

"PRIMEQUAL 2"

PROGRAMME DE RECHERCHE INTER-ORGANISME

POUR UNE MEILLEURE QUALITE DE L'AIR

A L'ECHELLE LOCALE

"Spectromètre de masse Aéroporté MULti-espèces par réactions ion-molécule (SAMU)"

Rapport Final

A.S. Kukui

Institut Pierre Simon Laplace (IPSL), Service Aéronomie

G. Ancellet

IPSL/Service Aéronomie

B. Bonsang

IPSL/Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE)

G. Le Bras

Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs (LCSR)

Mai 2005

RESUME COURT	3
BRIEF SUMMARY	3
RESUME LONG.....	4
RAPPEL DES OBJECTIFS	6
RESULTATS.....	7
Principe de l'instrument.....	7
Description détaillée de l'instrument	12
Système de pompage.....	12
Interface pression atmosphérique – basse pression	13
Réacteur ion-molécule.....	15
Réacteur à conversion chimique	17
Calibrage et échantillonnage.....	12
Premiers résultats de mesures.....	20
Etudes complémentaires avec le dispositif du LCSR.....	22
CONCLUSION	23
PUBLICATIONS, COMMUNICATIONS DU PROJET	23

RESUME COURT

Un nouvel instrument mobile, un spectromètre de masse couplé à un réacteur ion - molécule et doté d'une source d'ions à décharge couronne, a été développé, en vue de son application aux mesures *in situ* de constituants traces atmosphériques. La version actuelle de l'instrument a été spécialement configurée pour des mesures au sol des radicaux RO_x (OH, HO₂ et RO₂) par conversion chimique de ces radicaux en H₂SO₄. Les mesures préliminaires ont montré que l'instrument est adapté aux mesures des RO_x à des niveaux de concentrations atmosphériques. L'instrument sera utilisé, dès septembre 2005, dans le cadre d'une campagne de mesures au sol en liaison avec la pollution photooxydante.

BRIEF SUMMARY

A new transportable instrument, a mass spectrometer coupled to the ion molecule reactor with corona discharge ion source, has been developed with purpose of its application for the *in situ* measurements of minor atmospheric constituents. The present version of the instrument is configured for the ground measurements of RO_x (OH, HO₂ and RO₂) radicals using chemical conversion of these radicals to H₂SO₄. The preliminary test measurements of the RO_x radicals show that the instrument can be used for the detection of these radicals at the atmospheric level of concentrations. The instrument will be used in September 2005 for the ground measurements during the field measurements campaign related to the study of photooxidant pollution.

RESUME LONG

Un nouveau spectromètre de masse mobile avec ionisation par réactions ion-molécule (SAMU) a été développé pour des mesures *in situ* des radicaux RO_x (OH, HO₂ et RO₂). Les principales composantes de l'instrument sont les suivantes :

- un système de pompage à trois étages, incluant deux pompes turbomoléculaires et deux pompes primaires ;
- un analyseur quadripolaire avec une gamme de masse de 1 à 500 a.u. et une optique de focalisation d'ions adaptée ;
- une interface dotée d'un système de gaz écran permettant une « déclustérisation » efficace;
- un réacteur à conversion chimique et un réacteur ion-molécule doté d'une source à décharge couronne ;
- un système de calibrage/échantillonnage des radicaux RO_x basé sur la photolyse de H₂O à 185 nm.

Pour la détection des radicaux RO_x la conversion chimique en H₂SO₄ est utilisée. Les radicaux OH sont convertis en H₂SO₄ par réaction avec SO₂ en présence de vapeur d'eau et d'oxygène. La conversion des radicaux HO₂ et RO₂ est réalisée dans un cycle d'amplification dans lequel ces radicaux réagissent avec SO₂ et NO en présence de vapeur d'eau et d'oxygène. H₂SO₄ formé est détecté par spectrométrie de masse après conversion en ions HSO₄⁻, par réaction avec les ions primaires NO₃⁻.

Les ions primaires NO₃⁻ sont générés dans une décharge couronne. Ce type de source d'ions a été développé, dans un premier temps, en tant qu'alternative à une source radioactive, généralement utilisée dans ce type d'instrument. Les interférences produites dans le spectre à la masse m/e = 97 (HSO₄⁻) par la décharge couronne ont pu être grandement réduites grâce à une configuration appropriée de la source d'ions.

