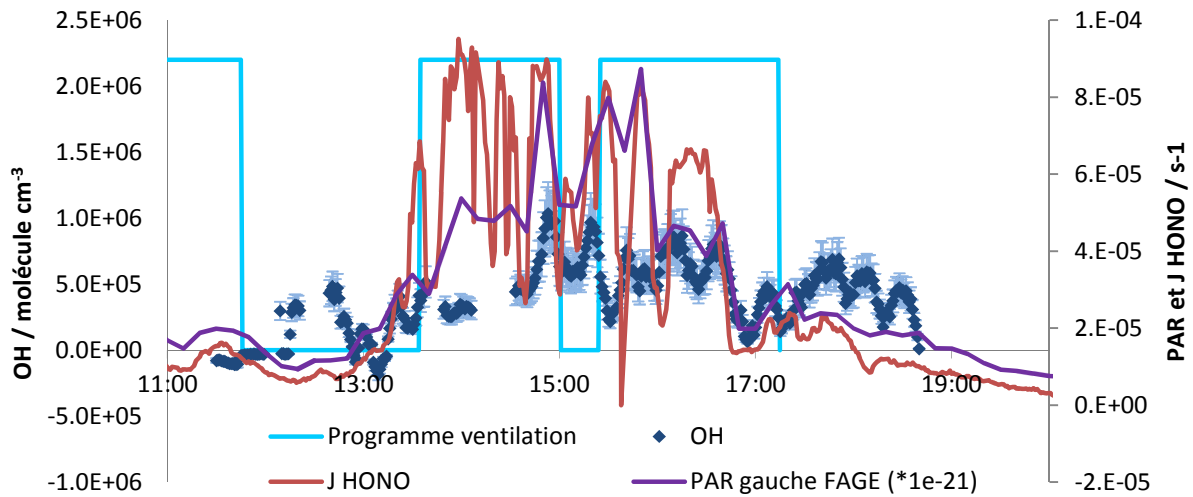


Figure 82 : Profil OH et lumière naturelle (capteurs PAR et  $J_{\text{HONO}}$ ), le 24 avril 2014

Les similitudes entre l'allure des profils en ozone et radicaux laissent penser que l'ozonolyse d'espèces comme les alcènes serait la voie principal de production des OH dans ce bâtiment. La Figure 83 montre les corrélations entre OH,  $\text{HO}_2$  et les niveaux d'ozone ou  $J(\text{HONO})$ , représentatif ici des phénomènes de photolyse ( $\text{HONO}$ , peu probable ou COV). On peut noter que la concentration du radical OH peu corrélée avec la photolyse ( $R^2 = 0,29$ ) mais plutôt liée à la concentration d'ozone ( $R^2 = 0,54$ ). En revanche la concentration de  $\text{HO}_2$  est fortement corrélée avec la concentration d'ozone ( $R^2 = 0,83$ ) montrant bien que les réactions d'ozonolyse sont les sources principales de radicaux  $\text{HO}_x$  dans cette configuration.

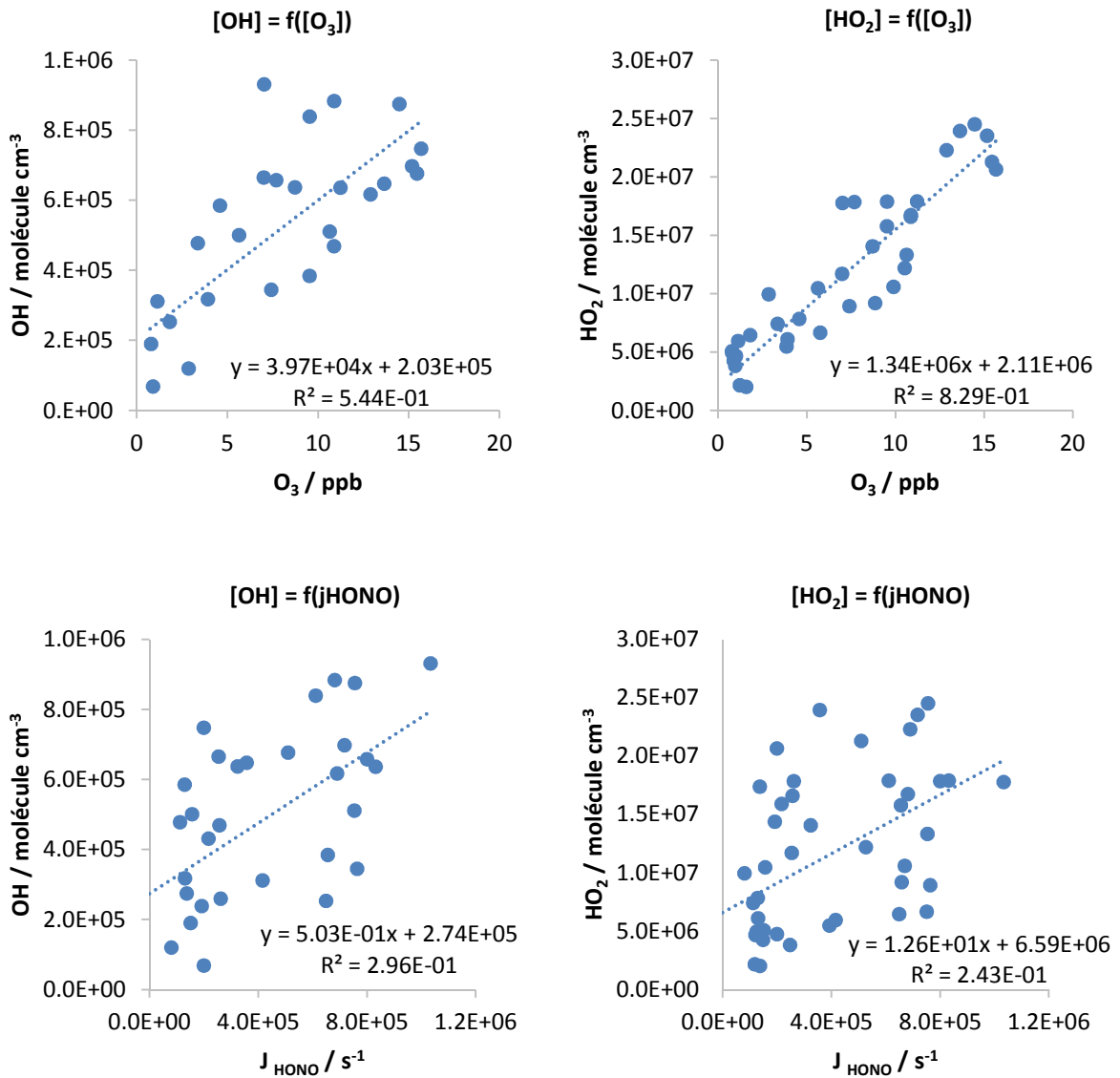


Figure 83 : Corrélation de OH (gauche) et HO<sub>2</sub> (droite) (axe y en molécule cm<sup>-3</sup>) avec l’ozone (axe x) en haut et avec J<sub>HONO</sub> (axe x) en bas

Ces analyses de corrélations permettent d'identifier certaines tendances et de privilégier certaines hypothèses concernant les voies de formation des HOx dans cet environnement. Cependant, afin d'interpréter de manière plus fine la dynamique des radicaux HOx et d'identifier leurs sources et puits en air intérieur, le modèle INCA-Indoor a été utilisé pour simuler les profils des HO<sub>x</sub> pour cette journée. Les concentrations mesurées par FAGE et simulées par INCA-Indoor sont présentées Figure 84. Pour se faire, deux types de simulations ont été réalisées. La première sans aucune modification est appelée « INCA Centre » car elle

correspond aux concentrations de radicaux modélisées au centre de la pièce (même conditions que pour les profils de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$  et COV présentés précédemment, avec les mêmes  $J_{\text{HONO}}$  pour les deux simulations, mesuré par le LICOR). Cependant, nous avons pu voir qu'en période de ventilation, l'air de la pièce n'est plus homogène. Le FAGE étant situé proche de la fenêtre et près des bouches de soufflage, on peut présumer que les concentrations de  $\text{NO}_x$  et d'ozone à cet endroit sont proches des concentrations mesurées à la sortie de la bouche de soufflage et donc différentes du centre de la pièce. Une seconde simulation, nommée ici, « Fenêtre » a été effectuée. Dans cette simulation, les concentrations de  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{O}_3$  sont forcées à la valeur de soufflage lorsque la ventilation est en fonctionnement. On voit sur la Figure 84 que les concentrations de OH simulées « centre de la pièce » sont fortement inférieures aux niveaux mesurés et ne dépassent pas  $3 \times 10^5$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ . En conditions « fenêtre », les concentrations du radical OH augmentent jusque  $5 \times 10^5$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  lorsque la ventilation est en fonctionnement. Cependant, le profil n'est pas correctement reproduit. Les concentrations de OH modélisées sont fortement corrélées au profil de ventilation tandis que les mesures FAGE ne montrent pas une tendance aussi marquée.

Les concentrations en  $\text{HO}_2$  sont quant à elles surestimées par INCA-Indoor dans chacune des configurations. La tendance montrée par les mesures est assez bien reproduite jusqu'à l'arrêt de ventilation. La concentration de  $\text{NO}$  chute alors rapidement (voir Figure 81) et la réaction entre  $\text{NO}$  et  $\text{HO}_2$  qui permet le recyclage de  $\text{HO}_2$  en OH est « stoppée ». Cette voie de disparition de  $\text{HO}_2$  semble décroître plus rapidement que ses voies de formation dans le modèle. Par conséquent, lorsque la ventilation s'arrête,  $\text{HO}_2$  simulé s'accumule fortement. Ce phénomène a été observé lors des campagnes SURFin (suite à la fermeture des fenêtres) mais ne se produit pas dans ces conditions. Contrairement aux modélisations faites sur la campagne SURFin, les données disponibles incluent beaucoup plus de polluants intérieurs et extérieurs mais HONO n'a pas été détecté en quantité significative ( $< 1$  ppb et  $0.4$  ppb d'après la modélisation). Ces premiers résultats de modélisation sur la campagne MERMAID ne permettent pas de reproduire fidèlement les profils expérimentaux. Les hypothèses pouvant être proposées sont l'hétérogénéité du mélange dans la pièce beaucoup plus grandes que ce que l'on peut trouver dans des pièces à ventilation naturelle, avec un taux de

renouvellement inférieur (cas de SURFin, par exemple), la proximité du FAGE des bouches de soufflage, le manque de prise en compte de certains phénomènes par le modèle ou des interférences sur les mesures des radicaux.

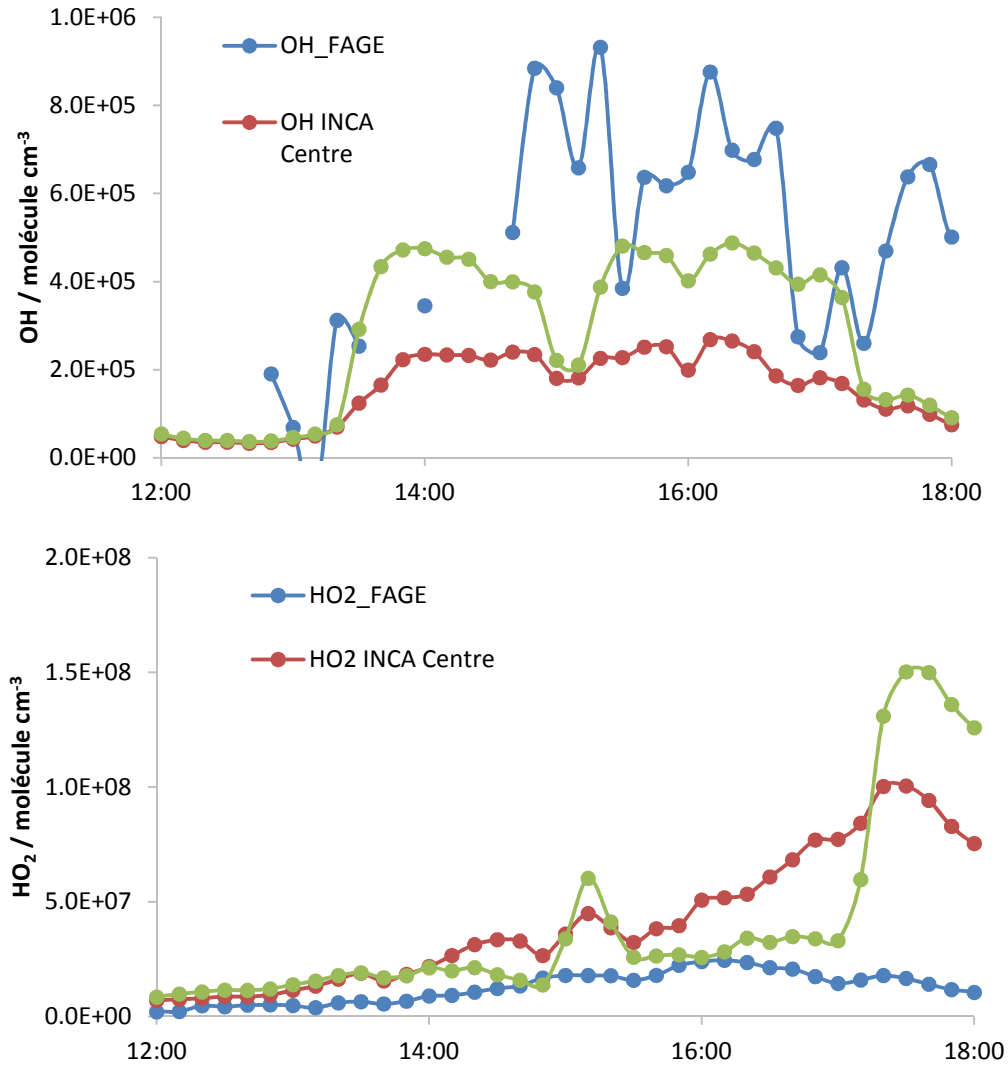


Figure 84 : Profils de OH (haut) et HO<sub>2</sub> (bas) mesurés et modélisés

L'analyse des contributions faite dans INCA-Indoor montre que l'ozonolyse d'alcènes est la source principale du radical OH. La concentration de HONO modélisée n'excède pas 500 ppt et n'est pas suffisante pour être une source majoritaire de OH. Le cycle entre HO<sub>2</sub> et OH est très rapide puisque la réaction entre HO<sub>2</sub> et NO apporte cinq fois plus de radicaux OH que l'ozonolyse d'alcènes. D'autres sources minoritaires du radical OH sont identifiées dans le

modèle telles que la photolyse de COV oxygénés ou l'oxydation de COV pour lesquels un rendement en OH est attribué (par simplification de la chimie en phase homogène dans le mécanisme chimique). Les principales pertes de OH sont ses réactions avec, par ordre d'importance, les COV, NO<sub>2</sub>, CO, NO et CH<sub>4</sub>.

Tableau 29 : Contributions à la production et à la perte de OH

[OH] (molécule cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	Production OH				
	hv HONO	HO <sub>2</sub> + NO	O <sub>3</sub> + A/MT	Oxydation COV	autre
<b>Maximale</b>	1.15E+06	2.30E+07	4.79E+06	1.26E+06	2.26E+04
<b>14h</b>	8.58E+05	1.15E+07	3.56E+06	7.92E+05	1.27E+03

[OH] (molécule cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	Perte OH					
	Oxydation COV	OH + NO	OH + NO <sub>2</sub>	OH + CO	OH + CH <sub>4</sub>	autre
<b>Maximale</b>	2.60E+07	4.67E+05	2.25E+06	7.54E+05	1.87E+05	5.18E+04
<b>14h</b>	1.40E+07	2.32E+05	1.79E+06	5.84E+05	1.40E+05	3.19E+04

La production du radical HO<sub>2</sub> est assurée par l'oxydation des COV. Les pertes de HO<sub>2</sub> sont dues à sa réaction avec NO (95%) qui entretient le cycle HO<sub>x</sub> et pour une part mineure des voies de terminaisons (5%). Ces valeurs montrent à quel point la concentration de NO régit les concentrations de HO<sub>x</sub>. Au vu du pic de HO<sub>2</sub> modélisé à l'arrêt de ventilation, on peut supposer que les voies de terminaisons de HO<sub>2</sub> peuvent être sous-estimées par le modèle car HO<sub>2</sub> ne semble pas s'accumuler dans la pièce de mesure alors que la concentration de NO est très faible.

 Tableau 30 : Contributions à la production et à la perte de HO<sub>2</sub>

[HO <sub>2</sub> ] (molécule cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	Production HO <sub>2</sub>		
	Oxydation COV	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + X	Autre
<b>Maximale</b>	2.00E+07	2.33E+06	1.54E+06
<b>14h</b>	9.71E+06	1.45E+06	7.25E+05

[HO <sub>2</sub> ] (molécule cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	Perte HO <sub>2</sub>			
	NO + HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub>	Autre
<b>Maximale</b>	2.30E+07	2.07E+05	1.41E+05	9.74E+05
<b>14h</b>	1.15E+07	3.09E+03	1.54E+04	2.23E+04



#### **4.4.2 2<sup>ème</sup> campagne : journée du 24 février 2015, épisodes de pollution extérieure de jour**

La journée du 24 février 2015 a été caractérisée par un épisode de pollution extérieur et a été choisie pour une analyse plus détaillée. La Figure 85 présente les profils de concentration en OH, HO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>. Comme lors de la première campagne, les profils des HO<sub>x</sub> suivent la concentration en ozone. Lorsque la concentration en ozone atteint son maximum de 27 ppb vers 15h, on observe un pic de concentration en OH de  $1.9 \times 10^6$  molécule cm<sup>-3</sup> et de HO<sub>2</sub> de  $2 \times 10^8$  molécule cm<sup>-3</sup>. On peut noter que la concentration en OH est légèrement plus élevée et celle en HO<sub>2</sub> beaucoup plus élevée, environ dix fois, qu'un jour classique de la première campagne comme le 24 avril 2014. Notons que les niveaux de NO<sub>x</sub> observés ici au soufflage sont environ dix fois inférieurs aux niveaux mesurés lors de la première campagne le 24 avril 2014 par exemple. Ces faibles concentrations en NO<sub>x</sub> limitent le recyclage des HO<sub>2</sub> en OH ce qui pourrait expliquer le facteur dix observé sur les concentrations de HO<sub>2</sub> entre les deux campagnes.

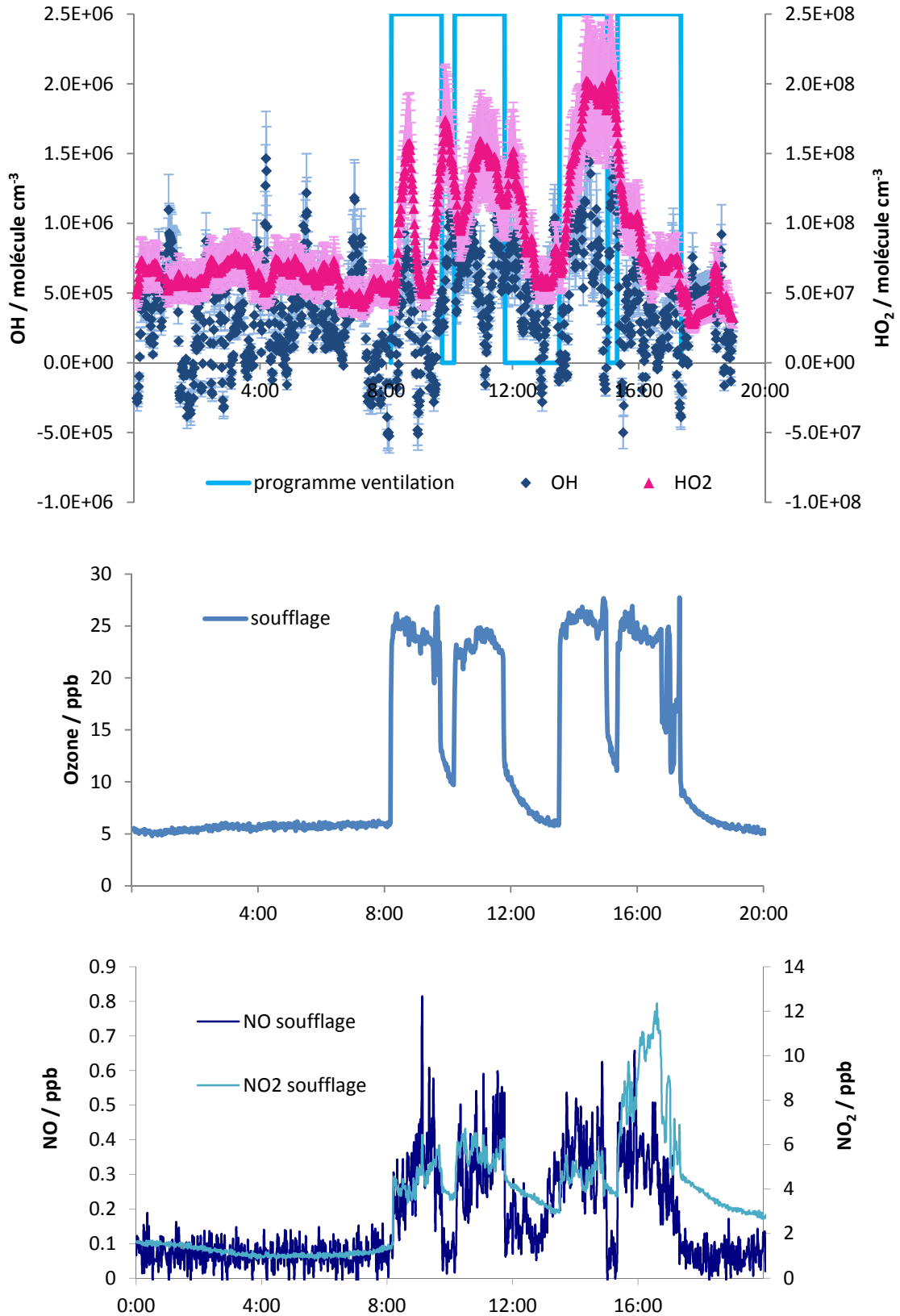


Figure 85 : Profils de concentration en OH et HO<sub>2</sub> (haut), O<sub>3</sub> (milieu) et NOx (bas), le 24 février 2015

Cependant, les niveaux ne redescendent pas comme le fait l'ozone quand la ventilation s'arrête à la pause correspondant à la récréation du matin et celle de l'après-midi mais des pics sont observés vers 10h et 15h. Ces deux pics peuvent être mis en relation avec des épisodes de pollution extérieurs entraînant à l'intérieur des pics de toluène et de méta et para xylène. Ces polluants extérieurs ont probablement été amenés dans la pièce avant l'arrêt de la ventilation et peuvent réagir avec les espèces présentes avant que l'air ne soit renouvelé lors du redémarrage de la ventilation (Figure 86).

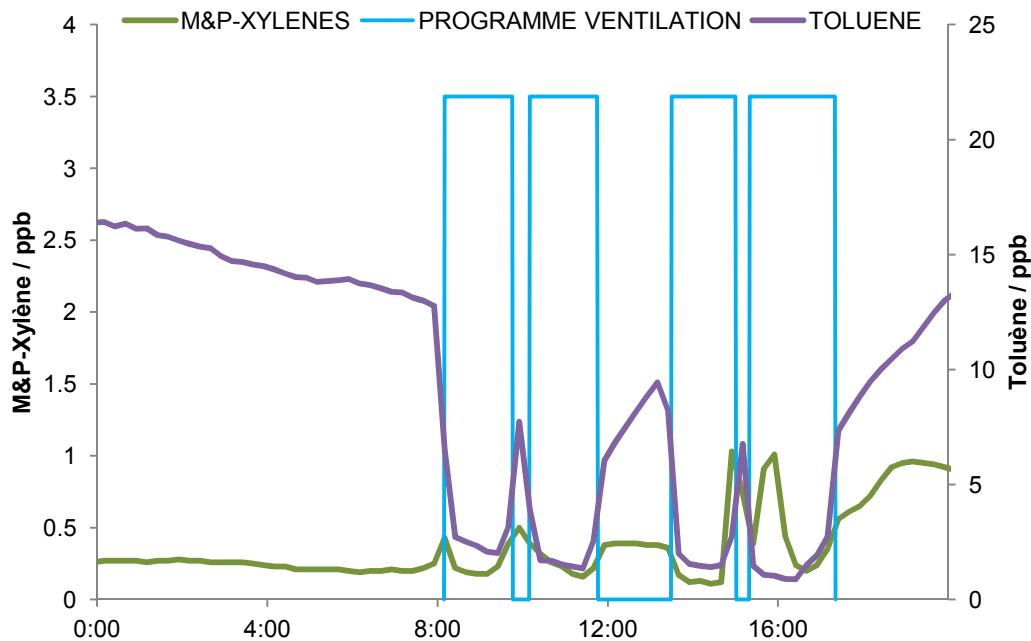


Figure 86 : Profils de concentration intérieure des M&P-xylènes et toluène (mesures BTEX PC2A), le 24 février 2015

Même si d'après la Figure 86, les profils  $HO_x$  et BTEX présentés ont la même allure, les droites de corrélation entre ces BTEX et  $OH$  sont très mauvaises ce qui indique que sa production ne doit pas être influencée par ces BTEX.  $HO_2$  en revanche semble être légèrement dépendant du toluène d'après les droites de corrélation tracée sur la Figure 87 mais pas du tout des M&P-xylènes. Ces polluants extérieurs ne sont pas la seule source de  $HO_2$  dans la pièce ce jour là.

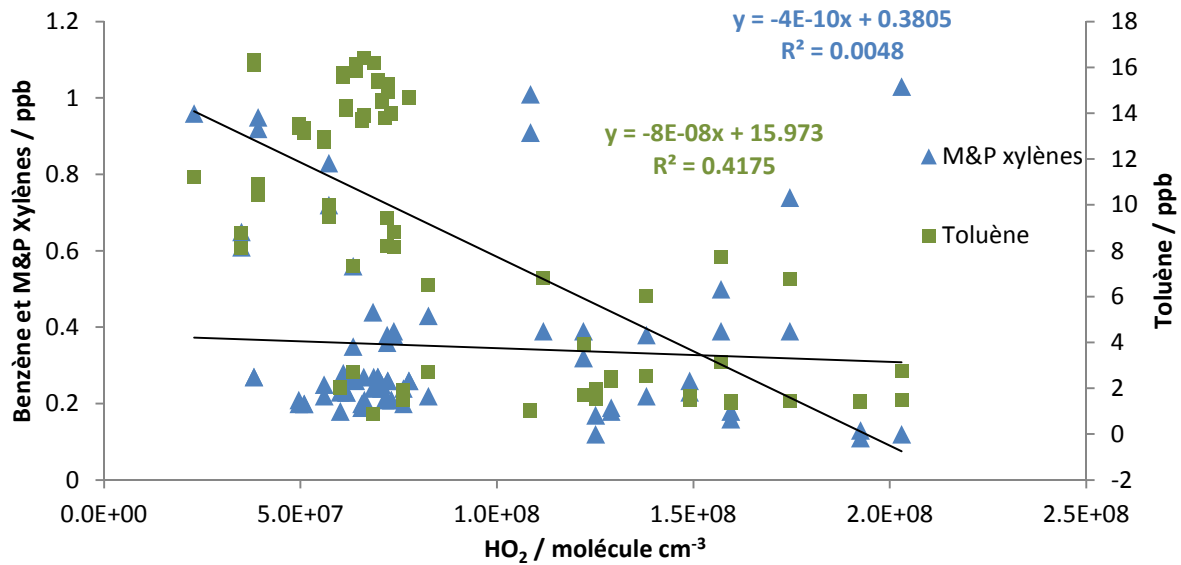


Figure 87 : Corrélation entre HO<sub>2</sub> et les M&P-xylènes et toluène, le 24 février 2015

La source de ces pics de HO<sub>x</sub> ne peut donc pas être imputée à ces BTEX en particulier mais met en évidence le rôle de pics de pollution extérieur sur la chimie radicalaire à l'intérieur. Des analyses supplémentaires, complétées par la modélisation pourront éventuellement nous renseigner sur les espèces et les réactions qui ont produit ces HO<sub>x</sub>.

#### 4.4.3 Nuit du 26 au 27 février : épisode de pollution extérieur de nuit

Un épisode de pollution extérieur a eu lieu dans la nuit du 26 au 27 février alors que la ventilation fonctionnait de 8h10 le 26/02 à 5h10 le 27/02, engendrant une augmentation des niveaux d'ozone et de HO<sub>2</sub> mais laissant OH à des concentrations basses sans apparition de pic. Les premières analyses COV et BTEX n'ont pas montré de comportement similaires dans les profils, seulement des petits pics de CO à l'extérieur, la source de cette production de HO<sub>2</sub> est donc non identifiée pour l'instant, mais semble en partie corrélée au profil de l'ozone. La teneur en ozone, mesurée au soufflage, commence à monter à 22h de 14 ppb à 33 ppb à minuit puis diminue légèrement à 25 ppb juste avant l'arrêt de la ventilation à 5h10 où elle s'effondre. Quant à HO<sub>2</sub>, la concentration augmente à partir de 21h16 de  $5 \times 10^7$  à  $2.5 \times 10^8$  molécule cm<sup>-3</sup> à minuit et là aussi elle diminue légèrement à  $1.5 \times 10^8$  molécule cm<sup>-3</sup> juste avant l'arrêt de la ventilation à 5h10 où elle chute Figure 88.

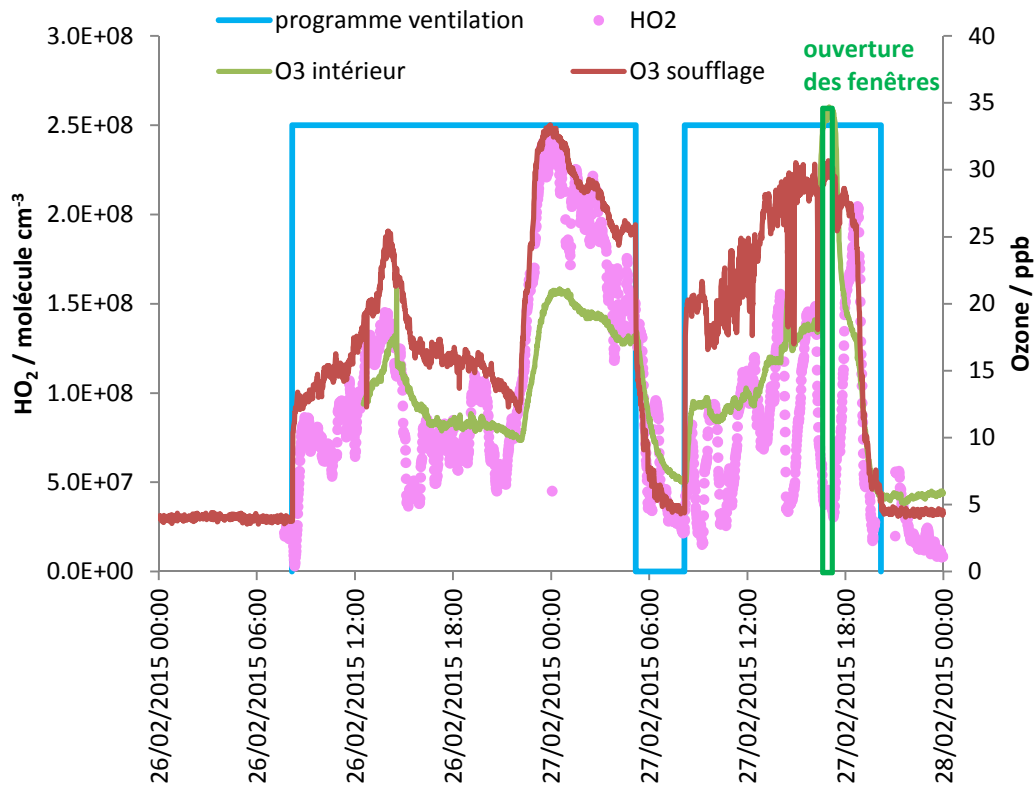


Figure 88 : Profils de concentration en HO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> à l'intérieur et au soufflage, les 26 et 27 février 2015

Après des mesures en conditions réelles d'utilisation du bâtiment la première semaine de chaque campagne intensive, la deuxième semaine a été dédiée à des mesures en conditions forcées. Elles avaient pour but de déterminer l'influence des produits ménagers, de la lumière ou encore de l'occupation sur la chimie dans la pièce et sont présentées dans la partie suivante.

#### 4.5 Analyse détaillée du comportement et des niveaux de concentration en OH et HO<sub>2</sub> en conditions forcées

Des tests en conditions forcées ont été réalisés afin de déterminer l'influence de certains composés et certains types de réactions sur la réactivité des HO<sub>x</sub>. Pour cela, des tests ont été effectués pour identifier l'influence de :

- l'ajout de NO<sub>2</sub> (en lien avec la formation potentielle de HONO),
- l'ozone seul (réactions d'ozonolyse, source de OH)
- l'ozone couplé à la présence de produits ménager (à base de limonène, et identifié comme précurseur de nanoparticules dans un précédent projet PRIMEQUAL ADOQ (Nicolas, Chiappini, and D'Anna 2013), produit utilisé : ADOQ50, ou produit utilisé dans l'établissement: nettoyant neutre),
- la lumière avec les lumières de la pièce ou des spots placés devant les fenêtres représentatifs de la gamme d'émission spectrale du soleil (pour l'étude des phénomènes de photolyse).

Les conditions forcées sont récapitulées dans le Tableau 31.

Tableau 31 : Nature et horaire des conditions forcées lors de la 1<sup>ère</sup> campagne (rouge : en période de ventilation)

	Ventilation 1		Ventilation 2		Ventilation 3		Ventilation 4		nuît
<b>Lundi 28/04/2014</b>					NO2 14:03 spot 14:35- 14:45 et 15:10- 15:20			ADOQ50 17:16	
<b>Mardi 29/04/2014</b>			O3 10:13	O3 11:49					
<b>Mercredi 30/04/2014</b>			ADOQ50 10:52			NO2 14:59			ADOQ50 18:09 O3 18:16
<b>Jeudi 01/05/2014</b>			ADOQ50 10:16				nettoyant neutre 16:01 O3 16:26		O3 18:16
<b>Vendredi 02/05/2014</b>			O3 10:18	O3 11:48					

Les profils obtenus lors des conditions forcées de la première campagne sont présentés de la Figure 88 à la Figure 94 et sont discutés par événement dans les paragraphes suivants.

Pour la seconde campagne, des injections de NO<sub>2</sub> ont été renouvelées. D'autres conditions forcées ont été ajoutées par rapport à la première campagne : variation de l'humidité périodes d'occupation de la pièce par les personnes afin d'estimer l'influence des occupants sur les niveaux de polluants et la chimie. La liste de ces interventions et leurs horaires sont explicités dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Nature et horaire des conditions forcées de la 2<sup>ème</sup> campagne (rouge : en période de ventilation)

	Ventilation 1		Ventilation 2		Ventilation 3		Ventilation 4		Nuit
<b>Vendredi 27/02/2015</b>					NO2 14:15	ouverture fenêtres 16:15- 17:20			NO2 21:22
<b>Samedi 28/02/2015</b>					NO2 15:10	16:15- 17:15 ouverture fenêtres		2 humidificateurs d'air (60%) 17:45 -19:11	NO2 18:34
<b>Dimanche 01/03/2015</b>					2 humidificateurs d'air (60%) 15:05	NO2 (30 s) 15:53		ouverture fenêtres (3 oscillo-battant) et humidificateurs éteints 17:58 - 18:57	
<b>Lundi 02/03/2015</b>					13:45-15:50 13 personnes dans la salle				
<b>Mercredi 04/03/2015</b>						15:00- 17:10 13 personnes dans la salle		17:10-18:40 Porte couloir ouverte	

#### 4.5.1 Influence des injections de NO<sub>2</sub> (1<sup>ère</sup> campagne)

Le NO<sub>2</sub> injecté le 30 avril (Figure 90 ci-après) ne semble pas perturber le profil des HO<sub>x</sub>, ceux-ci redescendent à l'arrêt de la ventilation avec la chute du niveau d'ozone car l'apport extérieur n'est plus assuré, comme cela a été observé en conditions "normales". Les injections de NO<sub>2</sub> avaient pour but de créer du HONO afin d'observer une production de OH. Cependant cette pièce ne semble pas propice à la formation de HONO puisque les concentrations observées en conditions normales sur la première campagne sont inférieures à 1 ppb (inférieures à la limite de détection de l'instrument) alors qu'elles atteignaient pratiquement 10 ppb sur SURFin où des concentrations significatives de OH ont été observées provenant de la photolyse de HONO.

### 4.5.2 Influence des injections d'ozone et des produits ménagers (1<sup>ère</sup> campagne)

Le 2 mai, deux injections d'ozone, d'une soixantaine de ppb, ont été effectuées. La première injection a triplé les concentrations en HO<sub>2</sub>, pour atteindre 2.1×10<sup>7</sup> molécule cm<sup>-3</sup>. La seconde injection est moins visible, les concentrations continuent de baisser avec la ventilation. Sur OH, l'effet est moins marqué, en effet, ce jour, le signal de OH est très bruité par conséquent, on constate une légère augmentation dans le profil mais sur laquelle il est difficile de conclure. L'injection d'ozone a donc une influence sur les profils puisqu'il est susceptible de réagir avec les espèces présentes dans la pièce pour former des HO<sub>x</sub>.

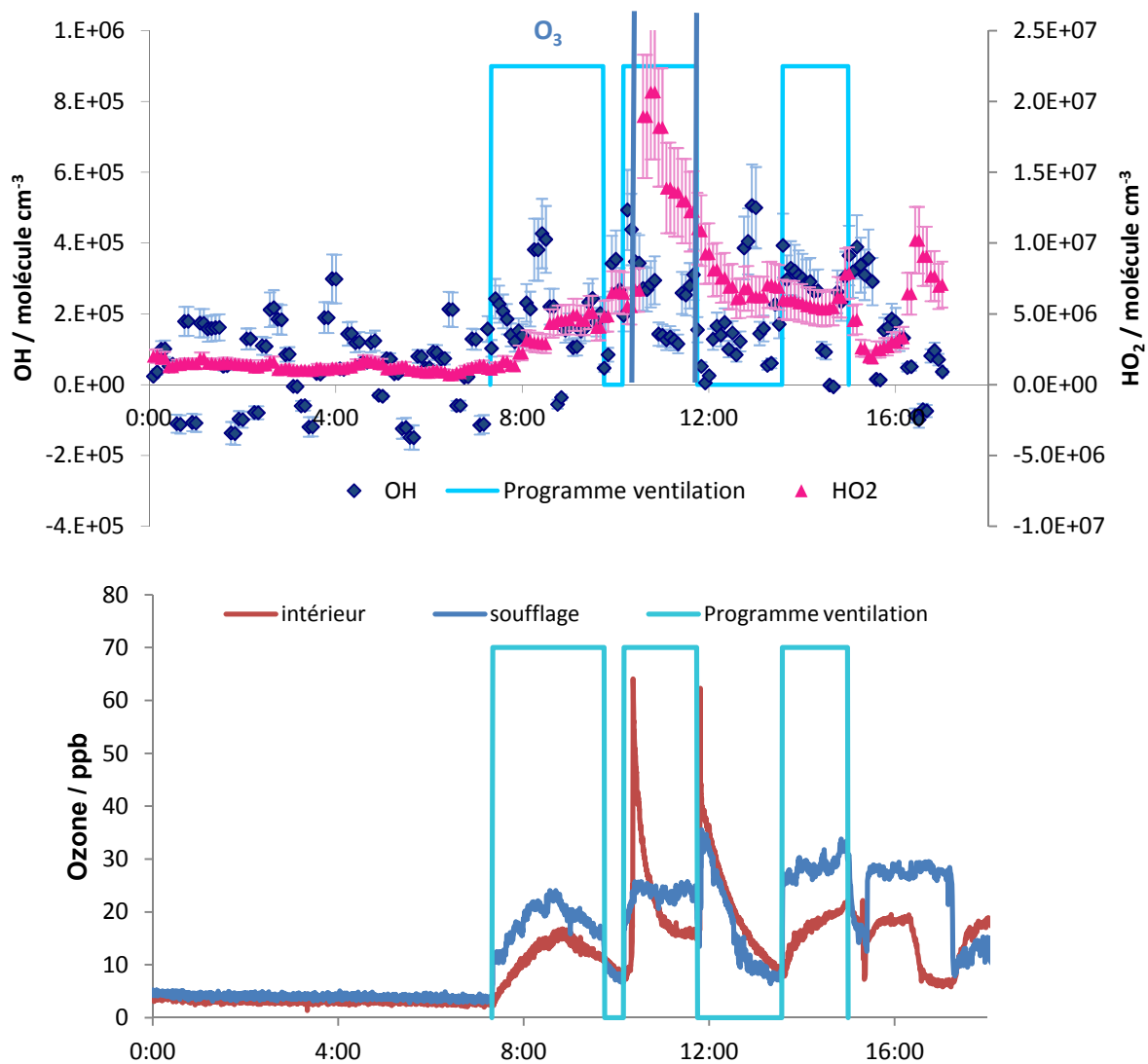


Figure 89 : Profils de concentration en HO<sub>x</sub> (haut) et ozone (bas), le 2 mai 2014



Afin de tester l'influence des produits ménagers sur la qualité de l'air intérieur, le produit ADOQ50 a été étalé sur la paillasse en carrelage de la salle de mesure sur une surface de 60×60 cm (3 seringues de 10 ml) pendant 2 min puis après 5 min de pause, rincé pendant 5 min. Le 30 avril 2014, deux injections du produit ADOQ50 ont été réalisées : une première sans ajout d'ozone mais en présence des niveaux d'O<sub>3</sub> de la pièce (20-30 ppb) en ventilation active, une seconde avec une injection simultanée d'ozone en ventilation éteinte (taux de renouvellement plus faible, temps de résidence dans la pièce plus grand). En effet, le produit ménager ADOQ50 (Nicolas, Chiappini, and D'Anna 2013) utilisé contient des microparticules d'après l'étiquette et est parfumé au citron. Le but de cette injection est d'observer la formation de particules pouvant se produire par la réaction entre le limonène (présent dans ce produit et souvent présent dans les produits ménagers pour ses propriétés odorantes) et l'ozone, cette réaction est aussi une source importante de radicaux OH et HO<sub>2</sub>. Il a été prouvé que ces conditions de forte concentration en ozone en présence de terpènes contenus dans les produits de nettoyage sont favorables à la formation d'aérosols organiques secondaires (Rossignol et al. 2013), ce qui a également été observé lors de cette expérience.

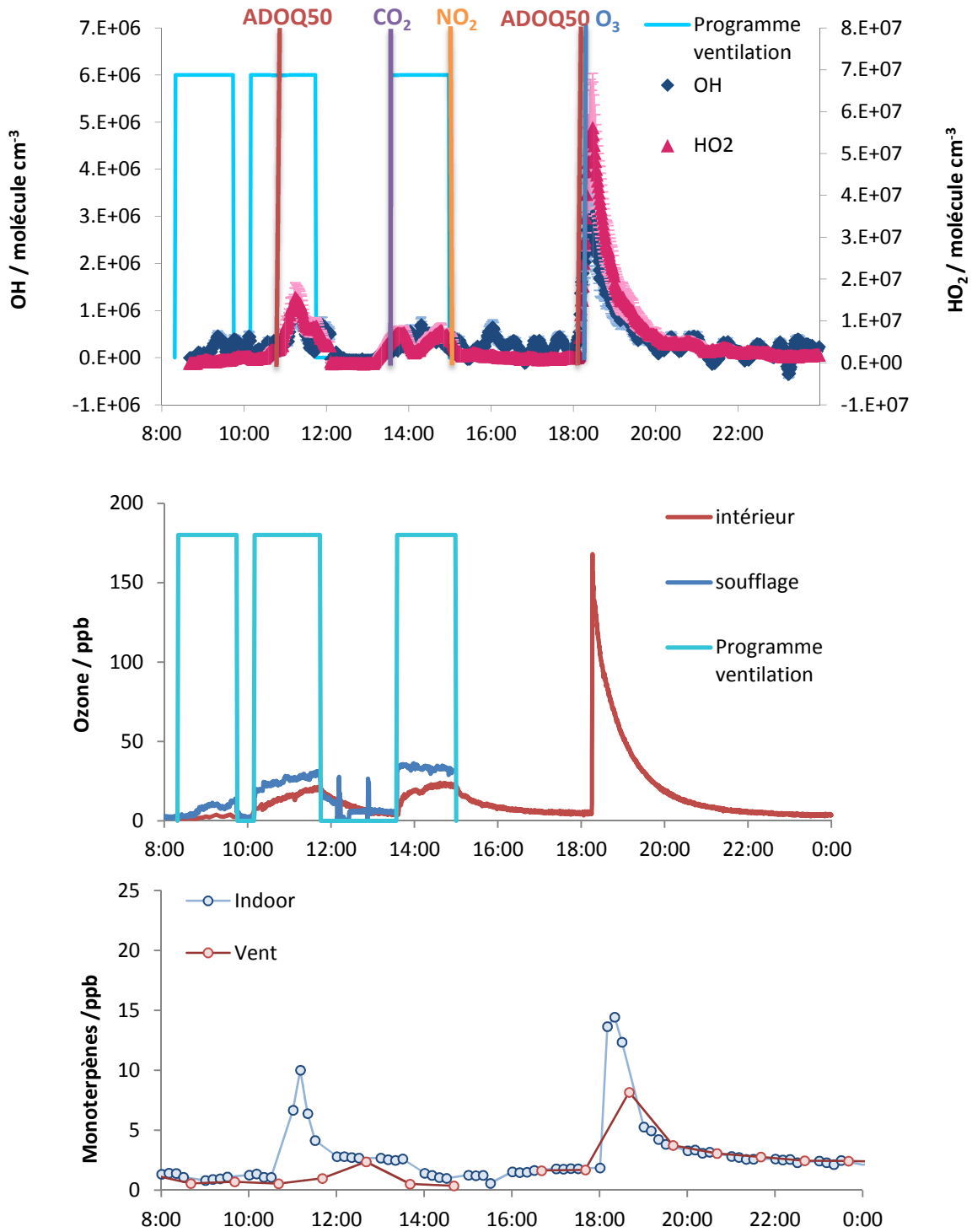


Figure 90 : Profils de concentration en OH, HO<sub>2</sub> (haut), O<sub>3</sub> (milieu) et monoterpènes (bas) lors des différentes injections (ADOQ50, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>), le 30 avril 2014

D'après la Figure 90, on voit que l'ajout du produit ménager ADOQ50 seul engendre une augmentation d'environ  $7 \times 10^5$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  de OH et  $1.2 \times 10^7$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  de HO<sub>2</sub>, en

période de ventilation avec une vingtaine de ppb d’ozone au centre de la pièce et une trentaine au soufflage. La Figure 91, montre la concentration en HO<sub>x</sub> en fonction de la concentration en ozone multipliée par celle en monoterpènes, famille constituée entre autre du limonène présent dans le produit ménager. Les concentrations en HO<sub>x</sub> semblent être relativement linéaires avec le produit des concentrations en ozone et monoterpènes. Cela signifie, que l’ozone présent dans la pièce est suffisant pour réagir assez rapidement avec le limonène du produit et former des niveaux significatifs de HO<sub>x</sub>.

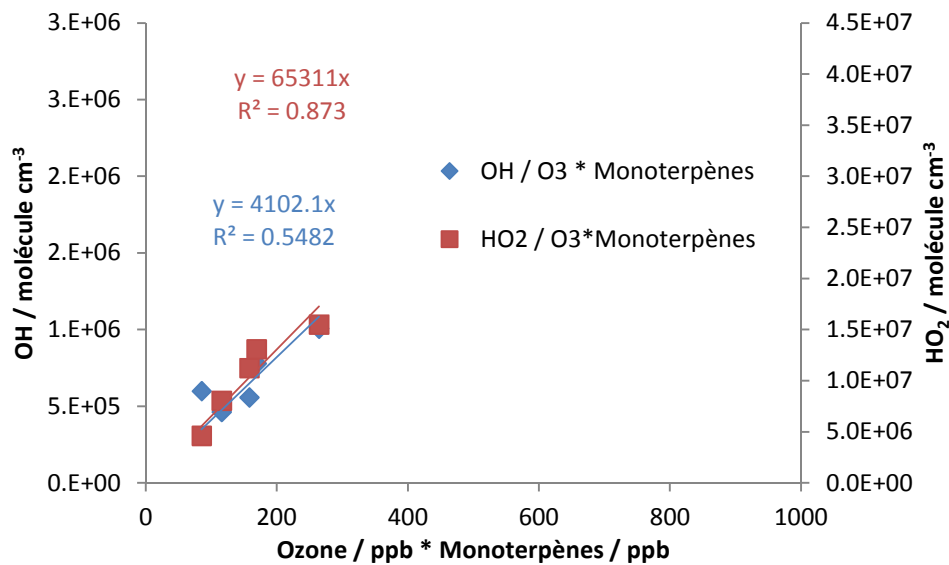


Figure 91 : Corrélation OH et HO<sub>2</sub> en fonction de la concentration en ozone multipliée par celle des monoterpènes durant la première injection du ADOQ50 seul le 30 avril 2014, en ventilation active

Le 30 avril, une seconde application d’ADOQ50 a été réalisée suivie d’une injection de 180 ppb d’ozone environ (Figure 90) en condition de ventilation éteinte, laissant donc des temps de résidence environ 10 fois plus longs dans la pièce. Cette application engendrant un pic de OH à  $3.1 \times 10^6$  molécule cm<sup>-3</sup> et de HO<sub>2</sub> à  $5.5 \times 10^7$  molécule cm<sup>-3</sup>. Le comportement linéaire visible sur la Figure 92 montre que la formation des HO<sub>x</sub> est bien corrélée à la réaction entre l’ozone et le limonène. Notons que, comme évoqué dans les chapitres 1 et 2, des interférences sur la mesure de OH peuvent survenir dans des conditions de réactions ozone + alcènes et il est difficile de déterminer la part exacte du signal réellement attribuable aux

HO<sub>x</sub>. Cependant, ces profils montrent bien qu'une réactivité prend place dans la pièce lors de ces épisodes de nettoyage. De plus, des tests sur les interférences des RO<sub>2</sub> ont été réalisés durant la seconde campagne en faisant varier la concentration en NO (entre 2 et 15 sccm) nécessaire à la conversion de HO<sub>2</sub> en OH, ils ont montré que quelque soit la concentration en NO utilisée, en utilisant le facteur de calibrage adapté, le profil de HO<sub>2</sub> reste inchangé. Ce qui signifie que qu'il n'a pas eu d'interférence sur la mesure lors de ces campagnes.