Des premières mesures dans l'air ambiant du laboratoire ont permis de détecter les radicaux RO_x à des niveaux de concentrations atmosphériques.

La version actuelle de l'instrument SAMU est bien adaptée pour effectuer des mesures au sol *in situ* de radicaux RO_x. L'instrument est monté sur un châssis mobile pouvant être déplacé par une seule personne. Le poids total est d'environ 150 kg sans les cylindres à gaz, et la consommation électrique est de 3.5 kW. Les caractéristiques de l'instrument permettront aussi d'effectuer des mesures aéroportées après les adaptations qui seront réalisées dans un futur proche.

L'instrument sera utilisé au sol, dès septembre 2005, lors d'une campagne de mesures de la chimie radicalaire rapide, en liaison avec la pollution photooxydante (projet PNCA).

RAPPEL DES OBJECTIFS

Ce projet avait pour objectifs de mettre au point une nouvelle méthode, la spectrométrie de masse, pour la détection *in situ* de constituants atmosphériques minoritaires, en particulier les radicaux RO_x (OH, HO₂ et RO₂) et les composés organiques volatils oxygénés, COVO (aldéhydes, cétones, méthanol, éthanol, acides, ...). Le développement d'une telle méthode vise la résolution de problèmes importants liés au climat et à la qualité de l'air: la capacité d'élimination des gaz à effet de serre par le radical OH, l'importance de l'augmentation de l'ozone dans la haute troposphère ainsi que des questions concernant, entre autres, les régions à fort potentiel de production d'ozone dans la couche limite continentale et le rôle des COV dans la production d'aérosols dans cette couche limite. La technique de mesure doit être sensible, spécifique et précise. Elle doit aussi avoir une bonne résolution spatiale (horizontale et verticale) et temporelle car les processus à petite échelle spatio-temporelle ont un impact sur les changements globaux de distribution d'espèces telles que l'ozone ou les aérosols dans la troposphère. La *spectrométrie de masse à ionisation chimique (SMIC)* par réactions ion-molécule répond à ces exigences. En effet, elle est sensible (la limite de détection est inférieure à 1 pptv), spécifique et a un temps de réponse suffisamment court (normalement inférieur à 1 min) à des niveaux de concentrations atmosphériques faibles.

Prenant en compte les objectifs scientifiques de certaines campagnes de mesures de terrain prévues et en considérant l'importance des mesures des radicaux RO_x pour la compréhension d'une grande variété de problèmes scientifiques en chimie atmosphérique, l'accent principal lors de la conception de l'instrument a été mis sur la configuration visant la détection de ces radicaux.

L'un des objectifs majeurs de ce projet a été le développement d'une version aéroportée de l'instrument et des efforts considérables ont été engagés dans cette voie afin de préparer l'instrument à la campagne de mesures AMMA prévue en 2006. Toutefois, compte tenu du calendrier très serré et surtout des limitations de puissance électrique imposées à bord de l'avion Falcon, ces objectifs n'ont pas pu être atteints. Néanmoins, notre objectif principal reste l'avionisation, prévue au terme d'une précision des concepts scientifiques et techniques de la plateforme aéroportée.

La version actuelle de l'instrument, qui est le résultat majeur du projet, a été conçue en vue de mesures des radicaux RO_x au sol. Cette version est décrite de façon détaillée dans le chapitre suivant.

RESULTATS

Principe de l'instrument

Les caractéristiques de l'instrument ont été imposées par les objectifs fixés, notamment, les mesures des radicaux RO_x dans des conditions atmosphériques. Pour de telles mesures, la sensibilité du dispositif doit être très élevée, avec une limite de détection voisine de 10⁵ radicaux par cm³ à pression atmosphérique (les concentrations à mesurer sont inférieures au pptv). Les mesures sont effectuées *in situ*, ce qui fixe la spécificité et la résolution temporelle de l'instrument. La résolution temporelle doit être de quelques secondes pour les mesures aéroportées. Une résolution similaire est également requise pour les mesures au sol dans les milieux de composition très variable, comme par exemple le milieu urbain. Ce niveau de résolution étant très difficile à atteindre, il n'existe pas à présent de méthode satisfaisante, non seulement pour la mesure de radicaux mais aussi de nombreux autres composés présents dans l'atmosphère à des concentrations beaucoup plus importantes et qui pourraient ainsi être mesurés plus aisément. La spécificité des mesures des radicaux OH, HO₂ et RO₂ est également très importante, la composition chimique de l'atmosphère pouvant en effet être extrêmement complexe. L'utilisation de l'instrument pour des mesures *in situ*, surtout pour les mesures aéroportées, impose également des restrictions très sévères en terme de dimensions, poids et puissance électrique.