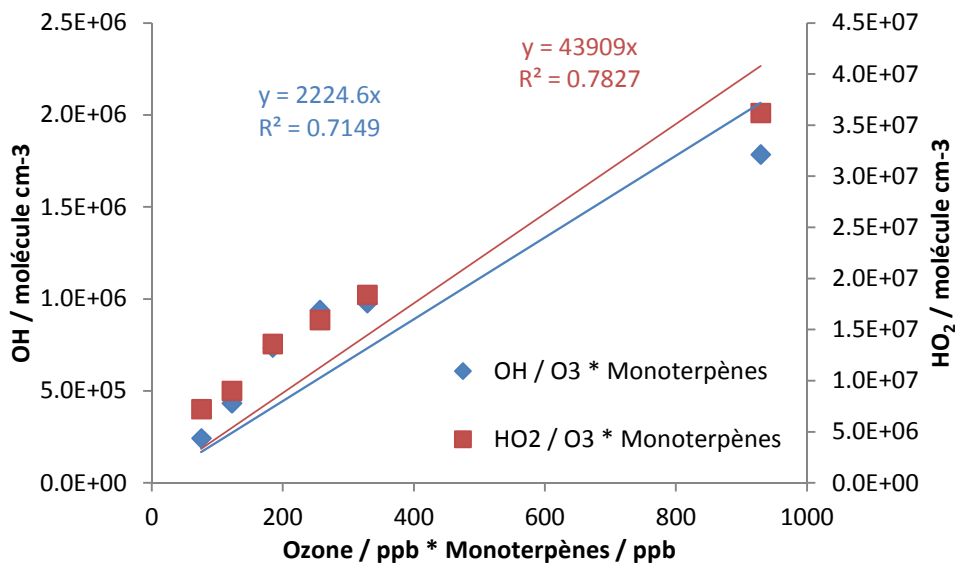


Figure 92 : Corrélation OH et HO<sub>2</sub> en fonction de la concentration en ozone multipliée par celle des monoterpènes durant la seconde injection du ADOQ50 avec O<sub>3</sub>, le 30 avril 2014

Une application de nettoyant neutre, utilisé par l'établissement pour nettoyer les locaux, a été réalisée le 1<sup>er</sup> mai en fin de journée suivant le même protocole que celui employé pour l'application du ADOQ50. La composition de ce nettoyant n'est pas identifiée mais il n'est pas odorant et n'engendre pas d'augmentation des niveaux en terpènes ni de formation de particules. L'application seule du nettoyant neutre ne semble pas engendrer de modifications de comportement des profils de HO<sub>x</sub> sans ventilation quand les concentrations en ozone sont d'une dizaine de ppb. En revanche, lorsqu'une quantité importante d'ozone est injectée dans la pièce, 80 ppb, la concentration en OH augmente jusqu'à  $1.2 \times 10^6$  molécule cm<sup>-3</sup> et celle de HO<sub>2</sub> jusqu'à  $1.7 \times 10^7$  molécule cm<sup>-3</sup>. Cette augmentation de

concentration doit être engendrée par les réactions avec l’ozone et les espèces déjà présentes dans la pièce plus qu’au produit nettoyant, ce comportement est similaire à celui de l’injection d’ozone seul. De plus, la ventilation ayant été arrêtée 1h30 auparavant, les niveaux en polluants intérieurs ont déjà atteints des niveaux importants.

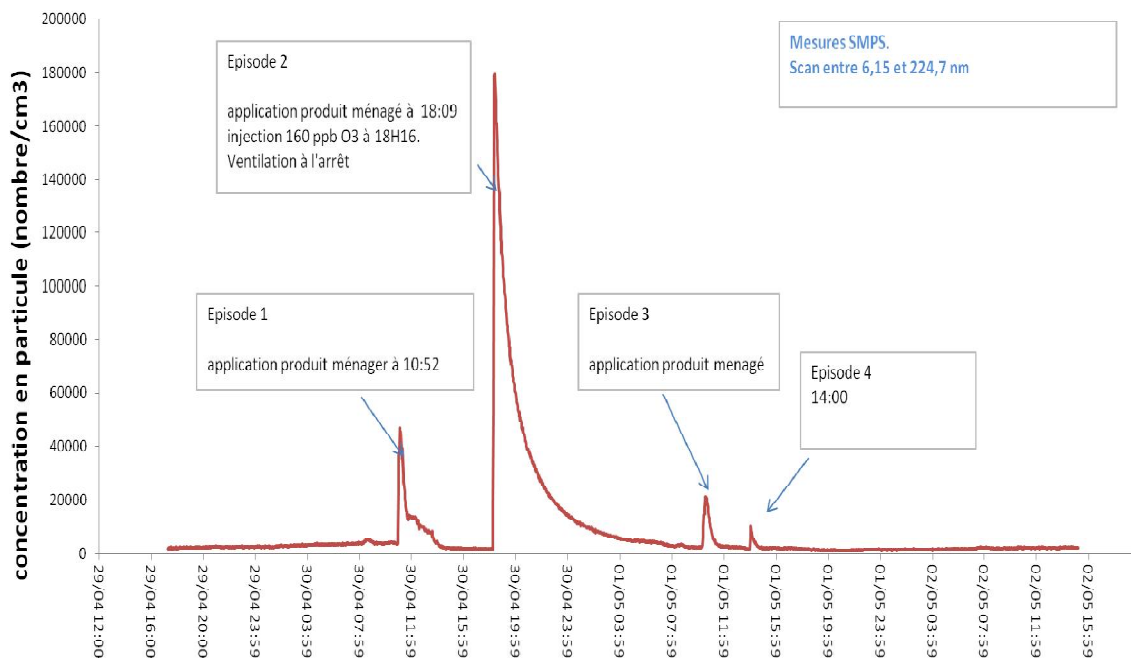


Figure 93 : Profil de la concentration en particule dans la salle de mesure lors de la semaine de conditions forcées

La Figure 93 montre en effet des productions de particules en concentrations importantes lors des applications du produit ménager ADOQ50. Le 30 avril lorsque le produit est appliqué seul, plus de 5000 particule cm<sup>-3</sup> sont produites par réaction entre le limonène et l’ozone de la pièce. Lorsque ce même jour 160 ppb d’ozone sont ajoutés, la concentration en monte à 18000 particule cm<sup>-3</sup>. On peut également constater que, le 1<sup>er</sup> mai, l’application du nettoyant neutre en fin de journée n’a aucune incidence sur la production des particules. Cela confirme que la formation de radicaux OH et des particules est due aux réactions entre l’ozone et le limonène du produit.

En conclusion, les profils de HO<sub>x</sub> sont impactés à la fois par le profil de l'ozone et par les produits ménagers. Le nettoyeur utilisé par le collège ne semble pas engendrer de réactivité supplémentaire. Le produit ADOQ50 en présence d'ozone même à bas niveau d'ozone comme celui naturellement présent dans la salle, produit une augmentation non négligeable des niveaux de HO<sub>x</sub> et peut donc être responsable de la formation d'aérosols organiques secondaires qui peuvent être néfastes pour la santé.

#### 4.5.3 Influence de conditions de lumière forcée (1<sup>ère</sup> campagne)

Durant la semaine de conditions forcées, un projecteur reproduisant le spectre solaire a été placé face au FAGE à l'extérieur de la salle de mesure, sur la terrasse du collège. Ce type de projecteur est utilisé pour l'étude des phénomènes de photolyse en laboratoire, notamment dans certaines chambres de simulation atmosphérique (Figure 94).

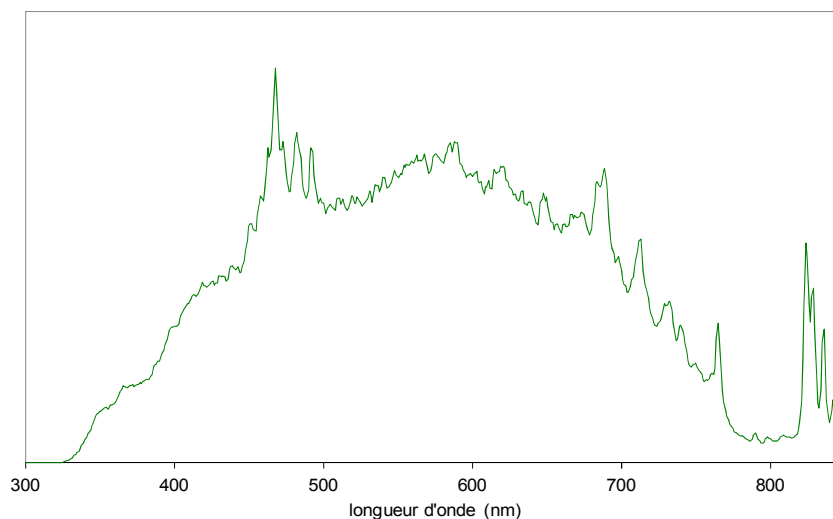


Figure 94 : Spectre d'émission du projecteur utilisé

Ce projecteur a été allumé à deux reprises l'après-midi du 28 avril. Le premier allumage n'engendre pas de production instantanée de OH mais des pics de lumière sont observés (PAR et Licor, représenté Figure 95 par J<sub>HONO</sub>). Suite à cet allumage, le niveau de OH remonte et n'est pas corrélé à une augmentation d'ozone. Au second allumage du spot, la concentration de OH augmente jusqu'à  $1.1 \times 10^6$  molécule cm<sup>-3</sup>, et est corrélée avec les pics

de lumière mesurés par les deux instruments, mettant en évidence un phénomène de photolyse dont l'origine reste à expliquer.

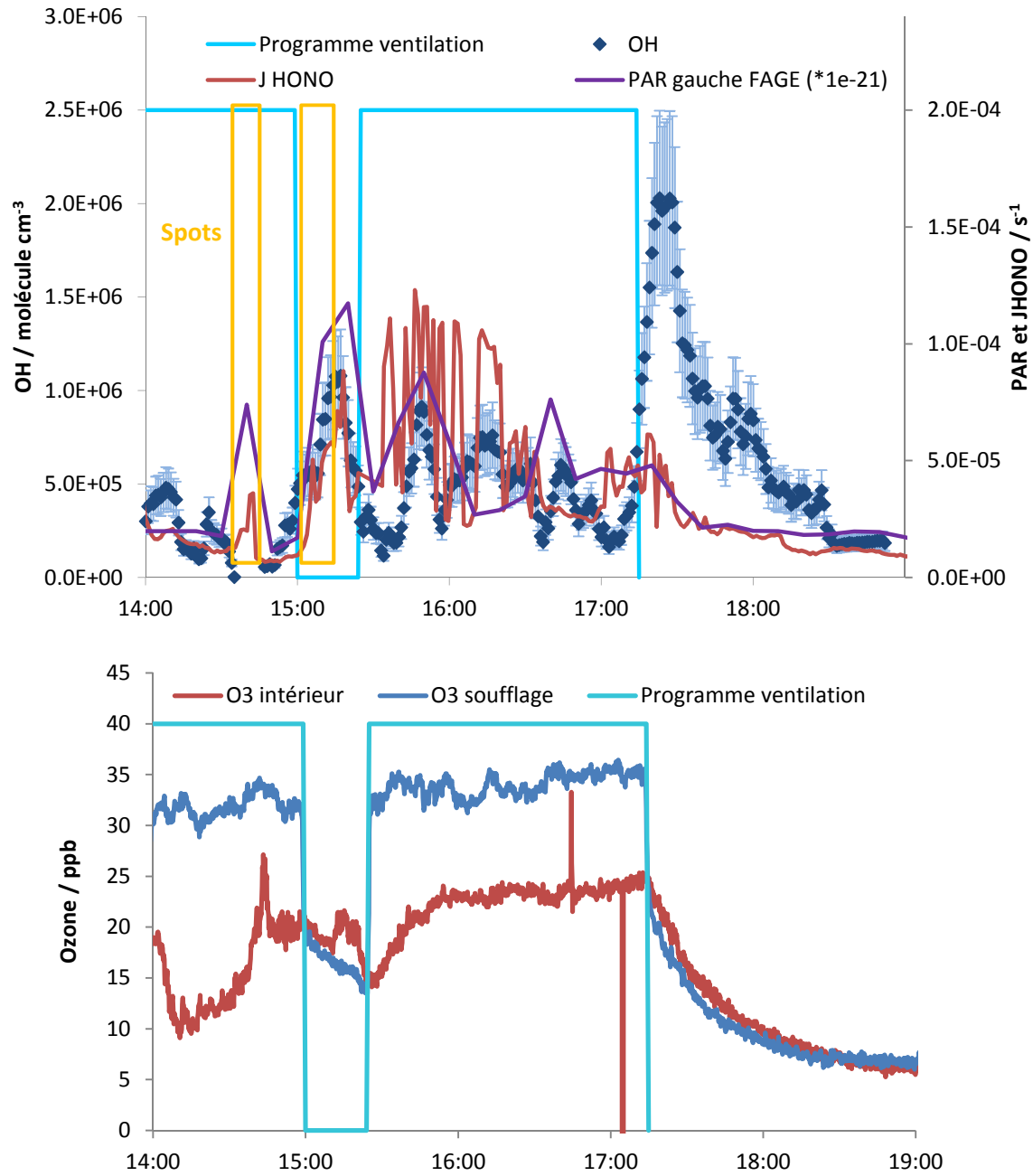


Figure 95 : Profil OH et lumière artificielle (capteurs PAR et J<sub>HONO</sub>) (haut) et ozone (bas), le 28 avril 2014

L'influence sur les profils de HO<sub>x</sub> des injections de NO<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> (indicateur du renouvellement d'air) sur la deuxième campagne est la même que lors de la première campagne et ne sera donc pas commentée à nouveau ici. On peut tout de même ajouter que la présence des humidificateurs d'air réglé sur 60 % d'humidité relative n'engendre aucun comportement particulier sur les profils de OH et HO<sub>2</sub>. Seules les conséquences des conditions d'occupations seront développées dans le paragraphe suivant.

#### **4.5.4 Analyse en condition d'occupation de la salle de mesure (2<sup>ème</sup> campagne)**

Les 2 et 4 mars après-midi, 13 personnes (dont certaines différentes entre les deux jours) ont occupé la salle de mesure pendant près d'une heure la première journée et près de deux heures la seconde, en période de ventilation. Elles étaient habillées normalement avec des vêtements portés toute la journée et n'avaient pas été restreints en termes d'utilisation de savons, parfums, déodorants, etc.



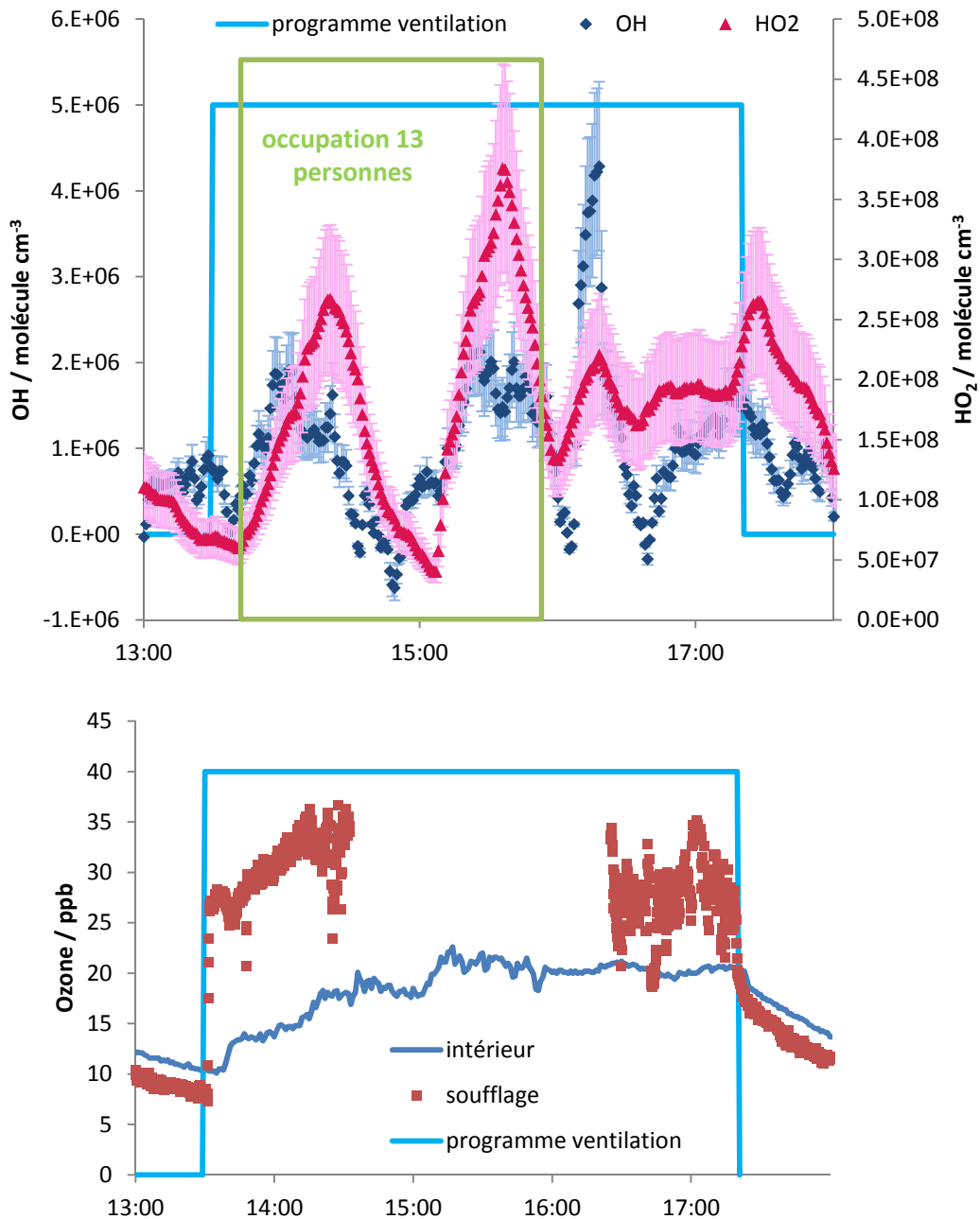


Figure 96 : Profils de concentration en OH et HO<sub>2</sub> (haut) et O<sub>3</sub> (bas), le 2 mars 2015

Le 2 mars (Figure 96) au démarrage de la ventilation, les concentrations en OH, HO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> augmentent et continuent à augmenter après l'entrée de la pièce des 13 occupants à 13h45 pour atteindre  $1.7 \times 10^6$  molécule cm<sup>-3</sup> en OH,  $2.8 \times 10^8$  molécule cm<sup>-3</sup> en HO<sub>2</sub> 20 ppb en ozone. Ces concentrations en HO<sub>x</sub> chutent ensuite brutalement à un niveau zéro ou presque alors que l'ozone baisse de seulement 2 ppb environ vers 15h. L'ozone remonte finalement

jusqu'à 22 ppb et gardera cette concentration quasi stable jusqu'à la fin de la période de ventilation. Un pic de  $\text{HO}_x$  est alors observé avec  $2 \times 10^6$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  en OH,  $3.8 \times 10^8$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  en  $\text{HO}_2$ . Des analyses complémentaires restent à effectuer pour identifier des espèces qui auraient pu être émises par les occupants. Cependant un pic de xylènes a été observé à l'extérieur durant la période d'occupation qui s'est déroulée en phase de ventilation. On peut voir Figure 97 (bas), à 14h50 à l'extérieur, un pic de xylènes à 0.55 ppb et un pic de toluène à 0.71 ppb suivi à 15h50 au moment de la sortie des occupants d'un autre petit pic de xylènes à 0.41 ppb et de toluène à 0.75 ppb. Un pic de xylènes est également observé à l'intérieur à 14h36 à 1.66 ppb, cela signifie que les xylènes extérieurs sont entrés dans la pièce par la ventilation et ont pu influencer sur la chimie dans la salle. En effet, d'après la littérature, la constante de vitesse de la réaction entre OH et le méta-xylène est de  $2.44 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à 300 K (Atkinson 1986) ce qui est relativement rapide et pourrait être lié à la chute des concentrations de OH et xylènes avant 15h. Un petit pic d'isoprène de 0.5 ppb environ a également été vu à l'entrée des occupants dans la salle et qui redescend vers 17h.

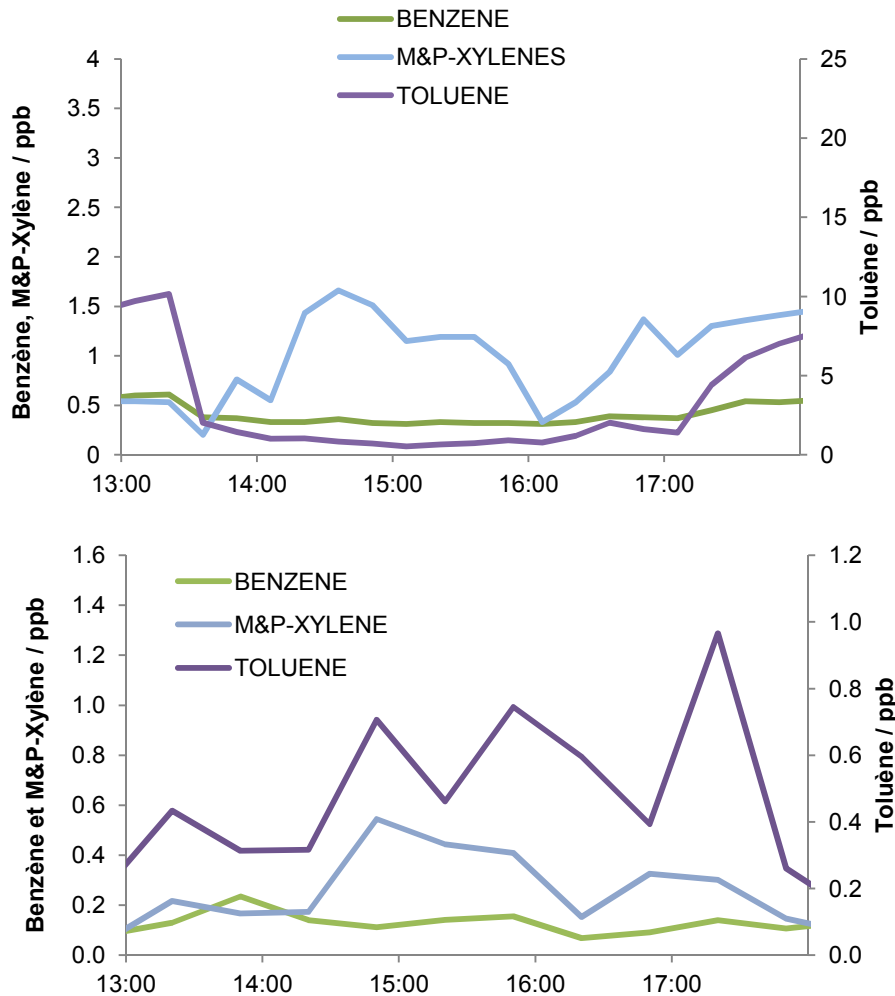


Figure 97 : Profils de concentration des principaux BTEX intérieurs (PC2A, haut) et extérieurs (Mines Douai, bas), le 2 mars 2015

Une seconde période d'occupation a eu lieu le 4 mars après-midi entre 15h et 17h10 (Figure 98). Ce jour là, aucune pollution extérieure n'a été constatée, les profils obtenus devraient être uniquement dépendant des occupants et des polluants de la pièce et de l'extérieur déjà identifiés et présents dans les concentrations habituelles. Seul un petit pic d'isoprène a, là aussi, été observé à 1.5 ppb pendant la période d'occupation. Cette fois-ci les occupants sont entrés dans la salle longtemps après la mise en marche de la ventilation, c'est-à-dire quand les niveaux d'ozone au centre de la pièce étaient relativement stables à environ 16-17 ppb et ceux de HO<sub>2</sub> à environ 1.6×10<sup>8</sup> molécule cm<sup>-3</sup>, le profil de OH est très bruité et le palier n'est pas clairement identifiable. Après l'entrée dans la salle à 15h, les concentrations

en HO<sub>2</sub> grimpent à 2.3×10<sup>8</sup> molécule cm<sup>-3</sup> et OH à 2×10<sup>6</sup> molécule cm<sup>-3</sup> à 15h40 pour ensuite redescendre à 15h56 à 1.4×10<sup>8</sup> molécule cm<sup>-3</sup> de HO<sub>2</sub> et sous la limite de détection pour OH et à 15 ppb pour l'ozone. Avant la sortie des occupants et la remise en route de la ventilation, les niveaux de HO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> augmentent à nouveau jusque 1.7×10<sup>8</sup> molécule cm<sup>-3</sup> et 16 ppb respectivement.

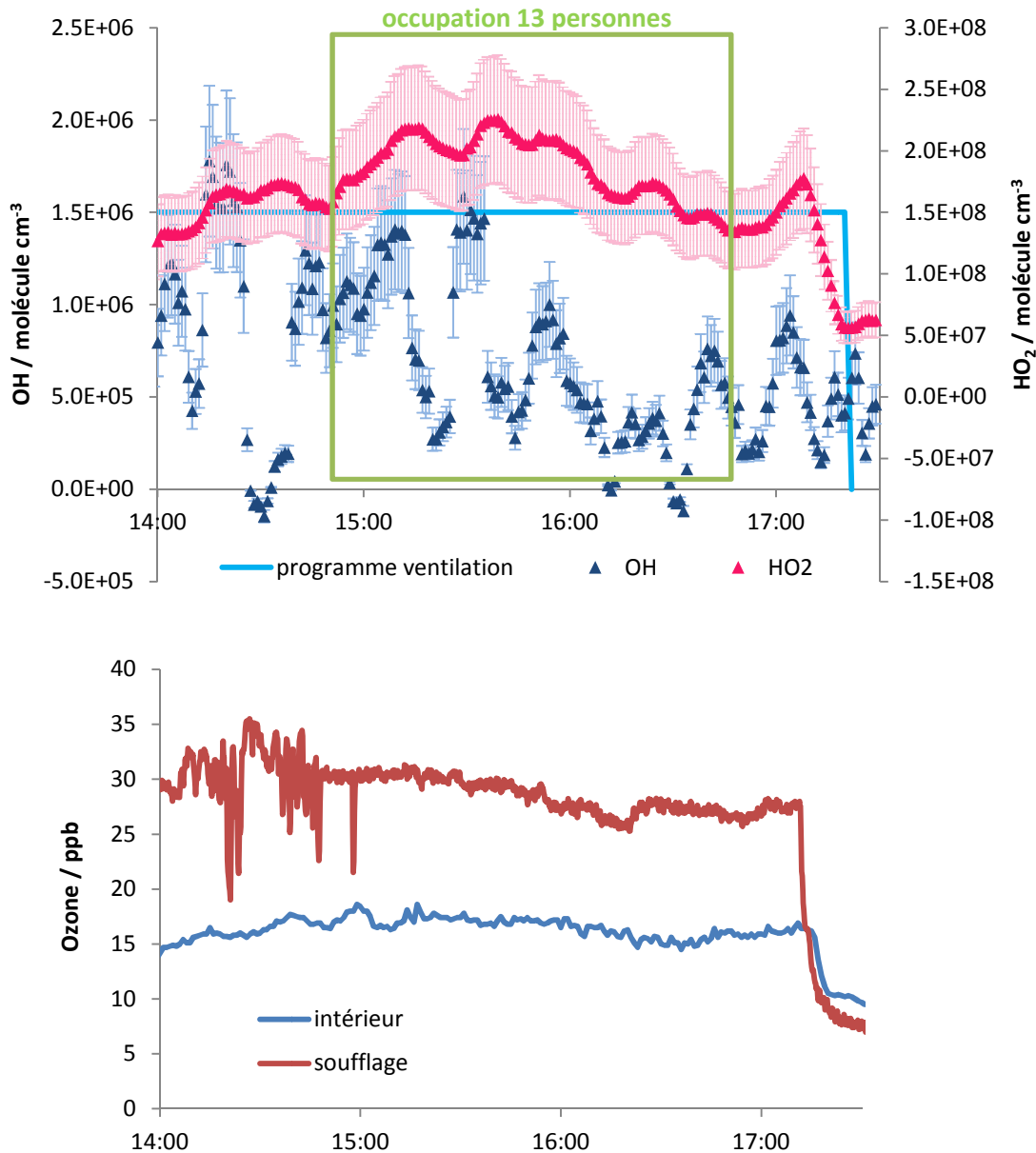


Figure 98 : Profils de concentration en OH (haut), HO<sub>2</sub> (milieu) et ozone (bas), le 4 mars 2015

Ces résultats seront à mettre en relation avec toutes les données COV enregistrées afin d'identifier les émissions des occupants et leur influence sur la chimie dans la pièce. Des augmentations d'isoprène et d'acétone ont déjà été identifiées, composés connus pour être présents dans l'air exhalé.

#### 4.6 Réactivité de OH

Lors de la deuxième campagne, des mesures de réactivité de OH ont également été réalisées. Des mesures de réactivité à l'intérieur, ponctuellement à l'extérieur et au soufflage et en air zéro ont été effectuées.

Pour ces mesures le FAGE était en configuration 3 cellules de mesure (une pour OH, une pour HO<sub>2</sub> et une pour la réactivité de OH. La partie réactivité a été testée pendant la semaine d'installation avec la détermination de la constante de vitesse de la réaction entre OH et CO comme expliqué dans le chapitre 2 et a donné une droite de pente  $2.24 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  proche des recommandations de  $2.31 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  à 298 K d'après (Atkinson et al. 2006). Pour cette campagne, les paramètres sélectionnés pour l'ajustement des décroissances sont différentes de ceux explicités dans le chapitre 3. Après le changement de laser et de configuration de l'instrument en réactivité, il a été constaté que le comportement des décroissances avait changé avec l'apparition sur les traces d'une première décroissance rapide suivie d'une plus lente. Ce comportement influe sur la prise en compte du zéro et oblige donc à une analyse plus poussée des données. En effet, plus la décroissance totale est rapide (réactivité élevée), plus la première décroissance rapide aura un impact important sur l'ajustement. Pour compenser le poids de cette première décroissance rapide, un  $k_{\text{zéro}}$  variable est soustrait. La procédure est la suivante :

- Une ou plusieurs séries de 30 traces sont sommées pour atteindre un rapport  $S / N > 4$  (même procédure que celle décrite dans le chapitre 3).
- Pour l'ajustement exponentiel du  $k_{\text{mesuré}}$ , un délai de pré-ajustement (préfit) a été choisi avec pour départ 0.012 s et pour fin, 15 fois le  $\tau$  obtenu après 2 ajustement itératifs (même procédure que celle décrite dans le chapitre 3).

- Pour chaque  $k_{\text{mesuré}}$ , un  $k_{\text{zéro}}$  a été soustrait avec un processus similaire, c'est-à-dire, un ajustement mono-exponentiel de  $k_{\text{zéro}}$ , mesuré dans l'air zéro (délai de départ 0.012s et de fin, celui de  $k$ , c'est-à-dire 15 fois le  $\tau$  obtenu après la seconde itération sur les décroissances de  $k$ ). Le  $k_{\text{zéro}}$  soustrait est donc variable.

Les incertitudes sur la valeur de la réactivité obtenue sont d'environ 20 % et sont calculées de la manière suivante :

$$\sigma_k = k \frac{\sqrt{\sigma_{k_{\text{mesuré}}}^2 + \sigma_{k_{\text{zéro}}}^2}}{k_{\text{mesuré}} - k_{\text{zéro}}} \quad (\text{E } 34)$$

Le bâti réactivité (Figure 99) était situé dans la salle d'instrumentation et la ligne de prélèvement était placée dans la salle de mesure au niveau de la partie FAGE quantification, donc proche de la bouche de soufflage mais à environ 1 m du sol et non directement à la bouche.

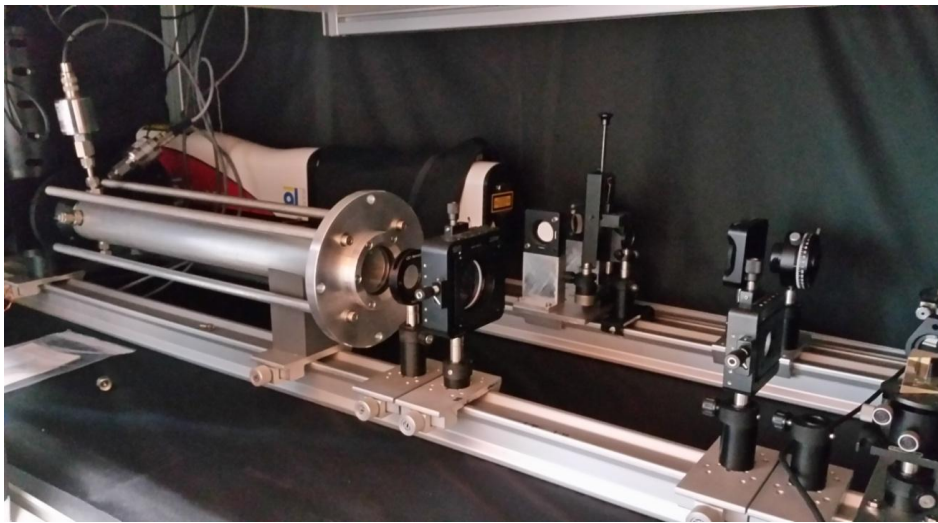


Figure 99 : Bâti réactivité contenant le laser de photolyse, les optiques, la cellule de photolyse (cylindre gris) et la cellule de mesure

#### 4.6.1 Mesure de la réactivité à l'extérieur et au soufflage

Les mesures de réactivité ont été essentiellement réalisées à l'intérieur mais quelques mesures ont été réalisées à l'extérieur et au soufflage. Les dates, lieux de prélèvement et réactivités mesurées sont données dans le Tableau 33. La réactivité mesurée à l'extérieur est faible le 25/02 et le 01/03 mais plus élevée le 05/03, probablement en lien avec un air plus pollué (ozone à plus de 40 ppb et augmentation des niveaux de NO et NO<sub>2</sub> à partir de 18h30 environ). Ces données sont ponctuelles et ne permettent pas d'obtenir une dynamique qui peut être mise en relation avec les polluants extérieurs mesurés mais elles montrent cependant que le niveau de réactivité extérieur est significativement plus faible qu'à l'intérieur.

Date	Heure	Lieu de prélèvement	Réactivité mesurée (s <sup>-1</sup> )	Ecart-type (s <sup>-1</sup> )
25/02/2015	15h35-15h57	extérieur	14.77	2.80
01/03/2015	12h21-12h51	extérieur	<LOD	
05/03/2015	18h20-19h36	extérieur	23.57	3.81
05/03/2015	10h21-12h55	soufflage	32.01	5.10
05/03/2015	13h30-17h12	soufflage	39.59	6.27

Tableau 33 : Réactivité moyenne mesurée à l'extérieur et au soufflage

L'alternance de mesures réalisées au soufflage et à l'intérieur (Figure 100), entre 10h00 et 18h00 environ, montre que les valeurs de réactivité sont similaires près du FAGE à 1 m du sol et à la bouche de soufflage donc au plafond. Ces valeurs de réactivité intérieure varient de 25 à 50 s<sup>-1</sup> suivant le moment de la journée (plus élevées hors ventilation, avant 10h30 et remontent à l'arrêt de la ventilation à 21h). On peut également constater qu'elles sont plus élevées à l'intérieur qu'à l'extérieur.

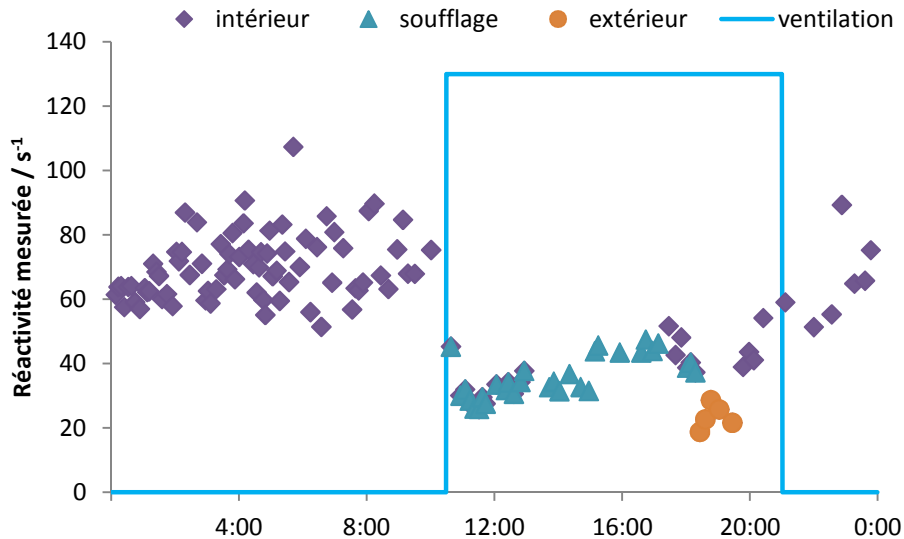


Figure 100 : Réactivité mesurée à l'intérieur, au soufflage et à l'extérieur, le 5 mars 2015

#### 4.6.2 Profils de réactivité en air intérieur

Le niveau de réactivité à l'intérieur était en moyenne de  $58 \pm 22 \text{ s}^{-1}$  sur toute la campagne avec des niveaux moyens de  $50 \pm 19 \text{ s}^{-1}$  en période de ventilation et de  $66 \pm 20 \text{ s}^{-1}$  hors période de ventilation. La réactivité minimale mesurée était inférieure à zéro en raison de la mesure élevée du blanc et la maximale à près de  $120 \text{ s}^{-1}$ . Cette mesure de réactivité en air intérieur est la première réalisée à l'heure actuelle, il n'est donc pas possible de comparer ces niveaux à ceux d'autres bâtiments. On peut cependant comparer cette réactivité mesurée dans ce collège à celle de l'extérieur. En effet, dans le chapitre 1, il a été montré que la réactivité dans les milieux relativement pollués pouvait atteindre des niveaux supérieurs à  $100 \text{ s}^{-1}$ , correspondant à des valeurs obtenues sans ventilation dans cette étude, les niveaux moyens observés ici sont du même ordre que ceux d'un environnement urbain peu pollué.

Il est à noter que des niveaux importants d'éthanol ont été mesurés dans la pièce lors de la deuxième campagne. Des mesures post-campagne ont mis en évidence la chute de ces niveaux après la désinstallation du matériel. Il est donc suspecter qu'un des instruments



émettait de l'éthanol dans la pièce. De ce fait, les réactivités mesurées surestiment les conditions réelles de la pièce.

Quelques jours représentatifs des conditions de la campagne sont présentés dans les paragraphes suivants.

#### **4.6.2.1 Journée du 27 mars 2015 : effet de la ventilation et de l'ouverture des fenêtres**

La Figure 101 présente le profil de réactivité mesurée le 27 mars, on voit que la réactivité est stable à environ  $40 \text{ s}^{-1}$  durant la première période de ventilation puis augmente lorsque celle-ci s'arrête pour atteindre plus de  $70 \text{ s}^{-1}$  au début de la seconde période de ventilation avant de redescendre et de se stabiliser vers  $45 \text{ s}^{-1}$ . L'injection de  $\text{NO}_2$  engendre une augmentation de la réactivité de  $32 \text{ s}^{-1}$  ( $150 \text{ ppb}$  de  $\text{NO}_2$  correspondent à une réactivité de  $38.6 \text{ s}^{-1}$ ) et l'ouverture des fenêtres (Tableau 32) assure un renouvellement d'air qui fait chuter la réactivité jusqu'à  $7.8 \text{ s}^{-1}$ , en cohérence avec la chute des polluants intérieurs leur fermeture entraîne une remontée des polluants intérieurs et en parallèle de la réactivité comme on peut le voir sur le profil du toluène. A l'arrêt de la ventilation, la réactivité remonte brutalement jusqu'à  $121.8 \text{ s}^{-1}$  avant de se stabiliser.

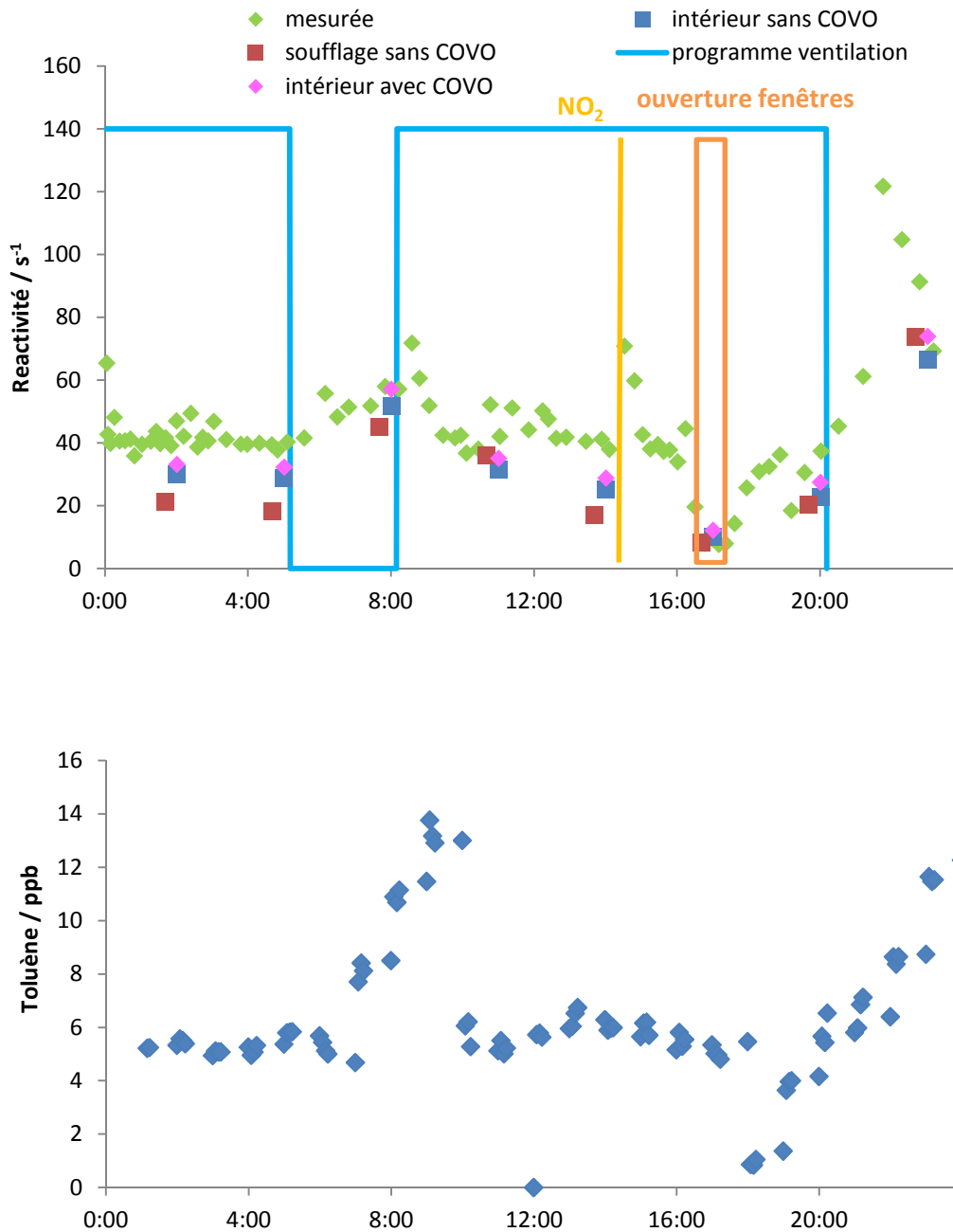


Figure 101 : Réactivités mesurée et calculée avec les concentrations obtenues à l'intérieur ou au soufflage (haut) et profil d'un polluant intérieur : le toluène (bas), le 27 février 2015

La réactivité a été également calculée à partir de la somme des concentrations de certains polluants mesurés multipliées par leurs constantes de vitesses respectives d'après les explications des chapitres 2 et 3. Pour ce calcul, deux jeux de données ont été utilisé : intérieur (le PTR-MS des Mines Douai, l'un ou les deux GC des Mines Douai, les analyseurs de

NO<sub>x</sub> et O<sub>3</sub> et le micro-analyseur de Strasbourg pour le formaldéhyde) et soufflage (le PTR-MS des Mines Douai, le GC NMHC des Mines Douai, les analyseurs de NO<sub>x</sub> et O<sub>3</sub>). Les constantes de vitesses utilisées sont celles utilisées dans le calcul de la réactivité sur la campagne d'intercomparaison et de la base SAPRC07.

Les réactivités calculée et mesurée suivent la même allure. La réactivité calculée est légèrement inférieure à la réactivité mesurée donc quelques espèces importantes n'ont pas été prises en compte dans le calcul de la réactivité. On peut toutefois constater que pendant la période sans ventilation et à l'ouverture des fenêtres, la réactivité calculée avec les données de l'intérieur et du soufflage est similaire et reproduit parfaitement la réactivité mesurée ce qui signifie qu'il n'y a pas d'espèces venant de l'extérieur et réagissant avec OH qui contribuent d'avantage à la réactivité dans la pièce. On peut également noter que la réactivité calculée intérieur est similaire que l'on y inclut ou non les concentrations mesurées par le GC COVO, ces espèces ont donc un poids très faible sur la réactivité de OH.

#### 4.6.2.2 Journée du 4 mars: conditions d'occupation

La journée du 4 mars, incluant une période en condition d'occupation est présentée Figure 102. Le matin, hors période de ventilation, la réactivité est élevée et relativement stable entre 45 et 70 s<sup>-1</sup>, quand la ventilation se met en route, la réactivité chute à 7 s<sup>-1</sup> et remonte un peu le midi hors ventilation, comme observé précédemment, ce comportement est également visible sur le profil du toluène. L'après midi, en ventilation et avant occupation, la réactivité est plus élevée et assez dispersée. Pendant la période d'occupation, la réactivité augmente un peu avec un pic vers 60 s<sup>-1</sup> quand les occupants entrent dans la pièce. La réactivité chute à la sortie des occupants accompagnée de l'ouverture de la porte du couloir pendant 1h30, entraînant une baisse des niveaux des polluants dans la pièce. Après fermeture, la réactivité remonte doucement pour se stabiliser après 3h et atteindre des niveaux supérieurs à 60 s<sup>-1</sup> proches de ceux observés le matin avant la première période de ventilation.

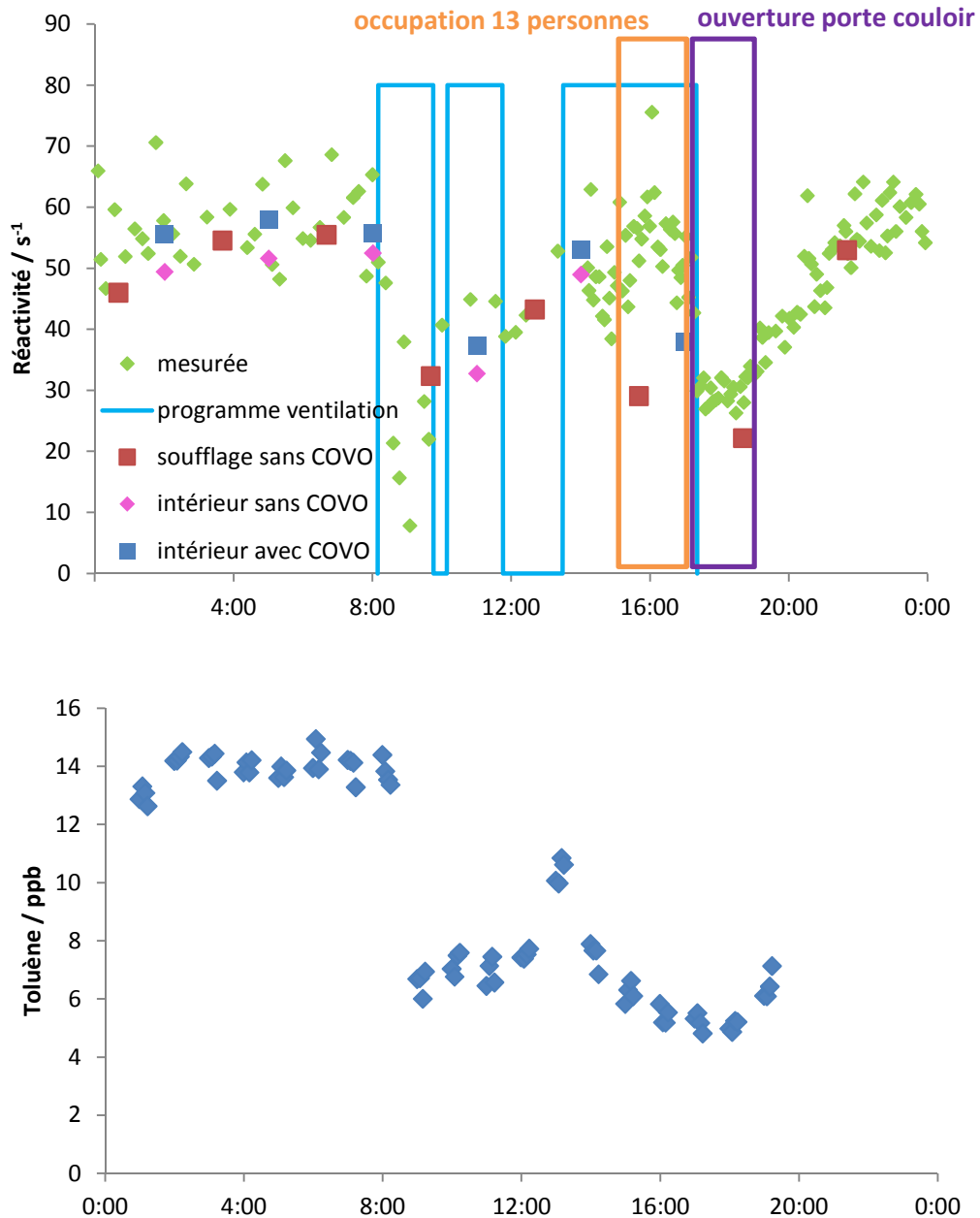


Figure 102 : Réactivités mesurées et calculées avec les concentrations obtenues à l'intérieur ou au soufflage (haut) et profil d'un polluant intérieur : le toluène (bas), le 4 mars 2015

La réactivité ce jour a été calculée de la même manière que pour le 27 février décrite précédemment. Les niveaux calculés et mesurés sont similaires en période et hors période de ventilation et les réactivités calculées à partir des deux points d'échantillonnage sont également très proches. La réactivité peut donc être bien expliquée ce jour à l'exception de la période d'occupation où on constate une différence importante entre la réactivité calculée

au soufflage et la réactivité mesurée. Des analyses complémentaires seront à effectuer pour identifier les composés émis par les occupants et ceux apportés de l'extérieur par le soufflage et les phénomènes chimiques qui ont pris place durant cette période d'occupation et de ventilation et après. Les premières analyses ont mise en évidence une légère montée de l'isoprène et sur la Figure 102 (bas) représentative du profil du toluène, aucune augmentation du niveau n'est visible contrairement à la réactivité, indiquant que le toluène n'est pas émis par les occupants.

## 5. Conclusion

Les campagnes de mesures organisées dans le cadre du projet MERMAID ont permis de caractériser de manière détaillée une pièce d'un bâtiment performant en énergie aussi bien au niveau des polluants et oxydants présents et de leur comportement en fonction des conditions environnementales (ventilation, injections, occupation). La mesure des profils d'un grand nombre d'espèces présentes dans le bâtiment, soit émises par le bâti lui-même comme le toluène et le formaldéhyde ou apportées de l'extérieur comme les xylènes, les NO<sub>x</sub> et l'ozone constitue une base de données conséquente permettant d'étudier les différentes conditions observées (ventilation active ou non, conditions forcées, pollution extérieure, nettoyage, occupation,...). Les résultats montrent que le système et la programmation de la ventilation assurent un très bon renouvellement d'air avec une chute visible des concentrations des polluants intérieurs en période de fonctionnement pour atteindre des niveaux bien inférieurs aux valeurs guide. Les niveaux de NO<sub>x</sub> et ozone ainsi que des polluants intérieurs mesurés sont similaires entre les deux campagnes cependant les niveaux de NO<sub>x</sub> sont inférieurs sur la deuxième campagne. De plus, des épisodes importants de pollution extérieure ont pu être observés lors de la deuxième campagne. Ces épisodes ont une incidence sur la chimie intérieure et les concentrations en HO<sub>x</sub>. Les niveaux en radicaux HO<sub>x</sub> sont à certaines périodes élevés, de l'ordre de 10<sup>6</sup> pour OH et 10<sup>7</sup> à 10<sup>8</sup> molécule cm<sup>-3</sup> pour HO<sub>2</sub> (niveaux plus élevés lors de la deuxième campagne) et suivent en majeure partie la dynamique de l'ozone et ponctuellement celle de la lumière, ce qui laisse penser que les HO<sub>x</sub> sont produits majoritairement par des processus d'ozonolyse plutôt que

de photolyse dans ce bâtiment. Les mesures d'HONO n'ayant pas mis en évidence la présence en concentration significative de cette espèce, d'autres processus de photolyse sont à étudier (photolyse d'aldéhydes par exemple).

Les conditions forcées ont mis en évidence un effet significatif du produit ménager ADOQ50 à base de limonène. Son utilisation entraîne des processus d'oxydation et se révèle non négligeable avec une production élevée de particules et de radicaux pouvant engendrer une chimie secondaire. L'occupation de la pièce par des individus semble avoir une influence sur la chimie intérieure mais son rôle reste encore à définir plus précédemment.

La première mesure de réactivité en air intérieur a permis de mettre en évidence des niveaux élevés hors ventilation et parfois en période de ventilation également comme lors des conditions d'occupation de la salle ou de pollution extérieure. La dynamique observée dans les profils de réactivité est reliée à la ventilation ou l'ouverture des fenêtres par exemple, c'est-à-dire au renouvellement d'air. La réactivité calculée suit la même évolution que la réactivité mesurée la plupart du temps mais des analyses complémentaires restent à effectuer sur les données de la campagne entière.

Même si les radicaux ont été mesurés en concentration élevée en un point de la pièce et que les niveaux de réactivité de OH sont élevés, l'impact sur la formation de produits secondaires (comme le formaldéhyde) n'a pas été clairement identifié lors de ces campagnes (hors conditions forcées comme l'utilisation du produit ménager ADOQ50, source de particules). Tous les résultats n'ont pas encore été complètement analysés mais les premiers résultats de la modélisation montrent que s'il semble assez simple de reproduire les profils des espèces stables dans cette pièce, les profils des HOx par contre, sont assez mal reproduits. L'hétérogénéité de la composition chimique dans la pièce, notamment liée à la ventilation double flux complexifie l'interprétation de ces résultats. Les mesures de la transmission de la lumière et de sa répartition dans la pièce mettent également en évidence la difficulté à extrapoler les mesures locales à l'ensemble de la pièce. La comparaison et l'analyse de toutes les données des campagnes de mesure sortent du cadre de ce travail de thèse mais les premières analyses de ces campagnes confirment que la chimie radicalaire est présente

en air intérieur, que ces sources sont multiples et que les phénomènes qui y sont liés sont complexes.

## 6. Bibliographie

- Alonso, M. J., P. Liu, H. M. Mathisen, G. Ge, and C. Simonson. 2015. "Review of Heat/energy Recovery Exchangers for Use in ZEBs in Cold Climate Countries." *Building and Environment* 84: 228–37.
- Annesi-Maesano, I., N. Baiz, S. Banerjee, P. Rudnai, S. Rive, SINPHONIE Group, and others. 2013. "Indoor Air Quality and Sources in Schools and Related Health Effects." *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B* 16 (8): 491–550.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, J. Troe, and Iupac Subcommittee. 2006. "Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Volume II - Gas Phase Reactions of Organic Species." *Atmospheric Chemistry and Physics* 6: 3625–4055.
- Atkinson, R. 1986. "Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions." *Chemical Reviews* 86 (1): 69–201.
- Billionnet, C., E. Gay, S. Kirchner, B. Leynaert, and I. Annesi-Maesano. 2011. "Quantitative Assessments of Indoor Air Pollution and Respiratory Health in a Population-Based Sample of French Dwellings." *Environmental Research* 111 (3): 425–34.
- Blondeau, P., V. Iordache, O. Poupard, D. Genin, and F. Allard. 2005. "Relationship between Outdoor and Indoor Air Quality in Eight French Schools." *Indoor Air* 15 (1): 2–12.
- Carslaw, N. 2007a. "A New Detailed Chemical Model for Indoor Air Pollution." *Atmospheric Environment* 41 (6): 1164–79. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.09.038.
- Carslaw, N., T. Mota, M. E. Jenkin, M. H. Barley, and G. McFiggans. 2012. "A Significant Role for Nitrate and Peroxide Groups on Indoor Secondary Organic Aerosol." *Environmental Science & Technology* 46 (17): 9290–98.
- Carter, W. P. L. 2010. "Development of the SAPRC-07 Chemical Mechanism." *Atmospheric Environment* 44 (40): 5324–35.
- Daisey, J. M., W. J. Angell, and M. G. Apte. 2003. "Indoor Air Quality, Ventilation and Health Symptoms in Schools: An Analysis of Existing Information." *Indoor Air* 13 (1): 53–64.
- de Gennaro, G. I., G. Farella, A. Marzocca, A. Mazzone, and M. Tutino. 2013. "Indoor and Outdoor Monitoring of Volatile Organic Compounds in School Buildings: Indicators Based on Health Risk Assessment to Single out Critical Issues." *International Journal of Environmental Research and Public Health* 10 (12): 6273–91.
- Drakou, G., C. Zerefos, I. Ziomas, and M. Voyatzaki. 1998. "Measurements and Numerical Simulations of Indoor O<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub> in Two Different Cases." *Atmospheric Environment* 32 (4): 595–610.
- Febo, A., and C. Perrino. 1991. "Prediction and Experimental Evidence for High Air Concentration of Nitrous Acid in Indoor Environments." *Atmospheric Environment, Part A. General Topics* 25 (5): 1055–61.

- Finlayson-Pitts, Barbara J., and James N. Pitts. 1997. "Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles." *Science* 276 (5315): 1045–51.
- Finlayson-Pitts, B. J., and J. N. Pitts Jr. 1999. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Academic press.
- Geiss, O., G. Giannopoulos, S. Tirendi, J. Barrero-Moreno, B. R. Larsen, and D. Kotzias. 2011. "The AIRMEX Study-VOC Measurements in Public Buildings and Schools/Kindergartens in Eleven European Cities: Statistical Analysis of the Data." *Atmospheric Environment* 45 (22): 3676–84.
- Gomez Alvarez, E., D. Amedro, C.I Afif, S. Gligorovski, C. Schoemacker, C. Fittschen, J. F. Doussin, and Henri Wortham. 2013. "Unexpectedly High Indoor Hydroxyl Radical Concentrations Associated with Nitrous Acid." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110: 13294–99.
- Hauglustaine, D. A., F. Hourdin, L. Jourdain, M.-A. Filiberti, S. Walters, J.-F. Lamarque, and E. A. Holland. 2004. "Interactive Chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique General Circulation Model: Description and Background Tropospheric Chemistry Evaluation." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)* 109 (D4). <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2003JD003957/full>.
- Hult, E. L., H. Willem, and M. H. Sherman. 2014. "Formaldehyde Transfer in Residential Energy Recovery Ventilators." *Building and Environment* 75: 92–97.
- JORF. 2012. "Décret N° 2012-14 Du 5 Janvier 2012 Relatif à L'évaluation Des Moyens D'aération et à La Mesure Des Polluants Effectuées Au Titre de La Surveillance de La Qualité de L'air Intérieur de Certains établissements Recevant Du Public JORF n°005 Du 6 Janvier 2012, Texte 17, 2012: 262." In .
- Le Calve, S, A. Allouch, P. M. Bernhardt, M. Guglielmino, and C. A. Serra. 2014. Dispositifs microfluidiques pour l'analyse de polluants en écoulement. FR145294, issued January 2014.
- Le Calve, S, W. Zheng, J. L. Ponche, and P. M. Bernhardt. 2010. Dispositif et procédé de détermination de la concentration d'un composé dans une phase aqueuse ou gazeuse. FR2946751, issued 2010.
- Lim, H. S., and G. Kim. 2010. "Spectral Characteristics of UV Light Existing in Indoor Visual Environment." *Indoor and Built Environment*, September.
- Mendez, M., N. Blond, P. Blondeau, C. Schoemaeker, and D. Hauglustaine. 2015. "Assessment of the Impact of Oxidation Processes on Indoor Air Pollution Using the New Time-Resolved INCA-Indoor Model." *Atmospheric Environment*.
- Mendez, M., D. Amédro, N. Blond, D. Hauglustaine, P. Blondeau, C. Afif, . Fittschen, and C. Schoemaeker. 2015b. "Identification of the Major HO<sub>x</sub> Radical Pathways in an Indoor Air Environment." *Soumis à Indoor Air*.
- Michelot, N., C. Mandin, O. Ramalho, J. Riberon, C. Marchand, L. Malherbe, M. Ramel, et al. 2011. "Campagne Pilote de Surveillance de La Qualité de L'air Dans Les écoles et Crèches En France Résultats de La Première Phase." 2268-3798.
- Nazaroff, W. W., and G. R. Cass. 1986. "Mathematical Modeling of Chemically Reactive Pollutants in Indoor Air." *Environmental Science & Technology* 20 (9): 924–34.
- Nicolas, M. 2006. "Ozone et Qualité de L'air Intérieur: Interactions Avec Les Produits de Construction et de Décoration." Université Paris-Diderot-Paris VII.



- Nicolas, M., L. Chiappini, and B. D'Anna. 2013. "Activités Domestiques et Qualité de L'air Intérieur (ADOQ) : émissions, Réactivité et Produits Secondaires." presented at the Les Journées Techniques RSEIN / OQAI : les Particules dans l'Air Intérieur.
- Nøjgaard, J. K. 2010. "Indoor Measurements of the Sum of the Nitrate Radical, NO<sub>3</sub>, and Nitrogen Pentoxide, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Denmark." *Chemosphere* 79 (8): 898–904.
- Rizk, M. 2015. "Développement, Validation et Mise En Oeuvre Sur Le Terrain D'une Méthode de Caractérisation in-Situ Des Processus de Sorption Des COV Par Les Matériaux de Construction." Mines Douai.
- Rossignol, S., C. Rio, A. Ustache, S. Fable, J. Nicolle, A. Même, B. D'Anna, M. Nicolas, E. Leoz, and L. Chiappini. 2013. "The Use of a Housecleaning Product in an Indoor Environment Leading to Oxygenated Polar Compounds and SOA Formation: Gas and Particulate Phase Chemical Characterization." *Atmospheric Environment* 75: 196–205.
- Salthammer, T, S Mentese, and R Marutzky. 2010. "Formaldehyde in the Indoor Environment." *Chemical Reviews* 110 (4): 2536–72.
- Sarwar, G., R. Corsi, Y. Kimura, D. Allen, and C. J. Weschler. 2002. "Hydroxyl Radicals in Indoor Environments." *Atmospheric Environment* 36 (24): 3973–88. doi:10.1016/S1352-2310(02)00278-9.
- Shendell, D. G., R. Prill, W. J. Fisk, Michael G. Apte, David Blake, and David Faulkner. 2004. "Associations between Classroom CO<sub>2</sub> Concentrations and Student Attendance in Washington and Idaho." *Indoor Air* 14 (5): 333–41.
- Singer, B. C., B. K. Coleman, H. Destailats, A. T. Hodgson, M. M. Lunden, C. J. Weschler, and W. W. Nazaroff. 2006. "Indoor Secondary Pollutants from Cleaning Product and Air Freshener Use in the Presence of Ozone." *Atmospheric Environment* 40 (35): 6696–6710.
- Sofuoglu, S. C., G. Aslan, F. Inal, and A. Sofuoglu. 2011. "An Assessment of Indoor Air Concentrations and Health Risks of Volatile Organic Compounds in Three Primary Schools." *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 214 (1): 36–46.
- Stranger, M., S. S. Potgieter-Vermaak, and R. Van Grieken. 2008. "Characterization of Indoor Air Quality in Primary Schools in Antwerp, Belgium." *Indoor Air* 18 (6): 454–63.
- Terry, A. C., N. Carslaw, M. Ashmore, S. Dimitroulopoulou, and D. C. Carslaw. 2014. "Occupant Exposure to Indoor Air Pollutants in Modern European Offices: An Integrated Modelling Approach." *Atmospheric Environment* 82: 9–16.
- Verrièle, M., C. Schoemaeker, B. J. Hanoune, N. Leclerc, S. Germain, V. Gaudion, V. Fèvre-Nollet, and N. Locoge. 2015. "The MERMAID Study: Indoor and Outdoor Average Pollutant Concentrations in Ten Low Energy School Buildings in France." *Indoor Air*.
- Verrièle, M., C. Schoemaeker, B. J. Hanoune, N. Leclerc, S. Germain, V. Gaudion, Valérie Fevre Nollet, and Nadine Locoge. 2015b. "The MERMAID Study - Part 1 : Indoor Air Quality in Ten Low Energy Buildings in France ; Indoor and Outdoor Average Measurements and Risk Assessment." *En Soumission*.
- Waring, M. S., and J. R. Wells. 2015. "Volatile Organic Compound Conversion by Ozone, Hydroxyl Radicals, and Nitrate Radicals in Residential Indoor Air: Magnitudes and Impacts of Oxidant Sources." *Atmospheric Environment* 106: 382–91.
- Weschler, C. J., and H. C. Shields. 1996. "Production of the Hydroxyl Radical in Indoor Air." *Environmental Science & Technology* 30 (11): 3250–58.

- . 1997. "Measurements of the Hydroxyl Radical in a Manipulated but Realistic Indoor Environment." *Environmental Science & Technology* 31 (12): 3719–22.
- White, I. R., D. Martin, M. Paz Munoz, F. K. Petersson, S. J. Henshaw, G. Nickless, G. C. Lloyd-Jones, K. C. Clemitshaw, and D. E. Shallcross. 2010. "Use of Reactive Tracers To Determine Ambient OH Radical Concentrations: Application within the Indoor Environment." *Environmental Science & Technology* 44: 6269–74.

**CHAPITRE 5. ETUDE DE LA COMBUSTION DU  
BUTANE : QUANTIFICATION DE OH ET HO<sub>2</sub>  
ET DETECTION DE CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>**



## 1. Introduction

Le dispositif FAGE permet de quantifier OH et HO<sub>2</sub> dans l'atmosphère. Cependant, il existe d'autres domaines où ces espèces jouent un rôle clé dans les processus d'oxydation et où leur quantification peut être difficile. L'importance relative de ces radicaux varie en fonction des domaines de pression et de température. En combustion, on distingue trois domaines de température caractérisés par des processus d'oxydation différents : le régime de basse température et celui de température intermédiaire, présents lors de la combustion dans les moteurs où les conditions de pression et de température varient beaucoup, et le régime de haute température, celui des flammes, dominé par la chimie d'oxydation par le radical OH. En conditions de combustion « de basse température et température intermédiaire », le radical HO<sub>2</sub> joue un rôle majeur dans les mécanismes d'oxydation des carburants, cependant, peu de mesures expérimentales sont disponibles à cause du manque de techniques adaptées pour le mesurer. Le dispositif FAGE, développé pour des applications atmosphériques où la concentration de ces radicaux est très basse (sous le ppt pour OH et de l'ordre de quelques ppt pour HO<sub>2</sub>) comparée aux conditions de la combustion (niveaux de plusieurs ordres de grandeurs supérieurs), rassemble les atouts nécessaires à la quantification de ces espèces pour l'étude des phénomènes de combustion. L'objectif principal de l'utilisation du FAGE dans ce domaine est donc de mettre à profit la grande sensibilité et sélectivité de cette technique pour accéder pour la première fois à des mesures de concentration en radicaux HO<sub>2</sub> et par la même occasion en OH dans un Réacteur Parfaitement Agité (RPA ou JSR : Jet-Stirred Reactor) permettant l'étude des processus d'oxydation dans le domaine des températures et pressions basses à intermédiaires (températures inférieures à 1000 K pour des pressions de 1 à 10 bars). Pour cela, nous étudions l'oxydation du n-butane, représentatif d'une partie des espèces chimiques présentes dans les essences, grâce à un RPA du LRGP de Nancy couplé au FAGE en mode quantification afin de détecter les radicaux OH et HO<sub>2</sub>. Les radicaux OH et HO<sub>2</sub> n'avaient jamais été observés avant ces travaux dans ce type de réacteur et leur détection permet d'apporter des informations précieuses pour la validation des modèles cinétiques. L'extension de l'utilisation du FAGE pour la mesure de CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, espèce intermédiaire d'intérêt en combustion, a également été testée.

## **2. Etat de l'art concernant les mécanismes chimiques de combustion et leurs moyens d'étude en laboratoire**

La compréhension des processus d'oxydation des combustibles est capitale pour mieux contrôler leur consommation et la production de polluants. Les processus de combustion dans les environnements réels (chaudières, moteurs, ...) étant complexes et combinant des phénomènes physiques et chimiques, il est nécessaire d'utiliser en laboratoire des systèmes simplifiés permettant l'étude à différentes échelles des mécanismes chimiques.

Ce paragraphe présente brièvement les paramètres d'intérêt pour l'étude de la combustion et les outils disponibles ainsi que leur domaine d'utilisation puis il se focalisera sur l'état de connaissance des mécanismes d'oxydation des alcanes, au centre de ce travail. En effet, les mécanismes d'oxydation sont différents suivant la famille chimique considérée (F. Battin-Leclerc 2008) et notre étude porte sur un alcane simple (n-butane), dont la chaîne est assez longue pour être représentatif du comportement chimique de cette famille présente dans les essences et diesels. En ce qui concerne les autres familles, la présence par exemple d'une double ou triple liaison ou encore du cycle aromatique complexifie les mécanismes qui sont, par conséquent, moins bien connus.

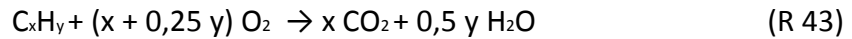
### **2.1 Etude de la combustion en laboratoire**

La combustion est l'ensemble des phénomènes physiques, chimiques et thermodynamiques qui accompagnent la réaction entre un combustible et un comburant. Elle est globalement et généralement fortement exothermique, autonome, susceptible de s'accélérer brutalement et d'être accompagnée d'émission de rayonnements.

Les conditions de combustion sont caractérisées par différents paramètres tels que la température et la pression mais également la richesse du mélange ou le délai d'auto-inflammation. Différents dispositifs expérimentaux sont utilisés en laboratoire pour les étudier. On peut citer les flammes, les réacteurs statiques ou parfaitement agités, le tube à choc et la Machine à Compression Rapide.

### 2.1.1 Grandeurs caractéristiques de la combustion et paramètres d'intérêt

Dans le cas idéal d'une combustion complète dans l'air, la réaction de transformation du combustible est :



La **richesse** d'un mélange est définie par le rapport de la quantité de combustible sur celle de l'oxygène dans les conditions du mélange divisées par celles dans les conditions stœchiométriques :

$$\varphi = \frac{\left( \frac{n_{\text{combustible}}}{n_{\text{oxygène}}} \right)_{\text{réel}}}{\left( \frac{n_{\text{combustible}}}{n_{\text{oxygène}}} \right)_{\text{stœchiométrique}}} \quad (E 35)$$

Le **délai d'auto-inflammation** correspond au temps nécessaire pour qu'un mélange donné à température et pression données puisse s'enflammer de façon autonome (sans aucun apport externe). Il correspond à la durée nécessaire pour que les espèces radicalaires permettant la propagation chimique de la réaction aient atteint une concentration suffisante.

Le phénomène de **flamme froide** se produit à relativement basse température (550 à 600 K environ) lors de l'oxydation de substances organiques. Elle se manifeste par une brusque et transitoire accélération de la vitesse de la réaction, accompagnée d'une faible émission lumineuse bleuâtre présentant les bandes caractéristiques du formaldéhyde. Elle est accompagnée d'une longue période d'induction, une consommation limitée du réactif, d'une élévation transitoire de température et d'une élévation de pression en réacteur fermé.

La combustion est un mécanisme de réactions très complexes entraînant la formation d'espèces actives intermédiaires qui ont une durée de vie très courte (de l'ordre de quelques secondes) et des produits de réactions stables. L'étude du **profil de concentration** de ces

espèces en fonction du temps de réaction est particulièrement importante pour l'étude des mécanismes réactionnels.

### **2.1.2 Dispositifs d'étude de la combustion**

En fonction du domaine de température et de pression étudié et des paramètres auxquels on veut accéder, différents outils peuvent être utilisés. Les données expérimentales obtenues avec ces dispositifs permettent d'établir ou d'améliorer les modèles chimiques, représentant les processus d'oxydation, par comparaison entre expérience et modélisation.

D'autres dispositifs permettent l'étude des processus de combustion à températures plus basses, représentatives des conditions dans les moteurs. Le fonctionnement des moteurs étant très complexes, des systèmes simplifiés ont été développés en laboratoire. Ces systèmes permettent de s'affranchir entre autres des phénomènes physiques prenant place dans les moteurs comme l'aérodynamique interne ou l'inhomogénéité du mélange carburant-comburant, tout en étant tout de même représentatifs des conditions de température et de pression des moteurs.

Ci-après sont présentés les réacteurs utilisés le plus souvent dans notre domaine d'étude et les paramètres auxquels ils donnent accès.



Tableau 34 : Récapitulatif des dispositifs expérimentaux

	Domaine de température (K)	Domaine de pression (bar)	Données fournies	Exemples d'études
<b>Réacteur parfaitement agité</b>	<1400	1-10	Suivi des espèces en fonction de la température : réactifs, produits intermédiaires, produits finaux	(Bahrini et al. 2012; Frédérique Battin-Leclerc et al. 2011)
<b>Tube à choc</b>	700-3000	3-100	Evolution des espèces, constantes de vitesse, délais d'autoinflammation	(Fieweger, Blumenthal, and Adomeit 1997; Herzler, Jerig, and Roth 2005))
<b>Machine à compression rapide</b>	600-950	3-25	Délais d'auto-inflammation et de flamme froide, produits intermédiaires	(Minetti et al. 1996; Tanaka et al. 2003)

Le **Réacteur Parfaitement Agité** ou RPA fonctionne en flux continu et est caractérisé par une composition et un état stationnaire du mélange réactionnel et une température parfaitement uniformes dans tout le volume. L'agitation est réalisée à l'aide d'un agitateur mécanique ou par jets gazeux (Jet-Stirred Reactor JSR). Dans le JSR, un dispositif d'injection en croix permet un mélange homogène. Les jets dans les quatre buses sont turbulents, ils fournissent des courants internes de recyclage très intenses et leur vitesse à la sortie des buses ne dépasse pas la vitesse du son (Battin-Leclerc, Simmie, and Blurock 2013). Ce type de réacteur permet des études cinétiques jusqu'à des températures de 1400 K et des pressions de 1 à 10 bars (Hadj-Ali 2007) et donne accès aux produits d'oxydation. Il est utilisé dans notre étude est sera décrit plus en détail au paragraphe 3.2.

Le **tube à choc** est un tube cylindrique ou rectangulaire fermé composé d'une partie haute pression et d'une partie basse pression séparées par une membrane étanche : le diaphragme. Dans le compartiment « basse pression » se trouve le mélange de gaz à étudier et dans le compartiment « haute pression », un gaz vecteur, généralement de l'hélium (ou un gaz rare), est introduit. Après la rupture brutale de la membrane (mécaniquement ou par différence de pression), le gaz moteur se détend rapidement vers la partie basse pression et joue le rôle d'un piston accéléré, portant instantanément le gaz à étudier à hautes pressions

et températures. Une onde de compression se forme dans le gaz, s'accélère (jusqu'à une vitesse supersonique), puis se transforme en une surface discontinue appelée « onde de choc incidente » qui sépare les gaz frais des gaz choqués. Elle est ensuite renvoyée, lorsqu'elle arrive à l'extrémité du tube et forme l'onde réfléchie, qui augmente une deuxième fois pression et température. L'élévation de température et de pression s'effectue en des temps très courts, de l'ordre de la nanoseconde, de façon adiabatique. Il peut atteindre des températures de 700 à 3000 K et des pressions jusqu'à plusieurs dizaines de bars. Des capteurs de pression permettent de suivre l'onde de choc, mais aussi de mesurer le délai d'auto-inflammation. Les constantes de vitesse de réactions élémentaires sont déterminées par mesures temporelles de l'évolution de certaines espèces (par méthodes optiques (Dias and Vandooren 2004) de type absorption ou par spectrométrie de masse (Hidaka et al. 1996)) derrière l'onde de choc réfléchie.

Dans une **Machine à Compression Rapide**, le mélange gazeux est introduit dans une chambre fermée de volume constant pour être comprimé à l'aide d'un piston, la compression est mécanique et s'effectue en quelques millisecondes de manière quasi-adiabatique. Le piston porte le mélange étudié à des pressions et températures élevées et il est arrêté rapidement en fin de course puis maintenu dans cette position pour éviter les phénomènes de rebond (Ribaucour 2002). Une MCR permet d'étudier l'oxydation des hydrocarbures pour des températures de 600 à 1000 K et des pressions de 3 à 25 bar, correspondant au domaine d'oxydation de basse température (< 800 K). De plus, elle se rapproche fortement des conditions rencontrées dans les moteurs (Roubaud 1999) et permet de reproduire la phase de compression. La MCR du laboratoire PC2A à Lille permet la mesure des délais d'auto-inflammation et de flamme froide et est équipée d'un dispositif de prélèvement permettant d'accéder aux produits intermédiaires d'oxydation formés avant l'auto-inflammation (Vanhove 2015). Ces produits sont identifiés et quantifiés par des méthodes d'analyses par chromatographie (GC-MS, GC-FID).

Différents types de combustibles ont été étudiés dans ces dispositifs et en particuliers les alcanes.

## 2.2 Mécanisme d'oxydation des alcanes

La chimie des alcanes est la mieux connue à l'heure actuelle car la plus étudiée du point de vue expérimental et de la modélisation. Le premier modèle sur les alcanes (modèle de Shell) remonte à 1975 (Halstead et al. 1975). Il est basé sur un mécanisme de réactions en chaîne et est capable de reproduire les phénomènes de flamme froide et d'auto-inflammation ; le premier mécanisme d'oxydation du n-butane date de 1988 (Pitz et al. 1988). La Figure 103 représente schématiquement la combustion des alcanes. L'étape d'amorçage s'effectue par l'arrachement d'un hydrogène à la molécule RH, représentatif ici d'un alcane, par le radical OH, formant un radical alkyl R. A basse température (sous 750 K), ce radical réagit facilement avec le dioxygène pour produire le radical peroxyalkyle RO<sub>2</sub>. Il peut également mener à la formation d'un alcène et d'un radical alkyl plus petit qui peut ensuite produire un autre RO<sub>2</sub>. Les RO<sub>2</sub> peuvent mener alors à la formation d'hydroperoxydes et OH par un mécanisme complexe impliquant deux isomérisations et l'addition d'une seconde molécule d'oxygène. Les hydroperoxydes obtenus peuvent facilement se décomposer en donnant des radicaux, dont OH. Cette réaction de ramification de chaîne dégénérée explique la forte réactivité des mélanges hydrocarbure / oxygène aux basses températures puisque ce type de réaction favorise la production de radicaux. L'augmentation de la température favorise la réversibilité de la réaction produisant un radical R à partir d'un RO<sub>2</sub>, empêchant ainsi la formation de radicaux peroxy et par conséquent, de radicaux OH. Dans ce domaine de températures intermédiaires (entre 750 et 950 K), le radical R réagit avec l'oxygène pour produire un alcène et HO<sub>2</sub>. Les radicaux HO<sub>2</sub> étant beaucoup moins réactifs que les OH, ils conduisent à la formation de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) par une réaction de terminaison. Ce passage de prédominance des réactions de ramification dégénérées en faveur de la terminaison conduit à un ralentissement de la réactivité. Ceci correspond au coefficient négatif de température (CNT) : c'est le domaine de température où la vitesse d'oxydation diminue lorsque la température augmente. Elle apparaît aux alentours de 650 K sous la pression atmosphérique et sépare les régimes d'oxydation de basse température et de température intermédiaire. L'élévation de la température conduit à la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en deux radicaux OH et augmente à nouveau la réactivité. Au-dessus de 950 K, le radical R se décompose en alcène et en un autre radical alkyle qui peuvent se décomposer à leur tour, conduisant à des alcènes et des atomes d'hydrogène H. La réaction de H avec l'oxygène à des températures

élevées produit des radicaux OH et O, qui à son tour régénère un OH par abstraction d'un hydrogène. Les radicaux HO<sub>2</sub> peuvent ensuite réagir à travers des réactions de propagation ou se recombiner pour former H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui déclenchera l'inflammation par formation de OH. Les rendements de ces différentes voies peuvent varier selon l'espèce, en effet, plus l'alcane est petit et plus les voies de réaction seront limitées.

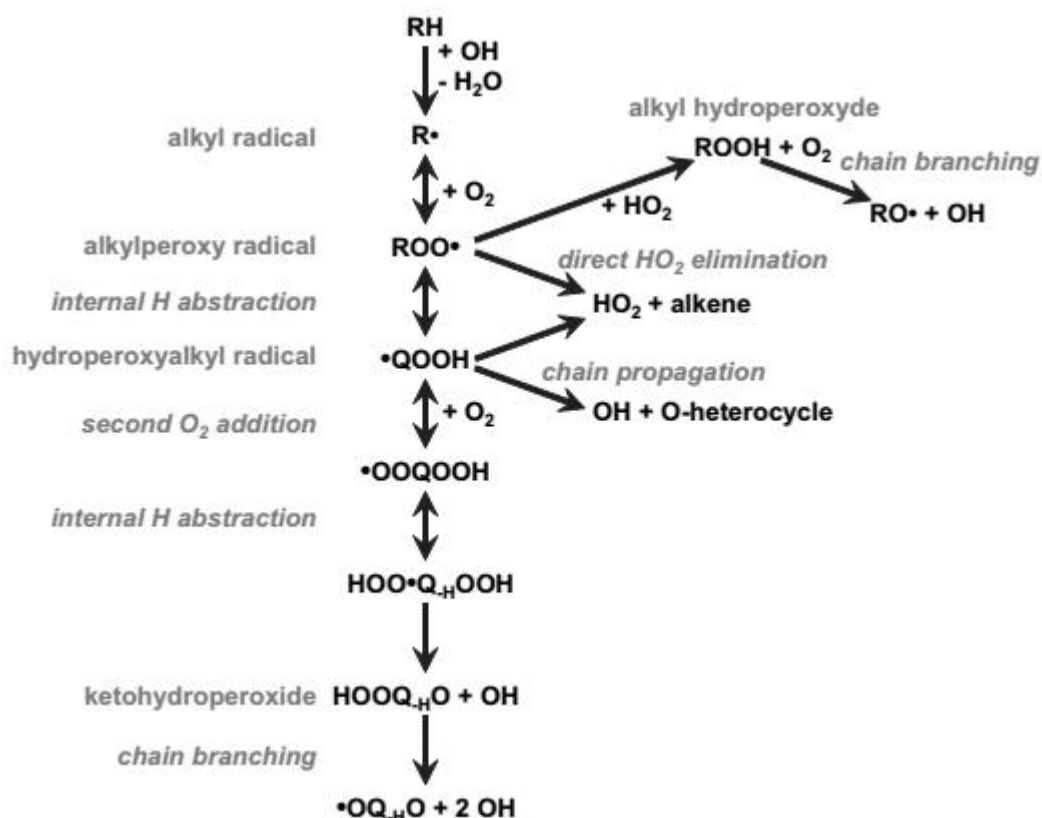


Figure 103 : Schéma simplifié de combustion des alcanes (Zador et al., 2011)

Ce schéma montre clairement l'importance de OH et HO<sub>2</sub> dans les mécanismes d'oxydation puisqu'ils initient et interviennent dans la plupart des réactions et à toutes les étapes liées à l'élaboration de l'allumage dans les moteurs.

### 2.3 Détection des radicaux HOx

OH étant très réactif, sa détection *in-situ* représente le moyen optimal de l'étudier. Elle a été réalisée à de nombreuses reprises dans les flammes, par exemple par absorption laser dans

une flamme laminaire H<sub>2</sub>/air, CH<sub>4</sub>/air (Mercier et al. 1999), par Fluorescence Induite par Laser dans une flamme air/méthanol (Desgroux et al. 1994) ou air/méthane (Sadanandan, Meier, and Heinze 2012), par CRDS (Mercier et al. 1999), ou encore par Degenerate Four-Wave Mixing (DFWM) (Ewart and O'Leary 1986) dans une flamme de méthane. Par contre, cela n'a jamais été reporté en JSR par manque d'accès optique.

Comme l'a montré précédemment la description de la chimie des alcanes, le radical HO<sub>2</sub> est un composé clé de la combustion de basse température (< 800 K), qui laisse place à OH à des températures plus élevées (> 800 K). Cependant, ces espèces OH et HO<sub>2</sub>, à durées de vie courtes et présentes en faible quantité, sont très difficiles à détecter et à quantifier dans les dispositifs d'étude de la combustion basse température et peu de données expérimentales existent à l'heure actuelle sur ces espèces dans ces domaines d'application. En effet, les espèces réactives comme OH et HO<sub>2</sub> ne peuvent pas être mesurées par les techniques analytiques courantes comme le GC/MS par exemple. Pour HO<sub>2</sub>, peu de techniques optiques sont disponibles car il ne fluoresce pas et l'absorption UV n'est pas assez sélective. Seuls quelques rares travaux ont permis l'étude de HO<sub>2</sub> en condition de combustion de température basse à intermédiaire. Une étude par ESR (Electron Spin Resonance) a été réalisée dans un réacteur statique avec du butane (Carlier and Sochet 1975), mais HO<sub>2</sub> n'a pas pu être clairement identifié. Une autre étude basée sur la même technique, sur une flamme d'éther stabilisée sur brûleur (Carlier and Sochet 1978) a mis en évidence la présence de HO<sub>2</sub>. Le radical HO<sub>2</sub> a pu être détecté dans des flammes H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, méthane/O<sub>2</sub> et méthane/air, à haute température, par photofragmentation et fluorescence induite par laser (PF-LIF) (Johansson et al. 2011) et par mid-infrared Faraday Rotation Spectroscopy (mid-IR FRS) lors de l'oxydation du diméthyléther dans un réacteur à flux laminaire (Brumfield et al. 2013) où le profil de concentration en HO<sub>2</sub> obtenu présentait de grandes différences avec le profil modélisé, probablement en raison de manques importants dans le modèle. Il a également été étudié par spectroscopie d'absorption dans l'UV en tube à choc, lors de la détermination de la constante de vitesse de la réaction HO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub> (Hong et al. 2012). Dans les travaux de Bahrini et al. (Bahrini et al. 2012) réalisés par le LRGP de Nancy, le JSR a été couplé avec succès à une technique d'absorption laser cw-CRDS (continuous wave - Cavity Ring Down Spectroscopy) dans le proche Infrarouge, afin d'identifier certains produits

stables d'oxydation du méthane tels que l'eau et le formaldéhyde CH<sub>2</sub>O mais également H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lors de l'oxydation du n-butane (Bahrini et al. 2013). Cependant cette technique, pourtant sensible, n'a pas permis d'observer le radical HO<sub>2</sub> dans ce cas probablement lié à des phénomènes de pertes importantes lors du prélèvement dus à la longueur de la sonde de prélèvement (10 cm) et aux pertes dans la cellule de mesure. Tout récemment, HO<sub>2</sub> ainsi que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O ont été quantifiés lors de la combustion du n-butane dans un JSR par cw-CRDS (Djehiche et al. 2014). Par rapport à l'étude de Bahrini, le réacteur est directement connecté à la cellule CRDS par un cône de prélèvement qui entre de 5 mm dans le JSR, limitant les pertes. Ils ont mesuré des profils de HO<sub>2</sub> proches de ceux obtenus dans cette étude et qui seront présentés dans le paragraphe 4.4.

Pour s'affranchir des difficultés de prélèvement rencontrées lors des mesures dans la cellule CRDS, le JSR est cette fois utilisé sans sonde de prélèvement pour pouvoir mesurer OH et HO<sub>2</sub> lors de l'oxydation du n-butane (voir paragraphe 4).

## 2.4 Détection de CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>

Tout comme OH et HO<sub>2</sub>, le radical méthylperoxy CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, de type RO<sub>2</sub>, présente un intérêt en combustion, en particulier dans le domaine de basse température où ils interviennent dans les phénomènes comme l'auto inflammation ou la flamme froide. En effet, les RO<sub>2</sub> sont des intermédiaires très importants et peuvent jouer un rôle non négligeable dans la propagation des réactions d'oxydation des hydrocarbures à basse température en raison des vitesses de réaction élevées des peroxy avec eux-mêmes ou avec HO<sub>2</sub> (English et al. 2008; Euker and Leinroth 1970). CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> peut être détecté par absorption dans le domaine de l'UV car il présente une bande d'absorption entre 210 et 280 nm, et peut également être détecté par spectrométrie de masse (Meloni et al. 2006). CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> a été quantifié dans des études en cinétique par photolyse flash/absorption UV (FP/UV) (Sander and Watson 1980; Cox and Tyndall 1979) et par « laser photofragment emissions » (Hartmann, Karthäuser, and Zellner 1990). Il a été également mesuré récemment par cw-CRDS pour la détermination de la constante de vitesse de CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + OH ((2.8 ± 1.4) × 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> entre 50 et 100 Torr dans l'hélium) (Bossolasco et al. 2014) suite à la détermination de son spectre d'absorption

et des sections efficaces d'absorption dans le domaine de l'IR (7473–7497 cm<sup>-1</sup>), plus sélectif que le domaine de l'UV (Faragó et al. 2013). Dans notre étude, il s'agit de tester la possibilité de détecter ce radical dans des conditions de combustion par fluorescence induite par laser (LIF) après conversion en CH<sub>3</sub>O par ajout de NO dans le FAGE par analogie avec la méthode utilisée pour détecter HO<sub>2</sub> après conversion en OH. Le spectre de fluorescence de CH<sub>3</sub>O a été mesuré pour la première fois par LIF entre 300 et 400 nm après excitation de 292.6 à 316.5 nm (Inoue, Akimoto, and Okuda 1979). CH<sub>3</sub>O a déjà été mesuré par LIF à 297 nm par exemple lors de la détermination de sa constante de vitesse avec O<sub>2</sub> entre 300 et 500 K (Lorenz et al. 1985). Il a également été mesuré par LIF à 292 nm lors de l'étude de la réaction entre le méthanol et OH entre 295 et 420 K (Hägele et al. 1983).

Afin d'apporter de nouvelles données expérimentales concernant ces espèces, le couplage FAGE-JSR a été développé.

### 3. Dispositif expérimental FAGE-JSR

Le couplage d'un dispositif FAGE à un JSR, utilisé pour la première fois pour l'étude de la combustion "basse température", c'est-à-dire à des températures élevées allant jusqu'à 1000 K pour l'étude des radicaux, OH, HO<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> lors de l'oxydation du n-butane est présenté dans ce paragraphe.

#### 3.1 Le FAGE

Dans cette étude, le FAGE est utilisé en mode quantification (voir Chapitre 1) avec le cône de prélèvement de 400 μm afin de réduire le volume de pompage à environ 1.2 l, ce qui est cependant supérieur au débit de sortie du JSR (quelques centaines de ml), il y a donc dilution par l'air ambiant. Les mesures de OH et HO<sub>2</sub> sont réalisées alternativement dans la première cellule, c'est à dire que la mesure d'un profil complet de OH est effectué, puis NO est ajouté pour réaliser le profil de HO<sub>2</sub>. Ceci était nécessaire, parce qu'avec le cône de 400 μm le débit de gaz pompé dans la cellule FAGE est très faible. En effet, une remontée de NO injecté

avant la cellule de mesure de HO<sub>2</sub> vers la cellule de OH a été constatée, menant à une surestimation de la concentration de OH. Pour les mesures de HO<sub>2</sub>, l'énergie laser a été réduite pour éviter la saturation du signal LIF en raison des niveaux de concentration beaucoup plus élevés que dans l'atmosphère. Les détails sur les conditions utilisées seront développés dans les paragraphes suivants.

### 3.2 Le Jet Stirred Reactor

Dans cette étude, un RPA (JSR en anglais) a été utilisé car il permet de faire des prélèvements en continu et est bien adapté à un couplage au FAGE. Nous utilisons un JSR en quartz, fourni par le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) de l'Université de Nancy. Il a un diamètre de 55 mm pour un volume de 88 cm<sup>3</sup>, donnant accès à des temps de séjour de 0.5 à 10 s. Le réacteur est chauffé par un système constitué d'une coque formée de deux résistances chauffantes « thermocoax » (préchauffage + haut du réacteur et bas du réacteur) (Figure 104) et d'un régulateur de température et peut être employé pour des températures de 500 à 1200 K. La croix de mélange située au centre du réacteur a des extrémités avec des ouvertures d'un diamètre de 0.3 mm. Les JSR sont habituellement employés pour des mesures de concentration d'espèces stables par GC-MS en fonction de la température (Battin-Leclerc et al. 2011; Herbinet and Battin-Leclerc 2014), mais a été couplé au FAGE dans le but de mesurer les profils des radicaux HO<sub>2</sub> et OH à la sortie du réacteur. Autour du réacteur, les résistances chauffantes et les thermocouples dédiés à la mesure de la température au niveau du chauffage et du préchauffage sont tous enveloppés dans de la laine de quartz puis recouverts de papier aluminium pour isoler thermiquement l'ensemble. Pour les besoins de ce couplage et afin de limiter les pertes aux parois, la sonde (environ 10 cm) qui permet de connecter le JSR à un système de détection de type GC-MS/FID a été coupée.



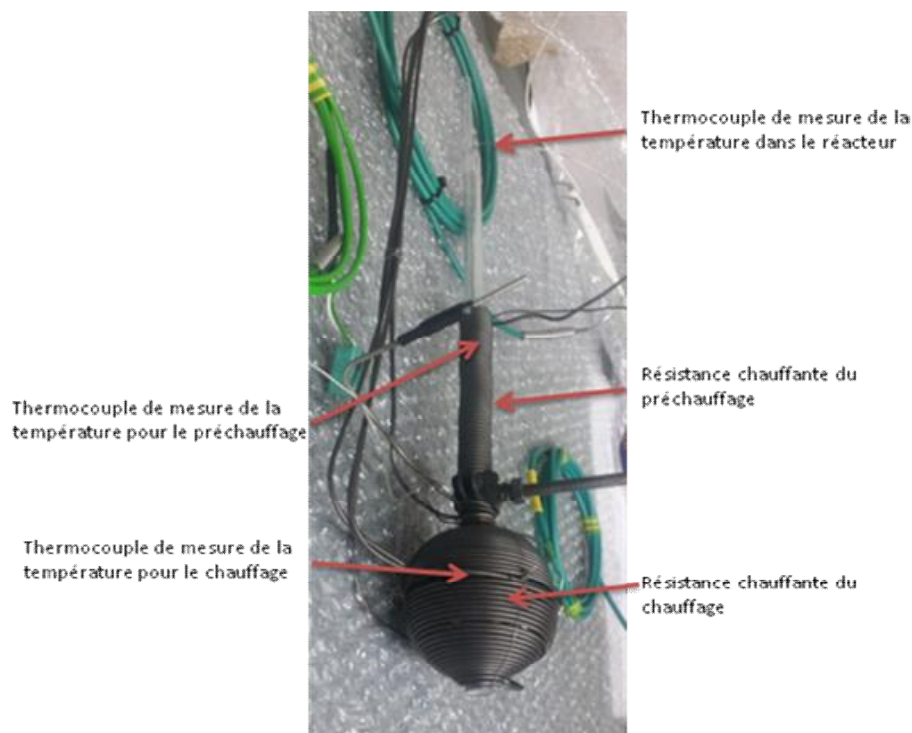


Figure 104 : Photographie du JSR entouré des résistances chauffantes et thermocouples

L'expérimentation est réalisée dans les conditions d'oxydation de basse température et température intermédiaire à pression atmosphérique. Le mélange à étudier est composé de : 2.3 % de n-butane (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), 14.95 % d'oxygène (O<sub>2</sub>) et 82.75 % d'hélium (He), correspondant à une richesse de 1. Le temps de résidence, c'est-à-dire la durée pendant laquelle les gaz séjournent dans le réacteur, de 6 s a été choisi pour être dans les conditions des expériences du LRGP, ce qui correspond à un débit total de 460 à 230 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> en fonction de la température. En effet, en variant la température, les débits des réactifs sont en permanence ajustés afin de garder un temps de séjour constant puisque la densité des gaz varie en fonction de la température. Les gaz sont injectés au travers de la croix de mélange dans le réacteur afin d'obtenir un mélange homogène.

### 3.3 Couplage JSR - FAGE

La sortie du réacteur (diamètre d'ouverture : 7 mm) est placée au dessus du cône de prélèvement (orifice de 400 μm) du FAGE afin d'aspirer les gaz issus du réacteur (Figure 105). L'ensemble JSR-cône de prélèvement est isolé par une enceinte en Plexiglas surmontée

d'une extraction. Les gaz passant au travers l'orifice de 400 μm du cône sont alors soumis à un abaissement brutal de la pression à 0.5 Torr lors de l'expansion gazeuse dans les conditions de pompage du FAGE (débit de pompage d'air: 1.2 l min<sup>-1</sup>).

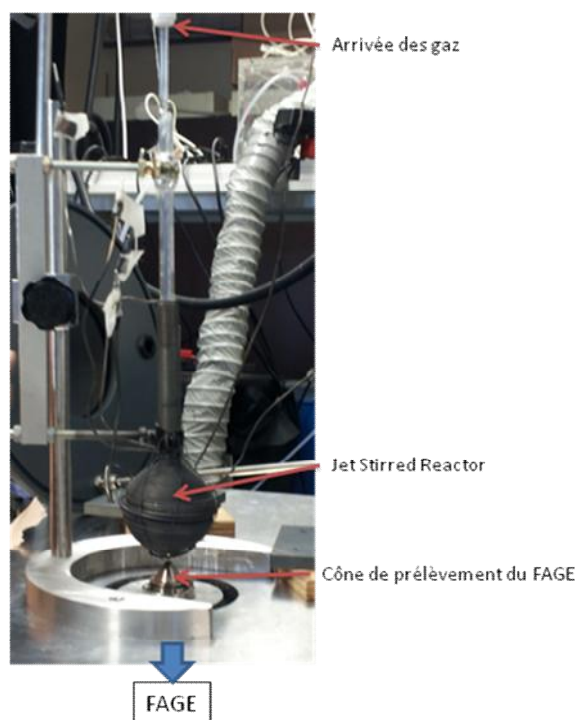


Figure 105 : Photographie du couplage JSR-FAGE

Le réacteur n'est pas connecté de façon étanche au FAGE mais est positionné au dessus du cône. Ce dernier pompe donc également l'air présent dans l'enceinte, ce qui dilue le flux du JSR d'un facteur 2 à 3. Ceci n'interfère pas sur la mesure des radicaux puisque les concentrations des radicaux OH et HO<sub>2</sub> sont inférieures de plusieurs ordres de grandeurs dans l'air de la pièce par rapport aux concentrations dans le JSR. Les possible pertes en radicaux qui réagiraient avec les espèces présentes dans l'air ambiant ont été testées par comparaison du signal obtenu dans l'air avec celui mesuré injectant du diazote pur dans l'enceinte afin d'en éliminer les espèces réactives. Ces tests n'ont montré aucune différence sur les signaux (Figure 106) pour les même raisons : les concentrations d'espèces présentes dans l'air ambiant sont également inférieures de quelques ordres de grandeurs par rapport au mélange dans le JSR.