La configuration générale de l'instrument a été conçue en fonction de toutes les caractéristiques requises. L'instrument est constitué des éléments suivants :

- un analyseur quadripolaire, choisi pour sa sensibilité et résolution en masse élevées, ainsi que pour une adaptation facile à une configuration ultérieure pouvant inclure un analyseur triple quadripôle;
- un système de pompage à trois étages;
- une interface incluant un système de prélèvement gazeux (partie haute pression) et de focalisation et de « déclustérisation » (partie basse pression) ;

- une source d'ions, qui doit être à terme une source radioactive, combinée avec un réacteur ion-molécule ;
- un système de détection des radicaux RO_x après conversion chimique, par un mécanisme d'amplification dans le cas des radicaux RO₂;
- un système de calibrage de radicaux RO_x, basé sur la photolyse de H₂O ;
- un système d'échantillonnage dans l'atmosphère, incorporant un système de calibrage de OH, *in situ*.

Le principe de fonctionnement de l'instrument est le suivant: les espèces traces sont détectées sous forme d'ions dans un réacteur ion-molécule balayé par l'air prélevé dans l'atmosphère. Les ions primaires sont injectés dans ce réacteur à partir d'une source externe. Les ions produits par réaction ion-molécule sont ensuite prélevés et analysés par spectrométrie de masse. L'utilisation d'une source d'ions externe permet de produire des ions qui réagissent sélectivement avec les espèces traces à analyser. Le principe retenu pour la mesure des radicaux OH est leur transformation en présence de ³⁴SO₂ en la forme isotopique H₂³⁴SO₄ de l'acide sulfurique détecté sous la forme de l'ion H³⁴SO₄⁻ par réaction de H₂³⁴SO₄ avec NO₃⁻ (voir mécanisme Figure 7).

Les radicaux HO₂ et RO₂ sont mesurés par conversion chimique amplifiée en H₂SO₄, lui-même converti en HSO₄⁻ par réaction avec NO₃⁻ (voir mécanisme Figure 7).

Les mesures de composés carbonylés et autres COV oxygénés seront réalisés par ionisation chimique de ces composés par réaction de transfert de proton à partir de l'ion H₃O⁺.

L'instrument, dans sa configuration actuelle, est présenté sur la figure 1 et plus schématiquement sur la figure 2. Le diagramme complet est présenté sur la figure 3. Cette configuration de l'instrument est mobile et presque achevée pour des mesures de terrain. Néanmoins il y a encore des modifications à apporter concernant avant tout le système de calibrage/échantillonnage, l'optimisation du régime de fonctionnement de la conversion chimique, le réacteur ion-molécule et enfin l'automatisation de l'instrument.