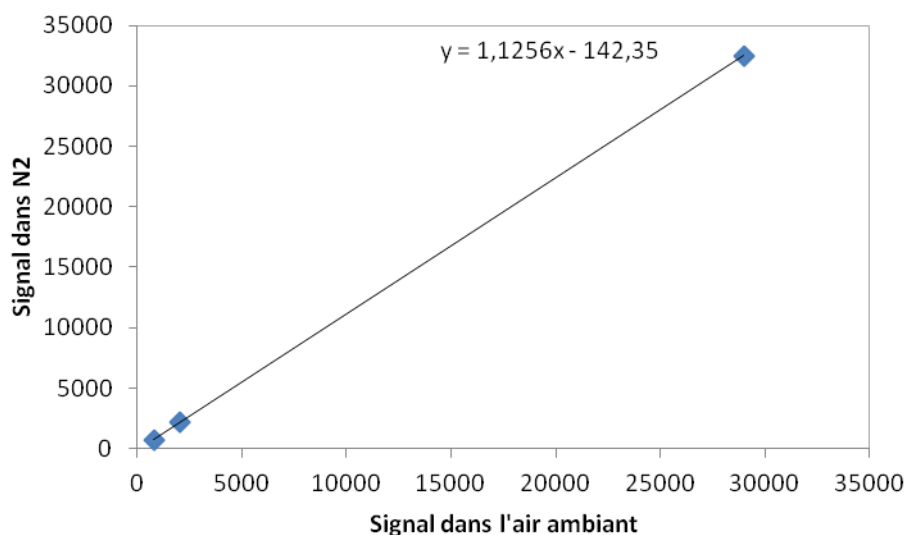


Figure 106 : Signal de OH mesuré en air ambiant et dans le diazote

Le but de cette étude est la mesure des profils des radicaux OH et HO<sub>2</sub> en fonction de la température du réacteur lors de l'oxydation du n-butane afin de les comparer au modèle établi par l'équipe de Nancy. Pour cela, le flux de réactif porté à des températures croissantes, de 560 à plus de 1000 K, arrive en permanence dans le réacteur et les signaux de fluorescence, correspondants à OH et HO<sub>2</sub> (après conversion en OH) sont mesurés par FAGE. Des spectres de fluorescence de OH ont été réalisés dans les cellules FAGE à différentes températures, ils avaient tous des allures et des pics d'intensités similaires indiquant que la température des gaz dans les cellules est quasiment la même quelque soit la température des gaz dans le JSR. Le mesure n'est donc pas perturbée par la température.

## 4. Résultats de la détection des HO<sub>x</sub>

### 4.1 Allure des profils obtenus

Les profils de OH et HO<sub>2</sub> ont été réalisés sur la gamme de température du JSR entre 560 et 1000 K, aucun signal n'étant mesurable à plus basse température. La Figure 107 représente les profils bruts de signaux de fluorescence OH et HO<sub>2</sub> (après conversion en OH) obtenus dans les conditions précédemment citées. Les signaux de OH et HO<sub>2</sub> augmentent au

démarrage avec un maximum vers 620 K pour OH et 650 K pour HO<sub>2</sub>, car c'est le radical OH qui initie la combustion. La croissance est environ 3 fois moins rapide pour OH que pour HO<sub>2</sub> (pente de 5.5 et R<sup>2</sup>= 0.99 pour OH et pente de 15.5 et R<sup>2</sup>= 0.85 pour HO<sub>2</sub> jusqu'au maximum du pic) puis diminuent nettement entre 650 et 720 K où on peut observer la zone du coefficient négatif de température (CNT). Ces pics correspondent à une chute de la fraction molaire de butane mesuré par GC-MS par le laboratoire LRGP. Entre 560 et 650 K, on observe donc le phénomène de combustion basse température dominé par la formation des hydroperoxylalkyles (voir Figure 103). Après 650 K, le signal de HO<sub>2</sub> augmente plus rapidement que pour le premier pic (pente de 25.5 et R<sup>2</sup>=0.95 entre la remontée du CNT et le maximum du second pic) avec un pic trois fois plus élevé à 850 K pour HO<sub>2</sub> par rapport à la zone de basse température. Dans cette gamme de température, une forte consommation du butane est également observée. Le comportement de OH est cette fois différent de HO<sub>2</sub>, son signal remonte doucement après le CNT jusqu'à 830 K puis forme un plateau jusqu'à 900 K (pente de 4.3 et R<sup>2</sup>=0.96 entre le début de la remontée et le début du plateau) avec un signal pratiquement doublé par rapport au premier pic. Pour finir, il poursuit sa montée de manière plus franche de 900 à 1000 K (pente de 23.7 et R<sup>2</sup>=0.8).

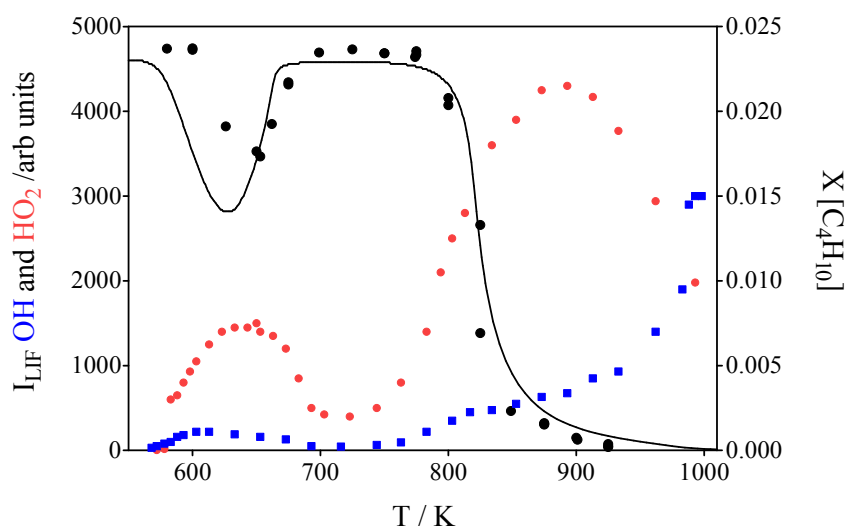


Figure 107 : Profils de OH (en bleu) et HO<sub>2</sub> (en rouge) mesurés (cône du FAGE au ras de la sortie du JSR) et fraction molaire de butane mesurée par GC-MS à Nancy (en noir) et modélisée (ligne noire)

Des tests consistant à remplacer l'hélium, le gaz vecteur, par de l'argon et de l'azote afin de s'assurer que le gaz diluteur est bien inerte et ne modifie en rien le déroulement de la combustion ont été réalisés. Ils ont révélé des changements dans l'intensité des signaux sans toutefois modifier l'allure des profils. Ces comportements devront donc être étudiés par la suite.

De plus les expériences montrent une variabilité importante en termes d'intensité des signaux et en particulier sur le profil de OH au-delà de 850 K. Des tests ont été réalisés pour comprendre l'influence de la position du JSR par rapport au FAGE sur les profils (Figure 108 où  $h=0$  mm correspond à une position du cône au ras de la sortie du réacteur, les hauteurs négatives signifie que le cône entre dans la sortie du réacteur).

Concernant OH, la hauteur du réacteur a peu d'influence sur l'intensité des signaux du premier pic du profil vers 600 K. En revanche à plus haute température, pour la seconde augmentation après le CNT, cette distance est déterminante et peut faire varier l'intensité du signal d'un facteur 10 avec un comportement linéaire en fonction de la distance. En effet, la variation de la hauteur peut avoir deux impacts :

- si la distance cône-JSR est trop courte, le pompage du FAGE peut modifier les conditions de combustion dans le JSR,
- si la distance cône-JSR est trop grande, les pertes en OH peuvent être élevées et mener à une sous-estimation de la concentration.

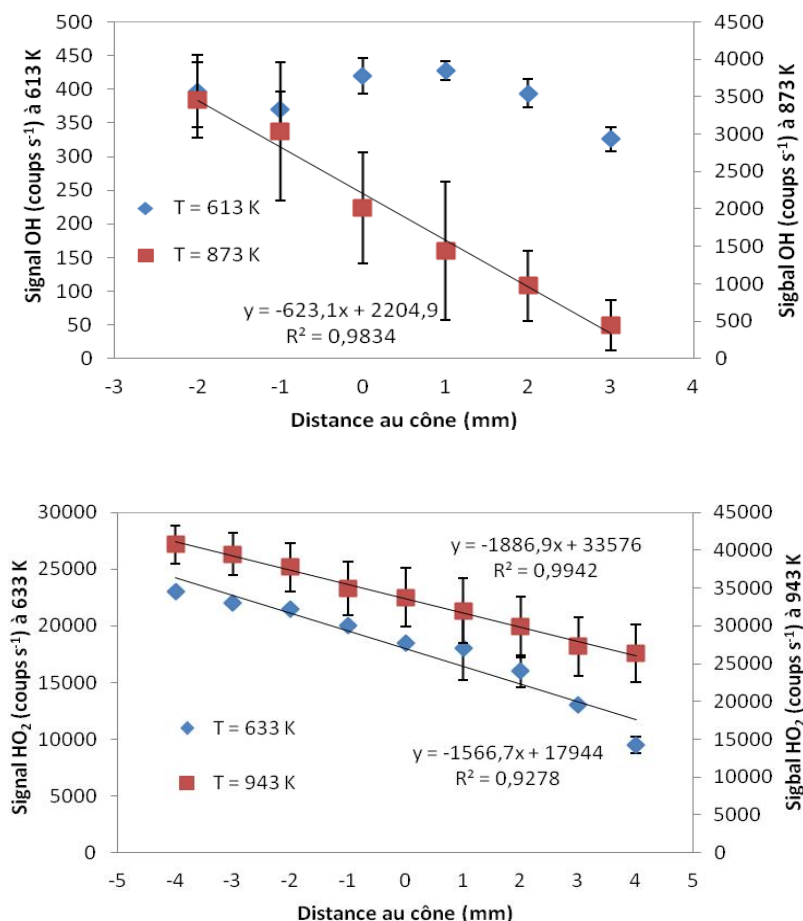


Figure 108 : Influence de la hauteur du réacteur sur le signal de OH (haut) et HO<sub>2</sub> (bas) à basse température (bleu) et haute température (rouge)

Concernant HO<sub>2</sub>, l'effet de la distance sur les pics à basse et haute température est linéaire et non négligeable, on peut perdre jusqu'à 40 % du signal entre -4 et 4 mm à haute température sur le second pic et plus de 50 % à basse température sur le premier. Chaque série d'expériences a été réalisée le même jour, plusieurs jours de suite pour avoir les barres d'erreurs. Les intensités des pics et la position exacte des maxima peut changer d'un graphe à l'autre si le réacteur a été démonté et remonté entre les séries de manipulations en raison des incertitudes sur la position et le centrage du réacteur, ce qui explique pourquoi les valeurs des signaux sont différentes entre la Figure 107 et la Figure 108, par exemple.

## 4.2 Conversion en concentrations absolues

Afin de convertir les signaux de fluorescence en concentration absolue de OH et HO<sub>2</sub>, un calibrage du FAGE est nécessaire. Dans le cas particulier de l'utilisation du FAGE avec le JSR, le calibrage réalisé pour les mesures atmosphériques avec une cellule de calibrage (avec de l'air à pression et température ambiantes), seule méthode permettant de déterminer la sensibilité de l'instrument, ne peut être appliqué directement. Des corrections sont nécessaires pour plusieurs raisons : (a) les conditions d'utilisation du FAGE sont différentes en terme de puissance laser et de conversion de HO<sub>2</sub> par rapport aux mesures atmosphériques (les concentrations de ces radicaux sont beaucoup plus importantes en combustion qu'en air extérieur), (b) le gaz diluteur dans le JSR est majoritairement l'hélium à température variable, ce qui modifie la pression dans le FAGE (le flux passant au travers du cône est plus important pour l'He que pour l'air) et (c) le FAGE ne prélève pas un milieu homogène mais un mélange entre de l'air ambiant et le gaz à la sortie du JSR au proportion variable selon la température.

Le FAGE étant une technique très sensible destinée à la mesure des concentrations atmosphériques bien plus faibles que dans les systèmes en combustion, nous avons dû diminuer l'énergie du laser d'excitation par deux afin d'éviter la saturation du système de détection lors des mesures des profils du radical OH, une diminution additionnelle d'un facteur 30 (utilisation d'une densité neutre) était nécessaire lors des mesures de HO<sub>2</sub>. De plus, pour diminuer la sensibilité dans le cas de la mesure du radical HO<sub>2</sub> nous n'avons utilisé qu'une faible quantité de NO pour ne convertir qu'une faible fraction des HO<sub>2</sub> en OH ce qui permet en plus de diminuer les risques d'interférences dues aux réactions entre les RO<sub>2</sub> et NO (développées dans le chapitre 1). En effet, les RO<sub>2</sub> présents dans le gaz pompé peuvent réagir avec le NO introduit afin de convertir le HO<sub>2</sub> en OH. La réaction entre RO<sub>2</sub> et NO va produire HO<sub>2</sub> ce qui engendrera un signal supplémentaire correspondant au produit de réaction des RO<sub>2</sub> dans le FAGE. Ce type d'interférence peut être important pour les RO<sub>2</sub> provenant des réactions entre OH et les alcènes, réactions que nous retrouvons dans le mécanisme (Figure 103). Les mesures réalisées dans cette étude ont donc été réalisées pour limiter au maximum ces interférences.

La Figure 109 montre qu'à la concentration en NO utilisé (0.2 sccm soit  $1.30 \times 10^{12}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ ), dans ces conditions de pression dans le FAGE, seuls 20 % des radicaux HO<sub>2</sub> sont convertis en OH. Pour chaque photon de fluorescence obtenu pour HO<sub>2</sub> on a donc 150 fois (30/0.2 : pour prendre en compte la diminution de l'énergie d'un facteur 30 entre les mesures de OH et HO<sub>2</sub> et le taux de conversion de 0.2 de HO<sub>2</sub> en OH par ajout de NO déterminé précédemment) la concentration correspondant à un photon détecté pour OH.

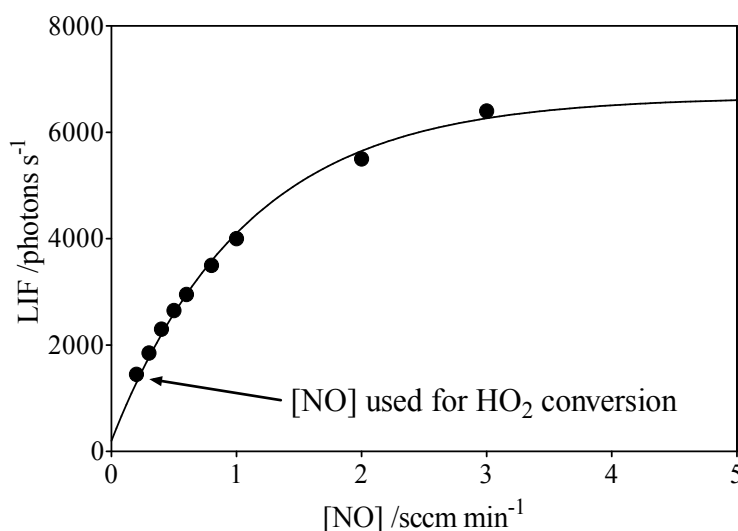


Figure 109 : Evolution du signal de FIL en fonction de la concentration en NO à 643 K

Les fractions molaires  $x_{\text{OH}}$  et  $x_{\text{HO}_2}$  en sortie du JSR sont obtenues par

$$x_{\text{OH}} = \text{Signal}(\text{OH})_{\text{corrigé}} \times f_{\text{OH}} \quad (\text{E } 36)$$

$$x_{\text{HO}_2} = \text{Signal}(\text{HO}_2)_{\text{corrigé}} \times f_{\text{HO}_2} \quad (\text{E } 37)$$

avec  $f$  le facteur de sensibilité obtenu par calibrage soit :

$$f_{\text{OH}} = 3 \times 10^7 \text{ cm}^{-3} \text{ cts}^{-1} \text{ et } f_{\text{HO}_2} = f_{\text{OH}} \times 30 / 0.2 = f_{\text{OH}} \times 150$$

Le facteur de sensibilité de HO<sub>2</sub> a été validé en comparant deux méthodes, la mesure directe en utilisant l'énergie laser de OH (à des températures où les concentrations de HO<sub>2</sub> étaient plutôt basses pour ne pas saturer le signal) avec la mesure utilisant l'atténuation de l'énergie. Cela a été répété à trois températures. Aux trois températures, nous avons



constaté une différence de moins de 30 % entre la concentration de HO<sub>2</sub> obtenu par les deux méthodes.

Il faut également considérer les effets de dilution ainsi que les modifications des conditions au niveau de l'expansion et de la pression dans les cellules. En effet, en conditions atmosphériques et de calibrage, les gaz arrivant dans le FAGE sont à température et pression atmosphérique avec en majorité du diazote alors qu'en combustion, le mélange est constitué d'environ 85 % d'hélium, ce qui modifie le débit de gaz prélevé par le FAGE et donc la pression dans la cellule de mesure : une augmentation d'environ 20 % a été constatée pour les plus grand débits, i.e. les plus basses températures. En effet, l'expansion gazeuse supersonique dépend de la taille de l'orifice du cône, de la différence de pression entre l'extérieur et la cellule (gouvernée par la puissance de pompage) et de la vitesse d'écoulement du gaz, qui est supérieure pour l'hélium par rapport au diazote. Pour déterminer les différences de comportement entre l'hélium et l'azote, un débit variable d'hélium a été envoyé dans l'enceinte utilisée pour isoler le JSR. L'augmentation du débit d'hélium dans l'enceinte permet de varier la fraction d'hélium prélevé jusqu'à des conditions pour lesquelles pratiquement seul l'hélium est prélevé par le FAGE. Cette condition est atteinte pour un débit d'hélium supérieur à 2 l min<sup>-1</sup> (Figure 110) et donne une pression limite de 0.55 Torr dans le FAGE, alors qu'avec de l'air la pression est de 0.33 Torr.

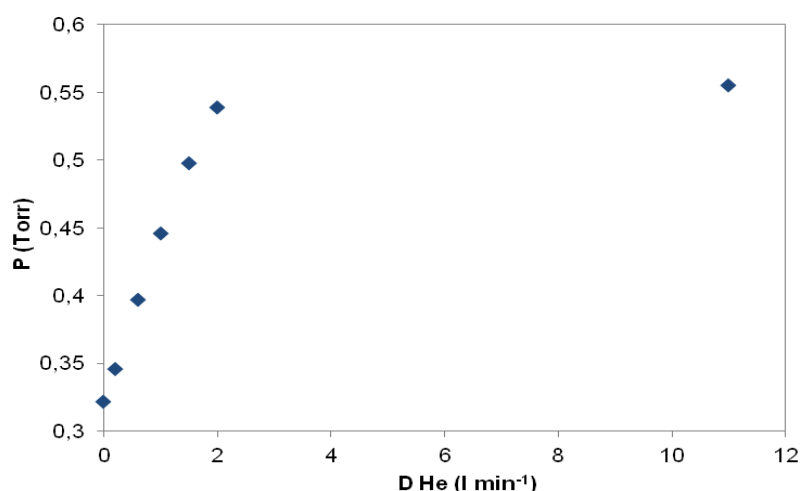


Figure 110 : Evolution de la pression dans le FAGE en fonction du débit d'hélium injecté dans le réacteur

Ce débit représente le débit de pompage du FAGE avec uniquement de l'hélium. En comparant le rapport des pressions dans l'air et l'hélium purs, on obtient un débit total de pompage de 1.2 l min<sup>-1</sup> pour l'air ambiant. Lors des mesures avec le JSR, les débits injectés dans le JSR (et donc les débits sortants) sont ajustés en fonction de la température pour maintenir un temps de passage constant dans le réacteur, la quantité d'hélium diminue donc dans le mélange aspiré par le FAGE à mesure que la température augmente (débit total de 460 à 230 ml min<sup>-1</sup>) (Tableau 35).

Tableau 35 : Variation des débits en fonction de la température

T (K)	F (mol/s)	D C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (ml min <sup>-1</sup> )	D O <sub>2</sub> (ml min <sup>-1</sup> )	D He (l min <sup>-1</sup> )	Pression (Torr)
523	3.475E-04	10.748	69.861	0.387	0.389
573	3.172E-04	9.810	63.765	0.353	0.382
623	2.917E-04	9.023	58.648	0.325	0.374
673	2.700E-04	8.352	54.290	0.301	0.365
723	2.514E-04	7.775	50.536	0.280	0.360
773	2.351E-04	7.272	47.267	0.262	0.357
823	2.208E-04	6.830	44.395	0.246	0.354
873	2.082E-04	6.439	41.853	0.232	0.348
923	1.969E-04	6.090	39.585	0.219	0.343
973	1.868E-04	5.777	37.551	0.208	0.337

Le débit sortant du JSR étant toujours inférieur au débit de pompage du FAGE (2 l min<sup>-1</sup> dans l'hélium, 1.2 l min<sup>-1</sup> dans l'air), une dilution par l'air est toujours observée. Cependant, ce débit diminue à mesure que la température augmente et entraîne donc une dilution plus importante par l'air ambiant et donc une diminution de la pression dans la cellule avec la température, l'hélium étant progressivement de plus en plus remplacé par de l'air.

A partir des débits sortant du JSR, il est possible de calculer les débits d'air ambiant entre 500 et 1000 K supposant que tout le flux sortant du JSR est entièrement pompé dans le FAGE. Les débits de dilution par l'air varient donc de 0.74 à 0.97 l min<sup>-1</sup>, par conséquent les gaz en sortie du réacteur sont dilués d'un facteur 2.6 à 5.2 suivant la température. La différence de pression dans le FAGE, qui représente environ une chute de 10 % de 500 à 1000 K, est également corrigée sur le signal de fluorescence par proportionnalité mais cette correction est faible par rapport à l'incertitude liée aux éventuelles pertes de radicaux entre la sortie du réacteur et le prélèvement : dans la partie 4.1 il a été démontré que le signal peut diminuer d'un facteur 10 sur 5 mm à haute température pour OH et de 40 % à basse et 50 % à haute température sur 10 mm pour HO<sub>2</sub>, ce qui correspond aux incertitudes sur la mesure.

### 4.3 Comparaison entre expérience et modélisation

Les signaux de fluorescence convertis en concentrations absolues, après calibrage et corrections, sont comparés aux profils calculés par modélisation (Figure 111). Ces simulations ont été réalisées par le LRGP de Nancy avec le logiciel PSR de CHEMKIN en utilisant un mécanisme d'oxydation du n-butane généré par le logiciel de génération automatique EXGAS développé par le LRGP (Buda et al. 2005). Cette modélisation prend en compte un mécanisme primaire complet, où les seuls réactifs considérés sont les composés organiques initiaux, ici le n-butane, et l'oxygène, selon le schéma de réaction de l'oxydation des alcanes décrit précédemment (Figure 103). Les réactifs et les radicaux sont systématiquement soumis à différents types de réactions élémentaires. Le mécanisme contient une base de réactions, appelé mécanisme primaire, pour les composés ayant jusqu'à trois atomes de carbone et un mécanisme secondaire, contenant les réactions qui

consomment les produits stables en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> du mécanisme primaire. Pour réduire le nombre de réactifs dans le mécanisme secondaire, les molécules formées dans le mécanisme primaire avec la même formule moléculaire et les mêmes groupes fonctionnels, sont regroupés dans une espèce unique, sans faire de distinction entre les différents isomères.

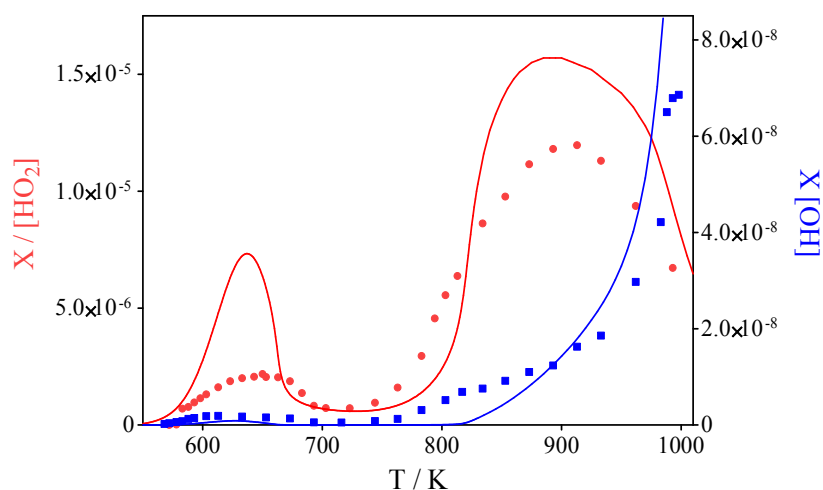


Figure 111 : Comparaison modèle et OH (bleu), HO<sub>2</sub> (rouge) mesurés

La comparaison des données expérimentales et modélisées (Figure 111) montre que leur allure générale est semblable, avec un comportement général très similaire pour HO<sub>2</sub> sur toute la gamme de température et un profil de OH comparable même si le modèle prédit une croissance fulgurante de OH au dessus de 800 K alors que l'on observe expérimentalement un petit plateau vers 850 K. On peut noter des différences d'intensités significatives notamment sur le premier pic de HO<sub>2</sub> pour lequel le modèle prédit beaucoup plus de radicaux que ce qui est mesuré. Cela peut être lié aux incertitudes importantes sur le calibrage des radicaux prélevé par le FAGE. En effet, le facteur de dilution est déterminé en considérant que l'intégralité des gaz sortant du réacteur entre dans le FAGE. Cependant, il est possible que des radicaux soient perdus avant leur arrivée aux cellules FAGE en raison de leur réactivité élevée, ce qui n'est pas pris en compte dans le modèle.

#### 4.4 Comparaison avec d'autres expériences

Une autre étude de la combustion du n-butane dans un JSR a été récemment menée (Djehiche et al. 2014) dans des conditions similaires (temps de séjour 6 s, pression atmosphérique et mélange stœchiométrique à 2.3% de n-butane dans le N<sub>2</sub>) avec une détection de HO<sub>2</sub> uniquement par cw-CRDS. Les profils obtenus ont une allure comparable avec un premier pic vers 650 K et une remontée des concentrations au-delà de 750 K mais alors que les concentrations continuent d'augmenter jusqu'à une fraction molaire maximum de  $1.1 \times 10^{-5}$  à 900 K avec le FAGE pour redescendre ensuite, les mesures cw-CRDS montrent un pic vers 850 K. L'intensité du premier pic est deux fois plus faible dans notre étude alors que le second pic est plus élevé. Djehiche et al. font l'hypothèse que cette différence est due aux pertes en HO<sub>2</sub> dans notre cas en raison du couplage indirect du JSR et du FAGE. Elle peut également venir des dissemblances de conditions entre le calibrage et les expériences qui peuvent impacter le facteur de calibrage. Dans le cas de la CRDS cependant, le choix de la section efficace impacte directement le calcul de la concentration (E38) et cette section efficace est difficile à déterminer puisqu'elle nécessite de connaître avec précision la concentration en radicaux HO<sub>2</sub> produits dans la cellule lors du calibrage. Même si ce paramètre est désormais bien connu à température ambiante, il peut varier avec la température.

$$[A]_t = \frac{L}{d \times c \times \sigma} \left( \frac{1}{\tau_t} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (\text{E 38})$$

Avec  $\sigma$  section efficace à la longueur d'onde d'absorption (cm<sup>2</sup>), L la distance entre les 2 miroirs de la cavité (cm), d la longueur sur laquelle les espèces sont présentes (cm), c la vitesse de la lumière (cm s<sup>-1</sup>) et  $\tau_t$  et  $\tau_0$  les temps de décroissance du signal avec le radical et en son absence (s). Une autre source d'erreur possible dans cette expérience est la détermination de la longueur d : il a été déterminé par passage dans le réacteur d'espèces stables à concentration connue. Cependant cette longueur peut être très différente pour des espèces réactives et peut donc apporter une incertitude importante sur la détermination des concentrations. Par conséquent, en considérant les incertitudes de mesures respectives (50 % par cw-CRDS, et pour le FAGE : 10 % pour les différences de pression entre le calibrage et les mesures, 10 % sur la dilution par l'hélium et 30 % sur l'estimation de la concentration par

le facteur), les différences ne sont pas significatives. De plus, les profils obtenus par le FAGE ont une allure plus proche du modèle que ceux obtenus par Djehiche et al., en particulier sur le deuxième pic qui descend beaucoup plus rapidement par CRDS.

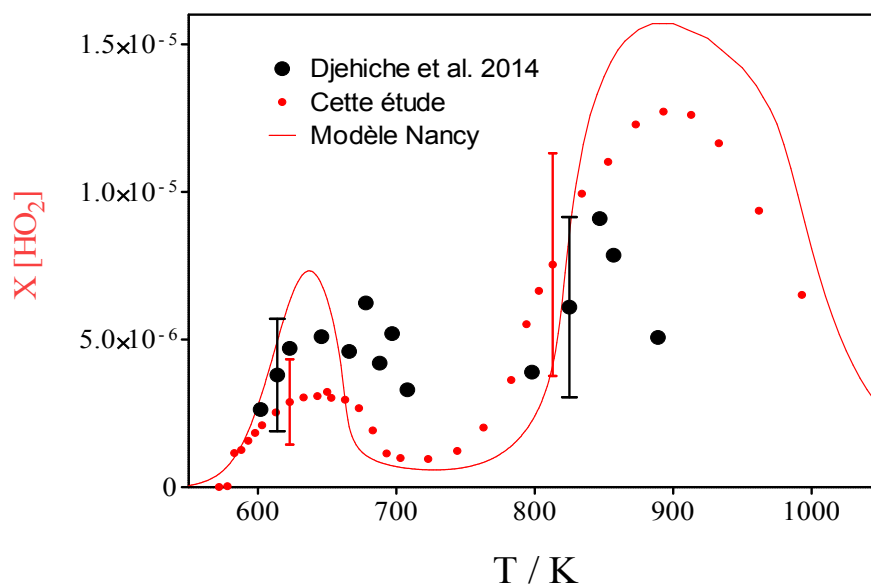


Figure 112 : Profils de HO<sub>2</sub> mesuré par FAGE (points rouge) (Blocquet et al. 2013) et cw-CRDS (pois noir) (Djehiche et al. 2014) et profil de HO<sub>2</sub> modélisé (ligne rouge) en fonction de la température

#### 4.5 Mesures complémentaires par PTR-ToF-MS

Afin d'identifier les espèces stables produites lors de l'oxydation du n-butane et de suivre leur évolution et leur comportement durant la combustion, un PTR-ToF-MS (Proton Transfer Reaction- Time of Flight- Mass Spectrometry, Kore Technology, Ely, UK) a également été utilisé pour prélever les gaz en sortie du réacteur. Le tube de prélèvement a été placé à 1 cm environ du cône de prélèvement du FAGE. Le suivi de l'évolution des espèces mesurées par PTR-ToF-MS et la comparaison avec des mesures antérieures par GC permet de comparer les conditions de combustion dans le cas du JSR sans sonde (avec le FAGE) et avec une sonde de prélèvement (utilisation au LRGP). Cette comparaison des profils des espèces stables est aussi l'occasion de vérifier que le débit de pompage important du FAGE ne perturbe pas la combustion dans le JSR. L'intérêt de l'utilisation du PTR est également de mesurer des profils

d'espèces importantes comme les kétohydroperoxydes par exemple qui sont trop fragiles pour être détectées par GC. Cette étude est actuellement réalisée sans couplage avec le FAGE et ne sera pas développée dans ce manuscrit.

L'utilisation d'un instrument de type PTR-MS (Blake, Monks, and Ellis 2009) permet l'ionisation douce des produits d'oxydation par protonation par H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dans la partie PTR de l'appareil et sont ensuite séparés et détectés en fonction de leur rapport masse / charge dans la partie ToF-MS. Il donne une information sur les espèces présentes mais ne permet pas de différencier des molécules de même masse (molécules isobariques). Pour obtenir la concentration de chaque espèce, un calibrage est nécessaire à partir de gaz étalons. Si plusieurs espèces sont détectées à la même masse sans en connaître les proportions, une concentration en équivalent de l'espèce utilisée pour le calibrage peut être obtenue.

Plus de 80 masses ont été détectées par le PTR et une vingtaine d'espèces ont été mesurées et identifiées d'après Herbinet et al. (Herbinet et al. 2011) en sortie du JSR mais seulement deux molécules sont présentées ici (formaldéhyde Figure 113 et acétaldéhyde Figure 114) en raison de leur signal élevé, et parce qu'elles font parties des produits de combustion importants du butane mesurés en sortie de réacteur par GC (Biet et al. 2008).

Tableau 36 : Espèces détectées par PTR-ToF-MS et identifiées d'après Herbinet et al.  
(Herbinet et al. 2011)

Espèces mesurées	Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )
Formaldéhyde	30
Méthanol	32
Propène	42
Acétaldéhyde et oxyde d'éthylène	44
Ethanol	46
Méthylhydroperoxyde	48
Acétone et propanal	58
Acide acétique	60
Ethylhydroperoxyde	62
Butenone	70
Butanal, butanone, buténol, oxiranes, méthyloxétane, tétrahydrofurane	72
Méthylacétate	74
Propylhydroperoxyde	76
Furanone	84
Butandione	86
Hydroxybutanone	88
Butylhydroperoxyde	90
2.3 dione-butanal	100
2.3 dione-butanol	102
Kétohydroperoxyde (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> )	104
3.4 diméthylhexane	114

En absence de gaz étalon, ces espèces n'ont pas pu être calibrées et les profils sont donnés en signal PTR-MS en coups s<sup>-1</sup> corrigés par le signal en coups s<sup>-1</sup> la masse 21 (ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, isotope 18 pour l'oxygène). L'allure des profils de ces produits est similaire à celle des radicaux détectés par le FAGE pour HO<sub>2</sub>, avec deux pics vers 650 et 850 K.



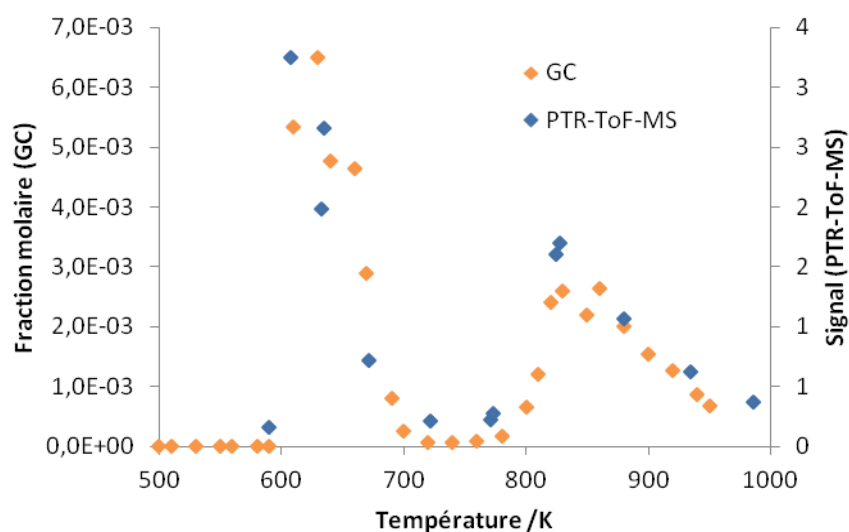


Figure 113 : Comparaison des profils de formaldéhyde mesuré par GC-MS (jaune) et par PTR-ToF-MS (bleu)

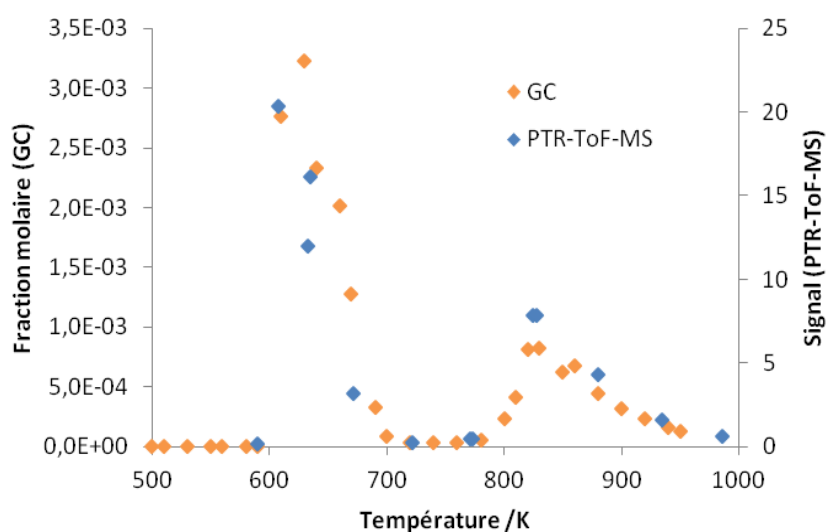


Figure 114 : Comparaison des profils d'acétaldéhyde mesuré par GC-MS (jaune) et par PTR-ToF-MS (bleu)

La Figure 113 et la Figure 114 présentent les profils du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde mesuré par GC-MS au LRGP et par PTR-ToF-MS obtenues simultanément aux mesures des

radicaux par FAGE. Les signaux PTR n'ayant pas été calibrée, on ne peut pas comparer les concentrations obtenues. Cependant, ces profils ont la même allure et présentent, tout comme HO<sub>2</sub>, deux maxima mais avec des rapports d'intensité des pics différents puisque pour HO<sub>2</sub> le premier pic est inférieur au second. Pour ces deux espèces, le comportement est inversé et à l'apparition du CNT, le pic en PTR semble commencer un petit peu plus tôt (environ 20 K). Les profils du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde étant similaires par les deux instruments même à haute température où les incertitudes sont les plus grandes, il semblerait que le FAGE ne perturbe pas les réactions dans le JSR, mais cela reste à confirmer. Cette étude sera poursuivie au laboratoire avec des mesures de concentration des produits stables de combustion mais sans mesures simultanées avec le FAGE.

## 5. Etude de CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>

Des tests de faisabilité de mesure de CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> par FAGE après conversion en CH<sub>3</sub>O, et détection par fluorescence induite par laser ont également été réalisés afin de mesurer ces RO<sub>2</sub> jouant un rôle important dans les processus de combustion comme expliqué précédemment. Pour cela, un laser à colorant Sirah identique à celui employé pour OH et HO<sub>2</sub> a été utilisé à une longueur d'onde correspondant à la bande d'excitation de CH<sub>3</sub>O vers 292 nm (colorant Rhodamine 590). CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> a été converti en CH<sub>3</sub>O après ajout de NO (environ  $1.3 \times 10^{12}$  molécule cm<sup>-3</sup> correspondant à un signal maximum). Le signal de fluorescence de CH<sub>3</sub>O à 308 nm a été détecté dans la première cellule du FAGE. Le spectre de fluorescence de CH<sub>3</sub>O a déjà été mesuré dans la littérature pour différentes longueurs d'onde d'excitation (Figure 115) et montre que la collection à 308 nm (largeur 4.7 nm) n'est pas optimale, l'émission principale se trouve à des longueurs d'onde supérieures. Cependant, nous ne possédons pas les filtres interférentiels pour le FAGE mieux adapté à ce spectre. HO<sub>2</sub> a été détecté simultanément dans la seconde cellule avec le laser habituel par LIF à 308 nm (excitation et collection).

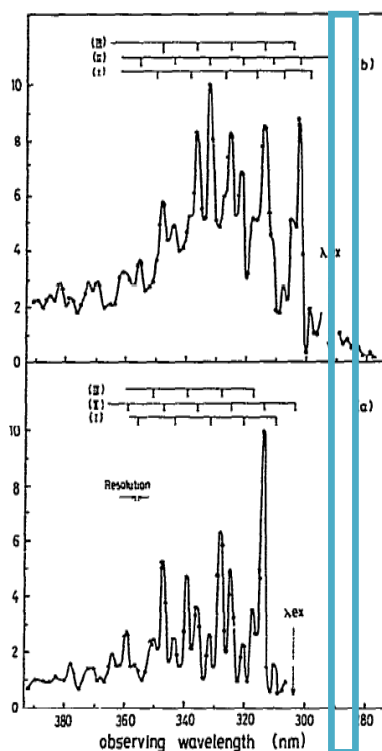


Figure 115 : Spectre de fluorescence de CH<sub>3</sub>O (a) excitation à 303.7 nm et (b) à 292.6 nm (Inoue, Akimoto, and Okuda 1979) bande collection en bleu (filtre interférentiel de large de bande 4.7 nm centré sur 308 nm)

Les résultats présentés, obtenus lors de la combustion du n-butane dans le JSR, sont les premiers tests de faisabilité et présentent les signaux bruts (en coups s<sup>-1</sup>). Aucune correction de la dilution ou de la puissance laser n'ont été appliqués. De plus, nous ne disposons pas de source de calibrage pour CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> ni CH<sub>3</sub>O permettant la conversion en concentrations. Il faudrait pour cela pouvoir produire CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> en quantité suffisante et connue. Une possibilité serait de réaliser la photolyse de l'acétone dans la cellule de calibrage :



En faisant buller l'acétone plutôt que l'eau et en utilisant la même procédure que le calibrage habituel, le calibrage pourrait être réalisé mais cela n'a pas pu être fait durant cette thèse car le signal n'était pas assez important en raison du filtre interférentiel centré à 308 nm d'une largeur de 4.7 nm installé dans la cellule qui coupe la majorité de la bande de

fluorescence de CH<sub>3</sub>O. Des tests sans ajout de NO ont également été réalisés et dans ces conditions, aucun signal n'a été détecté ce qui atteste que le signal de fluorescence est dû à la mesure de CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> uniquement sans CH<sub>3</sub>O.

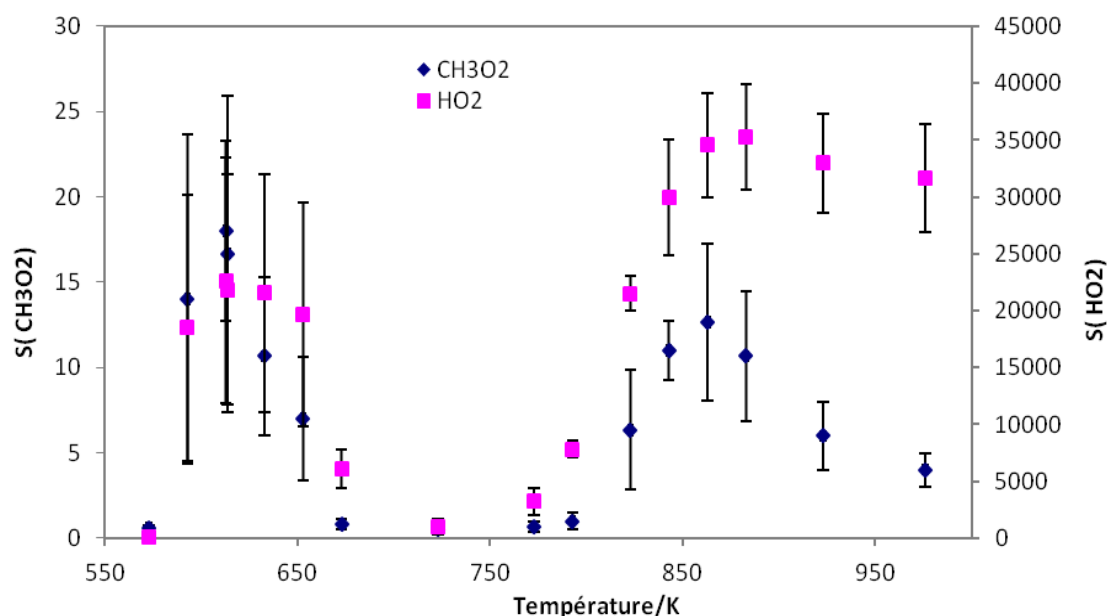


Figure 116 : Profils de CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> et HO<sub>2</sub> (en coups s<sup>-1</sup>)

Les profils de CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> et HO<sub>2</sub> mesurés suivent la même allure avec le premier pic un peu avant 650 K et un second vers 850 K (Figure 116). Pour CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, tout comme pour HO<sub>2</sub>, on retrouve la chute de signal correspondant à une baisse de la concentration quand la température augmente, ce qui est caractéristique du CNT (Coefficient Négatif de Température). En revanche contrairement à HO<sub>2</sub>, la courbe du signal de CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> décroît rapidement à l'approche des hautes températures. En effet, d'après le mécanisme d'oxydation des alcanes (Figure 103), les RO<sub>2</sub> disparaissent pour former des espèces plus lourdes, car ils perdent en stabilité dans la zone du CNT, plus oxygénées, alors que la formation des radicaux HO<sub>2</sub> est entretenue pour des températures plus élevées.

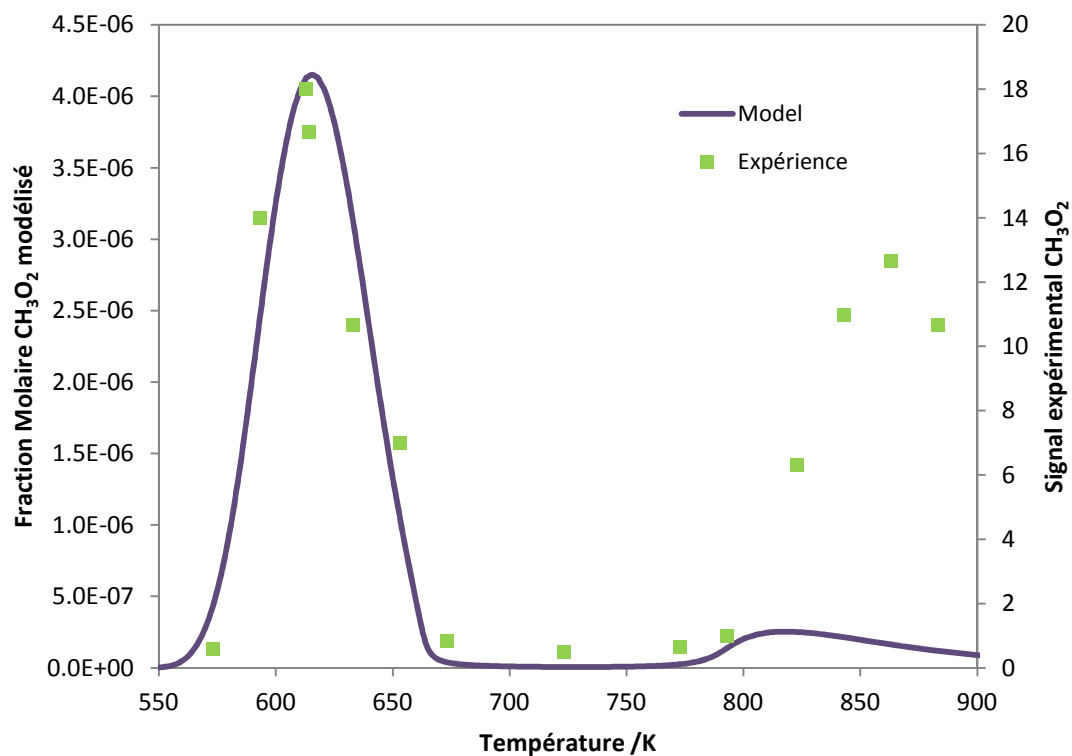


Figure 117 : Profils CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> modélisé (violet) et expérimental (vert)

Comme pour OH et HO<sub>2</sub>, le profil expérimental brut de CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> a été comparé avec le profil modélisé par le LRGP de Nancy. Ces profils ont la même allure en dessous de 770 K environ, avec un pic qui démarre un peu plus tôt pour l'expérience (Figure 117). Le second pic en revanche est différent entre la modélisation et l'expérience en termes de température avec un maximum vers 800 K au lieu de 860 K. Le calibrage n'ayant pas pu être réalisé, il est impossible de comparer les intensités de chaque pic expérimental par rapport au modèle mais on observe que dans le cas de l'expérience, le deuxième pic est environ 2 fois moins important que le premier alors qu'avec le modèle, il est 10 fois plus bas. Sachant que la configuration JSR-FAGE est la même que pour la mesure de OH et HO<sub>2</sub>, les incertitudes sont les mêmes en ce qui concerne les pertes et les perturbations éventuelles qui pourraient affecter les profils en particulier aux plus hautes températures. D'autres mesures seront à réaliser pour vérifier que d'autres espèces ne sont pas détectées également dans ces conditions.

## 6. Conclusions et perspectives

Les profils des radicaux HO<sub>2</sub> et OH ont donc pu être mesurés pour la première fois lors de la combustion du n-butane à basse température et température intermédiaire (Blocquet et al. 2013). Le modèle et l'expérience sont en assez bon accord sur l'allure des profils. Les résultats de la mesure de HO<sub>2</sub> sont également en accord avec l'étude récente de Djehiche et al. (Djehiche et al. 2014) concernant l'allure du profil avec tout de même des différences concernant la quantification. Il sera nécessaire d'affiner les facteurs de calibrage pour les adapter le mieux possible aux conditions de la combustion et réduire les incertitudes sur les concentrations obtenues. De plus, un manque de reproductibilité important nécessite d'améliorer mécaniquement le dispositif de couplage pour réduire les fluctuations de la position du réacteur. L'utilisation d'un PTR-ToF-MS a permis de mesurer plusieurs espèces stables et leur évolution. Ces espèces ont pu être identifiées par comparaison avec une autre étude mais n'ont pas pu être quantifiées en l'absence de calibrage. Cette étude est poursuivie actuellement. La comparaison de ces résultats expérimentaux à ceux de la modélisation va permettre dans une étape ultérieure d'affiner le modèle de combustion du butane. Après validation de tous les paramètres, d'autres hydrocarbures pourront être étudiés.

Dans un second temps, une étude complémentaire a été réalisée pour tester la faisabilité de l'utilisation du FAGE pour la mesure de CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> lors de la combustion du butane. Les résultats obtenus sont prometteurs et en relativement bon accord avec la modélisation en termes d'allure du profil pour des températures inférieures à 800 K. Mais une quantification absolue n'a pas pu être réalisée faute de moyen de calibrage et de filtre interférentiel adaptés et des mesures complémentaires sont à réaliser pour s'assurer de la sélectivité de cette mesure.

## 7. Bibliographie

- Bahrini, C., O. Herbinet, P. A. Glaude, C. Schoemaeker, C. Fittschen, and F. Battin-Leclerc. 2012. "Detection of Some Stable Species during the Oxidation of Methane by Coupling a Jet-Stirred Reactor (JSR) to Cw-CRDS." *Chemical Physics Letters* 534: 1–7.
- Bahrini, C., P. Morajkar, C. Schoemaeker, O. Frottier, O. Herbinet, P. A. Glaude, F. Battin-Leclerc, and Christa Fittschen. 2013. "Experimental and Modeling Study of the Oxidation of N-Butane in a Jet Stirred Reactor Using Cw-CRDS Measurements." *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (45): 19686–98.
- Battin-Leclerc, F. 2008. "Detailed Chemical Kinetic Models for the Low-Temperature Combustion of Hydrocarbons with Application to Gasoline and Diesel Fuel Surrogates." *Progress in Energy and Combustion Science* 34: 440–98.
- Battin-Leclerc, F., O. Herbinet, P. A. Glaude, R. Fournet, Z. Zhou, L. Deng, H. Guo, M. Xie, and F. Qi. 2011. "New Experimental Evidences about the Formation and Consumption of Ketohydroperoxides." *Proceedings of the Combustion Institute* 33: 325–31.
- Battin-Leclerc, F., J. M. Simmie, and E. Blurock. 2013. *Cleaner Combustion: Developing Detailed Chemical Kinetic Models*. Springer Science & Business Media. ..
- Biet, J., M. H. Hakka, V. Warth, P. A. Glaude, and F. Battin-Leclerc. 2008. "Experimental and Modeling Study of the Low-Temperature Oxidation of Large Alkanes." *Energy & Fuels* 22 (4): 2258–69.
- Blake, R. S., Paul S. Monks, and A. M. Ellis. 2009. "Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry." *Chemical Reviews* 109 (3): 861–96.
- Blocquet, M., C. Schoemaeker, D. Amedro, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, and C. Fittschen. 2013. "Quantification of OH and HO<sub>2</sub> Radicals during the Low-Temperature Oxidation of Hydrocarbons by Fluorescence Assay by Gas Expansion Technique." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110 (50): 20014–17.
- Bossolasco, A., E. P. Faragó, C. Schoemaeker, and C. Fittschen. 2014. "Rate Constant of the Reaction between CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> and OH Radicals." *Chemical Physics Letters* 593: 7–13.
- Brumfield, B., W. Sun, Y. Ju, and G. Wysocki. 2013. "Direct In Situ Quantification of HO<sub>2</sub> from a Flow Reactor." *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4: 872–76.
- Buda, F., R. Bounaceur, V. Warth, P. A. Glaude, R. Fournet, and F. Battin-Leclerc. 2005. "Progress toward a Unified Detailed Kinetic Model for the Autoignition of Alkanes from C<sub>4</sub> to C<sub>10</sub> between 600 and 1200 K." *Combustion and Flame* 142 (1): 170–86.
- Carrier, M., and L. R. Sochet. 1975. "Detection by E.S.R. of Peroxy Radicals: The Importance of Radicals-Radicals Reactions in the Slow Oxidation of Butane." *Combustion and Flame* 25.
- . 1978. "An E.S.R. Investigation of Cool and Two-Stage Flames Stabilized in a Flat-Flame Burner Determination of Peroxy Radical, Oxygen, and Temperature Profiles." *Combustion and Flame* 33.
- Cox, RA\_, and G. S. Tyndall. 1979. "Rate Constants for Reactions of CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> in the Gas Phase." *Chemical Physics Letters* 65 (2): 357–60.
- Desgroux, P., L. Gasnot, J. F. Pauwels, and L. R. Sochet. 1994. "A Comparison of ESR and LIF Hydroxyl Radical Measurements in Flame." *Combustion Science and Technology* 100 (1-6): 379–84.
- Dias, V., and J. Vandooren. 2004. "Chimie de La Combustion, Flammes à Base D'hydrocarbures." *Techniques de L'ingénieur* Réf 42106210.

- Djehiche, M., N. L. Le Tan, C. D. Jain, G. Dayma, P. Dagaut, C. Chauveau, L. Pillier, and A. Tomas. 2014. "Quantitative Measurements of HO<sub>2</sub> and Other Products of N-Butane Oxidation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>O, and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) at Elevated Temperatures by Direct Coupling of a Jet-Stirred Reactor with Sampling Nozzle and Cavity Ring-Down Spectroscopy (cw-CRDS)." *Journal of the American Chemical Society* 136 (47): 16689–94.
- English, A. M., J. C. Hansen, J. J. Szente, and M. M. Maricq. 2008. "The Effects of Water Vapor on the CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> Self-Reaction and Reaction with HO<sub>2</sub>†." *The Journal of Physical Chemistry A* 112 (39): 9220–28.
- Euker, C. A., and J. P. Leinroth. 1970. "The Vapor-Phase Oxidation of N-Butane in a Flow Reactor." *Combustion and Flame* 15 (3): 275–87.
- Ewart, P., and S. V. O'Leary. 1986. "Detection of OH in a Flame by Degenerate Four-Wave Mixing." *Optics Letters* 11: 279–81.
- Faragó, E. P., B. Viskolcz, C. Schoemaeker, and C. Fittschen. 2013. "Absorption Spectrum and Absolute Absorption Cross Sections of CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> Radicals and CH<sub>3</sub>I Molecules in the Wavelength Range 7473–7497 cm<sup>-1</sup>." *The Journal of Physical Chemistry A* 117 (48): 12802–11.
- Fieweger, K., R. Blumenthal, and G. Adomeit. 1997. "Self-Ignition of S.I. Engine Model Fuels: A Shock Tube Investigation at High Pressure." *Combustion and Flame* 109: 599–619.
- Hadj-Ali, K. 2007. "Etude Cinétique de L'oxydation et de L'auto-Inflammation En Milieu Gazeux Homogène Pauvre et Ultra-Pauvre de Carburants de Substitutions Issus de La Biomasse." *Thèse Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité, Université Lille 1*, 179p.
- Hägele, J., K. Lorenz, D. Rhäsa, and R. Zellner. 1983. "Rate Constants and CH<sub>3</sub>O Product Yield of the Reaction OH+ CH<sub>3</sub>OH→ Products." *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie* 87 (11): 1023–26.
- Halstead, M. P., L. J. Kirsch, A. Prothero, and C. P. Quinn. 1975. "A Mathematical Model for Hydrocarbon Autoignition at High Pressures." *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 346: 515–38.
- Hartmann, D., J. Karthäuser, and R. Zellner. 1990. "Laser Photofragment Emission: A Novel Technique for the Study of Gas Phase Reactions of the CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> Radical." In *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, edited by G. Restelli and G. Angeletti, 352–58. Springer Netherlands. [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-009-0567-2\\_54](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-009-0567-2_54).
- Herbinet, O., and F. Battin-Leclerc. 2014. "Progress in Understanding Low-Temperature Organic Compound Oxidation Using a Jet-Stirred Reactor." *International Journal of Chemical Kinetics* 46 (10): 619–39. doi:10.1002/kin.20871.
- Herbinet, O., F. Battin-Leclerc, S. Bax, H. Le Gall, P. A. Glaude, R. Fournet, Z. Zhou, et al. 2011. "Detailed Product Analysis during the Low Temperature Oxidation of N-Butane." *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (1): 296–308.
- Herzler, J., L. Jerig, and P. Roth. 2005. "Shock Tube Study of the Ignition of Lean N-Heptane/air Mixtures at Intermediate Temperatures and High Pressures." *Proceedings of the Combustion Institute* 30: 1147–53.
- Hidaka, Y., T. Higashihara, N. Ninomiya, H. Masaoka, T. Nakamura, and H. Kawano. 1996. "Shock Tube and Modeling Study of 1,3-Butadiene Pyrolysis." *International Journal of Chemical Kinetics* 28: 137–51.



- Hong, Z., D. F. Davidson, K. Y. Lam, and R. K. Hanson. 2012. "A Shock Tube Study of the Rate Constants of HO<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> Reactions." *Combustion and Flame*.
- Inoue, G., H. Akimoto, and M. Okuda. 1979. "Laser-Induced Fluorescence Spectra of CH<sub>3</sub>O." *Chemical Physics Letters* 63 (2): 213–16.
- Johansson, O., J. Bood, B. Li, A. Ehn, Z. S. Li, Z. W. Sun, M. Jonsson, A. A. Konnov, and M. Alden. 2011. "Photofragmentation Laser-Induced Fluorescence Imaging in Premixed Flames." *Combustion and Flame* 158: 1908–19.
- Lorenz, K., D. Rhasa, R. Zellner, and B. Fritz. 1985. "Laser Photolysis-LIF Kinetic Studies of the Reactions of CH<sub>3</sub>O and CH<sub>2</sub>CHO with O<sub>2</sub> between 300 and 500 K." *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie* 89 (3): 341–42.
- Meloni, G., P. Zou, S. J. Klippenstein, M. Ahmed, S. R. Leone, C. A. Taatjes, and D. L. Osborn. 2006. "Energy-Resolved Photoionization of Alkylperoxy Radicals and the Stability of Their Cations." *Journal of the American Chemical Society* 128 (41): 13559–67.
- Mercier, X., E. Therssen, J. F. Pauwels, and P. Desgroux. 1999. "Cavity Ring-down Measurements of OH Radical in Atmospheric Premixed and Diffusion Flames.: A Comparison with Laser-Induced Fluorescence and Direct Laser Absorption." *Chemical Physics Letters* 299 (1): 75–83.
- Mercier, X., P. Jamette, J. F. Pauwels, and P. Desgroux. 1999b. "Absolute CH Concentration Measurements by Cavity Ring-down Spectroscopy in an Atmospheric Diffusion Flame." *Chemical Physics Letters* 305: 334–42.
- Minetti, R., M. Ribaucour, M. Carlier, and L. R. Sochet. 1996. "Autoignition Delays of a Series of Linear and Branched Chain Alkanes in the Intermediate Range of Temperature." In 113-14:179–92. Taylor & Francis, London.
- Pitz, W. J., R. D. Wilk, C. K. Westbrook, and N. P. Cernansky. 1988. "The Oxidation of N-Butane at Low and Intermediate Temperatures: An Experimental and Modeling Study." Lawrence Livermore National Lab., CA (USA); Drexel Univ., Philadelphia, PA (USA). Dept. of Mechanical Engineering and Mechanics.
- Ribaucour, M. 2002. "Auto-Inflammation et Oxydation de Divers Hydrocarbures Entre 600 et 1000K à Haute Pression : Etude Expérimentale En Machine à Compression Rapide et Modélisation." *Habilitation à Diriger Des Recherches, Sciences Physiques, Université Lille 1*, 239p.
- Roubaud, A. 1999. "Etude de L'oxydation de La Combustion de Quelques Hydrocarbures Aromatiques Entrant Dans La Composition Des Carburants Automobiles." *Thèse Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité, Université Lille 1*, 214p.
- Sadanandan, R., W. Meier, and J. Heinze. 2012. "Experimental Study of Signal Trapping of OH Laser Induced Fluorescence and Chemiluminescence in Flames." *Applied Physics B* 106 (3): 717–24.
- Sander, S. P., and R. T. Watson. 1980. "Kinetics Studies of the Reactions of Methylperoxy with Nitric Oxide, Nitrogen Dioxide, and Methylperoxy at 298 K." *The Journal of Physical Chemistry* 84 (13): 1664–74.
- Tanaka, S., F. Ayala, J. C. Keck, and J. B. Heywood. 2003. "Two-Stage Ignition in HCCI Combustion and HCCI Control by Fuels and Additives." *Combustion and Flame* 132: 219–39.
- Vanhove, G. 2015. "Quelle Réactivité Pour Les Nouveaux Carburants ? Mécanismes Physico-Chimiques Liés à L'inflammation et L'auto-Inflammation En Conditions Moteur." *Habilitation à Diriger des Recherches. Université Lille 1*.

- Washida, N., and Kyle D. Bayes. 1976. "The Reactions of Methyl Radicals with Atomic and Molecular Oxygen." *International Journal of Chemical Kinetics* 8 (5): 777–94.
- Zador, J., Taatjes, C.A., and Fernandes, R.X. (2011). Kinetics of elementary reactions in low-temperature autoignition chemistry. *Prog. Energy Combust. Sci.* 37, 371–421.

## CONCLUSION GENERALE

Les radicaux OH et HO<sub>2</sub> sont des espèces majeures dans l'atmosphère mais aussi dans le domaine de la combustion. C'est pourquoi leur étude ainsi que celle de la réactivité de OH sont indispensables à la compréhension de la chimie atmosphérique et de la combustion.

L'objectif de cette thèse était d'utiliser l'instrument FAGE (Fluorescence Assay by Gas Expansion) de Lille, qui permet de quantifier les radicaux OH et HO<sub>2</sub> et de mesurer la réactivité de OH par Fluorescence Induite par Laser, dans des environnements différents : l'atmosphère, l'air intérieur et la combustion.

Tout d'abord, l'intérêt de la mesure de ces radicaux dans l'atmosphère et les différentes techniques permettant leur étude ont été développés dans le chapitre 1. L'instrument employé dans ces travaux a ensuite été décrit en détail dans le chapitre 2 dans ces deux modes d'utilisation : quantification et réactivité ainsi que les améliorations qui y ont été apportées. Ce chapitre regroupe également les tests de validation du système qui ont été réalisés comme l'étude des interférences sur la mesure. Ces tests ont mis en évidence une interférence non négligeable de l'ozone sur la mesure de OH lorsqu'il se photolyse dans la cellule FAGE et de l'isoprène en présence de NO sur la mesure de HO<sub>2</sub>. Cependant cette interférence de l'isoprène ne concerne pas les résultats présentés dans cette thèse puisque les mesures en quantification ont été réalisées en combustion et en air intérieur où la présence d'isoprène n'est pas significative. D'autres interférences sur la mesure de OH pourraient se produire mais n'ont pas pu être mises en évidence ni écartées comme celles due à la décomposition des produits de réaction entre l'isoprène et OH ou HO<sub>2</sub> ou encore O<sub>3</sub> et celle due aux réactions entre les COV (peroxydes) et NO qui engendreraient des OH supplémentaires qui modifieraient les décroissances.

Les chapitres suivants décrivaient les résultats des études réalisées dans les différents environnements. Le chapitre 3 présentait la première intercomparaison de la réactivité de OH mesurée par deux instruments différents : par technique optique avec le FAGE et par

technique chimique avec le CRM (Comparative Reactivity Method) de l'école des Mines de Douai, en milieu riche en NO<sub>x</sub>. Cette campagne de mesure s'est déroulée sur le campus de Lille 1 durant 2 semaines dans des conditions atmosphériques variées. Les résultats des tests en mélanges connus ont révélé que le FAGE de Lille pouvait mesurer avec précision la réactivité de OH engendrée par les hydrocarbures mais avec une incertitude sur composés organiques volatiles oxygénés (COVO) car le test sur le mélange de COVO ne s'est pas révélé suffisamment concluant. Des tests en laboratoire seront nécessaires afin de mieux déterminer la fiabilité du FAGE pour ce type de composés. Une incertitude importante demeure sur la mesure du zéro, ce qui peut conduire à une sous estimation de la réactivité de  $2 \text{ s}^{-1}$ . Ce point pourrait être éclairci grâce à une autre campagne d'intercomparaison de la réactivité de OH qui regroupait les techniques de mesure de la réactivité Pump-probe, CRM, et TOHLM et qui s'est déroulée à Jülich du 28 septembre au 18 octobre dans la chambre de simulation SAPHIR. Cette campagne de Lille a mis en évidence un phénomène de photolyse des COV important dans le réacteur du CRM qui mène à une sous estimation de la réactivité et a permis ensuite de réaliser des améliorations sur le système. Les résultats ont montré que les deux instruments mesurent des réactivités similaires (droite de corrélation de pente 0.78) pour des teneurs en NO<sub>x</sub> jusqu'à 100 ppb environ quand les corrections sont appliquées (humidité et teneur en NO<sub>x</sub> pour le CRM). Les mesures par FAGE semblent être les plus cohérentes au regard des tests sur les mélanges connus qui montrent que la réactivité mesurée par le FAGE correspond à celle calculée et donc à la réactivité « réelle ».

Le second environnement étudié grâce au FAGE est l'air intérieur. Pour cela, deux campagnes de mesure ont été réalisées dans le cadre du projet MERMAID dans un bâtiment énergétiquement performant afin de caractériser la chimie y prenant place par la mesure des niveaux de polluants et oxydants présents dans la pièce et l'identification de leur origine et de leur comportement en fonction des conditions environnementales (ventilation, injections, occupation). Les résultats montrent que le système et la programmation de la ventilation assurent un très bon renouvellement d'air avec une chute visible des concentrations des polluants intérieurs en période de fonctionnement pour atteindre des niveaux bien inférieures aux valeurs guide. Des épisodes de pollution extérieure ont été observés et ont montré une incidence sur la chimie intérieure et les concentrations en HO<sub>x</sub>.

Les niveaux en radicaux HOx mesurés à certaines périodes, comme en phase de ventilation, étaient élevés, de l'ordre de  $10^6$  pour OH et  $10^7$  à  $10^8$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  pour HO<sub>2</sub> (niveaux plus élevés lors de la deuxième campagne) et suivent en majeure partie la dynamique de l'ozone et ponctuellement celle de la lumière, ce qui laisse penser que les HOx sont produits par des processus d'ozonolyse plutôt que de photolyse dans ce bâtiment. Des expériences en conditions forcées ont été réalisées et ont mis en évidence un effet significatif du produit ménager ADOQ50 à base de limonène qui entraîne des processus d'oxydation et une production élevée de particules et de radicaux pouvant engendrer une chimie secondaire. L'occupation de la pièce par des individus semble avoir une influence sur la chimie intérieure mais son rôle reste encore à définir plus précisément. La première mesure de réactivité en air intérieur a permis de mettre en évidence des niveaux élevés hors ventilation et parfois en période de ventilation également comme lors des conditions d'occupation de la salle ou de pollution extérieure. La dynamique observée dans les profils de réactivité est reliée au renouvellement d'air. La comparaison et l'analyse de toutes les données des campagnes de mesure sortent du cadre de ce travail de thèse mais les premières analyses montrent que la chimie radicalaire est présente en air intérieur, que ces sources sont multiples et que les phénomènes qui y sont liés sont complexes en environnement intérieur.

Le troisième domaine étudié est la combustion de basses températures et températures intermédiaires où les radicaux OH et HO<sub>2</sub> ont un rôle très important mais où HO<sub>2</sub> est très difficile à mesurer. Les profils de concentration des radicaux HO<sub>2</sub> et OH ont donc pu être mesurés pour la première fois lors de la combustion du n-butane dans un Jet-Stirred Reactor dans ce domaine de température. Les résultats ont révélé que l'expérience et le modèle réalisé par le LRGP de Nancy sont en assez bon accord sur l'allure des profils et que le profil de HO<sub>2</sub> mesuré est également en accord avec l'étude récente de Djehiche et al. (Djehiche et al. 2014) concernant l'allure du profil avec tout de même des différences concernant la quantification. Le système FAGE ayant été conçu pour l'étude de la chimie atmosphérique, il sera nécessaire d'affiner les facteurs de calibrage pour les adapter le mieux possible aux conditions de la combustion et réduire les incertitudes sur les concentrations obtenues et l'influence du débit de pompage élevé sur la chimie reste à déterminer. Cette perturbation pourra être estimée prochainement grâce à l'utilisation du PTR-ToF-MS seul. Cet instrument

## CONCLUSION GENERALE

a permis de mesurer plusieurs espèces stables et leur évolution qui ont pu être identifiées par comparaison avec une autre étude mais n'ont pas pu être quantifiées en l'absence de calibrage. Cette étude permettra d'affiner le modèle de combustion du butane. Le FAGE employé avec un autre laser et donc une longueur d'onde d'excitation différente a permis de détecter  $\text{CH}_3\text{O}_2$  lors de la combustion du butane. Les résultats obtenus sont préliminaires mais en relativement bon accord avec la modélisation en terme d'allure du profil pour des températures inférieures à 800 K. Mais une quantification absolue n'a pas pu être réalisée faute de moyen de calibrage et de filtre interférentiel adaptés.

# **ANNEXES**





# Annexe I : Nomenclature en spectroscopie

(Schoemaeker Moreau 2002)

## 1) Les états électroniques

Les états électroniques des molécules diatomiques sont décrits à partir de la nomenclature suivante :

$$^{2S+1}\Lambda_{\text{grec}}\Omega$$

où :

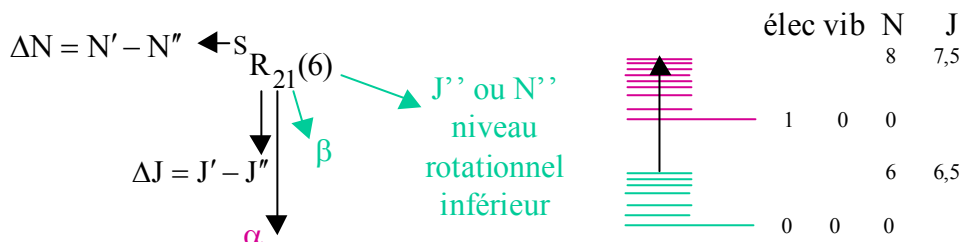
- $\Lambda$  est le nombre quantique associé au moment angulaire électronique. On note respectivement les états  $\Sigma, \Pi, \Delta \dots$  pour les valeurs de  $\Lambda$  égales à 0, 1, 2, ...
- $S$  est le nombre quantique de spin associé au moment de spin  $\vec{S}$ . Il peut être un demi entier  
On définit la multiplicité  $2S+1$
- $\Omega$  est le nombre quantique associé à  $\vec{L} + \vec{S}$

Les états électroniques sont également répertoriés selon une nomenclature qui prend en compte la progression de l'énergie électrique : l'état X représente l'état fondamental, l'état A le premier état électrique excité, l'état B le deuxième état, ...

A titre d'exemple, l'état fondamental du radical OH est noté :  $X^2\Pi_{3/2}$  ( $\Lambda=1, S=1/2, \Sigma=1/2$ ).

## 2) Les transitions électroniques

Les transitions rovibroniques entre deux états quantiques particuliers d'une molécule diatomique sont notées comme dans l'exemple suivant :



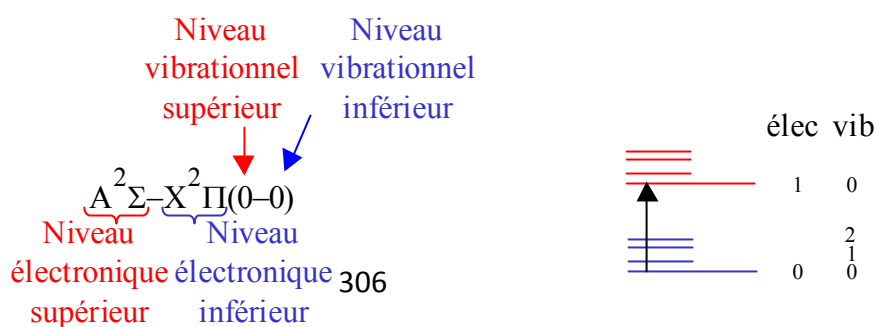
D'une manière générale, l'exposant '' est attribué au niveau inférieur et ' au niveau supérieur.

représentation	S	R	Q	P	O
$\Delta N$ ou $\Delta J$	2	1	0	-1	1

$\alpha$	1	2	3	...
$J'$	$N'+S$	$N'+S-1$	$N'+S-2$	$N'+S-...$

$\beta$	1	2	3	...
$J''$	$N''+S$	$N''+S-1$	$N''+S-2$	$N''+S-...$

De façon plus complète, on fait également apparaître la bande vibrationnelle et les états électroniques comme l'exemple suivant :



Le niveau vibrationnel nommé 0 est le niveau fondamental, le 1 est le premier niveau excité de l'état électronique considéré indépendamment de la valeur de  $\Lambda+\Sigma$ .

Ainsi, pour OH, on excite donc la bande  $A^2\Sigma-X^2\Pi(0-0)$  et la raie  $S R_{21}(6)$ .

De la même façon que pour l'excitation, on définit la bande de collection et on collecte souvent un ensemble de raies. Par exemple, on peut collecter une branche  $P(\Delta J=-1)$ , ensemble des raies P.

### **3) Bibliographie**

Schoemaeker Moreau, C. 2002. "Diagnostics Laser Dans Une Flamme de Diffusion: Imagerie Quantitative de Nanoparticules de Suies et D'espèces Majoritaires et Minoritaires." Lille 1.

## Annexe II : Fluorescence : schéma à 2 niveaux

Un modèle simplifié permet de rendre compte des processus intervenant lors de l'interaction rayonnement – matière générant la Fluorescence Induite par Laser. Il est basé sur l'utilisation d'un schéma à deux niveaux d'énergie, chacun correspondant à un état rovibronique spécifique de l'espèce (figure 1).

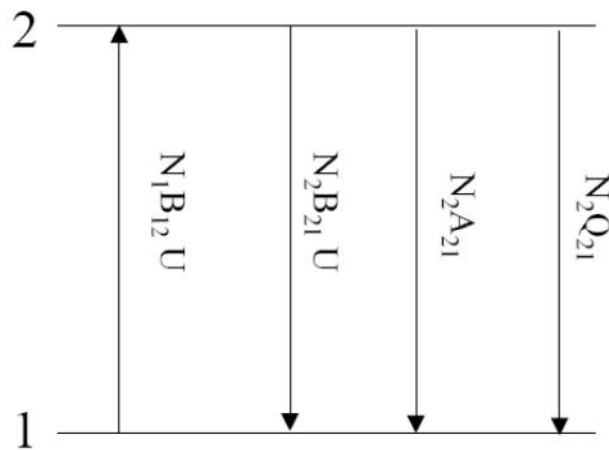


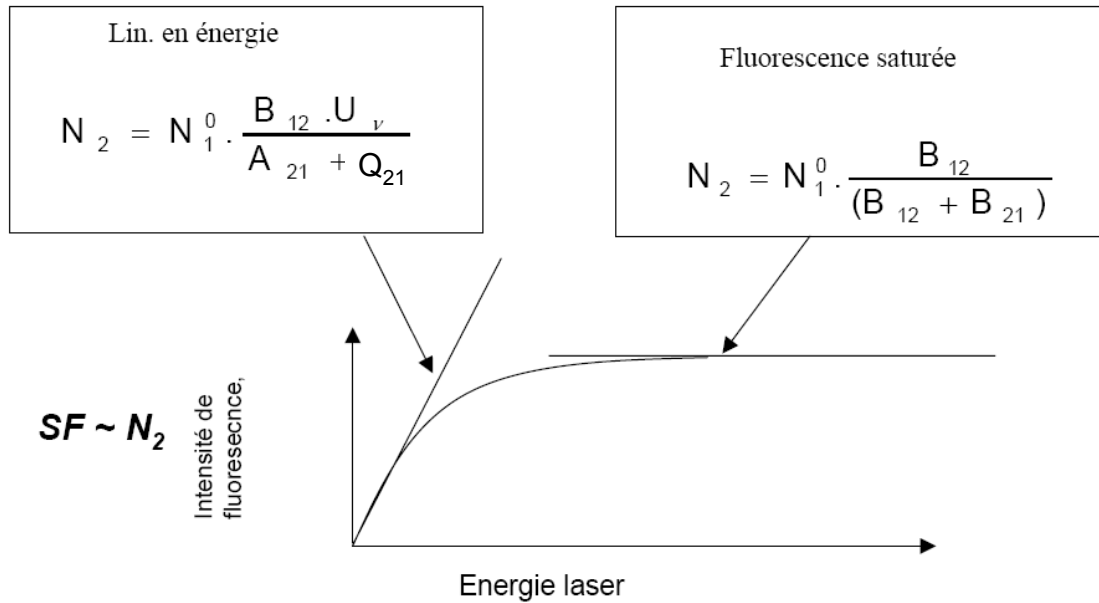
Figure 1 : Schéma à deux niveaux

On appelle  $N_1$  la population sur le niveau fondamental sondé et  $N_2$  la population sur le niveau excité,  $B_{12}$  le coefficient d'Einstein d'absorption,  $A_{21}$  le coefficient d'Einstein d'émission spontanée (fluorescence), et  $Q_{21}$  le taux de quenching. On peut montrer que la relation qui lie  $N_1$  à  $N_2$  est la suivante :

$$N_2 = N_1 \frac{B_{12} \times U_v}{(B_{12} + B_{21}) \times U_v + A_{21} + Q_{21}}$$

Avec  $U_v$  la densité d'énergie laser

Selon l'énergie du laser, on peut observer deux régimes de fluorescence : le régime linéaire en énergie et le régime saturé (Figure 2).



La Figure 2 montre que l'augmentation de l'énergie laser engendre une augmentation de l'intensité de la fluorescence. En régime linéaire la puissance laser est proportionnelle à l'intensité du laser, et en régime saturé, l'intensité du signal atteint un maximum à partir d'une certaine intensité du laser et reste pratiquement constante. Dans l'idéal il est plus facile de travailler en régime saturé, cela permet de s'affranchir des fluctuations de l'énergie laser.

Dans la réalité, il est très difficile d'atteindre ces conditions car les faisceaux, généralement gaussiens, ont une énergie plus faible sur les bords et même si le régime de saturation est atteint au pic, il ne l'est pas forcément sur les côtés. C'est pour cela que l'on préfère en général travailler en régime linéaire et corriger le signal de fluorescence des fluctuations de l'énergie laser.

## Annexe III : Article Intercomparaison de OH

Atmos. Meas. Tech. Discuss., 8, 6119–6178, 2015  
www.atmos-meas-tech-discuss.net/9/6119/2015/  
doi:10.5194/amt-8-6119-2015  
© Author(s) 2015. CC Attribution 3.0 License.



This discussion paper is/has been under review for the journal Atmospheric Measurement Techniques (AMT). Please refer to the corresponding final paper in AMT if available.

### Intercomparison of the comparative reactivity method (CRM) and pump-probe technique for measuring total OH reactivity in an urban environment

R. F. Hansen<sup>1,2,4</sup>, M. Blocquet<sup>3</sup>, C. Schoemaeker<sup>3</sup>, T. Léonardis<sup>1</sup>, N. Locoge<sup>1</sup>, C. Fittschen<sup>3</sup>, B. Hanoune<sup>3</sup>, P. S. Stevens<sup>2,4</sup>, V. Sinha<sup>5</sup>, and S. Dusanter<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Mines Douai, SAGE, 59508, Douai, France

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, IN, USA

<sup>3</sup>Université de Lille, PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) UMR 8522 CNRS/Lille 1, Cité scientifique, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

<sup>4</sup>School of Public and Environmental Affairs, Indiana University, Bloomington, IN, USA

<sup>5</sup>Department of Earth and Environmental Sciences, Indian Institute of Science Education and Research Mohali, Sector 81, S. A. S. Nagar, Manauli PO, Punjab 140306, India

\*now at: School of Chemistry, University of Leeds, Leeds, LS2 9JT, UK

6119

Received: 4 May 2015 – Accepted: 3 June 2015 – Published: 19 June 2015

Correspondence to: R. F. Hansen (r.f.hansen@leeds.ac.uk)

Published by Copernicus Publications on behalf of the European Geosciences Union.

6120

## Abstract

The investigation of hydroxyl radical (OH) chemistry during intensive field campaigns has led to the development of several techniques dedicated to ambient measurements of total OH reactivity, which is the inverse of the OH lifetime. Three techniques are currently used during field campaigns, including the total OH loss rate method, the pump-probe method, and the comparative reactivity method. However, no formal intercomparison of these techniques has been published so far, and there is a need to ensure that measurements of total OH reactivity are consistent among the different techniques.

An intercomparison of two OH reactivity instruments, one based on the Comparative Reactivity Method (CRM) and the other based on the pump-probe method, was performed in October 2012 in a  $\text{NO}_x$ -rich environment, which is known to be challenging for the CRM technique. This study presents an extensive description of the two instruments, the CRM instrument from Mines Douai (MD-CRM) and the pump-probe instrument from the University of Lille (UL-FAGE), and highlights instrumental issues associated with the two techniques.

It was found that the CRM instrument used in this study underestimates ambient OH reactivity by approximately 20% due to the photolysis of Volatile Organic Compounds (VOCs) inside the sampling reactor; this value is dependent on the position of the lamp within the reactor. However, this issue can easily be fixed, and the photolysis of VOCs was successfully reduced to a negligible level after this intercomparison campaign. The UL-FAGE instrument may also underestimate ambient OH reactivity due to the difficulty to accurately measure the instrumental zero. It was found that the measurements are likely biased by approximately  $2 \text{ s}^{-1}$ , due to impurities in humid zero air.

Two weeks of ambient sampling indicate that the measurements performed by the two OH reactivity instruments are in agreement, within the measurement uncertainties for each instrument, for  $\text{NO}_x$  mixing ratios up to 100 ppbv. The CRM technique has hitherto mainly been used in low- $\text{NO}_x$  environments, i.e. environments with ambient

6121

$\text{NO}_x$  mixing ratios lower than a few ppbv, due to a measurement artifact generated by ambient NO inside the sampling reactor. However, this study shows that this technique can also be used under  $\text{NO}_x$ -rich conditions if a  $\text{NO}_x$ -dependent correction is carefully applied on the OH reactivity measurements.

A full suite of 52 VOCs,  $\text{NO}_x$ , and other inorganic species were monitored during this intercomparison. An investigation of the OH reactivity budget for this urban site suggests that this suite of trace gases can account for the measured total OH reactivity.

## 1 Introduction

A detailed understanding of atmospheric oxidation processes is key to tackling fundamental issues related to air quality and climate change. For instance, the oxidation of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the presence of  $\text{NO}_x$  leads to the formation of photochemical pollutants such as ozone and secondary organic aerosols, which can have detrimental effects on both human health (Gryparis et al., 2004) and ecosystems (Ashmore, 2005). In addition, the lifetime of climate-related trace gases such as methane (Ehhalt, 1998) is mainly controlled by the atmospheric oxidative capacity; thus, the reliability of climate projections will strongly depend on the ability of models to correctly describe atmospheric oxidation processes.

While several free radicals initiate the oxidation of trace gases, the hydroxyl radical (OH) is the dominant oxidant in the daytime troposphere. It is therefore important to ensure that the initiation, propagation, and termination processes of OH are well understood and well-described in current atmospheric chemical models.

The loss of OH due to a reactive chemical species X can be quantified by the OH reactivity ( $k_X$ ), which is defined as the product of the appropriate rate constant for the reaction of X with OH ( $k_{X,\text{OH}}$ ) and the concentration of X, as shown in Eq. (1). The total OH reactivity ( $k_{\text{OH}}$ ) can be calculated by summing  $k_X$  for each chemical species X, that

6122





injector located within the reactor by the photolysis of water vapor at 184.9 nm, leading to the production of both OH and HO<sub>2</sub> radicals. The injector is moved within the reactor to record time-resolved OH decays with a resolution of 2.5 to 4 min (Table 2). A fraction of the flow at the output of the reactor (approximately 10 L min<sup>-1</sup>) is sampled into  
5 an OH detection cell employing the Fluorescence Assay with Gas Expansion (FAGE) technique (Faloona et al., 2004; Dusanter et al., 2009).

A laminar-flow version of this instrument requires a sample flow rate of approximately 60–100 L min<sup>-1</sup> (Kovacs and Brune, 2001), whereas turbulent-flow instruments require  
10 sample flow rates on the order of 100–400 L min<sup>-1</sup> to establish turbulent conditions within the reactor (Ingham et al., 2009; Hansen et al., 2014). The TOHLM technique is susceptible to measurement artifacts from ambient NO due to the formation of OH inside the sampling reactor from the HO<sub>2</sub> + NO reaction. However, a correction procedure has been developed (Ren et al., 2003; Shirley et al., 2006), using simultaneous  
15 measurements of ambient NO and HO<sub>2</sub> within the reactor. TOHLM instruments have relatively low limits of detection (1–2 s<sup>-1</sup>; see Table 2), and total OH reactivity values up to 200 s<sup>-1</sup> have been measured (Shirley et al., 2006).

The pump-probe method (Sadanaga et al., 2004b) is a second technique proposed for measuring total OH reactivity. Ambient air is sampled into a quasi-static photolysis cell at a flow rate of approximately 10–20 L min<sup>-1</sup>. OH is generated within the reactor  
20 from the in-situ photolysis of ozone using the emission from a pulsed UV “pump” laser at 266 nm and a frequency of 0.5–10 Hz. OH radicals generated in the photolysis cell react with trace gases from ambient air and time-resolved OH decays are recorded using a FAGE detection. Unlike the TOHLM, in which a steady-state concentration of OH is established for each reaction time (i.e., each position of the injector), the use of a  
25 laser to generate OH permits the OH decays to be recorded in real time. This increases the time resolution of the measurement due to the short time needed for OH to react fully (approx. 10–200 ms). In practice, OH decays are averaged over a timescale of 30 s to 5 min to improve the signal-to-noise ratio. An advantage of the pump-probe technique is that ozone photolysis does not generate HO<sub>2</sub>; this reduces potential artifacts from

6125

the HO<sub>2</sub> conversion into OH in the presence of ambient NO. Pump-probe instruments exhibit detection limits of 1–4 s<sup>-1</sup> (Table 2), and measurements of ambient OH reactivity up to 120 s<sup>-1</sup> (Lou et al., 2010) have been reported.

The Comparative Reactivity Method (Sinha et al., 2008b) is the most recently-developed method for ambient OH reactivity measurements. CRM instruments consist  
5 of a small sampling reactor whose operating conditions are varied to monitor competitive reactions of OH with ambient trace gases and a reference compound (pyrrole). Similar to TOHLM, OH is generated by the UV photolysis of water vapor using a mercury lamp, which also leads to the formation of HO<sub>2</sub>. In contrast to the two previous  
10 techniques, OH is not directly detected in the CRM instrument. Instead, the loss of OH from reaction with ambient trace gases is derived from a modulation of the pyrrole concentration when zero air and ambient air are successively sampled. The use of a tracer molecule allows for a wider range of detection methods to be used, including mass spectrometry (Sinha et al., 2008b) and gas chromatography (Nölscher et al., 2012b). Compared to laser-based instruments, CRM instruments require smaller  
15 flow rates (50–250 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) (Sinha et al., 2008b; Nölscher et al., 2012b), and their design can be simpler and more compact. CRM instruments are sensitive to the secondary formation of OH from HO<sub>2</sub> + NO due to the relatively large HO<sub>2</sub> concentrations in the CRM reactor, similar to the TOHLM instrument. However, it must be noted that the large concentration of peroxy radicals resulting from pyrrole oxidation competes with HO<sub>2</sub> for the consumption of NO and, to a certain extent, buffers the regeneration of OH in the CRM reactor (Sinha et al., 2008a). In addition, several corrections are  
20 required to derive OH reactivity measurements, as described in Sect. 2.2. CRM instruments can easily measure large OH reactivities, as high as 160–300 s<sup>-1</sup>, as reported by Dolgorouky et al. (2012) and Sinha et al. (2008b), but exhibit higher limits of detection than the TOHLM and pump-probe instruments (on average, 3–4 s<sup>-1</sup>; see Table 2). On the other hand, in laser-based instruments, extremely high OH reactivities are more difficult to quantify due to the fast decay of OH radicals inside the reactor.

6126

While the use of OH reactivity instruments during field campaigns has increased, no intercomparison of the three techniques has been reported so far. Given the importance of OH reactivity as a metric of OH chemistry, it is crucial to test the consistency of OH reactivity measurements among techniques to assess their reliability.

5 The main objective of this work was to compare the CRM and pump-probe techniques in an urban environment exhibiting elevated mixing ratios of  $\text{NO}_x$ . As discussed above, measurement artifacts could arise from the reaction of  $\text{HO}_2$  with NO in the different instruments, and urban conditions are therefore challenging for ambient OH reactivity measurements. Two instruments, a CRM instrument from Mines Douai and  
10 a pump-probe instrument from the University of Lille, were intercompared by sampling urban ambient air and multicomponent standard mixtures. The results presented below are used to evaluate both techniques.

## 2 Experimental

### 2.1 Description of campaign/site

15 The intercomparison was performed on the campus of the University of Lille in Villeneuve d'Ascq, France, from 9–24 October 2012. The sampling location was adjacent to the "Laboratoire de PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère" (PC2A). This site is located in the southeast portion of the Lille metropolitan area and is less than 1 km from several major highways, as shown in Fig. S1 in the  
20 Supplement. Due to its location, the site is heavily influenced by anthropogenic emissions of VOCs and  $\text{NO}_x$  from vehicular exhaust, residential and light industrial areas, and emissions from laboratory facilities on the university campus.

In addition to the OH reactivity instruments, several analyzers were deployed to measure a comprehensive suite of VOCs and inorganic species. A full listing of supporting  
25 measurements is provided in Table 3, and these measurements are described in more detail in Sect. 2.4. A common inlet located approximately 50 cm away from the PC2A

6127

laboratory building was used for all instruments, including the two OH reactivity instruments.

### 2.2 Description of the Mines Douai CRM (MD-CRM) instrument

#### 2.2.1 Technique and Instrumentation

5 As mentioned previously, CRM is a technique based on monitoring competing reactions of OH with a reference compound (pyrrole) and ambient trace gases. Pyrrole was initially chosen as the reference compound for CRM by Sinha et al. (2008b) for several reasons. First, the only known atmospheric source of pyrrole is biomass burning (Karl et al., 2007), and due to its high OH reactivity, ambient concentrations of  
10 pyrrole are usually negligible. The rate constant for the reaction of pyrrole with OH ( $1.28 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (Dillon et al., 2012) has also been well-established and is sufficiently fast to compete with the reactions of other trace gases with OH. Finally, pyrrole can easily be detected by mass spectrometric methods.

A schematic of the MD-CRM instrument is shown as Fig. 1. The instrument consists  
15 of a glass reactor that is supplied with various gases (zero air, high purity nitrogen, pyrrole, standard gases) and interfaced to a mass spectrometer, as shown in Fig. 1a. Gas flows are directed through the instrument with solenoid valves (Burkert 6606) and mass flow controllers (MKS 1179A), which are driven by an analog/digital conversion board (National Instruments NI PCI-6024E). The OH reactivity measurements are fully automated and coordinated by a software program written within the LabVIEW environment  
20 (National Instruments).

The glass reactor is based on the design proposed by Sinha et al. (2008b) and features multiple arms (numbered 1 through 4 in Fig. 1b), through which all the required gases are introduced. Approximate flow rates through all four arms are indicated in  
25 Fig. 1b. Pressure and temperature within the CRM reactor are recorded by a pressure gauge (MKS Baratron) and a thermocouple attached to arm 3. To produce OH, humidified nitrogen (Praxair, 6.0 purity) is passed through an ultraviolet mercury penlamp

6128

(UVP Pen-Ray, 11sc1) located in arm 2. Water vapor is photolyzed by the 184.9 nm emission of the lamp to produce OH via Reaction (R1).



However, this source of OH also leads to the formation of HO<sub>2</sub>, since H atoms produced in Reaction (R1) can rapidly react with oxygen at the exit of arm 2 via Reaction (R2).



OH can also be produced by the photolysis of ozone in the CRM reactor and the subsequent reaction of excited oxygen atoms with water vapor.

Humid zero air is produced by sampling ambient air through a catalytic converter, which consists of a stainless steel tube (1.27 cm diameter, 20 cm length) filled with 2 grams of platinum wool (Shimadzu) and heated to a temperature of 350 °C. The zero air humidity is therefore close to ambient relative humidity (RH). The catalytic converter was tested with mixtures made of several tens of hydrocarbons (a few ppbv of each) and was found to efficiently remove VOCs to levels lower than 5–10 pptv (i.e., the detection limits of GC analyzers). During ambient measurements, ambient air is pulled through a sampling inlet made of Teflon tubing (0.64-cm diameter). This air (zero or ambient) is mixed with pyrrole and introduced into the reactor through arm 1. A small flow of a calibration gas (up to 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> of ethane, 50 ppmv, Praxair) can be added in the sampling line to track the performance of the CRM system during ambient measurements.

A second-generation Proton Transfer Reaction-Time-of-Flight Mass Spectrometer (PTR-ToFMS) (Kore Technology, Ely, UK) samples from the CRM reactor through arm 4. The PTR-ToFMS is used as a detector of pyrrole; the protonated form of pyrrole is detected over an *m/z* range of 68.0 ± 0.4 Dalton. During the intercomparison, the PTR-ToFMS was operated at a reactor temperature of 40 °C and an E/N ratio of 136 Td.

As highlighted by Sinha et al. (2009), the sensitivity of PTR-MS instruments toward pyrrole is dependent on humidity, and the pyrrole signal must be carefully calibrated

6129

for relative humidity changes within the CRM reactor. The approach described by de Gouw and Warneke (2007) was employed in this study to account for the effect of water vapor on the PTR-ToFMS sensitivity. This approach involves a normalization of the pyrrole signal to a sum of reagent ion signals (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + X<sub>R</sub> × H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> · H<sub>2</sub>O) that leads to a normalized signal for pyrrole that is independent of humidity. X<sub>R</sub>, a scaling factor for the H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> · H<sub>2</sub>O signal, is determined experimentally by measuring the pyrrole signal from a standard mixture under different humidity conditions. For the MD-CRM instrument, X<sub>R</sub> was determined to be 0.6 (Fig. S2 in the Supplement).

### 2.2.2 Measurement sequence

The CRM measurement sequence is described in detail by Sinha et al. (2008b) and summarized below. There are three distinct steps in this sequence with the pen lamp on (referred as C1, C2, and C3 below). Another step (C0) is defined as the pyrrole concentration inside the CRM reactor when the mercury pen lamp is off. Each step represents a particular set of operating conditions, which in turn yields a corresponding steady concentration of pyrrole within the reactor (Fig. S3 in the Supplement).

During the first (C1) step, pyrrole and dry zero air are introduced into the reactor through arm 1 together with dry nitrogen through arm 2. In the absence of water, OH radicals are not produced, and a baseline C1 concentration is recorded. The relative difference between C0 (lamp off) and C1 (lamp on), i.e. (C0–C1) / C0, is used to estimate the fraction of pyrrole that is lost from direct photolysis inside the reactor, due to photons leaking through arm 2. For the version of the MD-CRM instrument used in this study, approximately 25 % of pyrrole is lost when the lamp is turned on; this is discussed further below.

During a second (C2) step, dry zero air (arm 1) and dry nitrogen (arm 2) are replaced by humid zero air (same RH as in ambient air) and humid nitrogen, respectively. These wet conditions lead to the formation of OH and HO<sub>2</sub> radicals through Reactions (R1) and (R2) as discussed above. Pyrrole reacts with OH, titrating it in milliseconds, which results in the lowering of the pyrrole concentration in the reactor to C2. The difference

6130

between C1 and C2 provides information on the amount of OH radicals that react with pyrrole. An apparent pyrrole-to-OH ratio can be calculated from  $C1 / (C1 - C2)$ . For the MD-CRM instrument, this ratio ranges from 1.5–1.8; this is discussed further in Sect. 2.2.3.

5 During the third (C3) step, humid zero air flowing into arm 1 is replaced by ambient air, keeping the same flow of humid nitrogen in arm 2. Trace gases present in ambient air compete with pyrrole for the available OH radicals. The decrease of pyrrole observed between step 1 and 2 (C1-C2) is offset by the reaction of OH with trace species in the ambient air, and the pyrrole concentration increases from C2 to C3. The magnitude of  
10 this increase depends on the amount of OH reactivity in ambient air.

Sinha et al. (2008b) showed that based on pseudo first-order assumptions (i.e., [pyrrole]  $\gg$  [OH]), the total OH reactivity  $k_{OH}$  can be calculated from measurements of C1, C2, and C3:

$$k_{OH} = \frac{(C3 - C2)}{(C1 - C3)} k_p C1, \quad (3)$$

15 where  $k_p$  represents the bimolecular rate constant for the reaction of OH with pyrrole ( $1.28 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (Dillon et al., 2012).

The measurement scheme used during this study for ambient OH reactivity measurements is described below and summarized in Fig. S3 in the Supplement. Measurements of C0 were performed approximately once per day by manually turning off  
20 the mercury lamp during the C1 (dry conditions) and C2 or C3 (wet conditions) measurement steps. The measurements of C0 were used to calculate the sensitivity factor of the PTR-MS instrument toward pyrrole (denoted as RF) under humid and dry conditions, as shown in Fig. S4 in the Supplement. Measurements of C0 were performed 11 times during the intercomparison period and were used to track the sensitivity of the  
25 PTR-MS and the stability of the flow rates over the course of the intercomparison. This figure shows that the stability of the sensitivity was better than 4 %.

6131

C1 was measured every 12h for a duration of 2 hours. As suggested by Sinha et al. (2008b), dry air was used to measure C1 during the intercomparison. The length of this step is necessary to reach the driest conditions possible to minimize residual OH in the reactor, as shown by a plot of the pyrrole signal over time during a C1  
5 measurement (Fig. S5 in the Supplement). However, this procedure could result in an underestimation of C1, as it is difficult to remove all trace amounts of water in the reactor. An alternative method to determine C1, which involves the addition of a VOC to scavenge OH in the reactor, has been proposed by Zannoni et al. (2015). The use of this method after this intercomparison study showed that C1 measurements made  
10 using dry air in the MD-CRM reactor were higher by about 10 % than those determined using the OH scavenger (Michoud et al., 2015; Zannoni et al., 2015). It is likely that the difference can be attributed to OH radicals produced by photolysis of residual humidity. For this study, the loss of pyrrole under near-dry conditions when the mercury lamp is turned on was determined to be constant (Fig. S9 in the Supplement) throughout  
15 the campaign at approximately 25 %. However, this value of 25 % likely represents an upper limit of pyrrole photolysis for this version of the CRM instrument. The impact of an underestimation of C1 on OH reactivity measurements is discussed in Sect. 3.2.1.