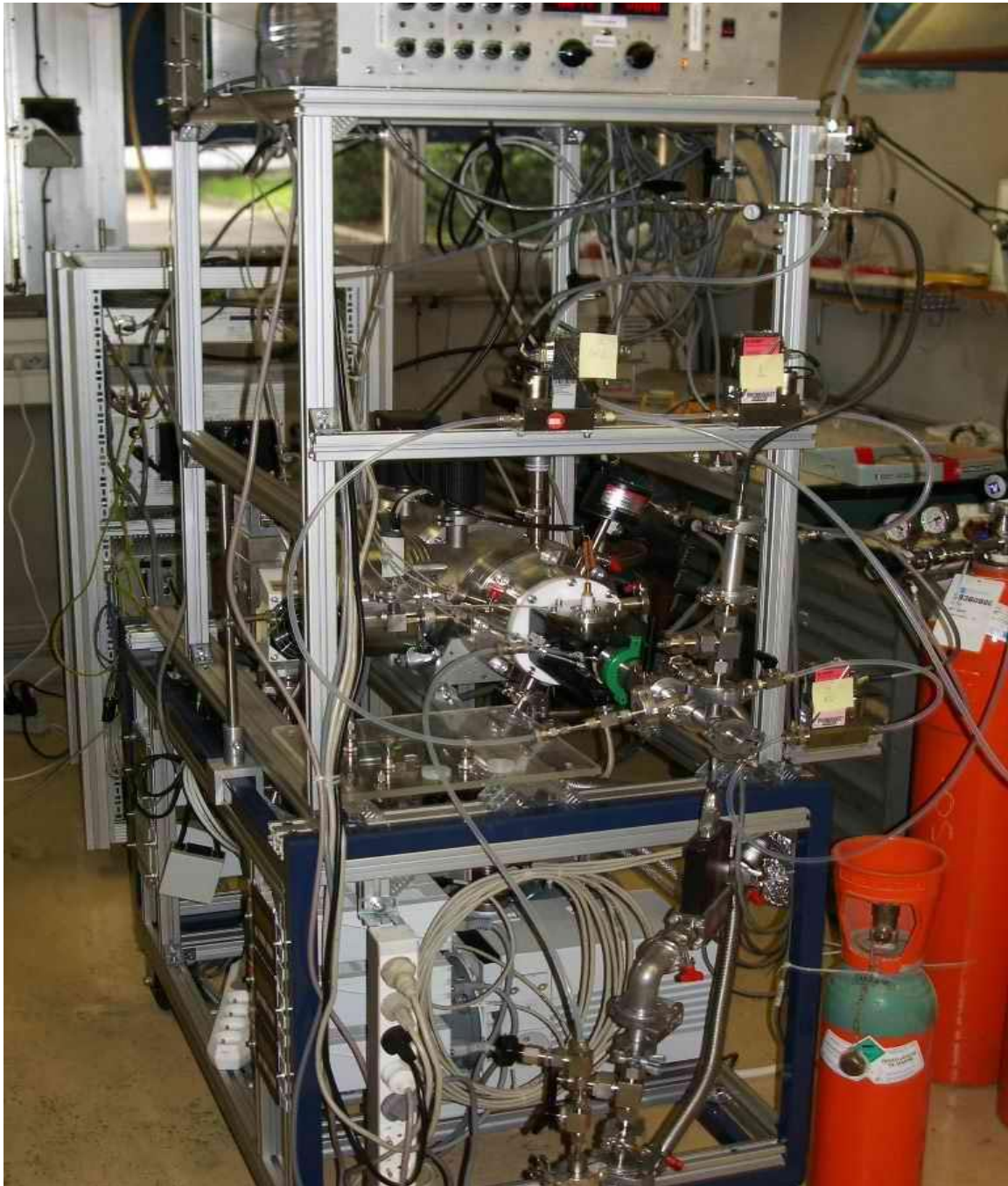


Figure 1 : Vue générale de l'instrument.