After a C1 measurement is completed, C2 and C3 are measured alternately every 2.5 min. The time interval of 2.5 min consists of two subintervals. First, there is 30 s  
20 of flushing/equilibration time after a change in the sampling conditions, which ensures that pyrrole has reached a steady concentration in the reactor. After the equilibration is complete, 2 min of pyrrole signal measurements are made at a time resolution of 10 s. An automated calibration test is carried out every 3 h by adding  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  of ethane (50 ppmv, Praxair) during a C3 measurement. The additional OH reactivity due  
25 to the standard addition is determined by subtracting an average value of ambient OH reactivity from the two surrounding measurements made before and after the standard addition. This test is further discussed in Sect. 3.2.1 and allows instrumental performance to be tracked during the campaign.

6132

### 2.2.3 Instrument characterization

Several tests were carried out to characterize the MD-CRM instrument, both in the laboratory before the intercomparison and during the field measurements. These tests are necessary to correct known measurement artifacts associated with the CRM technique and are discussed below.

Sinha et al. (2008b) and Dolgorouky et al. (2012) showed that a variation of humidity between the C2 (wet zero air) and C3 (ambient air) measurements could lead to a change in OH production in the CRM reactor, which in turn could result in a C2 measurement that is not representative of the OH production rate observed during the C3 measurement. For example, as relative humidity increases, the OH concentration increases in the reactor and the pyrrole signal decreases. This artifact is corrected for by first calibrating the C2 sensitivity to humidity and then by correcting C2 to match humidity levels observed during C3.

However, to simplify the derivation of OH reactivity, and to minimize uncertainties, it is desirable to reduce or eliminate the humidity change between C2 and C3. To reduce the humidity correction, ambient air was sampled into a catalytic converter to generate zero air free of VOCs with the same level of humidity as ambient air. Ambient air was first passed through cartridges containing Purafil media (Purafil, Inc.) and activated charcoal located upstream of the catalytic converter to remove NO<sub>x</sub> species. A drawback of this setup was that the adsorption of water onto charcoal altered the relative humidity (RH) of the zero air, leading to a small (up to 10 %) difference in RH between C2 and C3. Because of this, a correction was still necessary.

Tests were conducted throughout the campaign to investigate the C2 sensitivity to humidity by varying RH in the CRM reactor. The absolute water concentration in the CRM reactor was tracked using the  $m37/m19$  ( $H_3O^+ \cdot H_2O / H_3O^+$ ) ratio calculated from PTR-ToFMS signals. This ratio has been shown to be a suitable metric to track humidity (Inomata et al., 2008) and was found to be proportional to RH for the PTR-ToFMS instrument used in this study. Figure S6 in the Supplement shows that C2 decreases

6133

linearly with the  $m37/m19$  ratio for the range of humidity investigated ( $\approx 20$ – $60$  % RH,  $25$  °C). It must be noted that this dependence is not due to the humidity dependence of the PTR-MS sensitivity toward pyrrole, but is only due to a change in OH production in the reactor, as the normalization procedure described in Sect. 2.2.1 was applied to all pyrrole measurements.

The slope of the linear relationship observed between pyrrole concentration and the  $m37/m19$  ratio was used to correct the C2 measurements as shown in Eq. (4).

$$C2_{\text{corr}} = C2_{\text{raw}} + p \left( \left( \frac{m37}{m19} \right)_{C3} - \left( \frac{m37}{m19} \right)_{C2} \right). \quad (4)$$

The value of  $p$  used to correct the C2 measurements ( $C2_{\text{raw}}$ ), calculated as an average of the slopes of the two plots shown in Fig. S6 (made on two different days during the campaign), is  $0.503$  ppbv per % of change of the  $m37/m19$  ratio.

As discussed previously, ambient NO can generate a measurement artifact due to the formation of OH in the reactor from the reaction of HO<sub>2</sub> with NO. This artifact affects C3, as ambient NO is introduced into the reactor during this step, leading to an underestimation of the pyrrole concentration, since additional OH reacts with pyrrole. In order to determine the correction for C3, the dependence of the pyrrole signal on NO mixing ratios was investigated at an apparent pyrrole-to-OH ratio of 1.7 using zero air alone and zero air mixed with ethane. The HO<sub>2</sub> + NO artifact was characterized by adding NO at mixing ratios ranging from 5 to 180 ppbv. The decrease in the pyrrole concentration was parameterized as a function of NO, as shown in Fig. S7 in the Supplement. This figure shows that the same response is observed for both zero air and zero air + ethane, suggesting that this artifact is independent of ambient OH reactivity. Additional tests performed during laboratory experiments showed that the NO artifact is independent of ambient OH reactivity using compounds other than ethane, including propene and isoprene (Michoud et al., 2015). For NO mixing ratios lower than 50 ppbv, the decrease in C3 is linear with NO and is characterized by a slope  $a_{\text{NO}}$  of 0.122 ppbv of pyrrole per ppbv of NO and a zero intercept ( $b_{\text{NO}} = 0$  ppbv of pyrrole). For NO mixing

6134

ratios higher than 50 ppbv, a second linear regime is observed, and a different correction is applied using a slope  $a_{\text{NO}}$  of 0.066 ppbv of pyrrole per ppbv of NO and an intercept  $b_{\text{NO}}$  of 4.51 ppbv of pyrrole. Similar correction curves were determined for another CRM instrument deployed during the MEGAPOLI field campaign (Dolgorouky et al., 2012). This correction was recently investigated through computer modeling for the MD-CRM instrument and was found to be consistent with our understanding of the CRM chemistry (Michoud et al., 2015). The correction applied on C3 for the impact of NO is calculated using Eq. (5).

$$C3_{\text{corr}} = C3 + a_{\text{NO}}[\text{NO}] + b_{\text{NO}}. \quad (5)$$

In addition to the correction for NO, it was observed that an addition of  $\text{NO}_2$  into the reactor also leads to a further decrease of the pyrrole signal. This behavior is due to the conversion of  $\text{NO}_2$  to NO from heterogeneous reactions on surfaces such as stainless steel and photolysis (caused by leakage of photons from the mercury lamp inside the reactor). It must be noted that the degree of conversion of  $\text{NO}_2$  to NO within the reactor is sensitive to the position of the lamp within the reactor. Because of this, the conversion of  $\text{NO}_2$  to NO should be characterized for each instrument. The change in the pyrrole signal observed when  $\text{NO}_2$  is added in the CRM reactor suggests that approximately 46 % of  $\text{NO}_2$  is converted into NO. A procedure similar to that described for NO above was applied to correct C3 for this additional  $\text{NO}_2$ .

A third correction must be applied to account for a deviation from first-order conditions as discussed by Sinha et al. (2008b). The derivation of total OH reactivity via Eq. (3) assumes that  $[\text{pyrrole}] \gg [\text{OH}]$  (i.e., pseudo first-order conditions). However, this assumption is not fulfilled within most CRM instruments, as the concentration ratio of pyrrole to OH is usually maintained at a value lower than 2 to enhance the C2–C3 modulation, which in turn improves the detection limit. To correct the CRM measurements for a deviation from pseudo first-order conditions, different concentrations of standards were added inside the reactor to derive a relationship between the CRM measurement and the OH reactivity added in the reactor (Fig. 2). We found that by

6135

running the reactor with an apparent pyrrole-to-OH ratio of 1.7, the measured OH reactivity values agree to within 10 % of the OH reactivity expected from the addition of a standard in zero air under both laboratory and field conditions. Furthermore, the correlation between the measured and calculated OH reactivity values seems to be linear, based on the use of three different compounds: ethane ( $k_{\text{C}_3\text{H}_8+\text{OH}} = 2.4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at 298 K) (Atkinson et al., 2006), ethene ( $k_{\text{C}_2\text{H}_4+\text{OH}} = 7.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at 298 K and 1 bar pressure) (Atkinson et al., 2006), and propene ( $k_{\text{C}_3\text{H}_6+\text{OH}} = 2.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at 298 K and 1 bar pressure) (Atkinson et al., 2006). The OH rate constants of these compounds span two orders of magnitude and are representative of reactive gases found in the atmosphere. The agreement observed in Fig. 2 indicates that the CRM instrument accurately quantifies the OH reactivity. Michoud et al. (2015) provide a detailed characterization of the MD-CRM instrument and show that experimental determinations of this correction agree relatively well with a modeling of the CRM chemistry.

OH reactivity values calculated from Eq. (3), following the C2 and C3 corrections, were multiplied by 0.912 (the slope of Fig. 2) to derive the OH reactivity in the CRM reactor and to take into account the deviation from first-order conditions for an apparent pyrrole-to-OH ratio of 1.7. During ambient measurements, the apparent pyrrole-to-OH ratio changed from 1.5 to 1.8 due to changes in ambient humidity that impact the production of OH in the reactor. However, subsequent characterizations by Michoud et al. (2015) have shown that this correction factor does not change significantly over this range of pyrrole-to-OH ratios. OH reactivity values were finally corrected for each measurement by a factor of approximately 1.25 to account for ambient air dilution based on the sampling ( $416 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  from Fig. 1b) and total ( $517 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  from Fig. 1b) flow rates inside the reactor.

In practice, the limit of detection (LOD) is governed by the minimum detectable difference between C2 and C3. The LOD for the CRM instrument was estimated by determining the standard deviation ( $\sigma_{\text{C}_2}$ ) on groups of five successive C2 measurements. An OH reactivity was calculated for each ambient C2 measurement using the corre-

6136

sponding C1 value and assuming a C3 greater than C2 by  $3\sigma_{C2}$ . From the median of these calculated values, it was determined that the MD-CRM instrument has a  $3\sigma$  LOD of  $3.4\text{ s}^{-1}$ . This LOD is comparable to those reported for other CRM instruments, which range from  $3$  to  $6\text{ s}^{-1}$  (Sinha et al., 2008b, 2010; Dolgorouky et al., 2012; Nölscher et al., 2012b). The measurement precision is discussed in Sect. 3.2.1, based on an assessment of the different corrections that must be applied to ambient measurements.

### 2.3 Description of the University of Lille FAGE (UL-FAGE) pump-probe instrument

#### 2.3.1 Technique and instrumentation

The UL-FAGE instrument can be used in a quantification mode to measure ambient concentrations of OH and HO<sub>2</sub> radicals or in an OH reactivity mode using the pump-probe method described by Sadanaga et al. (2004). For the latter, the FAGE instrument is coupled to a photolysis cell (Fig. 3), in which a plume of OH is generated by laser photolysis of ozone. Time-resolved OH decays are monitored at a resolution time of  $200\text{ }\mu\text{s}$  using the high repetition rate probe laser (5 kHz) of the FAGE instrument. Three other instruments, based on the same technique, are used for field measurements (Sadanaga, 2004b; Lou et al., 2010; Stone et al., 2015). A comparison of the specifications of the different instruments can be found in Table 2.

The UL-FAGE instrument has been described previously (Amedro et al., 2011; Parker et al., 2011; Amedro et al., 2012), and only a brief description is given below, focusing on the setup used during this study (i.e., with the FAGE inlet connected at the end of the photolysis reactor, Fig. 3). The photolysis cell is a 50 cm long, 5 cm-i.d. cylindrical tube made of aluminum. A Suprasil quartz window is mounted on one side of the cell, and the other side is directly connected to the FAGE nozzle. The pumping from the FAGE instrument ensures that the photolysis cell is continuously flushed with ambient or zero air. Gases are introduced via Swagelok fittings at the quartz window side of the reactor. During the campaign, ambient air was sampled through a 3 m length

6137

of 12.8 mm-i.d. Teflon tubing. The pressure in the cell ( $P \sim 930\text{ mbar}$ ) was lower than atmospheric pressure due to a restriction of the flow through the sampling Teflon line, which was adjusted to  $8.3\text{ L min}^{-1}$ .

OH is generated inside the cell by ozone photolysis at 266 nm in the presence of water vapor (reactions (R3) and (R4)) using a quadrupled YAG laser (Quantel, YG 981C) operated at a pulse repetition rate of 1 Hz.



An ozone mixing ratio of at least 60 ppbv is maintained inside the photolysis cell by injecting a small flow rate of  $20\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  (negligible compared to the main flow through the reactor) of concentrated ozone using an ozone generator (Scientech). The pulse repetition rate of 1 Hz represents a good compromise between the reaction time (1 s or less), the time needed for air exchange in the cell (6.6 s), and the acquisition time (sum of 30 acquisitions of 1 s). The energy of the photolysis laser was set to  $20\text{ mJ pulse}^{-1}$  for a beam diameter of 2.5 cm, which was achieved after expansion through a telescope. This expansion of the beam permits the generation of OH in a cylindrical volume that is larger than the FAGE nozzle (1 mm) in order to probe a more homogeneous volume with respect to the OH concentration, even if the shape of the beam involves a Gaussian distribution. The pulse duration of the photolysis laser is 20 ns (full-width half maximum).

The photolysis cell is coupled with an airtight connection to the FAGE nozzle where OH is measured by LIF (Laser Induced Fluorescence) using the Q<sub>1</sub>(3) transition ( $\text{A}^2\Sigma^+(\nu=0) - \text{X}^2\Pi(\nu=0)$ ) at 308 nm after gas expansion into a low pressure cell (1.7 mbar). The laser light is generated using a frequency-doubled dye laser (Sirah Laser PrecisionScan PRSC-24-HPR) pumped by the frequency-doubled output of a Nd:YVO<sub>4</sub> laser (Spectra Physics Navigator II YHP40-532QW). The laser power used to probe OH was approximately 2 mW.

6138

UL-FAGE is composed of 2 consecutive low-pressure cells based on the Penn State instrument design (Faloona et al., 2004), one being used to measure OH and the other one to measure HO<sub>2</sub>. The laser beam is delivered to the OH cell by a set of optical lenses and fibers. Air from the photolysis cell is pumped by a BOC Edwards GX6/100L pump through a 1 mm orifice after gas expansion into the low-pressure cells. The gas expansion makes it possible to freeze chemical reactions and to extend the fluorescence lifetime of OH. The fluorescence signal is measured perpendicular to the excitation beam by a CPM module (Channel Photon Multiplier, Perkin Elmer), which detects photons and converts them to TTL pulses. In the OH reactivity mode, only the first cell dedicated to the measurement of OH is used. The pulses generated from the laser-induced fluorescence of OH are counted by an acquisition card (National Instruments) coupled to acquisition software coded in the LabVIEW environment to automate the measurement sequence, to acquire data, and to process the OH reactivity measurements in real time. The data analysis procedure, based on the exponential fit of a defined number of OH decays, is described in Sect. 2.3.3.

### 2.3.2 Measurement sequence

The OH decay observed is a sum of losses due to chemical reactions, diffusion out of the probed volume, and wall reactions. Under ambient conditions, the OH concentration will follow Eq. (6):

$$[OH] = [OH]_0 \exp(-(k_{\text{ambient}} + k_{\text{losses}})t). \quad (6)$$

$k_{\text{ambient}}$  and  $k_{\text{losses}}$  represent first-order losses of OH due to gas-phase and non-gas-phase chemical reactions, respectively. In order to determine the ambient reactivity, two steps are required. First, zero air is introduced in the photolysis cell to quantify the losses ( $k_{\text{losses}}$ ) due to physical processes and wall reactions in the absence of gas-phase chemical reactivity. Then, ambient air is pumped through the photolysis cell to measure the sum of the above-mentioned losses and losses due to the ambient OH reactivity ( $k_{\text{ambient}}$ ). The total ambient OH reactivity is the difference between the

6139

first order loss rates of OH measured in ambient air ( $k_{\text{ambient}} + k_{\text{losses}}$ ) and in zero air ( $k_{\text{losses}}$ ).

To measure  $k_{\text{losses}}$ , approximately 8.3 L min<sup>-1</sup> of clean air (99.9%, Praxair 3.0) was provided to the photolysis cell, comprising 6.3 L min<sup>-1</sup> of dry zero air and 2 L min<sup>-1</sup> of zero air humidified with high-purity (Milli-Q) water, which provides enough water (approximately 3000 ppmv) for OH generation. The water concentration was measured by a hygrometer (Michell S8000). As mentioned previously, an additional flow of 20 mL min<sup>-1</sup> of dry zero air and ozone is injected into the photolysis cell to maintain a minimum ozone mixing ratio of approximately 60 ppbv in this cell. Care is taken to perform zero measurements at the same working pressure as during ambient measurements. The OH reactivity in zero air was measured once or twice per day and was found to be  $6.6 \pm 1.2 \text{ s}^{-1}$  ( $n = 16$ ) over the campaign. However, the minimum OH reactivity observed during ambient measurements before the zero subtraction was  $4.8 \text{ s}^{-1}$ , which suggests that the measured zero may be biased high due to residual impurities in zero air.

Tests performed using synthetic mixtures of VOCs (see Sect. 3.1) started and ended with humidified zero air (from a zero air generator and a water bubbler filled with HPLC-grade water). OH reactivity measurements performed with this humid zero air led to a  $k_{\text{losses}}$  value of  $5.6 \text{ s}^{-1}$ , most likely due to the higher quality of the zero air used. For this reason, the  $k_{\text{losses}}$  value of  $5.6 \text{ s}^{-1}$  was used as the pump-probe zero reactivity for the entire intercomparison. It should also be mentioned that during later separated measurements, changing the zero air quality for a higher purity (Air liquid, Alpha1 grade: 99.999%) led to a lower  $k_{\text{losses}}$  value of  $4.5 \pm 0.4 \text{ s}^{-1}$ . However, the configuration of the pump-probe instrument (in particular, the laser type and beam shape) was different during the subsequent measurements; thus, the value of  $k_{\text{losses}}$  measured during the campaign (i.e.,  $5.6 \text{ s}^{-1}$ ) has been preferred for the analysis of measurements made during the intercomparison. These results suggest that the measurements reported for the pump-probe instrument may be biased low by approximately 1 to  $2 \text{ s}^{-1}$ , due to im-

6140



purities in zero air, in the water bubbler, and on the Teflon tubing. These observations highlight the difficulty to accurately determine  $k_{\text{losses}}$ .

### 2.3.3 Instrument characterization

As OH is generated by pulse photolysis and is subsequently probed by the FAGE instrument, the OH profile shows a rapid increase followed by a decrease depending on the OH reactivity. Observed decays were multi-exponential, with a first rapid decrease over a few ms, likely due to the fast diffusion of OH within the photolyzed volume before homogenization. This behavior was previously observed for other pump-probe instruments (Sadanaga et al., 2004; Lou et al., 2010). In order to quantify the OH reactivity, it is therefore necessary to delay the time at which the mono-exponential fit, representative of the chemistry, starts. A discussion on the choice of the mono-exponential fit for derivation of the total OH reactivity is addressed in the following paragraph.

The UL-FAGE instrument is regularly tested using a gas standard, such as carbon monoxide (CO), whose rate constant with OH is well-known (Parker et al., 2011). Monitoring a kinetic parameter allows for the optimization of experimental conditions such as the beam size, the laser power, and the OH decay fitting window. During these tests, CO is introduced in large excess in the cell at different known concentrations. These tests are carried out under  $\text{NO}_x$ -free conditions, and a single exponential decay of the OH signal down to zero is observed after the first few ms. The pseudo first-order rate constants from the measured OH decays are plotted against the CO concentrations; a linear regression of this plot yields the second-order rate constant. The shortest delay between the photolysis pulse and the start of the fit (0.025 s), during which additional physical losses without chemical interest are observed, was determined by comparing the measured and recommended rate constants for the CO + OH reaction (at 298 K and 1 bar), based on a recommended value of  $2.31 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson et al., 2006).

A delay of 0.025 s leads to a value of  $2.41 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for the CO + OH reaction rate constant, determined from OH reactivity values ranging from 10 to

6141

$90 \text{ s}^{-1}$  ( $R^2 = 0.997$ ). This delay has been used during the present study. Varying the delay from 0.025 to 0.07 s leads to a difference of 7%, which was accounted for in the total uncertainty calculation and considered as the uncertainty due to the choice of the delay. The delay used in this work is higher than the value used in previous studies (0.008 s in (Parker et al., 2011)) due to differences in the beam shape, the beam expansion, and the alignment. These results stress that a systematic measurement of OH reactivity using a gas standard should be performed before each campaign and ideally during the campaign. For this study, several tests were carried out using complex synthetic mixtures of known OH reactivity (Sect. 3.1.2).

During ambient measurements, the duration of the exponential fit is adjusted depending on the OH reactivity level.  $k_{\text{OH}}$  is first estimated ( $k_{\text{OH,estimated}}$ ) by fitting the decay on a duration of 0.038 s, starting after the chosen delay. The decay is then fitted a second time on a duration corresponding to 15 times  $k_{\text{OH,estimated}}$ . A background signal (due to noise) is subtracted considering the signal level after this delay. In practice, the decay is fitted after averaging acquisitions from subsequent photolysis laser pulses (in general 30) to get a signal-to-noise ratio higher than 5.

The performance of the UL-FAGE instrument is similar to that of other pump-probe instruments (Table 2). This instrument can measure OH reactivity values up to  $150 \text{ s}^{-1}$ . Operating conditions described above lead to a precision ( $1\sigma$ ) of 8% at  $20 \text{ s}^{-1}$  (30 s acquisition) and 10% at  $100 \text{ s}^{-1}$  (1 min acquisition). The accuracy is estimated to be 20% ( $1\sigma$ ) from the CO tests. The  $3\sigma$  detection limit determined from zero air measurements is  $3.6 \text{ s}^{-1}$ .

The method to generate OH in the pump-probe technique does not lead to  $\text{HO}_2$  formation. However,  $\text{HO}_2$  can be formed during the reaction of ambient trace gases with OH in the photolysis cell. It is observed that the OH signal does not decay to zero, but instead a slowly decaying residual signal is observed even at long reaction times (Fig. 4). This residual OH signal is estimated to be 0.03%, due to the recycling of OH radicals from the reaction of  $\text{HO}_2$  with NO, and its intensity, generally a few percent of the initial OH concentration, depends on the NO concentration.

6142

The OH decays are analyzed using a mono-exponential fit in this study. In order to estimate the impact of the recycling chemistry mentioned above on the derivation of OH reactivity measurements, detailed modeling has been carried out below for some observed OH decays. To estimate the bias due to the use of a mono-exponential fit, we carried out a comparison of the decay rates resulting from mono- and bi-exponential fits for several OH decays acquired in a range of different  $\text{NO}_x$  concentrations to decay rates derived from model calculations. In Fig. 4 is shown a decay recorded on 23 October at 21:00 LT, a time period characterized by high NO (91 ppbv) and  $\text{NO}_2$  (38 ppbv) mixing ratios; the residual OH signal due to recycling of peroxy radicals with NO is clearly visible on the logarithmic scale. The bi-exponential least square fit captures the slow decay and closely reproduces the experimental data; taking the fast decay as the OH reactivity leads to a value of  $66 \text{ s}^{-1}$  for  $k_{\text{OH}}$ . A fit to a mono-exponential decay, using only a subset of the data (in this example up to 0.25 ms, obtained such as explained above as 15 times a preliminary decay rate deduced from a linear regression of  $\ln(\text{signal}) = f(t)$  in the time window 0.025–0.063 s) leads to a value for  $k_{\text{OH}}$  of  $59 \text{ s}^{-1}$ , i.e. 10 % below the value obtained from the bi-exponential fit.

The same OH decay is shown on the right panel of Fig. 4 together with OH profiles from model calculations. The model used for these calculations is given in the supplementary material. OH profiles are shown for two different NO /  $\text{NO}_2$  mixing ratios: the measured ambient mixing ratios (91 / 38 ppbv), and mixing ratios (77 / 51 ppbv) calculated based on the conversion of a fraction of NO into  $\text{NO}_2$  due to the addition of 60 ppbv of  $\text{O}_3$  into the photolysis cell and a residence time of 6.6 s. In both cases, the VOC reactivity has been set to best reproduce the measured ambient OH decay. The top trace, simulated using ambient  $\text{NO}_x$  mixing ratios, overpredicts the recycled OH concentration, while experimental data are better reproduced using the NO /  $\text{NO}_2$  partitioning calculated to be present in the cell. Indeed, the addition of high concentrations of  $\text{O}_3$  combined with the rather long residence time before intake into the FAGE cell decreases the impact of NO on the retrieved OH decay.

6143

The first fast decay is mainly due to the reaction of OH with primary species. The second, slow decay is mostly governed by the loss of the recycled OH radicals through reaction of  $\text{RO}_2$  radicals with  $\text{NO}_2$  and to a lesser extent by the reaction of  $\text{HO}_2$  with  $\text{NO}_2$  as well as OH with NO and  $\text{NO}_2$ . Diffusion and wall losses of radicals have very minor contributions. Both modeled traces do not follow a bi-exponential decay, but exhibit a short plateau after the first fast decay before starting the second slower decay. Such a shape reproduces the experimental data very well, as can be seen in particular for the blue trace, but cannot be assimilated to a bi-exponential decay anymore. From the VOC reactivity, used in the model to best reproduce the experimental trace, a  $k_{\text{OH}}$  of  $57 \text{ s}^{-1}$  is obtained, which is closer to the result from the single exponential decay. Using  $k_{\text{OH}}$  such as that obtained from the bi-exponential decay and introducing a corresponding OH reactivity due to reaction with VOC into the model overpredicts the OH decay (dotted blue line in Fig. 4).

Testing this analysis on different traces characteristic of different  $\text{NO}_x$  levels shows that the mono-exponential fit leads to an underestimation only during extreme conditions (30 % at high  $\text{NO}_x$  mixing ratios: 150 ppbv and high NO/ $\text{NO}_2$ : 2.7), whereas the bi-exponential fit overestimates (by 10–20 %) the reactivity for all the conditions tested by the model ( $\text{NO}_x > 45 \text{ ppbv}$ , NO /  $\text{NO}_2 > 1.2$ ). From these considerations, we have chosen a single exponential decay as the analysis method for this study, even under high  $\text{NO}_x$  concentrations, rather than applying a bi-exponential fit for traces measured under conditions with NO concentrations above a pre-defined threshold, such as proposed by Lou et al (2010). However, it should be noted that the differences between the mono- and the bi-exponential fits are within the accuracy of the technique. Laboratory experiments are planned in the future to perform a detailed investigation of the impact of this OH recycling on the reactivity measurements.

#### 2.4 Measurements of VOCs and ancillary measurements

Ancillary measurements made during the intercomparison are summarized in Table 3. VOC measurements were performed using two online gas chromatographs (GC) from

6144

Mines Douai (referred to hereafter as "NMHC-GC" and "OVOC-GC"). These two GCs detected more than 34 NMHCs ( $C_2-C_{10}$ ) and 22 OVOCs ( $C_2-C_{10}$ ), as reported in Table 3.

The NMHC-GC has been described elsewhere (Badol et al., 2004). Ambient air is sampled through a Nafion membrane and VOCs are trapped at a temperature of  $-30^\circ\text{C}$  inside a quartz tube filled with Carbosieve SIII and Carbopack B. Ambient VOCs are trapped at a sampling flow rate of  $20\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  for a duration of 30 min, leading to a sampling volume of  $600\text{ cm}^3$ . The trap is located inside a thermodesorption unit (Perkin Elmer, ATD 400) that allows a fast injection of the sample into two columns (PLOT Alumine and CPSil 5CB) to separate  $C_2-C_6$  and  $C_6-C_{10}$  compounds. Two FID detections make it possible to achieve limits of detection of 10–60 pptv at a time resolution of 60 min. NMHCs were measured continuously from 9–16 October, but an instrumental failure precluded NMHCs measurements from 17–23 October.

The OVOC-GC has been described by Roukos et al. (2009). A sampler unit (Markes International, air server Unity 1) allows continuous sampling of ambient air and the trapping of VOCs inside a quartz tube held at  $12^\circ\text{C}$  and filled with Carbopack B and Carbopack X. The sampling flow rate was adjusted to  $15\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  for a duration of 30 min to sample  $450\text{ cm}^3$  of ambient air. Following the thermodesorption, the GC separation is performed using a high-polarity CP-Lowox column (Varian, France) specially designed for this application. The effect of ambient water on the column separation is minimized by diluting ambient air with dry air (50 : 50) and a trap purge before injection. The identification and quantification of VOCs is performed using a FID / MS coupling. This system exhibits limits of detection in the range 10–90 pptv for a time resolution of 90 minutes.

Ambient formaldehyde mixing ratios were measured using a pulsed quantum cascade laser mid-infrared ( $\lambda \sim 5.8\text{ }\mu\text{m}$ ) absorption spectrometer (Aerodyne Research, Inc.) equipped with thermoelectrically-cooled detectors. In this spectrometer, sampled air continuously flows through a low-pressure multipass absorption cell (76-m optical length) installed in the spectrometer housing. Details about the general characteristics

6145

and layout of the spectrometer, as well on the principle of operation, can be found in McManus et al. (2010). The thermoelectrically-cooled laser is repeatedly swept at high frequency between  $1721.6$  and  $1722.2\text{ cm}^{-1}$ . Formaldehyde mixing ratios are derived by fitting the absorption feature using the pressure and temperature measured inside the cell ( $\sim 54.5$  Torr,  $\sim 305$  K) and the HITRAN parameters for formaldehyde (Rothman et al., 2009). Absolute calibration of the instrument is achieved using a  $50.6$  ppbv sample generated with a permeation device. The 1 min detection limit ( $2\sigma$ ) of the instrument is  $\sim 0.7$  ppbv.

Ambient NO and  $\text{NO}_2$  mixing ratios were measured by a commercial analyzer based on chemiluminescence (Thermo 42i Trace Level, LOD: 50 pptv). Ozone was measured by UV absorption (Thermo 49, LOD: 0.1 ppbv) and  $\text{SO}_2$  by pulsed UV fluorescence (Thermo 43i, LOD: 0.05 ppbv). Meteorological data (ambient temperature, relative humidity, wind speed and direction, precipitation) was acquired from a meteorological station (Vantage Pro 2, Davis Instruments) located on the roof of a building at a distance of approximately 100 m from the sampling inlet.

CO and methane mixing ratios were not measured during the campaign but are necessary to calculate the total OH reactivity for budgetary analysis. For CO, a constant mixing ratio of 250 ppbv reported as a baseline for Paris by Dolgorouky et al. (2012) was used in this study. However, the measurement site described in Dolgorouky et al. (2012) is considered as a background site, and the CO mixing ratio used may represent a lower limit. A methane background mixing ratio of 1770 ppbv was assumed for this study.

### 3 Results/discussion

#### 3.1 OH reactivity measurements from synthetic VOC mixtures

Two complex standard mixtures of VOCs, one containing 32 NMHCs with mixing ratios of 1–7 ppmv each (Table S1 in the Supplement), and the other containing 29 OVOCs

6146

with mixing ratios of 2–3 ppmv each (Table S2 in the Supplement), were used to generate diluted mixtures with OH reactivity ranging from 16–105 s<sup>-1</sup>. These synthetic mixtures were sampled simultaneously by the CRM instrument, the pump-probe instrument, and the two online GC instruments to investigate the accuracy of the OH reactivity measurements.

### 3.1.1 MD-CRM instrument

OH reactivity values measured by the CRM instrument were found to be (39 ± 2)% lower than that calculated for the NMHC mixture (Fig. S8b in the Supplement) and (53 ± 0.4)% lower than calculated for the OVOC mixture (Fig. S8a in the Supplement). These values are greater than the 2σ uncertainties of 24 and 22% calculated from a quadratic propagation of uncertainties on the rate constants and the VOC concentration measurements for the NMHC and OVOC mixtures, respectively. Uncertainty calculations were performed assuming that errors on rate constants are independent from each other and that errors on measured VOC concentrations are characterized by an independent random error of 5% and a similar systematic error of 10% for each VOC that cannot cancel out through the quadratic propagation of uncertainties on individual OH reactivity values. As discussed below, the OH reactivity measured by the pump-probe instrument for the NMHC mixture, however, agreed well with the calculated OH reactivity values. These results suggest that the MD-CRM instrument underestimates the OH reactivity of complex VOC mixtures, while tests performed using ethane, ethene, and propene did not reveal an underestimation (see Sect. 2.2.3).

These mixtures contain compounds, such as aromatics for NMHCs and acetone for OVOCs, that generally have larger absorption cross-sections at 185 and 254 nm than the calibration gases used to characterize the CRM instrument (ethane, ethene, propene) (Tables S1 and S2 in the Supplement). Following this study, the MD-CRM instrument was modified to reduce the amount of photons leaking into the reactor (Michoud et al., 2015; Zannoni et al., 2015). The new version of this instrument exhibits less than 5% of photolysis for pyrrole, compared to approximately 15–25% in

6147

this study. Further tests performed on the modified version of the MD-CRM instrument using mixtures of NMHCs and OVOCs showed a good agreement between the measurements and the OH reactivity expected from these mixtures, with differences lower than 9% (Michoud et al., 2015). It is therefore likely that the CRM underestimation of the VOC reactivity during this intercomparison experiment was due to photolytic processes inside the reactor, and care must be taken to minimize this issue on CRM instruments, to evaluate these processes, and to ensure agreement between measured and calculated reactivity by performing tests with complex VOC mixtures.

It is interesting to note that if the photolysis of VOCs inside the reactor leads to less reactive species, an underestimation of the OH reactivity is expected. However, the photolysis of VOCs will first lead to the formation of two organic peroxy radicals. If these peroxy radical quickly react with OH ( $k \approx 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ), as recently measured for CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (Bossolasco et al., 2014) and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (Farágó et al., 2015), an overestimation of the OH reactivity would be expected. This point will need to be investigated further.

### 3.1.2 UL-FAGE instrument

Figure S8 in the Supplement shows a comparison between the measured and calculated OH reactivity values. For NMHCs, the linear regression gives a slope of 0.99 ± 0.01 (1σ) and a R<sup>2</sup> value of 0.99, indicating a very good agreement between the measured and calculated OH reactivity for this synthetic mixture. These results confirm that the fitting procedure described above is robust and suggest that NMHC photolysis can be neglected.

Due to technical issues, only two measurements were made with the OVOC mixture. A close inspection of Fig. S8 in the Supplement may suggest that UL-FAGE overestimates the OH reactivity by 30% for the measurement made at a calculated OH reactivity of approximately 40 s<sup>-1</sup>. However, only two measurements are shown on this figure, and more experiments are needed to confirm this observation.

6148

An estimation of the VOC fraction that can be photolyzed by the pump laser can be derived from absorption cross sections at 266 nm and the laser photon density. Benzaldehyde is used as an example, as its absorption cross section at 266 nm ( $2.14 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ ) (Etzkorn et al., 1999) is among the largest for the VOCs present in the OVOC mixture (Table S2 in the Supplement). Taking into account the UL-FAGE operating conditions ( $20 \text{ mJ pulse}^{-1}$ ), less than 2.6 % of benzaldehyde is photolyzed per laser shot. If the photolysis of benzaldehyde leads to unreactive species, the OH reactivity from this compound will be decreased. Considering the residence time in the cell and the ratio of the photolyzed volume to the total volume, this would lead to a decrease of 7.8 % ( $0.23 \text{ s}^{-1}$ ). On the other hand, as mentioned above for the CRM instrument, the photolysis of benzaldehyde could produce two  $\text{RO}_2$  radicals, which can then quickly react with OH ( $k \approx 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). These conditions correspond to the worst-case scenario, since the rate constant of benzaldehyde with OH is slow ( $1.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) (Atkinson and Arey, 2003) compared to the reaction of  $\text{CH}_3\text{O}_2$  with OH. The change in the OH reactivity for this compound, considering the OH consumption by  $\text{RO}_2$  (lifetime shorter than 1 s), would be an increase of approximately 37 %. For 10 ppbv of benzaldehyde, the resultant increase in the OH reactivity would be  $1.2 \text{ s}^{-1}$ , which is within the measurement uncertainty.

If we consider the highest OH reactivity measurements made during these experiments, the same calculation can be done for all NMHCs/OVOCs. The calculations indicate a decrease of  $0.15 \text{ s}^{-1}$  for all NMHCs and  $0.32 \text{ s}^{-1}$  for all OVOCs if the species formed are assumed to be unreactive. If the  $\text{RO}_2$  pathway is considered, this leads to an increase of  $0.5 \text{ s}^{-1}$  for all NMHCs and  $1.17 \text{ s}^{-1}$  for all OVOCs. These results suggest that photolysis of VOCs inside the reactor has a minor impact on the measurements. However, a more complex chemistry may have to be considered if the overestimation of the reactivity is confirmed with OVOC mixtures.

6149

### 3.2 Comparison of ambient OH reactivity measurements

Collocated measurements of ambient OH reactivity with the MD-CRM and UL-FAGE instruments, as described in Sect. 2.1, are discussed below.

#### 3.2.1 Performance of the two instruments

For the MD-CRM instrument, C1 was observed to be stable over the course of the two-week intercomparison with a value of  $47.6 \pm 2.0 \text{ ppbv}$  (Fig. S9 in the Supplement), showing a relative standard deviation of approximately 4 %. From measurements of C1 and C0 (as described in Sect. 2.2.2), it was inferred that 25 % of pyrrole is lost when the mercury lamp is turned on. However, as mentioned in Sect. 2.2.2, further testing made after this campaign (Michoud et al., 2015; Zannoni et al., 2015) indicated that this value is an upper limit of the pyrrole fraction that is photolyzed. It is estimated that the pyrrole photolysis was likely lower by 10 % due to residual OH in the reactor during the C1 measurements. However, an underestimation of C1 has opposite effects (though similar in magnitude) on OH reactivity values derived from Eq. (3) and on the correction factor applied for a deviation from first-order kinetics. As a consequence, this error cancels out in the calculation of the corrected OH reactivity measurements, and an increase of C1 by 10 % does not impact the CRM measurements presented in this study.

Field determinations of the correction factor applied to account for a deviation from pseudo first-order kinetics were carried out using ethane at an apparent pyrrole-to-OH ratio of 1.7 and were compared to laboratory results in Fig. 2. A close inspection of this figure shows that the field and laboratory determinations are in good agreement. In order to check the instrument stability, automatic standard additions of ethane were performed every 3 h throughout the campaign (see Sect. 2.2). The concentration of ethane was adjusted to lead to an increase of the OH reactivity by  $24.4 \pm 5.3 \text{ s}^{-1}$ . The average additional OH reactivity from ethane measured for the entire campaign ( $N = 118$  additions) was determined to be  $26.1 \pm 4.0 \text{ s}^{-1}$  (Fig. S10 in the Supplement).

6150

These results indicate that the CRM instrument ran smoothly during the campaign (i.e., no drift was observed) and also indicate that the OH reactivity from ethane was not significantly impacted by matrix effects.

The impact of the corrections described in Sect. 2.2.3 on the measured OH reactivity values is shown as Fig. S11 in the Supplement. The corrections on C2 due to a change of RH between C2 and C3 measurements range from  $-10$  to  $+15 \text{ s}^{-1}$ , with the sign depending on whether humidity was higher or lower during C3 compared to C2. The correction of C3 due to the secondary formation of OH inside the reactor from  $\text{HO}_2 + \text{NO}$  for  $\text{NO}_x$  mixing ratios lower than 40 ppbv (observed most of the time during the first 13 days of the campaign) has a similar impact on the OH reactivity measurements as the humidity correction, with the correction ranging from 0 to  $15 \text{ s}^{-1}$  ( $7.2 \pm 7 \text{ s}^{-1}$  on average). This correction was higher on 22–23 October, when the site experienced unusual elevated  $\text{NO}_x$  mixing ratios of 75–340 ppbv (Figs. 4, S11 in the Supplement). These large mixing ratios of  $\text{NO}_x$  led to corrections ranging from 20–

110  $\text{s}^{-1}$ , with higher values during the peak of  $\text{NO}_x$  seen on the morning of 23 October. The correction applied for a deviation from first order conditions is small and is also well characterized. This correction leads to a 10 % decrease of the measured values. The correction applied for dilution leads to an increase of 20 % of the measurements. Overall, while the amplitude of some of the corrections applied on the CRM measurements are large, a good characterization of each correction makes it possible to correct the measurements without introducing unreasonable uncertainties when  $\text{NO}_x$  mixing ratios are lower than 40 ppbv.

The measurement precision ( $1\sigma$ ) derived from measured PTR-MS signals can be computed from  $(\text{LOD}/3) + (5\% \times k_{\text{OH}})$  and is approximately 25, 12, 8, and 7 % at ambient OH reactivity values of 5, 15, 30, and  $60 \text{ s}^{-1}$ , respectively. Based on a quadratic propagation of errors associated with the PTR-MS calibration, the rate constant for the pyrrole + OH reaction, the correction for a deviation from pseudo first-order conditions, and the dilution, the total measurement uncertainty is computed from  $(\text{LOD}/3) + (18\% \times k_{\text{OH}})$  when  $\text{NO}$  mixing ratios are lower than 5 ppbv. The measurement uncer-

6151

tainty is 38, 24, 20, and 19 % for ambient OH reactivity values of 5, 15, 30, and  $60 \text{ s}^{-1}$ , respectively. For  $\text{NO}_x$  mixing ratios ranging from 5–40 ppbv that are associated with ambient OH reactivity values higher than  $10\text{--}20 \text{ s}^{-1}$ , the total uncertainty increases by less than a factor of 1.5 and leads to uncertainty values of 20–30 % (see Michoud et al. (2015) for the methodology used to estimate uncertainties). For  $\text{NO}_x$  mixing ratios higher than 40 ppbv, the total uncertainty increases by up to a factor of 3, leading to total uncertainties in the range 20–70 %.

The UL-FAGE pump-probe instrument ran continuously during the campaign. The pump laser was regularly optimized to maintain an energy of  $20 \text{ mJ pulse}^{-1}$ , which was continuously recorded during ambient measurements using a photodiode. However, it is interesting to note that if a drift in the pulse energy leads to a lower S/N ratio, this will not affect the shape of the decay, keeping the measured OH reactivity unchanged. As mentioned previously, the OH reactivity measured in zero air (99.9 % purity) was stable through the entire campaign ( $N = 16$ ,  $6.6 \pm 1.2 \text{ s}^{-1}$ ) and indicates that instrumental drifts were not significant. The measurement accuracy was tested using CO mixtures at the end of the campaign and was found to be better than 20 % ( $1\sigma$ ). More regular additions of a standard will be performed during future campaigns to track the performances of the UL-FAGE instrument in real-time.

### 3.2.2 Comparison of MD-CRM and UL-FAGE instruments

Figure 5 shows the time series of OH reactivity measurements from the CRM and pump-probe instruments together with mixing ratios of total VOCs and  $\text{NO}_x$ . This figure indicates that measured OH reactivity values were in the range  $5\text{--}100 \text{ s}^{-1}$  with ambient mixing ratios of total VOCs and  $\text{NO}_x$  usually ranging from 10–80 and 10–300 ppbv, respectively. Except for the last 3 days of the campaign, where elevated  $\text{NO}_x$  mixing ratios (50–300 ppbv) were observed, these conditions are similar to other urban sites (Dolgorouky et al., 2012; Mao et al., 2010; Shirley et al., 2006).

6152

Diel averages of measurements are shown as Fig. 6. Panel 6a displays average diel profiles of measured reactivity values from both instruments, together with NMHCs, OVOCs and  $\text{NO}_x$  mixing ratios during the weekdays from 8–21 October, whereas panel 6b shows the same profiles during the weekend. Figure 6c displays the diel averages for 21–23 October, a period that is marked by elevated  $\text{NO}_x$  mixing ratios. Figure 6a–b indicate that two peaks are observed for VOCs and  $\text{NO}_x$  whose timing is consistent with that of peak vehicle traffic (08:30–14:00 and 16:30–21:00 LT), with lower values of OH reactivity and less pronounced peaks on weekends. These peaks are commonly seen in urban environments (e.g., Shirley et al., 2006; Mao et al., 2010; Dolgorouky et al., 2012).

Figures 5 and 6 show that the agreement between the pump-probe and CRM measurements is good from 9 to 21 October, when ambient  $\text{NO}_x$  mixing ratios are lower than 40 ppbv. Similar trends are observed on the two datasets, and any difference is within the measurement uncertainties. The average diel profiles (Fig. 6a and 6b) indicate a good agreement for low OH reactivity values when both VOCs and  $\text{NO}_x$  are low and during traffic hours on weekdays, when OH reactivity values up to  $20\text{--}24\text{ s}^{-1}$  were measured. In contrast, the agreement is not as good during traffic hours on weekends, which is mainly due to lower CRM measurements recorded on Sunday 21 October 2012 from 19:00–24:00. However, this disagreement is within the measurement uncertainties of the two techniques.

At first glance, the relatively good agreement between the two instruments seems to be inconsistent with an underestimation of the total ambient OH reactivity by the CRM instrument due to the photolysis of VOCs inside the sampling reactor as discussed in Sect. 3.2.1. However, a concomitant underestimation of the pump-probe measurements by  $2\text{ s}^{-1}$ , due to a zeroing issue, may lead to a fortuitous good agreement. For instance, increasing the pump-probe measurement by  $2\text{ s}^{-1}$  at a measured OH reactivity of  $10\text{ s}^{-1}$  would lead to a relative difference of 20%. Assuming that the CRM instrument underestimates the OH reactivity due to VOCs by 45% and taking into account that VOCs and  $\text{NO}_x$  exhibit similar contributions to the total OH reactivity (bottom

6153

panels of Fig. 5, black trace), an underestimation of approximately 23% would be expected for the CRM measurements, which is consistent with the underestimation that would be observed if the pump-probe measurements were increased by  $2\text{ s}^{-1}$ .

For  $\text{NO}_x$  mixing ratios greater than 40 ppbv (22–23 October), the agreement between the CRM and pump-probe measurements is still reasonable (Fig. 5), with values for the CRM instrument that are lower by 30% on average than those from the pump-probe instrument, mainly due to the large difference observed on the morning of 22 October. It is interesting to note that the correction procedure used for the CRM measurements seems to be accurate although large corrections are applied.

Figure 7 shows scatter plots of the OH reactivity measured by the CRM and the pump-probe instruments for the whole campaign. The time period from 19:00 LT on 21 October to 07:30 LT on 22 October was not included in the scatter plot and is shown using a different color and symbol. A large difference was observed between the two instruments during this time period, but no obvious reasons were found for this disagreement. A linear regression gives a slope of  $0.78 \pm 0.01 (1\sigma)$  and an intercept of  $2.16 \pm 0.1 (1\sigma)\text{ s}^{-1}$ , consistent with an underestimation of the OH reactivity by the CRM instrument due to VOC photolysis in the sampling reactor and a bias of approximately  $2\text{ s}^{-1}$  in the determination of  $k_{\text{losses}}$  for the pump-probe instrument. Including the 21–22 October time period in the scatter plot leads to the same slope and an intercept of  $2.74\text{ s}^{-1}$ . This linear relationship indicates that for ambient OH reactivity values lower than  $10\text{ s}^{-1}$ , the CRM measurements will be higher than the FAGE measurements, while the opposite is expected for higher ambient OH reactivity values.

A color-coding of the OH reactivity measurements shown in Fig. 7 as a function of the ratio of VOC to  $\text{NO}_x$  reactivity also suggests that the CRM measurements are systematically lower than the pump-probe measurements for ambient OH reactivity values lower than  $35\text{ s}^{-1}$  when the OH reactivity is driven by VOCs. It is interesting to note that a color-coding as a function of NO does not indicate a NO-dependent bias and also tends to validate the corrections applied on the CRM measurements.

6154

The results of this intercomparison suggest that some improvements can be made to both instruments. For the pump-probe instrument, a better assessment of the background reactivity is critical to lead to more accurate measurements, especially at low OH reactivity values. High purity water and ultra-high purity air (such as alpha 2 from Air Liquide or, ideally, air produced from liquid O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>) should be used to determine the zero air reactivity.

There are three main areas of improvement for the MD-CRM instrument: (i) a reduction of photolytic processes inside the sampling reactor, (ii) a reduction of the magnitude of the humidity correction, and (iii) a reduction of the magnitude of the HO<sub>2</sub> + NO correction. VOC photolysis can be reduced by modifying the geometry of arm 2 (Fig. 1b) to reduce the amount of photons leaking into the reactor. Reducing the humidity correction requires the use of a generator that can supply zero air free of both VOCs and NO<sub>x</sub> at a humidity level that mimics ambient air. It is interesting to note that while catalytic converters can be used to generate humid zero air free of VOCs at the same relative humidity than ambient air, these converters do not remove NO<sub>x</sub> species and are not suitable for OH reactivity measurements in urban and suburban areas. The correction to apply for the presence of ambient NO<sub>x</sub> could be reduced by using a source of OH that does not produce HO<sub>2</sub>, as the reaction of HO<sub>2</sub> with NO is the main source of the NO artifact.

After this study, the MD-CRM instrument was optimized to reduce photolysis inside the reactor by changing the position of the mercury lamp. Pyrrole photolysis was decreased to less than 5% (Michoud et al., 2015; Zannoni et al., 2015), and tests performed with NMHCs (aromatic compounds) and OVOCs (aldehydes, ketones) indicate that less than 1% of these compounds are photolyzed (Michoud et al., 2015). In addition, further measurements of OH reactivity from complex synthetic mixtures indicated that the new version of the MD-CRM instrument is capable of measuring the OH reactivity of these mixtures at ± 10%. The catalytic converter used during the intercomparison has been replaced by a home-built air generator fed with dry zero air free of both VOCs and NO<sub>x</sub> and designed to continuously adjust the RH output to match am-

6155

ambient RH. With this air generator, the humidity correction is decreased below 3–5 s<sup>-1</sup> (Michoud et al., 2015).

The reduction of the photon flux inside the reactor also made it possible to reduce NO<sub>2</sub> photolysis to negligible levels, which in turn makes the MD-CRM instrument less sensitive to the HO<sub>2</sub> + NO artifact. The conversion of NO<sub>2</sub> into NO decreased from approximately 50% to 20%. Work is ongoing to reduce the last 20% of conversion, which is mainly due to a heterogeneous conversion on surfaces. Tests are also ongoing to determine whether there is a clean source of OH that could be used on the CRM technique to minimize the formation of HO<sub>2</sub>, and therefore the correction related to ambient NO.

### 3.3 OH reactivity budget

As mentioned in Sect. 2.4, technical issues with one of the GC instruments precluded measurement of the full suite of NMHCs after 16 October. The analysis discussed below, therefore, focuses on the time period where both GC instruments were running (10–16 October).

OH reactivity values were calculated using reaction rate constants calculated at the CRM reactor temperature (25–30°C) and pressure (985–1000 hPa). While the temperature inside the pump-probe photolysis cell may have been lower by 5–10°C as the CRM reactor is heated by the mercury lamp, this difference did not impact the intercomparison. Taking into account known temperature dependences for the OH rate constants, values of OH reactivity calculated at a temperature of 20°C are within 5% of those calculated at 30°C.

As mentioned in Sect. 2.4, CO and CH<sub>4</sub> were not measured during the intercomparison and their mixing ratios were estimated at 250 and 1770 ppbv, respectively. There were no measurements of ambient formaldehyde mixing ratios from 10–16 October. However, measurements were made from 17–24 October and are presented as Fig. S12 in the Supplement. OH reactivity values were calculated from these mea-

6156



measurements in order to estimate the increase in OH reactivity that could be attributed to formaldehyde for the 10–16 October period. The average OH reactivity from formaldehyde was  $1.9 \pm 0.4 \text{ s}^{-1}$  from 17–21 October and  $2.9 \pm 0.5 \text{ s}^{-1}$  from 22–24 October.

Figure 8 shows the diel averages of the measured and calculated OH reactivity for 10–16 October.  $\text{NO}_x$  is the dominant source of OH reactivity, with contributions of 40% around noon and contributions of 50–55% to the calculated OH reactivity during the peak traffic periods (07:00–09:00 and 18:00–20:00 LT). It is interesting to note that the NO-to- $\text{NO}_2$  conversion discussed for the CRM instrument in Sect. 2.2.3 does not significantly impact the comparison of the measured and calculated OH reactivity values, since the rate constants for OH+NO ( $1.01 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{molecule/s}$ , 293 K, 760 Torr, IUPAC (<http://iupac.pole-ether.fr/>)) and OH +  $\text{NO}_2$  ( $1.19 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , 293 K, 760 Torr, IUPAC (<http://iupac.pole-ether.fr/>)) only differ by 15%. OVOCs, especially ketones and aldehydes, are the next most prevalent sources of OH reactivity and contribute to 15–25% of the budget. The alkenes make the largest contribution from NMHC species, with  $\text{C}_4$  alkenes being predominant. Alkanes, aromatics and isoprene make minor (< 3% each) contributions to the OH reactivity.

The calculated OH reactivity is in good agreement with the measurements during both the daytime and nighttime (Fig. 8). It should be noted that  $\text{NO}_x$  chemistry within the reactor is accounted for in the OH reactivity measurements. Measured and calculated OH reactivity values are in agreement within 11% on average with the CRM instrument and within 37% on average with the pump-probe instrument, and no significant missing reactivity is observed for this urban environment during the fall period. However, this budget is only based on one week of measurements and may not be representative of other time periods. Additional measurements of OH reactivity and VOCs would be necessary to definitively determine whether there is no missing OH reactivity in this environment.

6157

#### 4 Conclusions

This campaign represents the first successful intercomparison of OH reactivity instruments employing the Comparative Reactivity Method and the pump-probe technique. This intercomparison took place in a  $\text{NO}_x$ -rich environment that is known to be challenging for the CRM technique due to measurement artifacts that are observed when NO is present in the sampling reactor. The site was chosen to test the accuracy of CRM measurements in  $\text{NO}_x$ -rich environments when important corrections are applied for this artifact.

Both instruments were first tested using mixtures of NMHCs and OVOCs. These tests highlighted that the UL-FAGE pump-probe instrument was accurately measuring the OH reactivity of complex synthetic mixtures made of hydrocarbons. Tests made using a synthetic mixture of OVOCs were inconclusive, and additional work is needed to test the UL-FAGE response to oxygenated compounds. A potential issue linked to the determination of the instrumental zero for the UL-FAGE instrument has been highlighted. This issue could lead to an underestimation of the OH reactivity by up to  $2 \text{ s}^{-1}$ . For the MD-CRM instrument, these tests highlighted significant photolysis of VOCs inside the sampling reactor. This issue, if present on other CRM instruments, may lead to an underestimation of the ambient OH reactivity.

The accuracy of the MD-CRM has been tested by comparison to the UL-FAGE instrument during two weeks of collocated ambient measurements. A good agreement (slope of 0.78 on a linear correlation plot) was found between the two instruments for ambient  $\text{NO}_x$  mixing ratios as high as 100 ppbv when the appropriate corrections were applied to the CRM measurements. A slope lower than unity seems to be consistent with the photolysis of VOCs inside the CRM sampling reactor, as the tests made using synthetic mixtures led to an underestimation of the OH reactivity.

Following this intercomparison campaign, improvements have been performed on the CRM instrument to reduce photolytic processes within the reactor. As a result, photolysis of VOCs is no longer observed and the MD-CRM instrument accurately

6158

measures OH reactivity of complex NMHC and OVOC mixtures. The new version of the MD-CRM instrument also incorporates a zero air generator with a dynamic adjustment of humidity to mimic ambient air humidity, reducing the humidity correction.

This work highlights that the use of the CRM technique can be extended to urban and suburban environments if the NO artifact is carefully investigated and well characterized.

**The Supplement related to this article is available online at  
doi:10.5194/amtd-8-6119-2015-supplement.**

*Acknowledgements.* This research was funded by the European Union Seventh Framework Programme under grant agreement 293897 (DEFIVOC project) and the Labex CaPPA. The CaPPA project (Chemical and Physical Properties of the Atmosphere) is funded by the French National Research Agency (ANR) through the PIA (Programme d'Investissement d'Avenir) under contract "ANR-11-LABX-0005-01" and by the Regional Council "Nord-Pas de Calais" and the "European Funds for Regional Economic Development (FEDER). R. F. H. was supported by a Chateaubriand Science Fellowship from the French Embassy of the United States. We thank Prof. J. Williams (of MPI Mainz) for providing a spare CRM reactor and the laboratory Laboratoire d'Optique Atmosphérique (LOA) from the University of Lille for providing meteorological data.

### References

- Amedro, D., Parker, A. E., Schoemaeker, C., and Fittschen, C.: Direct observation of OH radicals after 565 nm multi-photon excitation of NO<sub>2</sub> in the presence of H<sub>2</sub>O, *Chem. Phys. Lett.*, 513, 12–16, doi:10.1016/j.cplett.2011.07.062, 2011.
- Amedro, D., Miyazaki, K., Parker, A., Schoemaeker, C., and Fittschen, C.: Atmospheric and kinetic studies of OH and HO<sub>2</sub> by the FAGE technique, *J. Environ. Sci.*, 24, 78–86, doi:10.1016/S1001-0742(11)60723-7, 2012.

6159

- Ashmore, M. R.: Assessing the future global impacts of ozone on vegetation, *Plant Cell Environ.*, 28, 949–964, 2005.
- Atkinson, R. and Arey, J.: Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, *Chem. Rev.*, 103, 4605–4638, 2003.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., and Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3625–4055, doi:10.5194/acp-6-3625-2006, 2006.
- Badol, C., Borbon, A., Locoge, N., Léonardis, T., and Galloo, J.-C.: An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation and data analysis, *Anal. Bioanal. Chem.*, 378, 1815–1824, doi:10.1007/s00216-003-2474-0, 2004.
- Bossolasco, A., Faragó, E. P., Schoemaeker, C., and Fittschen, C.: Rate constant of the reaction between CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> and OH radicals, *Chem. Phys. Lett.*, 593, 7–13, 2014.
- Chatani, S., Shimo, N., Matsunaga, S., Kajii, Y., Kato, S., Nakashima, Y., Miyazaki, K., Ishii, K., and Ueno, H.: Sensitivity analyses of OH missing sinks over Tokyo metropolitan area in the summer of 2007, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 8975–8986, doi:10.5194/acp-9-8975-2009, 2009.
- de Gouw, J. and Warneke, C.: Measurements of Volatile Organic Compounds in the Earth's Atmosphere Using Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry, *Mass Spec. Rev.*, 26, 223–257, doi:10.1002/mas.20119, 2007.
- de Gouw, J. A., Goldan, P. D., Warneke, C., Kuster, W. C., Roberts, J. M., Marchewka, M., Bertman, S. B., Pszenny, A. A. P., and Keene, W. C.: Validation of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) measurements of gas-phase organic compounds in the atmosphere during the New England Air Quality Study (NEAQS) in 2002, *J. Geophys. Res.*, 108, 4682, doi:10.1029/2003JD003863, 2003.
- Di Carlo, P., Brune, W. H., Martinez, M., Harder, H., Leshner, R., Ren, X., Thornberry, T., Carroll, M. A., Young, V., Shepson, P. B., Riemer, D., Apel, E., and Campbell, C.: Missing OH Reactivity in a Forest: Evidence for Unknown Reactive Biogenic VOCs, *Science*, 304, 722–725, 2004.
- Dillon, T. J., Tucceri, M. E., Dulitz, K., Horowitz, A., Vereecken, L., and Crowley, J. N.: Reaction of Hydroxyl Radicals with C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N (Pyrrole): Temperature and Pressure Dependent Rate Coefficients, *J. Phys. Chem. A.*, 116, 6051–6058, doi:10.1021/jp211241x, 2012.
- Dolgorouky, C., Gros, V., Sarda-Estève, R., Sinha, V., Williams, J., Marchand, N., Sauvage, S., Poulain, L., Sciare, J., and Bonsang, B.: Total OH reactivity measurements in Paris during the

6160

- 2010 MEGAPOLI winter campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 9593–9612, doi:10.5194/acp-12-9593-2012, 2012.
- Dusanter, S., Vimal, D., Stevens, P. S., Volkamer, R., and Molina, L. T.: Measurements of OH and HO<sub>2</sub> concentrations during the MCMA-2006 field campaign – Part 1: Deployment of the Indiana University laser-induced fluorescence instrument, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1665–1685, doi:10.5194/acp-9-1665-2009, 2009.
- Edwards, P. M., Evans, M. J., Furneaux, K. L., Hopkins, J., Ingham, T., Jones, C., Lee, J. D., Lewis, A. C., Moller, S. J., Stone, D., Whalley, L. K., and Heard, D. E.: OH reactivity in a South East Asian tropical rainforest during the Oxidant and Particle Photochemical Processes (OP3) project, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 9497–9514, doi:10.5194/acp-13-9497-2013, 2013.
- Etzkorn, T., Klotz, B., Sørensen, S., Patroescu, I. V., Barnes, I., Becker, K. H., and Platt, U.: Gas-phase absorption cross sections of 24 monocyclic aromatic hydrocarbons in the UV and IR spectral ranges, *Atmos. Environ.*, 33, 525–540, 1999.
- Faloona, I. C., Tan, D., Leshner, R. L., Hazen, N. L., Frame, C. L., Simpas, J. B., Harder, H., Martinez, M., Di Carlo, P., Ren, X., and Brune, W. H.: A Laser-induced Fluorescence Instrument for Detecting Tropospheric OH and HO<sub>2</sub>: Characteristics and Calibration, *J. Atmos. Chem.*, 47, 139–167, 2004.
- Faragó, E. P., Schoemaeker, C., Viskolcz, B., and Fittschen, C.: Experimental determination of the rate constant of the reaction between C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> and OH radicals, *Chem. Phys. Lett.*, 619, 196–200, doi:10.1016/j.cplett.2014.11.1069, 2015.
- Fuchs, H., Hofzumahaus, A., Rohrer, F., Bohn, B., Brauers, T., Dorn, H.-P., Häsel, R., Holland, F., Kaminski, M., Li, X., Lu, K., Nehr, S., Tillman, R., Wegener, R., and Wahner, A.: Experimental evidence for efficient hydroxyl radical regeneration in isoprene oxidation, *Nature Geosci.*, 6, 1023–1026, doi:10.1038/NGEO1964, 2013.
- Fuchs, H., Acir, I.-H., Bohn, B., Brauers, T., Dorn, H.-P., Häsel, R., Hofzumahaus, A., Holland, F., Kaminski, M., Li, X., Lu, K., Lutz, A., Nehr, S., Rohrer, F., Tillman, R., Wegener, R., and Wahner, A.: OH regeneration from methacrolein oxidation investigated in the atmosphere simulation chamber SAPHIR, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 7895–7908, doi:10.5194/acp-14-7895-2014, 2014.
- Gryparis, A., Forsberg, B., Katsouyanni, K., Analitis, A., Touloumi, G., Schwartz, J., Samoli, E., Medina, S., Anderson, H. R., Niciu, E. M., Wichmann, H.-E., Kriz, B., Kosnik, M., Skorkovsky, J., Vonk, J. M., and Dörtbudak, Z.: Acute effects of Ozone on Mortality from the “Air Pollution

6161

- and Health: A European Approach” Project, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 170, 1080–1087, doi:10.1164/rccm.200403-333OC, 2004.
- Hansen, R. F., Griffith, S. M., Dusanter, S., Rickly, P. S., Stevens, P. S., Bertman, S. B., Carroll, M. A., Erickson, M. E., Flynn, J. H., Grossberg, N., Jobson, B. T., Lefler, B. L., and Wallace, H. W.: Measurements of total hydroxyl radical reactivity during CABINEX 2009 – Part 1: Field measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 2923–2937, doi:10.5194/acp-14-2923-2014, 2014.
- Hofzumahaus, A., Rohrer, F., Lu, K., Bohn, B., Brauers, T., Chang, C.-C., Fuchs, H., Holland, F., Kita, K., Kondo, Y., Li, X., Lou, S., Shao, M., Zeng, L., Wahner, A., and Zhang, Y.: Amplified Trace Gas Removal in the Troposphere, *Science*, 324, 1702–1704, doi:10.1126/science.1164566, 2009.
- Ingham, T., Goddard, A., Whalley, L. K., Furneaux, K. L., Edwards, P. M., Seal, C. P., Self, D. E., Johnson, G. P., Read, K. A., Lee, J. D., and Heard, D. E.: A flow-tube based laser-induced fluorescence instrument to measure OH reactivity in the troposphere, *Atmos. Meas. Tech.*, 2, 465–477, doi:10.5194/amt-2-465-2009, 2009.
- Inomata, S., Tanimoto, H., Kameyama, S., Tsunogai, U., Irie, H., Kanaya, Y., and Wang, Z.: Technical note: Determination of formaldehyde mixing ratios in air with PTR-MS: laboratory experiments and field measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 273–284, doi:10.5194/acp-8-273-2008, 2008.
- Karl, T. G., Christian, T. J., Yokelson, R. J., Artaxo, P., Hao, W. M., and Guenther, A.: The Tropical Forest and Fire Emissions Experiment: method evaluation of volatile organic compound emissions measured by PTR-MS, FTIR, and GC from tropical biomass burning, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5883–5897, doi:10.5194/acp-7-5883-2007, 2007.
- Keller-Rudek, H., Moortgat, G. K., Sander, R., and Sorenson, R.: The MPI-Mainz UV/VIS spectral atlas of gaseous molecules of atmospheric interest, *Earth Syst. Sci. Data*, 5, 365–373, doi:10.5194/essd-5-365-2013, 2013.
- Kim, S., Guenther, A., Karl, T., and Greenberg, J.: Contributions of primary and secondary biogenic VOC to total OH reactivity during the CABINEX (Community Atmosphere-Biosphere Interactions), *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 8613–8623, doi:10.5194/acp-11-8613-2011, 2011.
- Kirchner, F., Jeanneret, F., Clappier, A., Kruger, B., van den Bergh, H., and Calpini, B.: Total VOC reactivity in the planetary boundary layer 2. A new indicator for determining the sensitivity of the ozone production to VOC and NO<sub>x</sub>, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 106, 3095–3110, doi:10.1029/2000jd900603, 2001.

6162

- Kovacs, T. A. and Brune, W. H.: Total OH Loss Rate Measurement, *J. Atmos. Chem.*, **39**, 105–122, 2001.
- Kovacs, T. A., Brune, W. H., Harder, H., Martinez, M., Simpasa, J. B., Frost, G. J., Williams, E., Jobson, T., Stroud, C., Young, V., Fried, A., and Wert, B.: Direct measurements of urban OH reactivity during Nashville SOS in summer 1999, *J. Environ. Monit.*, **5**, 2003, 68–74, 2003.
- 5 Kumar, V. and Sinha, V.: VOC-OHM: A new technique for rapid measurements of ambient total OH reactivity and volatile organic compounds using a single proton transfer reaction mass spectrometer, *Int. J. Mass Spectrom.*, **374**, 55–63, doi:10.1016/j.ijms.2014.10.012, 2014.
- Lee, J. D., Young, J. C., Read, K. A., Hamilton, J. F., Hopkins, J. R., Lewis, A. C., Bandy, B. J., Davey, J., Edwards, P., Ingham, T., Self, D. E., Smith, S. C., Pilling, M. J., and Heard, D. E.: Measurement and calculation of OH reactivity at a United Kingdom coastal site, *J. Atmos. Chem.*, **64**, 53–76, 2009.
- 10 Lou, S., Holland, F., Rohrer, F., Lu, K., Bohn, B., Brauers, T., Chang, C. C., Fuchs, H., Häseler, R., Kita, K., Kondo, Y., Li, X., Shao, M., Zeng, L., Wahner, A., Zhang, Y., Wang, W., and Hofzumahaus, A.: Atmospheric OH reactivities in the Pearl River Delta – China in summer 2006: measurement and model results, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 11243–11260, doi:10.5194/acp-10-11243-2010, 2010.
- 15 Lu, K. D., Rohrer, F., Holland, F., Fuchs, H., Bohn, B., Brauers, T., Chang, C. C., Häseler, R., Hu, M., Kita, K., Kondo, Y., Li, X., Lou, S. R., Nehr, S., Shao, M., Zeng, L. M., Wahner, A., Zhang, Y. H., and Hofzumahaus, A.: Observation and modelling of OH and HO<sub>2</sub> concentrations in the Pearl River Delta 2006: a missing OH source in a VOC rich atmosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 1541–1569, doi:10.5194/acp-12-1541-2012, 2012.
- 20 Lu, K. D., Hofzumahaus, A., Holland, F., Bohn, B., Brauers, T., Fuchs, H., Hu, M., Häseler, R., Kita, K., Kondo, Y., Li, X., Lou, S. R., Oebel, A., Shao, M., Zeng, L. M., Wahner, A., Zhu, T., Zhang, Y. H., and Rohrer, F.: Missing OH source in a suburban environment near Beijing: observed and modelled OH and HO<sub>2</sub> concentrations in summer 2006, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 1057–1080, 2013, doi:10.5194/acp-13-1057-2013, 2013.
- 25 Mao, J., Ren, X., Brune, W. H., Olson, J. R., Crawford, J. H., Fried, A., Huey, L. G., Cohen, R. C., Heikes, B., Singh, H. B., Blake, D. R., Sachse, G. W., Diskin, G. S., Hall, S. R., and Shetter, R. E.: Airborne measurement of OH reactivity during INTEX-B, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 163–173, doi:10.5194/acp-9-163-2009, 2009.
- 30 Mao, J., Ren, X., Chen, S., Brune, W. H., Chen, Z., Martinez, M., Harder, H., Lefer, B., Rappenglück, B., Flynn, J., and Leuchner, M.: Atmospheric oxidation capacity in the summer

6163

- of Houston 2006: Comparison with summer measurements in other metropolitan studies, *Atmos. Environ.*, **44**, 4107–4115, 2010.
- Mao, J., Ren, X., Zhang, L., Van Duin, D. M., Cohen, R. C., Park, J.-H., Goldstein, A. H., Paulot, F., Beaver, M. R., Crouse, J. D., Wennberg, P. O., DiGangi, J. P., Henry, S. B., Keutsch, F. N., Park, C., Schade, G. W., Wolfe, G. M., Thornton, J. A., and Brune, W. H.: Insights into hydroxyl measurements and atmospheric oxidation in a California forest, *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 8009–8020, doi:10.5194/acp-12-8009-2012, 2012.
- 5 McManus, J. B., Zahniser, M. S., Nelson, D. D., Shorter, J. H., Herndon, S., Wood, E., and Wehr, R.: Application of quantum cascade lasers to high-precision atmospheric trace gas measurements, *Opt. Eng.*, **49**, 111124, doi:10.1117/1.3498782, 2010.
- 10 Michoud, V., Hansen, R. F., Locoge, N., Stevens, P. S., and Dusanter, S.: Detailed characterizations of a Comparative Reactivity Method (CRM) instrument: Experiments vs. modelling, *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, **8**, 3808–3850, doi:10.5194/amtd-8-3808-2015, 2015.
- Nakashima, Y., Kato, S., Greenberg, J., Harley, P., Karl, T., Turnipseed, A., Apel, E., Guenther, A., Smith, J., and Kajii, Y.: Total OH reactivity measurements in ambient air in a southern Rocky mountain ponderosa pine forest during BEACHON-SRM08 summer campaign, *Atmos. Environ.*, **85**, 1–8, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.11.042, 2014.
- 15 Nölscher, A. C., Williams, J., Sinha, V., Custer, T., Song, W., Johnson, A. M., Axinte, R., Bozem, H., Fischer, H., Pouvesle, N., Phillips, G., Crowley, J. N., Rantala, P., Rinne, J., Kulmala, M., Gonzales, D., Valverde-Canossa, J., Vogel, A., Hoffmann, T., Ouwersloot, H. G., Vilà-Guerau de Arellano, J., and Lelieveld, J.: Summertime total OH reactivity measurements from boreal forest during HUMPPA-COPEC 2010, *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 8257–8270, doi:10.5194/acp-12-8257-2012, 2012a.
- 20 Nölscher, A. C., Sinha, V., Bockisch, S., Klüpfel, T., and Williams, J.: Total OH reactivity measurements using a new fast Gas Chromatographic Photo-Ionization Detector (GC-PID), *Atmos. Meas. Tech.*, **5**, 2981–2992, doi:10.5194/amt-12-2981-2012, 2012b.
- Parker, A. E., Amédro, D., Schoemaeker, C., and Fittschen, C.: OH Radical Reactivity Measurements by FAGE, *Environ. Eng. Manag. J.*, **10**, 107–114, 2011.
- 25 Pusede, S. E., Gentner, D. R., Wooldridge, P. J., Browne, E. C., Rollins, A. W., Min, K.-E., Russell, A. R., Thomas, J., Zhang, L., Brune, W. H., Henry, S. B., DiGangi, J. P., Keutsch, F. N., Harold, S. A., Thornton, J. A., Beaver, M. R., St. Clair, J. M., Wennberg, P. O., Sanders, J., Ren, X., VandenBoer, T. C., Markovic, M. Z., Guha, A., Weber, R., Goldstein, A. H., and Cohen, R. C.: On the temperature dependence of organic reactivity, nitrogen oxides, ozone

6164

- production, and the impact of emission controls in San Joaquin Valley, California, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 3373–3395, doi:10.5194/acp-14-3373-2014, 2014.
- Ren, X., Harder, H., Martinez, M., Leshner, R. L., Oligier, A., Shirley, T., Adams, J., Simpasa, J. B., and Brune, W. H.: HOx concentrations and OH reactivity observations in New York City during PMTACS-NY2001, *Atmos. Environ.*, 3627–3637, 2003.
- 5 Ren, X., Brune, W. H., Cantrell, C. A., Edwards, G. D., Shirley, T., Metcalf, A. R., and Leshner, R. L.: Hydroxyl and Peroxy Radical Chemistry in a Rural Area of Central Pennsylvania: Observations and Model Comparisons, *J. Atmos. Chem.*, 52, 231–257, 2005.
- Ren, X., Brune, W. H., Mao, J., Mitchell, M. J., Leshner, R. L., Simpasa, J. B., Metcalf, A. R., Schwab, J. J., Cai, C., Li, Y., Demerjian, K. L., Felton, H. D., Boynton, G., Adams, A., Perry, J., He, Y., Xhou, X., and Hou, J.: Behavior of OH and HO<sub>2</sub> in the winter atmosphere in New York City, *Atmos. Environ.*, 40, S252–S263, 2006a.
- 10 Ren, X., Brune, W. H., Oligier, A., Metcalf, A. R., Simpasa, J. B., Shirley, T., Schwab, J. J., Bai, C., Roychowdhury, U., Li, Y., Cai, C., Demerjian, K. L., He, Y., Zhou, X., Gao, H., and Hou, J.: OH, HO<sub>2</sub>, and OH reactivity during the PMTACS-NY Whiteface Mountain 2002 campaign: Observations and model comparison, *J. Geophys. Res.*, 111, D10S03, doi:10.1029/2005JD006126, 2006b.
- 15 Rothman, L. S., Gordon, I. E., Barbe, I., Benner, D. C., Bernath, P. F., Birk, M., Boudon, V., Brown, L. R., Campargue, A., Champion, J.-P., Chance, K., Coudert, L. H., Dana, V., Devi, V. M., Fally, S., Flaud, J.-M., Gamache, R. R., Goldman, A., Jacquemart, D., Kleiner, I., Lacome, N., Lafferty, W. J., Mandin, J.-Y., Massie, S. T., Mikhailenko, S. N., Miller, C. E., Moazzen-Ahmadi, N., Naumenko, O. V., Nikitin, A. V., Orphal, J., Perevalov, V. I., Perrin, A., Predoi-Cross, A., Rinsland, C. P., Rotger, M., Šimečková, M., Smith, M. A. H., Sung, K., Tashkun, S. A., Tennyson, J., Toth, R. A., Vandaele, A. C., and Vander Auwera, J.: The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database, *J. Quant. Spectrosc. Ra.*, 110, 533–572, doi:10.1016/j.jqsrt.2009.02.013, 2009.
- 20 Roukos, J., Plaisance, H., Leonardis, T., Bates, M., and Locoge, N.: Development and validation of an automated monitoring system for oxygenated volatile compounds and nitrile compounds in ambient air, *J. Chromatogr. A*, 1216, 8642–8551, doi:10.1016/j.chroma.2009.10.018, 2009.
- 25 Sadanaga, Y., Yoshino, A., Kato, S., Yoshioka, A., Watanabe, K., Miyakawa, Y., Hayashi, I., Ichikawa, M., Matsumoto, J., Nishiyama, A., Akiyama, N., Kanaya, Y., and Kajii, Y.: The im-

6165

- portance of NO<sub>2</sub> and volatile organic compounds in the urban air from the viewpoint of the OH reactivity, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L08102, doi:10.1029/2004GL019661, 2004a.
- Sadanaga, Y., Yoshino, A., Watanabe, K., Yoshioka, A., Wakazono, Y., Kanaya, Y., and Kajii, Y.: Development of a Measurement System of OH reactivity in the atmosphere by using a laser-induced pump and probe technique, *Rev. Sci. Instrum.*, 75, 2648–2655, 2004b.
- 5 Seeley, J. V., Jayne, J. T., and Molina, M. J.: High-Pressure Fast-Flow Technique for Gas Kinetics Studies, *Int. J. Chem. Kinet.*, 25, 571–594, 1993.
- Shirley, T. R., Brune, W. H., Ren, X., Mao, J., Leshner, R., Cardenas, B., Volkamer, R., Molina, L. T., Molina, M. J., Lamb, B., Velasco, E., Jobson, T., and Alexander, M.: Atmospheric oxidation in the Mexico City Metropolitan Area (MCMA) during April 2003, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2753–2765, doi:10.5194/acp-6-2753-2006, 2006.
- 10 Sinha, V., Williams, J., Crowley, J. N., and Lelieveld, J.: Technical note: Investigating the influence of NO on the Comparative Reactivity Method, *Geophys. Res. Abstr.*, 10, EGU2008-A-07756, 2008a.
- 15 Sinha, V., Williams, J., Crowley, J. N., and Lelieveld, J.: The Comparative Reactivity Method – a new tool to measure total OH Reactivity in ambient air, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2213–2237, doi:10.5194/acp-8-2213-2008, 2008b.
- Sinha, V., Custer, T. G., Kluepfel, T., and Williams, J.: The effect of relative humidity on the detection of pyrrole by PTR-MS for OH reactivity measurements, *Int. J. Mass Spectrom.*, 282, 108–111, doi:10.1016/j.ijms.2009.02.019, 2009.
- 20 Sinha, V., Williams, J., Lelieveld, J., Ruuskanen, T. M., Kajos, M. K., Patokoski, J., Hellen, H., Hakola, H., Mogensen, D., Boy, M., Rinne, J., and Kulmala, M.: OH Reactivity Measurements within a Boreal Forest: Evidence for Unknown Reactive Emissions, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 6614–6620, 2010.
- 25 Sinha, V., Williams, J., Diesch, J. M., Drewnick, F., Martinez, M., Harder, H., Regelin, E., Kubistin, D., Bozem, H., Hosaynali-Beygi, Z., Fischer, H., Andres-Hernandez, M. D., Kartal, D., Adame, J. A., and Lelieveld, J.: Constraints on instantaneous ozone production rates and regimes during DOMINO derived using in-situ OH reactivity measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 7269–7283, 10, doi:10.5194/acp-12-7269-2012, 2012.
- 30 Stone, D., Whalley, L. K., Ingham, T., Edwards, P. M., Cryer, D., Brumby, C., Seakins, P. W., and Heard, D. E.: Measurement of ambient OH reactivity by laser flash photolysis coupled with

6166

laser-induced fluorescence spectroscopy: Instrument development and initial results from the Clean Air for London (ClearfLo) campaign, manuscript in preparation, 2015.

Yoshino, A., Sadanaga, Y., Watanabe, K., Kato, S., Miyakawa, Y., Matsumoto, J., and Kajii, Y.: Measurement of total OH reactivity by laser-induced pump and probe technique – comprehensive observations in the urban atmosphere of Tokyo, *Atmos. Environ.*, **40**, 7869–7881, 2006.

Zannoni, N., Dusanter, S., Gros, V., Sarda Esteve, R., Michoud, V., Sinha, V., and Bonsang, B.: Intercomparison of two Comparative Reactivity Instruments in the Mediterranean basin during summer 2013, *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, **8**, 5065–5104, doi:10.5194/amtd-8-5065-2015, 2015.

6167

**Table 1.** Listing of previous OH reactivity field measurement campaigns (updated from Lou et al., 2010, and Hansen et al., 2014).

Campaign	Site	Date	Environment	Technique	Collocated measurements <sup>a</sup>	MR <sup>b</sup>	Reference
SOS	Nashville, TN, USA	Jun-Jul 1999	Urban	TOHLM	HICOF	1.4	Kovacs et al. (2002)
PROPHET 2000	Michigan, USA	Jul-Aug 2000	Forest (mixed)	TOHLM	HIC <sup>c</sup>	-1.5	Di Carlo et al. (2004)
TexAQS2000	Houston, TX, USA	Aug-Sep 2000	Urban	TOHLM	HICOFB <sup>d</sup>	-1	Mao et al. (2010)
PMTRCS-NY	New York City, USA	Jun-Aug 2001	Megacity	TOHLM	HICOF	-1	Ren et al. (2002)
-	Pennsylvania, USA	May-Jun 2002	Rural	TOHLM	H <sup>e</sup>	-	Ren et al. (2002)
PMTRCS	Whiteface Mountain, NY, USA	Jul-Aug 2002	Forest (mixed)	TOHLM	HICOF	-1	Ren et al. (2002)
MOMA-2003MILAGRO	Mexico City, Mexico	Apr 2003	Megacity	TOHLM	HICP <sup>f</sup>	-	Stratley et al. (2006)
-	Tokyo, Japan	Jul-Aug 2003	Megacity	Pump-probe	ICOFB	1.4–1.5	Sadanaga et al. (2004a)
PMTRCS	New York City, USA	Jan-Feb 2004	Megacity	TOHLM	HICP	<1.5	Ren et al. (2004a)
TORCH-2	Weybourne, Norfolk, UK	May 2004	Coastal marine	TOHLM	HICOF	1.6	Lee et al. (2006)
-	Tokyo, Japan	Nov 2004	Megacity	Pump-probe	ICOFB	1.3	Yoshino et al. (2006)
-	Milch, Germany	Aug 2005	Urban	CRM	-	-	Seha et al. (2008b)
-	Bourneberg, Suriname	Oct 2005	Forest (tropical)	CRM	CO	-3.5	Seha et al. (2008b)
INTEX-B	Pacific Ocean	Apr-May 2006	Marine	TOHLM	HICOF	2.5	Mao et al. (2009)
FRIDE-FR2006	Fried River Delta, China	Jul 2006	Rural	Pump-probe	HIC	-2	Lou et al. (2010)
TRAMP2006	Houston, TX, USA	Aug-Sep 2006	Urban	TOHLM	HICOFB	-1	Mao et al. (2010)
-	Tokyo, Japan	Aug 2007	Megacity	Pump-probe	ICOFB	-1.4	Chatani et al. (2009)
OP-3	Borneo, Malaysia	Apr-May 2008	Forest (tropical)	TOHLM	HICOFB <sup>g</sup>	-2	Edwards et al. (2013)
SMEAR-SFORM	Hyytiälä, Finland	Aug 2008	Forest (boreal)	CRM	ICOB	-1.2	Seha et al. (2010)
SEACHON-SRM08	Colorado, USA	Aug 2008	Forest (conifer)	Pump-probe	ICOB	1.4	Nakamura et al. (2014)
DOMINO	El Arenosillo, Spain	Nov-Dec 2008	Coastal marine	CRM	H <sup>e</sup>	-	Seha et al. (2012)
SEARFEX09	California, USA	Jun-Jul 2009	Forest (conifer)	TOHLM	HICOFB	-1.5	Mao et al. (2012)
CABINEX <sup>h</sup>	Michigan, USA	Jul-Aug 2009	Forest (mixed)	CRM	COB	-1	Kim et al. (2011)
CABINEX <sup>h</sup>	Michigan, USA	Jul-Aug 2009	Forest (mixed)	TOHLM	HICOFB	-2	Hansen et al. (2014)
MEDAFOLJ	Paris, France	Jan-Feb 2010	Megacity	CRM	ICO	-2	Dodgson et al. (2012)
CalNex-SJ1	California, USA	May-Jun 2010	Rural	TOHLM	HICD	-	Puente et al. (2014)
HUMPPA-COPEC	Hyytiälä, Finland	Jul-Aug 2010	Forest (boreal)	CRM	ICOFB	3.0	Hobcher et al. (2012a)
-	Lila, France	Oct 2012	Urban	CRM, FAGE	ICOF <sup>i</sup>	-	This work

<sup>a</sup> Measurements made at the same location. Key: H = HD<sub>1</sub>, I = Isoprene (including IOI), C = Anthropogenic NMHCs (including isoprene), O = OVOCs (excluding formaldehyde), F = formaldehyde, B = biogenic VOCs (BVOCs);  
<sup>b</sup> Missing OH reactivity fraction, expressed as a ratio of measured OH reactivity to calculated OH reactivity (Lou et al., 2010);  
<sup>c</sup> OVOCs, Formaldehyde, and BVOCs estimated from 1998 PROPHET campaign for OH reactivity calculation;  
<sup>d</sup> Based on description from (Mao et al., 2010);  
<sup>e</sup> Measurements not used to calculate OH reactivity for this campaign;  
<sup>f</sup> Measurements of isoprene oxidation products not used in OH reactivity calculation; <sup>g</sup> Branch enclosure measurements;  
<sup>h</sup> Ambient measurements;  
<sup>i</sup> No measurements of CO, limited coverage of measurements for OVOCs, formaldehyde.

6168

**Table 2.** Summary of OH reactivity instruments.

Technique	Reference	LOD ( $\mu\text{s}^{-1}$ ) <sup>a</sup> / Time res. (min)	Institution	Comments
Total OH Loss Rate Method (TOHLM)	Kovacs and Stone (2001)	2.4 / 4	Penn State Univ. (USA)	Laminar-flow reactor
	Ingham et al. (2008)	2.0 / 5	Univ. of Leeds (UK)	Turbulent-flow reactor
Pump-probe	Hansen et al. (2014)	2.1 / 2.5	Indiana Univ. (USA)	Turbulent-flow reactor
	Sadanaga et al. (2004b)	$\sim 1^b / 2^c$	Tokyo Metropolitan Univ. (Japan)	-
	Lou et al. (2010)	$0.9^d / 1\text{--}3$	Forschungszentrum Jülich (Germany)	-
	This work, Parker et al. (2011)	3.6–0.3 / 1–3	Université Lille – PCOA (France)	-
	Stone et al. (2015)	1–1.9 / 1–3	Univ. of Leeds (UK)	-
Comparative reactivity method (CRM)	Sinha et al. (2008b)	$3.5\text{--}4^e / 1$	Max Planck Institute Mainz (Germany)	PTR-CIMS <sup>f</sup> for pyrolysis meas.
	Kim et al. (2011)	$15 / \sim 1$	NCAR (USA)	PTR-CIMS branch enclosure meas.
	Nölscher et al. (2012b) <sup>g</sup>	$3\text{--}0^h / 1$	Max Planck Institute Mainz (Germany)	GC-PID for pyrolysis meas.
	Dalgroudy et al. (2012)	$3.0 / 2^i$	LSCIE (France)	PTR-CIMS
	Kumar and Sinha (2014)	4/1	ISER Mohali (India)	PTR-CIMS
	This work	2.4 / 5	Mines Douai (France)	PTR-ToFMS

<sup>a</sup> Limit of Detection; 3 $\sigma$  unless otherwise stated;  
<sup>b</sup> Value not reported;  
<sup>c</sup> Value reported by Yoshino et al., 2006;  
<sup>d</sup> LOD determined from  $\text{SO}_2$  on zero-air decays reported by Lou et al. (2010);  
<sup>e</sup> LOD of  $6\text{ s}^{-1}$  reported by Sinha et al. (2008b), LOD of  $5.5\text{ s}^{-1}$  reported by Sinha et al. (2010);  
<sup>f</sup> Proton Transfer Reaction–Quadrupole Mass Spectrometry;  
<sup>g</sup> All values taken from Table 2 of this reference;  
<sup>h</sup> Value reported for 2 $\sigma$ , relative to C2;  
<sup>i</sup> Based on frequency measurements reported in Fig. 8 of this reference.

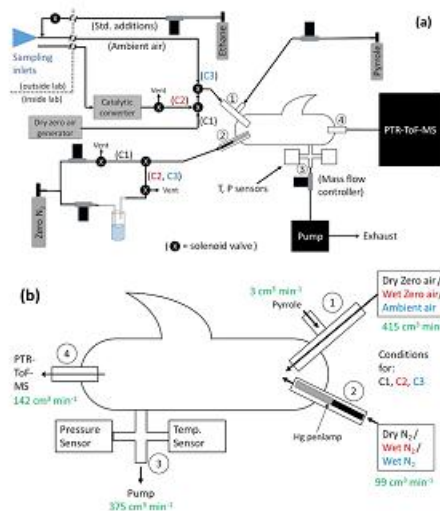
6169

**Table 3.** Summary of ancillary measurements used for OH reactivity calculations.

Species	Technique	LOD (ppb) <sup>a</sup> / Time resolution (min)	Mixing ratios (ppbv)	Minimum	Maximum	Average <sup>b</sup>
54 VOCs:	GC-FID (NMHCs)	0.01–0.05 / 60	12 <sup>c</sup>	1080	33	
	GC-MS (OVOCs)	0.02–0.09 / 90				
14 Alkanes <sup>d</sup> ; 13 Alkenes/Alkynes <sup>e</sup> ; 7 Aromatics <sup>f</sup> ; 22 OVOCs <sup>g</sup>						
NO	Chemiluminescence (Thermo 42i-TLE)	0.05 / 2	<LOD	290	12 ± 36	
NO <sub>2</sub>	Chemiluminescence (Thermo 42i-TLE)	0.1 / 2	<LOD	56	13 ± 8	
Ozone	UV absorption (Thermo 49)	0.1 / 2	<LOD	37	10 ± 9	

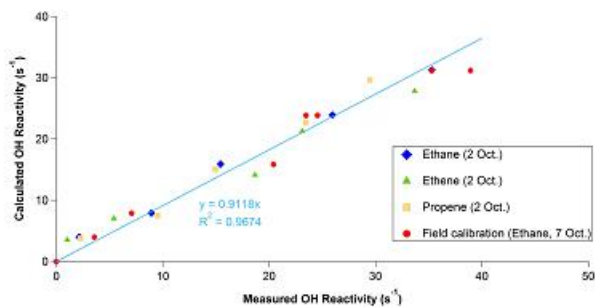
<sup>a</sup> Limit of detection (3 $\sigma$ );  
<sup>b</sup> for entire campaign;  
<sup>c</sup> Measured by the NMHC-GC;  
<sup>d</sup> Measured by the OVOC-GC;  
<sup>e</sup> Sum of all VOCs.

6170



**Figure 1.** Schematic of (a) the entire CRM instrument and (b) the CRM reactor (adapted from (Sinha et al., 2008b)). In (a), gas line connections are indicated by solid black lines. Conditions for the C1, C2, and C3 measurements are represented in both panels by black, red, and blue fonts, respectively. Typical flows through each arm are shown in green fonts adjacent to the respective arms in (b).

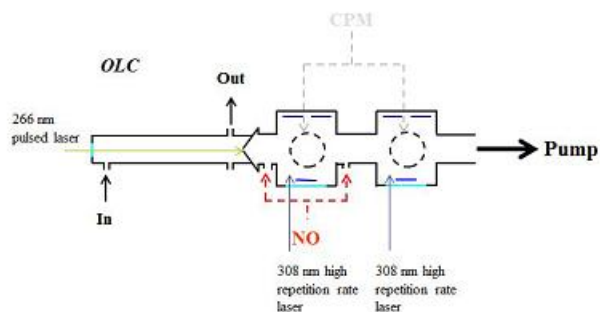
6171



**Figure 2.** Experimental investigation of the deviation from pseudo first-order kinetics for the MD-CRM measurements. Laboratory (2 October) and field (7 October) additions of standard gases are shown on this figure. Ambient measurements must be multiplied by 0.91 when the CRM instrument is run at an effective pyrrole-to-OH ratio of 1.7.

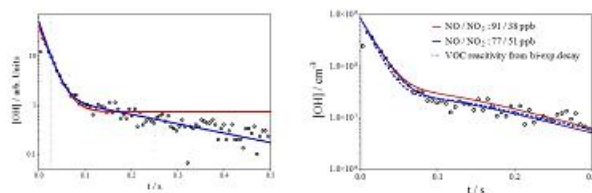
6172





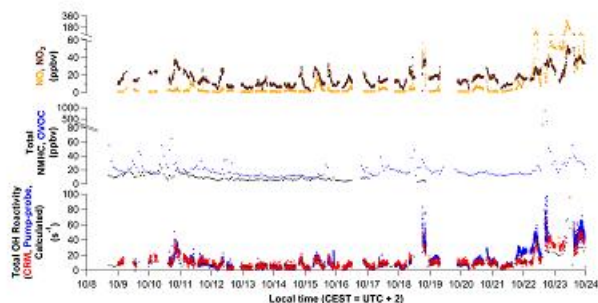
**Figure 3.** Schematic of the UL-FAGE instrument, as configured for OH reactivity measurement.

6173



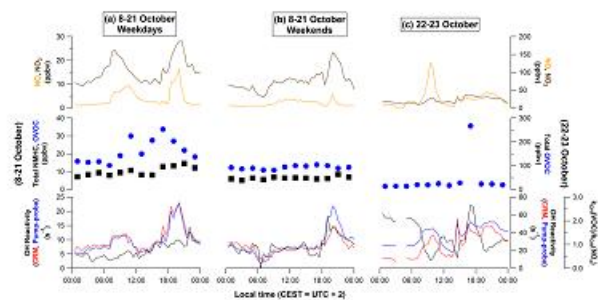
**Figure 4.** Typical OH decay monitored by the UL-FAGE instrument under high  $\text{NO}_x$  conditions. Left panel: mono (red, fitting window: 0.025–0.2 s) and bi-exponential (blue, fitting window: 0.025–0.9 s) fits of the experimental data shown as plain lines. Right panel: comparison of the experimental trace with model simulations (see text and Table S3), VOC concentrations have been adjusted to reproduced the experimental decay. Plain red line: measured NO and  $\text{NO}_2$  mixing ratios. Plain blue line: NO and  $\text{NO}_2$  mixing ratios calculated after addition of  $\text{O}_3$  within the photolysis cell. Dotted blue line: VOC reactivity at the value deduced from the bi-exponential decay.

6174



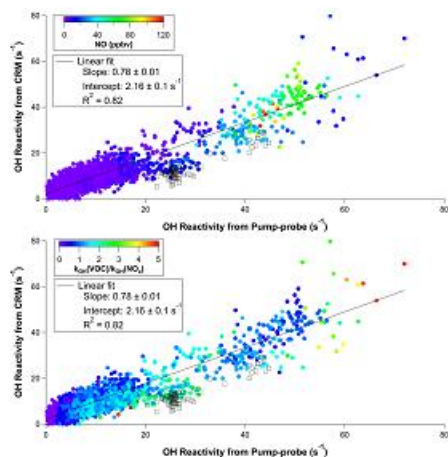
**Figure 5.** Time series of ambient OH reactivity measurements from the CRM (red points) and the pump-probe (blue points) instruments. OH reactivity values calculated from collocated VOC and NO<sub>x</sub> measurements are also shown (black points). Note the split axes for the NO<sub>x</sub> (top panel) and OVOC (center panel) traces.

6175



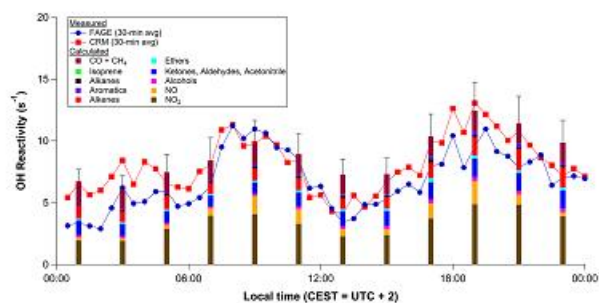
**Figure 6.** Diel averages of NO and NO<sub>2</sub> mixing ratios (top panels), and total NHMC and OVOC mixing ratios (middle panels). Measured OH reactivity values (bottom panels) for (a) weekdays from 8–21 October, (b) weekends from 8–21 October, and (c) 22–23 October are shown as lines. Note that the scale for (a) and (b) is displayed on the left y-axes, and the scale for (c) is displayed on the right y-axes. The averaging period for all data is 30 min, except for NMHC and OVOC mixing ratios, which are averaged over a period of 90 min. Also note the absence of NMHC data for 22–23 October due to a failure of one of the GC instruments (see text).

6176



**Figure 7.** Scatter plot of OH reactivity measurements (CRM vs. pump-probe) as a function of NO mixing ratios (top) and as a function of the ratio of OH reactivity from VOCs to OH reactivity from NO<sub>x</sub> (bottom). Black squares show measurements performed from 19:00 LT on 21 October to 07:30 LT on 22 October, when significant differences were observed between the CRM and pump-probe measurements (see text). Note that the pump-probe measurements have been averaged to match the time stamp and the averaging time of the CRM measurements.

6177



**Figure 8.** Diel averages from 10–16 October of the measured (lines and markers, 30 min averages) and calculated (bars, 2 h averages) for the time periods during which OH reactivity, VOCs, and NO<sub>x</sub> were measured concurrently. Error bars represent 1 $\sigma$  uncertainties.

6178

# Quantification of OH and HO<sub>2</sub> radicals during the low-temperature oxidation of hydrocarbons by Fluorescence Assay by Gas Expansion technique

Marion Blocquet<sup>a</sup>, Coralie Schoemaeker<sup>a</sup>, Damien Amedro<sup>a</sup>, Olivier Herbinet<sup>b</sup>, Frédérique Battin-Leclerc<sup>b</sup>, and Christa Fittschen<sup>a,1</sup>

<sup>a</sup>PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, Unité Mixte de Recherche 8522, Université Lille Nord de France, F-59650 Villeneuve d'Ascq, France; and <sup>b</sup>Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Centre National de la Recherche Scientifique–Université de Lorraine, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, 54001 Nancy, France

Edited by C. Bradley Moore, University of California, Berkeley, CA, and approved November 1, 2013 (received for review August 7, 2013)

**•OH and •HO<sub>2</sub> radicals are known to be the key species in the development of ignition. A direct measurement of these radicals under low-temperature oxidation conditions (T = 550–1,000 K) has been achieved by coupling a technique named fluorescence assay by gas expansion, an experimental technique designed for the quantification of these radicals in the free atmosphere, to a jet-stirred reactor, an experimental device designed for the study of low-temperature combustion chemistry. Calibration allows conversion of relative fluorescence signals to absolute mole fractions. Such radical mole fraction profiles will serve as a benchmark for testing chemical models developed to improve the understanding of combustion processes.**

HOx radicals | autoignition

In the context of a needed significant reduction of the emission of greenhouse gases, understanding the autoignition chemistry of hydrocarbons and biofuels is of critical importance to allow the development of new combustion strategies for clean and efficient internal combustion engines (1). Advanced combustion concepts that rely on compression self-ignition (1, 2), as well as the improvement of safety in oxidation processes (3), demand an improved understanding of the reaction kinetics governing the detailed mechanisms of organic compounds, particularly in the low-temperature oxidation regime. The chemistry of oxidation and autoignition is governed by species, with unpaired electrons, called free radicals, which are present in trace amounts. Among free radicals important in oxidation are H atoms, alkyl radicals, and hydroxyl (•OH) or hydroperoxy (•HO<sub>2</sub>) radicals, the last two being the most important. It is then of critical importance for a better understanding of this chemistry to develop methods to measure radicals under all possible reaction conditions governing autoignition, including low-temperature oxidation (below 1,000 K).

Because •OH radicals are present in relatively high concentrations at high temperatures, they have been measured for a long time in flames by molecular beam mass spectrometry (4) and by laser-based methods such as laser-induced fluorescence (LIF) or absorption spectroscopy (5, 6). The detection of •HO<sub>2</sub> radicals has recently been achieved in a flame using a photo-fragmentation laser-induced fluorescence technique (7) as well as during the oxidation of dimethylether in a laminar flow reactor using midinfrared Faraday rotation spectroscopy (8). A method to measure the ratio between •HO<sub>2</sub> and •RO<sub>2</sub> radicals based on electron spin resonance spectroscopy was proposed by Carlier and Sochet (9) but has never been applied to real hydrocarbons and low-temperature oxidation.