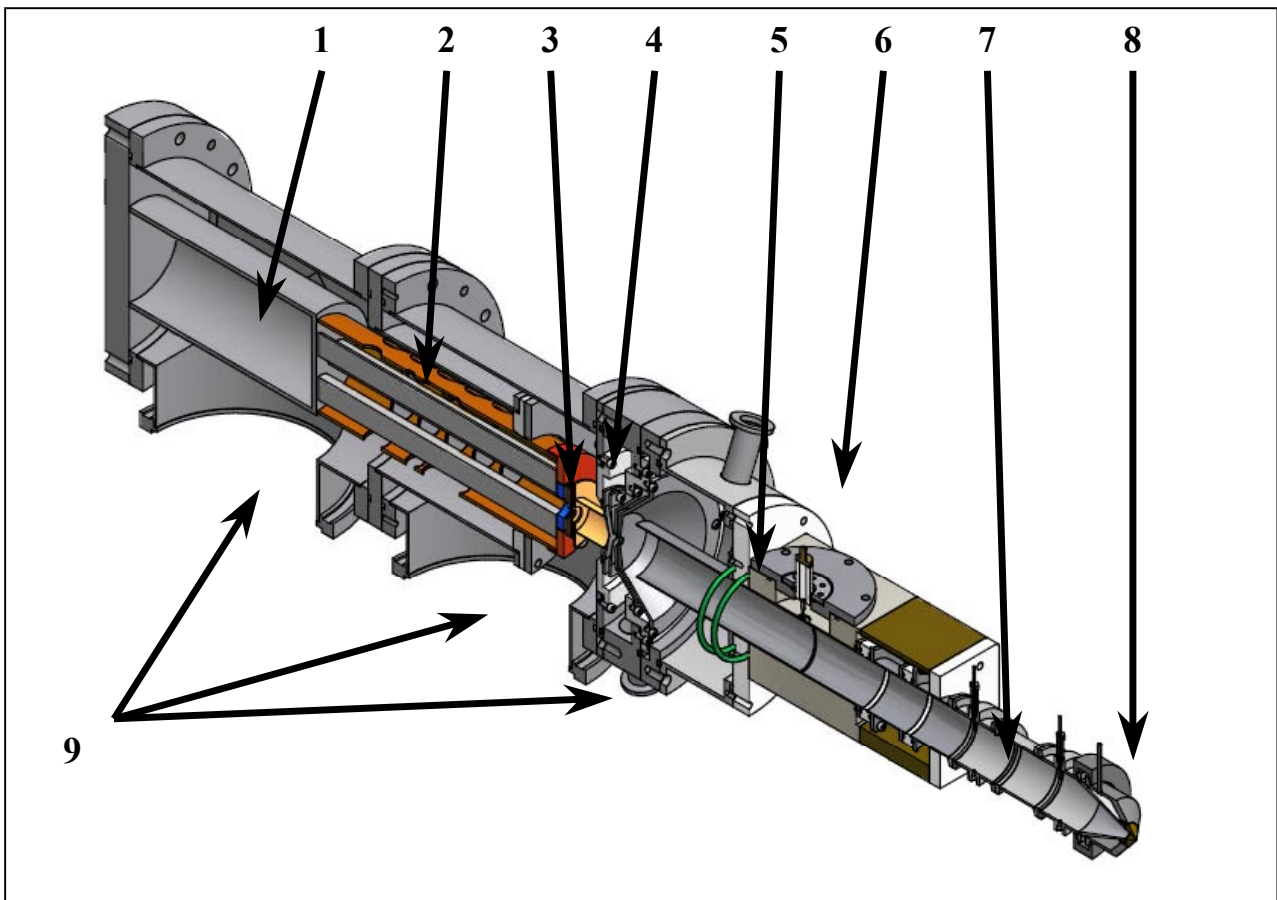


Figure 2: Composantes principales de l'instrument: 1 - Multiplicateur Channeltron; 2 - Analyseur quadripolaire; 3 - Optique ionique; 4 - Interface; 5 - Réacteur ion-molécule; 6 - Décharge couronne; 7- Réacteur à conversion chimique; 8- Prélèvement; 9 - Système de pompage

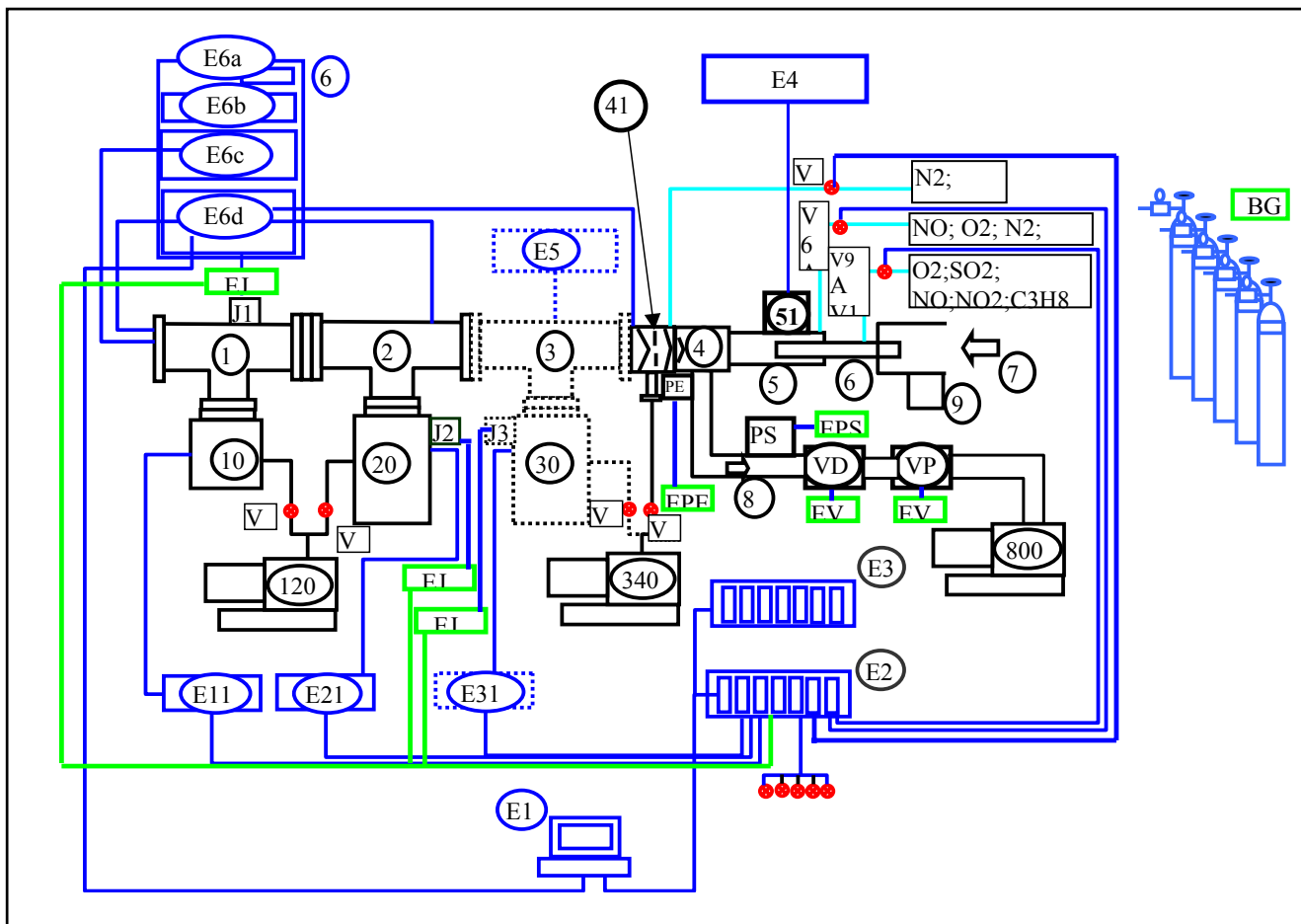


Figure 3 : Schéma général de l'instrument : 1 - Analyseur de masse; 2 - Pompage intermédiaire et focalisation; 3 - Guide d'ions quadripolaire; 4 - Interface; 5 - Réacteur ion-molécule; 6 - Conversion chimique; 8 - Prélèvement; 9 - Calibrage; 10 - source d'ions; T1,T2,T3 - pompes turbo; P1,P2,P3 - pompes primaires; EQ - électronique d'alimentation de l'analyseur; EHV - alimentation HT; Ep - électronique d'alimentation et de commande (contrôleurs des débits, pressions, vannes, tensions de polarisation, ...)

Description détaillée de l'instrument

Système de pompage

Les caractéristiques principales du système de pompage sont présentées sur la figure 4. Celui-ci comprend trois étages de pompage de manière à réduire la pression de 200-760 Torr dans le réacteur à 10^{-6} Torr dans la chambre à vide contenant l'analyseur et le détecteur d'ions (multiplicateur d'électrons de type «channeltron»). Le pompage est assuré par deux turbo-pompes de 300 l/s et 500 l/s reliées à une pompe primaire de $30 \text{ m}^3/\text{h}$. Une autre pompe primaire est utilisée pour le pompage de la zone d'interface. Le choix de cette configuration représente un compromis entre les limitations imposées par l'utilisation de l'instrument pour des mesures *in situ* et l'obtention d'une sensibilité élevée, nécessaire pour les mesures des radicaux RO_x ainsi que d'autres espèces présentes dans l'atmosphère à de très

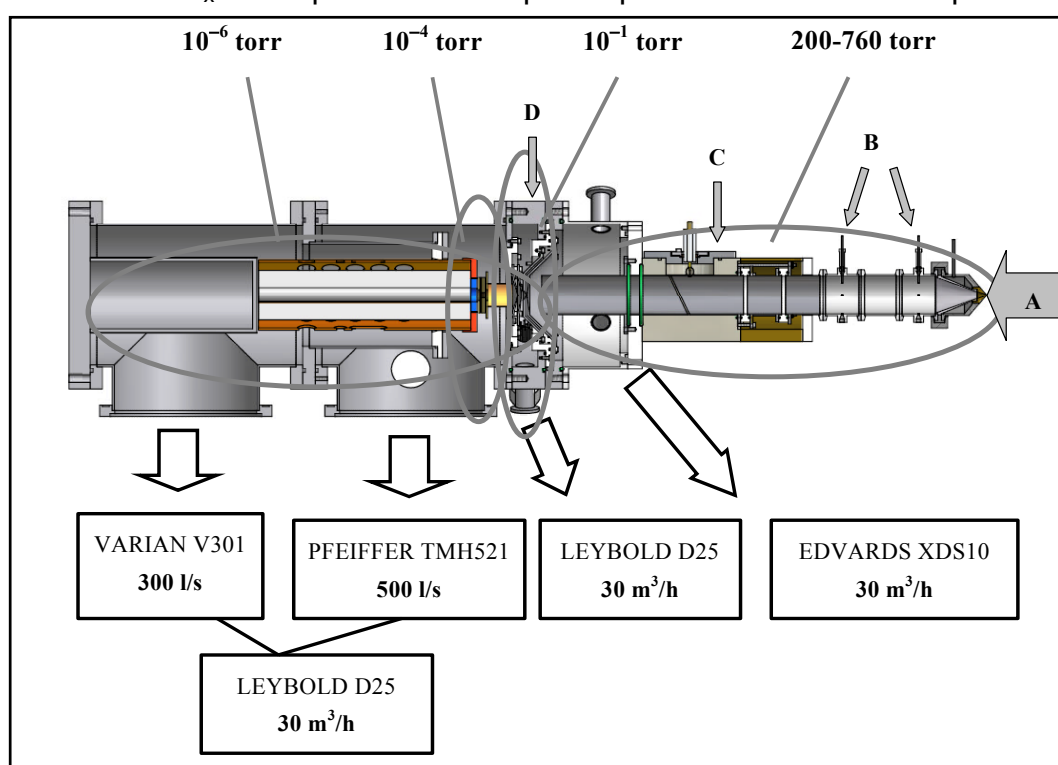


Figure 4: Composants principaux du système de pompage.
A – Entrée de prélèvement; B - Injecteurs des réactifs (SO₂, NO, NO₂, ...); C - entrées des composants de la source d'ions; D - entrée du gaz écran

faibles concentrations. La sensibilité des instruments de ce type croît avec l'augmentation du débit massique dans la zone d'analyse et les diamètres des orifices de prélèvement. Ces derniers ont été conçus pour permettre un débit d'entrée maximal à des capacités de pompage acceptables pour un instrument mobile.

A pression atmosphérique dans le réacteur la pression dans l'analyseur quadripolaire est proche à 10^{-6} Torr, ce que assure une performance élevée de l'analyseur de masse avec un effet négligeable de la dispersion des ions sur la pression résiduelle.

Dans ces conditions la pression dans la région de focalisation des ions est de 10^{-4} Torr.

Interface pression atmosphérique – basse pression

Parmi les nombreux facteurs déterminant la sensibilité, l'un des plus importants est l'efficacité de la collection d'ions dans la zone d'interface. L'interface de l'instrument actuel est présentée sur la figure 5. Elle a été conçue pour répondre à deux objectifs : 1) accroître l'efficacité de collection des ions à la vitesse de pompage maximale compatible avec la puissance de pompage limitée pour un instrument transportable ; 2) pouvoir contrôler la « déclustérisation » des ions.

Le premier objectif a été atteint en plaçant l'électrode de focalisation des ions dans la