H atoms (10) or •OH radicals (11) were also followed under high-temperature (T > 1,200 K) shock tube conditions. Finally, planar LIF using a laser sheet has been used in optical access engines to image OH radical concentrations to map the hot combustion zones (12). This technique does not directly give

access to a real quantitative measurement of the radical concentration due to differences in quenching and line broadening caused by local gradients of fuel/air equivalence ratio and temperature (13).

In this work, we present the coupling of an optical technique named Fluorescence Assay by Gas Expansion (FAGE), initially designed for the measurement of absolute concentrations of •OH and •HO<sub>2</sub> radicals in the atmosphere (14), to a combustion device called a jet-stirred reactor (JSR), with the goal of quantifying both radicals under reaction conditions similar to those found before development of autoignition (2). A JSR allows studying gas-phase reactions at temperatures up to 1,000 K without external radical production. Such measurements will be particularly valuable for improving knowledge of the chemistry and detailed kinetic models in the temperature zone (650–900 K), in which reaction mechanisms are the most complex and the kinetic data are the least accurate (15).

The schematic reaction mechanism currently accepted for the low-temperature combustion of many typical hydrocarbon fuel molecules is shown in Fig. 1, in which the key reactions are numbered to facilitate the following discussion. The starting point of the chain reaction leading to ignition is the reaction of a hydroxyl radical (•OH), the main chain carrier, with the fuel molecule, named hereafter RH. Abstraction of an H atom by the OH radical (reaction 1) leads to formation of a radical R•. At low temperatures (below around 750 K), R• rapidly yields a peroxy radical (ROO•) after a barrierless reaction with an oxygen molecule (reaction 2). This ROO• radical leads then to the formation of hydroperoxides and an •OH radical, mainly by a complex mechanism involving two isomerizations and addition of a second oxygen molecule, not described here. The obtained

## Significance

The design of internal combustion engines relies on a good understanding of the kinetic mechanism of the autoignition of hydrocarbons. •OH and •HO<sub>2</sub> radicals are known to be the key species governing all stages of the development of ignition. A direct measurement of these radicals under low-temperature oxidation conditions has been achieved by coupling the fluorescence assay by gas expansion technique, an experimental technique designed for the quantification of these radicals in the free atmosphere, to a jet-stirred reactor, an experimental device designed for the study of low-temperature combustion chemistry.

Author contributions: C.S., O.H., F.B.-L. and C.F. designed research; M.B. and D.A. performed research; M.B., C.S., and C.F. analyzed data; and F.B.-L. and C.F. wrote the paper.

The authors declare no conflict of interest.

This article is a PNAS Direct Submission.

<sup>1</sup>To whom correspondence should be addressed. E-mail: christa.fittschen@univ-lille1.fr.

This article contains supporting information online at [www.pnas.org/lookup/suppl/doi:10.1073/pnas.1314968110/-DCSupplemental](http://www.pnas.org/lookup/suppl/doi:10.1073/pnas.1314968110/-DCSupplemental).

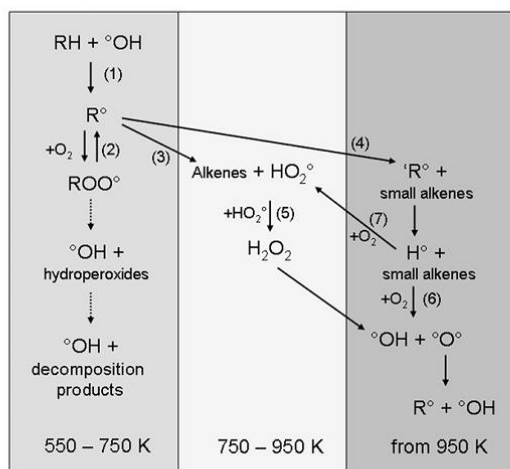


Fig. 1. Simplified scheme of the mechanism of oxidation of hydrocarbons (dotted arrows represent a succession of several elementary steps).

hydroperoxides can easily decompose giving two radicals, including a second  $\bullet\text{OH}$  radical. This degenerate chain-branching reaction explains the high reactivity of hydrocarbon/oxygen mixtures at low temperatures.

An increase in temperature enhances the reversibility of reaction 2, thus hindering the formation of peroxy radicals and consequently of  $\bullet\text{OH}$  radicals. At moderate temperatures (between around 750 and 950 K), the radical  $\text{R}\bullet$  reacts with oxygen, yielding an unsaturated hydrocarbon (named alkenes in Fig. 1) and an  $\bullet\text{HO}_2$  radical (reaction 3), or, if temperature is high enough, decomposes into a small alkene and another radical  $\text{R}'\bullet$  (reaction 4).  $\bullet\text{HO}_2$  radicals are much less reactive than  $\bullet\text{OH}$  radicals and mainly react in a termination step leading to hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (reaction 5). This reduced importance of degenerate chain-branching reactions in favor of chain-terminating reactions leads to a slowdown of the reactivity and explains the occurrence of a feature specific to mixtures of organic compounds with oxygen (16): the commonly called “negative temperature coefficient” (NTC) zone; i.e., a zone (usually around 650 K under atmospheric pressure) where the reactivity decreases with increasing temperature.

With further increased temperature, the decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  leading to two  $\bullet\text{OH}$  radicals becomes faster and is the dominant degenerate chain-branching reaction, again promoting high reactivity. Above around 950 K, small hydrocarbon radicals such as obtained by reaction 4 can in turn decompose, leading to alkenes and  $\bullet\text{H}$  atoms. The reaction of an  $\bullet\text{H}$  atom with oxygen at high temperatures leads to an  $\bullet\text{OH}$  radical and to an  $\bullet\text{O}\bullet$  atom (reaction 6), which in turn regenerates an  $\bullet\text{OH}$  radical by H abstraction from the fuel. Reaction 6 is a true branching step, ensuring the full development of ignition and complete combustion. However, the pressure-dependent reaction 7 can compete with reaction 6, depending on temperature and pressure, and leads to the formation of the less reactive  $\bullet\text{HO}_2$  radicals.

This scheme shows clearly the critical importance of  $\bullet\text{OH}$  and  $\bullet\text{HO}_2$  radicals in all stages linked to the development of ignition. The purpose of this study is therefore to present an experimental device allowing the quantification of both radicals under conditions observed during the reaction period before the auto-ignition of hydrocarbons. *n*-Butane has been studied as it is the

smallest hydrocarbon structure that exhibits an oxidation behavior representative to species commonly present in gasoline and diesel fuels.

The goal of this work was to reproduce the chemistry leading to this phenomenon rather than to observe unsteady phenomena directly such as autoignition. For this purpose, a heated JSR has been used, a device that has already been used many times for studying the chemistry of organic compounds before ignition (15). Note that this reactor has been recently used to follow the formation of alkylhydroperoxides (17) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  (18) through its coupling with a reflectron time-of-flight mass spectrometer and cw-Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) cell, respectively. CRDS is known to be a very sensitive technique to measure  $\bullet\text{HO}_2$  radicals, but surprisingly these radicals could not be detected in these experiments, even though concentrations much above the detection limit of this technique (19, 20) were expected (18).

## Results and Discussion

FAGE is a highly sensitive method for quantifying  $\bullet\text{OH}$  and  $\bullet\text{HO}_2$  radicals, originally designed for the quantification of these radicals in the free atmosphere. Mole fractions of  $\bullet\text{OH}$  and  $\bullet\text{HO}_2$  radicals found in the atmosphere are typically 0.2 and 8 ppt, respectively (21). Today eight research groups in the world have operational FAGE systems (22–28), but all of them are used in research solely linked to atmospheric chemistry. To our knowledge, no other work has been published where the advantages of radical detection by FAGE technique are exploited in the field of combustion research.

FAGE is based on LIF after expansion of the gas mixture (in general, the ambient atmosphere) through a small orifice (few 100  $\mu\text{m}$  to 1 mm) to pressures of around 0.5 torr.  $\bullet\text{HO}_2$  radicals, which do not fluoresce, are converted to  $\bullet\text{OH}$  radicals by their fast reaction with NO. Indirect detection of  $\bullet\text{HO}_2$  after conversion to  $\bullet\text{OH}$  radicals through addition of NO to the reaction system is a common technique (29), leading possibly to complications due to the reaction of NO with other intermediates. In the case of FAGE, however, NO is added only after the expansion of the gas mixture into the FAGE cell; i.e., when the reaction system is already at low temperature and pressure. Recent experiments have shown that, even under these conditions,  $\bullet\text{RO}_2$  radicals might also be converted to  $\bullet\text{OH}$  radicals in a two-step reaction sequence with the conversion efficiency depending strongly on the NO concentration (30). In the present experiments, the NO concentration was kept very low (*SI Text*) and no interference has been detected.

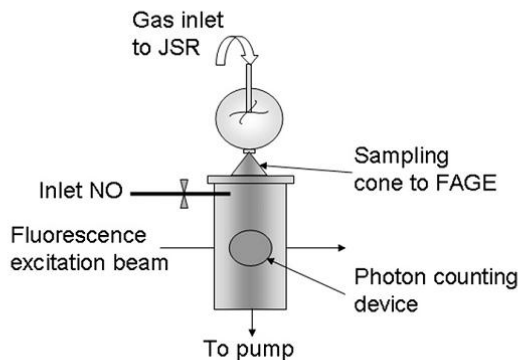


Fig. 2. Simplified scheme of the experimental device (not to scale). The upper part (JSR) is at atmospheric pressure and heated at high temperatures, and the lower part (FAGE) is at low pressure (<1 torr) and ambient temperature.

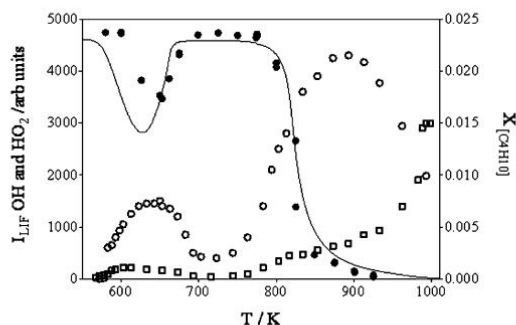


Fig. 3.  $\bullet$ OH ( $\square$ ) and  $\bullet$ HO<sub>2</sub> ( $\circ$ ) radical fluorescence intensity signals (in arbitrary units; *Left y axis*) as a function of temperature, as well as experimental ( $\bullet$ ) and predicted (black line; see *SI Text* for details) *n*-butane mole fraction profiles (18) (*Right y axis*).

The FAGE system of Lille has been described in detail several times (31–33), so only its coupling with the JSR will be described here. The spherical quartz JSR (diameter around 5.5 cm), in which a gas mixture is continuously flowing, was operated at atmospheric pressure and was electrically heated to a constant temperature for each data point of a temperature profile (see Figs. 3 and 4). This type of reactor, which can be heated up to 1,200 K, is well adapted for mechanistic studies (see *SI Text* for more details): the gas phase within the reactor is well stirred, meaning that concentrations and temperatures are close to homogenous.

As schematically shown in Fig. 2, the JSR was adapted for the coupling with the FAGE system by transforming the gas exhaust from the usual tube into an orifice with a diameter of 7 mm. Only a small fringe of roughly 2 mm at the rim of the opening was kept to maintain the heating coils. The inlet of the FAGE was made from a stainless-steel cone with an orifice of 400  $\mu$ m: this cone was placed in the center of the exhaust hole of the JSR. The exhaust of the JSR was not connected leak tight to the FAGE inlet to avoid perturbing the chemistry within the JSR; the air intake into the FAGE is higher than the output of the JSR. For calibration purposes, it has been estimated from flow rate measurements that the gas mixture of the JSR is diluted by a factor of 2.6–5.2 during the intake into the FAGE (*SI Text*). This contamination with ambient laboratory air has no impact on the chemistry, because ambient indoor air contains only extremely low radical concentrations. A loss of  $\bullet$ OH radicals during the short transition period from the JSR to the FAGE inlet due to reaction with trace gases possibly present in the laboratory air can safely be neglected compared with the concentration of *n*-butane and its oxidation products. The JSR is surrounded by a Plexiglas cylinder to avoid air drafts: for a few experiments, this cylinder has been flooded with N<sub>2</sub> (Alpha 3.0), and no differences have been observed in the LIF signal.

Fig. 3 shows the  $\bullet$ OH and  $\bullet$ HO<sub>2</sub> profiles obtained during the oxidation of a mixture of 2.3% *n*-butane/13% O<sub>2</sub> in helium at a residence time of 6 s within the JSR. Each data point of such a profile is the result of an individual experiment: the electrical heating of the JSR is set to obtain the desired temperature, the gas flows are adapted to keep the residence time constant (the change in gas density with temperature needs to be taken into account), and once the chemical system has stabilized to the new conditions, the steady-state concentrations of the different species are measured at the exit of the JSR. Fig. 3 also presents the *n*-butane mole fraction profile measured by gas chromatography under the same conditions (18). The reaction starts when the JSR temperature reaches around 600 K, visible through a sharp increase in  $\bullet$ OH and  $\bullet$ HO<sub>2</sub> LIF signal following the evolution of the

*n*-butane consumption. The LIF signal intensity reaches a maximum for both radicals roughly at the same JSR temperature at which the *n*-butane concentration reaches a minimum. When further increasing the temperature of the JSR, the NTC zone is clearly visible above 650 K, the LIF intensity decreases to a minimum for both radicals, but nonzero LIF signal is still present near 700 K, a temperature for which no conversion of *n*-butane is observed. Further increase of the JSR temperature leads to a second increase in reactivity with an initially steeper rise in the  $\bullet$ HO<sub>2</sub> signal compared with that of the  $\bullet$ OH signal. Above 900 K, the  $\bullet$ HO<sub>2</sub> signal decreases again, whereas the  $\bullet$ OH signal sharply rises.

Because FAGE is based on LIF, it is only a relative method, and a calibration is needed for obtaining absolute concentrations. Different calibration techniques have been developed for the quantification of radicals in the atmosphere (34). One of these methods, based on the photolysis of H<sub>2</sub>O, has been set up for the FAGE system in Lille. However, it cannot be applied straightforward for the calibration of the measurements presented in this work because typical radical concentrations in atmospheric chemistry and in combustion systems differ by many orders of magnitude, especially for HO<sub>2</sub> radicals (parts per trillion in the atmosphere, parts per million in combustion systems). Thus, the FAGE detection system, if directly used in the “atmospheric” configuration, would saturate when analyzing combustion exhaust gases and the sensitivity of the instrument has been attenuated (*SI Text*).

However, the calibration system is designed for generating typical atmospheric concentrations, and therefore the signals would be very weak if the “atmospheric” calibration system would be used in the attenuated “combustion” configuration. An attempt has nevertheless been made to convert relative LIF signals into absolute concentrations and then into mole fractions for both,  $\bullet$ OH and  $\bullet$ HO<sub>2</sub> radicals. The profiles are shown in Fig. 4, together with model predictions.

For this purpose, several corrections have been applied to the calibration factors such as obtained by the atmospheric calibration system (for details, see *SI Text*). Note that the mole fractions shown for both radicals in Fig. 4 are probably only lower limits, because (i) the dilution factor (*SI Text*) has been calculated by considering that the JSR reactor flow is completely sampled into the FAGE, which is probably not true, and (ii) loss of radicals can be expected between the exit of the JSR and the expansion into the FAGE.  $\bullet$ OH radicals are much more reactive than  $\bullet$ HO<sub>2</sub> radicals and therefore their concentration will probably decrease faster. Therefore, the agreement between the model and the measurement is excellent for the maximal mole fractions of  $\bullet$ HO<sub>2</sub> radicals at both temperatures with the model predicting somewhat higher  $\bullet$ HO<sub>2</sub> concentrations. As for the concentration of  $\bullet$ OH

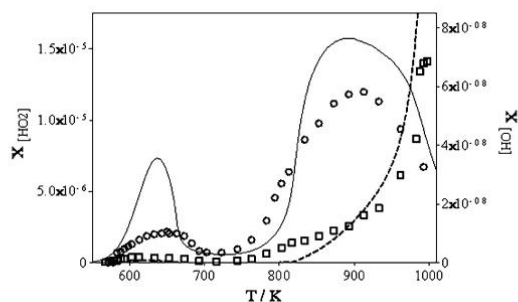


Fig. 4. Estimated  $\bullet$ OH ( $\square$ ) and  $\bullet$ HO<sub>2</sub> ( $\circ$ ) radical mole fractions obtained from calibrated LIF signals compared with predictions using a detailed kinetic model (18).

radicals, the model underpredicts the concentration at nearly all temperatures; only at temperatures above 900 K is the measured OH concentration lower than the predicted.

### Summary

We have presented here direct measurements of  $\bullet\text{OH}$  and  $\bullet\text{HO}_2$  radical profiles under combustion conditions combining the advantages of a radical detection by FAGE to a chemical reactor well adapted for studying low-temperature combustion phenomena, a JSR. Although the absolute concentrations are somewhat uncertain due to calibration and sampling issues, the relative temperature profiles are well defined. Such measurements will certainly lead to a big step forward in refining current

models of combustion chemistry, as these radical profiles will be a powerful benchmark for testing models that have so far been developed mostly on the basis of concentration profiles for stable species only.

**ACKNOWLEDGMENTS.** PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère participates in the Institut de Recherche en Environnement Industriel financed by the Région Nord Pas-de-Calais, the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, the Centre National de la Recherche Scientifique, and the European Regional Development Fund. This project was supported by the French Agence Nationale de la Recherche under Contract ANR-11-LabEx-0005-01 "Chemical and Physical Properties of the Atmosphere," by the European Commission through the "Clean ICE" Advanced Research Grant of the European Research Council, and by European Cooperation in Science and Technology Action CM0901.

1. Lu X, Han D, Huang Z (2011) Fuel design and management for the control of advanced compression-ignition combustion modes. *Prog Energ Combust* 37(6):741–783.
2. Westbrook CK, Mizobuchi Y, Poinot TJ, Smith PJ, Warnatz J (2005) Computational combustion. *Proc Combust Inst* 30(1):125–157.
3. Pasman HJ, et al. (2005) Playing with fire—safety and reaction efficiency research on gas phase hydrocarbon oxidation processes: Project SAFEKINEX. *Process Saf Environ* 83(4):317–323.
4. McEnally CS, Pfeiffer LD, Atakan B, Kohse-Höinghaus K (2006) Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap. *Prog Energ Combust* 32(3):247–294.
5. Cheskis S, Goldman A (2009) Laser diagnostics of trace species in low-pressure flat flame. *Prog Energ Combust* 35(4):365–382.
6. Mercier X, Therrien E, Pauwels JF, Desgroux P (1999) Cavity ring-down measurements of OH radical in atmospheric premixed and diffusion flames. A comparison with laser-induced fluorescence and direct laser absorption. *Chem Phys Lett* 299(1):75–83.
7. Johansson O, et al. (2011) Photofragmentation laser-induced fluorescence imaging in premixed flames. *Combust Flame* 158(10):1908–1919.
8. Brumfield B, Sun W, Ju Y, Wysocki G (2013) Direct in situ quantification of  $\text{HO}_2$  from a flow reactor. *J Phys Chem Lett* 4(6):872–876.
9. Carlier M, Sochet L-R (1983) Quantitative measurements of hydroperoxy and alkylperoxy radicals in gas-phase oxidation reactions from overlapping electron paramagnetic resonance spectra. *J Chem Soc Faraday Trans* 79(4):815–821.
10. Fernandes R, Fittschen C, Hippler H (2009) Kinetic investigations of the unimolecular decomposition of dimethylether behind shock waves. *React Kinet Catal Lett* 96(2): 279–289.
11. Hong Z, Cook RD, Davidson DF, Hanson RK (2010) A shock tube study of  $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{OH} + \text{M}$  using laser absorption of  $\text{H}_2\text{O}$  and OH. *J Phys Chem A* 114(18):5718–5727.
12. Dec JE (2009) Advanced compression-ignition engines—understanding the in-cylinder processes. *Proc Combust Inst* 32(2):2727–2742.
13. Singh S, Musculus MPB, Reitz RD (2009) Mixing and flame structures inferred from OH-PLIF for conventional and low-temperature diesel engine combustion. *Combust Flame* 156(10):1898–1908.
14. Heard DE, Pilling MJ (2003) Measurement of OH and  $\text{HO}_2$  in the troposphere. *Chem Rev* 103(12):5163–5198.
15. Battin-Leclerc F, et al. (2011) Towards cleaner combustion engines through ground-breaking detailed chemical kinetic models. *Chem Soc Rev* 40(9):4762–4782.
16. Westbrook CK (2000) Chemical kinetics of hydrocarbon ignition in practical combustion systems. *Proc Combust Inst* 28(2):1563–1577.
17. Battin-Leclerc F, et al. (2010) Experimental confirmation of the low-temperature oxidation scheme of alkanes. *Angew Chem Int Ed Engl* 49(18):3169–3172.
18. Bahrini C, et al. (2012) Quantification of hydrogen peroxide during the low-temperature oxidation of alkanes. *J Am Chem Soc* 134(29):11944–11947.
19. Bahrini C, Parker A, Schoemaeker C, Fittschen C (2010) Direct Detection of  $\text{HO}_2$  radicals in the vicinity of  $\text{TiO}_2$  photocatalytic surfaces using cw-CRDS. *Appl Catal B* 99(3–4):413–419.
20. Thiebaud J, Crunaire S, Fittschen C (2007) Measurements of line strengths in the 2nu1 band of the  $\text{HO}_2$  radical using laser photolysis/continuous wave cavity ring-down spectroscopy (cw-CRDS). *J Phys Chem A* 111(30):6959–6966.
21. Dusanter S, Vimal D, Stevens PS, Volkamer R, Molina LT (2009) Measurements of OH and  $\text{HO}_2$  concentrations during the MCMA-2006 field campaign. Part 1: Deployment of the Indiana University laser-induced fluorescence instrument. *Atmos Chem Phys* 9(5):1665–1685.
22. Brune WH, Stevens PS, Mather JH (1995) Measuring OH and  $\text{HO}_2$  in the troposphere by laser-induced fluorescence at low pressure. *J Atmos Sci* 52(19):3328–3336.
23. Kanaya Y, Sadanaga Y, Hirokawa J, Kajii Y, Akimoto H (2001) Development of a ground-based LIF instrument for measuring HOx radicals: Instrumentation and calibrations. *J Atmos Chem* 38(1):73–110.
24. Fuchs H, Holland F, Hofzumahaus A (2008) Measurement of tropospheric  $\text{RO}_2$  and  $\text{HO}_2$  radicals by a laser-induced fluorescence instrument. *Rev Sci Instrum* 79(8):084104.
25. Kubistin D, et al. (2010) Hydroxyl radicals in the tropical troposphere over the Suriname rainforest: Comparison of measurements with the box model MECCA. *Atmos Chem Phys* 10(19):9705–9728.
26. Creasey DJ, Halford-Maw PA, Heard DE, Pilling MJ, Whitaker BJ (1997) Implementation and initial deployment of a field instrument for measurement of OH and  $\text{HO}_2$  in the troposphere by laser-induced fluorescence. *J Chem Soc Faraday Trans* 93(16):2907–2913.
27. Yoshino A, et al. (2006) Measurement of total OH reactivity by laser-induced pump and probe technique—comprehensive observations in the urban atmosphere of Tokyo. *Atmos Environ* 40(40):7869–7881.
28. Dusanter S, et al. (2009) Measurements of OH and  $\text{HO}_2$  concentrations during the MCMA-2006 field campaign: Part 2: Model comparison and radical budget. *Atmos Chem Phys* 9(18):6655–6675.
29. Bohn B, Zetzsch C (1998) Formation of  $\text{HO}_2$  from OH and  $\text{C}_2\text{H}_2$  in the presence of  $\text{O}_2$ . *J Chem Soc Faraday Trans* 94(9):1203–1210.
30. Fuchs H, et al. (2011) Detection of  $\text{HO}_2$  by laser-induced fluorescence: Calibration and interferences from  $\text{RO}_2$  radicals. *AMT* 4(6):1209–1225.
31. Amedro D, Miyazaki K, Parker A, Schoemaeker C, Fittschen C (2012) Atmospheric and kinetic studies of OH and  $\text{HO}_2$  by the FAGE technique. *J Environ Sci (China)* 24(1): 78–86.
32. Amedro D, Parker AE, Schoemaeker C, Fittschen C (2011) Direct observation of OH radicals after 565 nm multi-photon excitation of  $\text{NO}_2$  in the presence of  $\text{H}_2\text{O}$ . *Chem Phys Lett* 513(1–3):12–16.
33. Parker A, Amedro D, Schoemaeker C, Fittschen C (2011) OH reactivity measurements by FAGE. *EEMJ* 10(1):107–114.
34. Dusanter S, Vimal D, Stevens PS (2008) Technical note: Measuring tropospheric OH and  $\text{HO}_2$  by laser-induced fluorescence at low pressure. A comparison of calibration techniques. *Atmos Chem Phys* 8(2):321–340.

# Supporting Information

Blocquet et al. 10.1073/pnas.1314968110

## SI Text

### Additional Details About the Experimental Facility

The oxidation of *n*-butane was performed using a spherical fused silica jet-stirred reactor (JSR). This is an isothermal and isobaric continuous flow reactor working under steady state, which is well adapted to kinetic studies. It was designed to obtain homogeneous concentrations and temperatures of the gas phase inside the reactor for residence times between 0.5 and 10 s. Radicals exiting the reactor were analyzed by Fluorescence Assay by Gas Expansion (FAGE).

**The JSR.** This type of reactor was already used for numerous gas-phase kinetic studies (e.g., refs. 1–3). Fig. S1 shows the reactor before the insertion of the sampling cone-like nozzle. It is a spherical reactor in which diluted reactants enter through an injection cross located in its center. The diameter of the reactor is about 55 mm and its volume is about 88 cm<sup>3</sup>. It can be considered as well stirred for a mean residence time ( $\tau$ ) between 0.5 and 10 s (in the latter case, the Reynolds number is 1,070 and the recirculation ratio 127) (4). The stirring of the whole reactor volume is achieved by the mean of four turbulent gas jets injected into the reactor in different directions and produced by the four nozzles of the injection cross in the center of the reactor. Inside diameter of the nozzles is about 0.3 mm.

The quartz reactor is preceded by a quartz annular preheating zone in which the temperature of the gas is increased up to the reactor temperature before being injected into the reactor. The annular preheater is made of two concentric tubes, the inter-annular distance of which is about 0.5 mm. The residence time of the gas mixture inside the annular preheater is very short compared with its residence time inside the reactor (about a few percent). Both spherical reactor and annular preheating zone are heated by the mean of “Thermocoax” heating resistances rolled up around their wall. Reaction temperature measurement is made by means of a thermocouple K (Thermocoax), which is located inside the intraannular space of the preheating zone and the extremity being placed at the level of the injection cross. One other thermocouple is placed between the heating resistances and the reactor wall for temperature regulation (Fig. S1). The dilution was large enough so that a maximum temperature increase of 5 K with respect to the set temperature is obtained due to exothermicity of the reaction when starting the reactive gases feeding. The temperatures are controlled by a multi-channel regulator (HORST). The gases were provided by Messer (purity of 99.95%). Gas flows were controlled by Bronkhorst mass flow controllers.

**FAGE Analysis.** The University of Lille FAGE (UL-FAGE) instrument has been detailed previously and shall be described only briefly here. It is designed to determine the absolute concentration of •OH and •HO<sub>2</sub> in the atmosphere. Its measurement principle is based on laser-induced fluorescence (LIF) of •OH collected around 308 nm [A-X (0-0)] at low pressure (0.5 torr) after an excitation by a high repetition rate dye laser (Sirah Precision Scan) at 308.244 nm [Q<sub>1</sub>(3)]. The fluorescence signal can be temporally separated from the excitation thanks to the low pressure, reducing the quenching and increasing the fluorescence lifetime. To achieve these conditions, the ambient air (in this experiment, the outlet of the JSR) is pumped continuously through a 400- $\mu$ m aperture into the cells at a flow rate of around 1.2 L/min (see further down). This nozzle is connected to a White cell to

directly detect •OH, while NO can be added a few centimeters downstream of the inlet orifice to convert •HO<sub>2</sub> into •OH.

The LIF signal from the excited •OH is detected perpendicular to the excitation beam and quantified by photon counting using a gated Channel Photon Multiplier module (Perkin-Elmer).

The measurement cycle consists in 20-s “ON” resonance, i.e., on the •OH peak to measure the fluorescence, followed by 20-s “OFF” resonance to measure the background, and 20 s to go back to the ON resonance conditions. This method allows to account only for fluorescence photons, which stem from •OH radicals, i.e., any fluorescence photons due to a broadband fluorescence of other species in the reaction mixture, i.e., polycyclic aromatic hydrocarbons, would be subtracted by this method. The wavelength of the laser is kept precisely on the •OH peak using a reference cell where a stable concentration of •OH radicals is produced by thermolysis of water: a small fraction of the laser beam is deviated into this reference cell and the fluorescence intensity measured in the reference cell served as control for the long-term stability of the •OH fluorescence signal.

To access the absolute concentrations, calibrations are made using a calibration cell in which air with a known water vapor concentration is photolysed at 184.9 nm by a mercury lamp, producing an equal and known concentration of •OH and •HO<sub>2</sub>. The lamp flux is indirectly measured by actinometry on ozone, produced simultaneously by oxygen photolysis at the same wavelength.

The detection limit of the instrument is on the order of  $3.7 \times 10^5$  molecule-cm<sup>-3</sup> on •OH, for a time resolution of 1 min. The detection limit for •HO<sub>2</sub> radicals is somewhat lower, because the conversion of •HO<sub>2</sub> into •OH is not complete: therefore, the detection limit depends on the added NO concentration (see further down). However, radical concentrations in combustion systems are many orders of magnitude higher than in the atmosphere, and this is especially true for •HO<sub>2</sub> radicals. Therefore, the sensitivity of the instrument had to be drastically lowered to avoid saturation of the signal. Two methods for attenuating the sensitivity of the instrument have been used:

- i) the energy of the fluorescence excitation laser has been decreased by a factor of 2 compared with the “atmospheric” configuration when measuring •OH radical profiles and by an additional factor of 30 for all •HO<sub>2</sub> measurements using neutral density filters, and
- ii) very low NO concentration have been used for converting •HO<sub>2</sub> into •OH, leading to a decrease in sensitivity for the •HO<sub>2</sub> detection.

The reaction time for NO with the •HO<sub>2</sub> radicals is relatively short (a few milliseconds); therefore, the conversion rate increases with increasing NO concentration. This increase levels off at high NO concentrations when all •HO<sub>2</sub> radicals are converted into •OH. In Fig. S2 is shown the evolution of the fluorescence signal obtained at a constant temperature (643 K) as a function of NO concentration. The use of such low NO concentration has also the advantage that a possible interference due to RO<sub>2</sub> radicals, present in the reaction mixtures, is decreased to a minimum. As has been shown by Fuchs et al. (5), RO<sub>2</sub> radicals can, depending on their structure, lead to an interference within the FAGE, if high NO concentrations are used, that allow the two-step conversion of RO<sub>2</sub> + NO  $\rightarrow$  RO + NO<sub>2</sub>, followed by RO + O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  R<sub>(-H)</sub>O + •HO<sub>2</sub>, followed by •HO<sub>2</sub> + NO  $\rightarrow$  •OH + NO<sub>2</sub>.

For •OH radicals, a calibration carried out under the conditions of the JSR experiments yielded a sensitivity of  $f_{\bullet\text{OH}} = 3 \times 10^7$  •OH cm<sup>-3</sup>-cts<sup>-1</sup> for the FAGE system. Furthermore, the dilution of the



JSR exhaust by a factor of 2.6–5.2 with ambient air (see further down) has to be taken into account to obtain an estimation of the absolute concentration. As it has been explained before, a direct calibration with an atmospheric calibration source is not reliable, especially for  $\bullet\text{HO}_2$  radicals. Therefore, rather than determining directly a calibration factor  $f_{\bullet\text{HO}_2}$ , we have derived the calibration factor ( $f_{\bullet\text{HO}_2}$ ) from the above ( $f_{\bullet\text{OH}}$ ): with the low NO concentration used to attenuate the signal, only around 20% of all  $\bullet\text{HO}_2$  radicals are converted to  $\bullet\text{OH}$  radicals (Fig. S2). Together with the attenuated laser excitation energy (factor 30 for  $\bullet\text{HO}_2$  measurements compared with  $\bullet\text{OH}$  measurements), the following relationship is obtained:

$$f_{\bullet\text{HO}_2} = f_{\bullet\text{OH}} \times \frac{30}{0.2} = f_{\bullet\text{OH}} \times 150. \quad [\text{S1}]$$

To validate this relationship, we have measured the  $\bullet\text{HO}_2$  concentration by both methods: direct by using the “ $\bullet\text{OH}$  laser energy” and by attenuating the energy. This has been repeated at three temperatures where radical concentrations were rather low to not saturate the signal under the “ $\bullet\text{OH}$  laser energy” conditions. For all three temperatures, we have found a difference of less than 30% between the  $\bullet\text{HO}_2$  concentration directly measured and the  $\bullet\text{HO}_2$  concentration such as obtained from the above estimation.

The gas flow into the JSR is regulated by calibrated flow meters and determines the residence time of the gas mixture. In this work, a residence time of 6 s has been chosen, corresponding to flows between 460–230  $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  standard temperature and pressure in the temperature range 500–1,000 K, respectively, i.e., the gas flow into the JSR at 500 K is twice as high than at 1,000 K. This leads to different corrections to convert the relative LIF signals into a radical mole fraction:

- i) the gas intake of the FAGE is much higher than the gas outlet of the JSR, i.e., the gas from the JSR is diluted by ambient air during the expansion into the FAGE. Therefore, if the gas flow out of the JSR changes with changing reactor temperature, this dilution factor changes as well.
- ii) The expansion into the FAGE system is supersonic, and therefore the gas intake is not only determined by the size of the orifice and the pressure difference between ambient and FAGE cell (maintained at around 0.5 torr through constant, high pumping capacity), but also by the flow velocity of the gas. In addition, as the flow velocity of a supersonic expansion depends on heat capacity, the average flow velocity for helium is much higher than for  $\text{N}_2$ . Gas from the JSR consists of mostly helium, and considering that the entire JSR gas flow is sampled into the FAGE, the fraction of helium in the gas mixture expanded into the FAGE increases with decreasing JSR temperature. With the pumping capacity being constant for all experiments, this results in an increased pressure within the FAGE cell with decreasing JSR temperature.

To correct for these sampling issues, the total flow into the FAGE cell should be known at each temperature. It is, however, not straightforward to neither directly measure it nor to calculate it from fluid dynamics (the temperature of the gas mixture before expansion is not well known). Therefore, we have estimated the FAGE intake for helium and for air as follows: the limiting FAGE pressure for pure He has been determined by flooding the protection cylinder with 11  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  of He and has been 0.55 torr, indicated by the dashed line in Fig. S3. The limiting pressure for pure, ambient air has been found as 0.33 torr. By adding increasing flows of He through the JSR, the expanded gas contains more and more He and the pressure within the FAGE increases. This increase is nearly linear and reaches the maximal pressure at 2  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  (Fig. S3). We therefore estimate that the intake of the FAGE consists of 2  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  pure He. From the ratio of the

FAGE pressures in pure He and air, we estimate from proportionality a total flow of air of 1.2  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Hence, under the assumption that the entire outlet of the JSR (460–230  $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ) is sampled into the FAGE, the difference of 0.74–0.97  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  is compensated for by intake of ambient air. Therefore, the gas from the JSR is diluted by a factor of 2.6 (500 K) to 5.2 (1,000 K). The small pressure drop in the FAGE with increasing temperature in the JSR (around 10% between 500 and 1,000 K) is taken into account by simple proportionality, i.e., a LIF signal at 1,000 K and 0.36 torr translates into a 10% lower  $\bullet\text{OH}$  concentration than the same LIF signal at 500 K and 0.33 torr (the small change in quenching is neglected). This correction, however, is very small compared with the uncertainty linked to the dilution factor as well as the possible losses of radicals between JSR exhaust and FAGE expansion.

Once the LIF signals have been converted into absolute radical concentrations by applying the calibration factors  $f_{\bullet\text{OH}}$  and  $f_{\bullet\text{HO}_2}$  as well as the correction for dilution and FAGE pressure, the radical concentrations are converted into mole fractions by taking into account the different densities within the JSR at different temperatures.

#### Description of the Model Used for Simulations

The simulations were performed using the software PSR of CHEMKIN (6). The mechanism of the low-temperature oxidation of *n*-butane (available on request) has been automatically generated using EXGAS software. This software has already been used for generating mechanisms in the case of a wide range of alkanes (7, 8) and alkenes (9). The reaction mechanisms generated by EXGAS are made of three parts:

- A comprehensive primary mechanism, where the only molecular reactants considered are the initial organic compounds and oxygen. According to the reaction scheme of the oxidation of alkanes described in the main text of this paper, the reactant and the primary radicals are systematically submitted to different types of following elementary steps:
  - Unimolecular initiations involving the breaking of a C—C bond.
  - Bimolecular initiations with oxygen to produce alkyl and  $\bullet\text{HO}_2$  radicals.
  - Oxidations of alkyl radicals with  $\text{O}_2$  to form alkenes and  $\bullet\text{HO}_2$  radicals.
  - Additions of alkyl ( $\text{R}\bullet$ ) and hydroperoxyalkyl ( $\bullet\text{QOOH}$ ) radicals to an oxygen molecule.
  - Isomerizations of alkyl and peroxy radicals ( $\text{ROO}\bullet$  and  $\bullet\text{OOQOOH}$ ) involving a cyclic transition state for  $\bullet\text{OOQOOH}$  radicals ( $\bullet\text{QOOH}$  and  $\bullet\text{OOQOOH}$  are reactive intermediates in the succession of elementary steps, represented as dotted arrows in Fig. 1).
  - Decompositions of radicals by  $\beta$ -scission involving the breaking of C—C or C—O bonds for all types of radicals (for low-temperature modeling, the breaking of C—H bonds is neglected).
  - Decompositions of hydroperoxyalkyl radicals to form cyclic ethers and  $\bullet\text{OH}$  radicals.
  - Metatheses involving H abstractions by radicals from the initial reactants.
  - Recombinations of radicals.
  - Disproportionations of peroxyalkyl radicals with  $\bullet\text{HO}_2$  to produce alkylhydroperoxides and  $\text{O}_2$  (disproportionations between two peroxyalkyl radicals or between peroxyalkyl and alkyl radicals are not taken into account).
- A  $\text{C}_0$ — $\text{C}_2$  reaction base, including all of the reactions involving radicals or molecules containing less than three carbon atoms. The fact that no generic rule can be derived for the generation of the reactions involving all compounds containing less than three carbon atoms makes this reaction base necessary.

- A lumped secondary mechanism, containing the reactions consuming the  $C_3$ – $C_4$  molecular stable products of the primary mechanism. For reducing the number of reactants in the secondary mechanism, the molecules formed in the primary mechanism, with the same molecular formula and the same functional groups, are lumped into one unique species, without distinguishing between the different isomers. The writing of secondary reactions is made to promote the formation of  $C_{2+}$  alkyl radicals, the reactions of which are already included in the primary mechanism (8).

Thermochemical data for molecules or radicals were automatically calculated and stored as 14 polynomial coefficients, according

1. Bounaceur R, Da Costa I, Fournet R, Billaud F, Battin-Leclerc F (2005) Experimental and modeling study of the oxidation of toluene. *Int J Chem Kinet* 37(1):25–49.
2. Biet J, Hakka MH, Warth V, Glaude PA, Battin-Leclerc F (2008) Experimental and modeling study of the low-temperature oxidation of large alkanes. *Energy Fuels* 22(4):2258–2269.
3. Hakka MH, Glaude PA, Herbinet O, Battin-Leclerc F (2009) Experimental study of the oxidation of large surrogates for diesel and biodiesel fuels. *Combust Flame* 156(11):2129–2144.
4. Matras D, Villerma J (1973) Continuous reactor perfectly agitated by gas jets for kinetic study on rapid chemical reactions. *Chem Eng Sci* 28(1):129–137.
5. Fuchs H, et al. (2011) Detection of  $HO_2$  by laser-induced fluorescence: Calibration and interferences from  $RO_2$  radicals. *AMT* 4(6):1209–1225.
6. Pousse E, Tian ZY, Glaude PA, Fournet R, Battin-Leclerc F (2010) A lean methane premixed laminar flame doped with components of diesel fuel. Part III: Indane and comparison between n-butylbenzene, n-propylcyclohexane and indane. *Combust Flame* 157(7):1236–1260.
7. Buda F, et al. (2005) Progress toward a unified detailed kinetic model for the autoignition of alkanes from C-4 to C-10 between 600 and 1200 K. *Combust Flame* 142(1-2):170–186.
8. Warth V, et al. (1998) Computer-aided derivation of gas-phase oxidation mechanisms: Application to the modeling of the oxidation of n-butane. *Combust Flame* 114(1-2):81–102.
9. Touchard S, et al. (2005) Modeling of the oxidation of large alkenes at low temperature. *Proc Combust Inst* 30:1073–1081.
10. Muller C, Michel V, Scacchi G, Come GM (1995) Thergas—a computer-program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free-radicals in the gas-phase. *J Chim Phys* 92(5):1154–1178.
11. Benson SW (1976) *Thermochemical Kinetics* (Wiley, New York), 2nd Ed.

to the CHEMKIN II formalism (6). These data were automatically calculated using software THERGAS (10), based on the group and bond additivity methods proposed by Benson (11).

The kinetic data of isomerizations, recombinations, and the unimolecular decompositions are automatically calculated using KINGAS (8) and are based on the thermochemical kinetics methods (11) using the transition state theory or the modified collision theory. The kinetic data, for which the calculation is not possible by KINGAS (8), are estimated from correlations based on quantitative structure–reactivity relationships and obtained from a literature review (7).

## Annexe V : Valorisation

### 1) Publications

**Quantification of OH and HO<sub>2</sub> Radicals during the Low-Temperature Oxidation of Hydrocarbons by Fluorescence Assay by Gas Expansion Technique.** M. Blocquet, C. Schoemaeker, D. Amedro, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, and C. Fittschen. 2013. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110 (50): 20014–17.

**Intercomparison of the Comparative Reactivity Method (CRM) and Pump–probe Technique for Measuring Total OH Reactivity in an Urban Environment.** R. F.Hansen, M. Blocquet, C. Schoemaeker, T. Léonardis, N. Locoge, C. Fittschen, B. Hanoune, P. S. Stevens, V. Sinha, and S. Dusanter. 2015. *Atmospheric Measurement Techniques* 8 (10): 4243–64.

**IAQ determinants in a low energy school through time-resolved measurements: outdoor and indoor contributions to the indoor chemistry.** C. Schoemaeker, M. Blocquet, M. Rizk, M. Ward, M. Guglielmino, C. Liaud, M. Mendez, M. Verrielle, S. Dusanter, B. Hanoune, D. Petitprez, S. Le Calvé, N. Blond, D.Hauglustaine, P. Blondeau, N. Locoge. 2015. *Healthy Buildings Europe 2015*, Eindhoven, Netherlands, ID 532.

### 2) Communications orales

**Intercomparaison de la réactivité de OH calculée et mesurée par les techniques Pump-Probe et CRM.** M. Blocquet, R. F. Hansen, S. Dusanter, T. Leonardis, C. Schoemaeker, B. Hanoune, C. Fittschen. *Groupement Français de Cinétique et Photochimie (GFCP), Orléans, Juin 2013.*

**Réactivité de OH mesurée par FAGE : potentiel et applications. Exemple : étude de la qualité de l'air sur le campus de Lille 1.** M. Blocquet, C. Schoemaeker, C. Fittschen. *Journées Interdisciplinaires de la Qualité de l'Air (JIQA), Lille, Février 2014.*

**Etude de la réactivité de OH lors de l'oxydation du dodécane en Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique (CESAM) par la technique FAGE (Fluorescence Assay by Gas Expansion).** M. Blocquet, H. Lamkaddam, S. Batut, S. Coudert, A. Gratien, J-F. Doussin, C. Fittschen, C. Schoemaeker. *Journées des doctorants PC2A-Mines Douai, Lille, Juin 2014.*

**IAQ determinants in a Low Energy school through time-resolved measurements: outdoor and indoor contributions to the indoor chemistry.** M. Blocquet, C. Schoemaeker, M. Rizk, M. Ward, M. Guglielmino, C. Liaud, M. Mendez, M. Verrielle, S. Dusanter, B. Hanoune, D. Petitprez, S. Le Calvé, N. Blond, D. Hauglustaine, P. Blondeau, N. Locoge. *Healthy Buildings Europe 2015, Eindhoven, Pays-bas, Mai 2015.*

### **3) Posters**

**Mesure de la qualité de l'air intérieur : projet MERMAID.** M. Blocquet, M. Mendez, M. Verrielle, S. Dusanter, N. Locoge, S. Le Calvé, N. Blond, C. Fittschen, B. Hanoune, C. Schoemaeker. *Groupement Français de Cinétique et Photochimie (GFCP), Lyon, Juin 2014 et Journée des doctorants IRePSE (Institut de Recherche Pluri disciplinaire en Environnement), Lille, France, Juin 2014.*

**Détection de OH et HO<sub>2</sub> en sortie d'un Réacteur Parfaitement Agité (RPA) par technique FAGE.** M. Blocquet, C. Schoemaeker, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc and C. Fittschen. *Ecole de combustion, Chaumont sur Tharonne, France, Juin 2014.*

**OH reactivity measurement by FAGE in the atmospheric chamber CESAM during dodecane oxidation.** M. Blocquet, H. Lamkaddam, A. Gratien, J.F. Doussin, C. Fittschen, C. Schoemaeker. *Workshop OH Reactivity Specialists Uniting Meeting (ORSUM), Mainz, Allemagne, Octobre 2014.*

**Intercomparison of OH reactivity measured by the pump-probe technique and the comparative reactivity method.** M. Blocquet, R. Hansen, S. Dusanter, T. Leonardis, N. Locoge, B. Hanoune, C. Fittschen, P. Stevens, V. Sinha, C. Schoemaeker. *AtmosChemMech2014 (ACM), Davis Californie, Etats-Unis, Décembre 2014.*





**Résumé :**

Etude radicalaire de la chimie de l'Atmosphère, de l'Air Intérieur et de la Combustion "basse température" par détection de OH et HO<sub>2</sub> par technique optique de Fluorescence Induite par Laser – FAGE (Fluorescence Assay by Gas Expansion)

Les radicaux OH et HO<sub>2</sub> sont des espèces réactives majeures dans de nombreux environnements et les processus chimiques dans lesquels ils sont impliqués sont multiples et complexes. Dans l'atmosphère, OH est le principal oxydant le jour et HO<sub>2</sub> lui est fortement lié. OH a également été mesuré récemment en air intérieur, ce qui met en évidence la présence d'une réactivité rapide, potentielle source de polluants secondaires, dans les bâtiments. En combustion, OH et HO<sub>2</sub> sont également au cœur de la réactivité. Afin de mieux comprendre les processus chimiques impliquant ces radicaux et par conséquent la formation des polluants dans ces domaines d'application, le dispositif mobile FAGE (Fluorescence Assay by Gas Expansion) a été utilisé lors de cette thèse. Cette technique permet de caractériser OH et HO<sub>2</sub> en combinant des mesures de concentration et de temps de vie (réactivité de OH) avec une haute sensibilité et sélectivité ainsi qu'une grande résolution temporelle. Elle est basée sur la détection des radicaux OH et HO<sub>2</sub> (après conversion en OH par ajout de NO) par Fluorescence Induite par Laser (LIF) haute cadence après expansion gazeuse et adaptée pour des mesures de réactivité de OH par couplage avec une cellule de photolyse (pump-probe FAGE). Une campagne de mesure, réalisée sur le campus de Lille 1 a permis d'étudier la variation de la réactivité en milieu urbain. Deux campagnes de mesure ont été réalisées en air intérieur pour la mesure de la réactivité de OH et la quantification de OH et HO<sub>2</sub>. Le dispositif FAGE a également été utilisé pour la première fois pour l'étude de la chimie de la combustion dans un réacteur parfaitement agité (Jet-Stirred Reactor : JSR).

**Mots clés :** Radicaux OH et HO<sub>2</sub>, Qualité de l'Air Intérieur, Réactivité de OH, Combustion Basse Température, Chimie Atmosphérique, Fluorescence Induite par Laser, Qualité de l'air, FAGE

**Abstract :**

Radical study of Atmospheric chemistry, Indoor Air and "low temperature" Combustion, by OH and HO<sub>2</sub> detection by optical technique of Laser Induced Fluorescence – FAGE (Fluorescence Assay by Gas Expansion)

OH and HO<sub>2</sub> radicals are major reactive species in many environments and the chemical processes in which they are involved are numerous and complex. In the atmosphere, OH is the main oxidant during the day and HO<sub>2</sub> is strongly linked to it. OH has also been measured recently in indoor air; highlighting the presence of a rapid reactivity and therefore a potential source of secondary pollutants in buildings. In combustion, OH and HO<sub>2</sub> are also important for the reactivity. To better understand chemical processes involving these radicals and consequently the formation of pollutants in these fields of application, the mobile device FAGE (Fluorescence Assay by Gas Expansion) has been used in this thesis. This technique allows characterizing OH and HO<sub>2</sub> by combining concentration and lifetime (OH reactivity) measurements with a high sensitivity, selectivity and temporal resolution. It is based on the detection of OH and HO<sub>2</sub> radicals by Laser Induced Fluorescence (LIF) at a high repetition after gas expansion. It is adapted for OH reactivity measurements by the coupling of a photolysis cell (pump-probe FAGE). A field campaign, performed on the Lille 1 campus, allowed the study of the variation of the reactivity in an urban environment. Two field campaigns were performed in indoor air to both measure OH reactivity and quantify OH and HO<sub>2</sub>. The FAGE device was also used for the first time in the field of combustion chemistry, by coupling it to a Jet-Stirred Reactor (JSR).

**Keywords :** OH and HO<sub>2</sub> radicals, Indoor Air Quality, OH Reactivity, Low Temperature Combustion, Atmospheric Chemistry, Laser Induced Fluorescence, Air Quality, FAGE

**Laboratoire PC2A (PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère)  
UMR 8522 CNRS / Université Lille 1  
Bâtiment C11, Cité Scientifique  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex**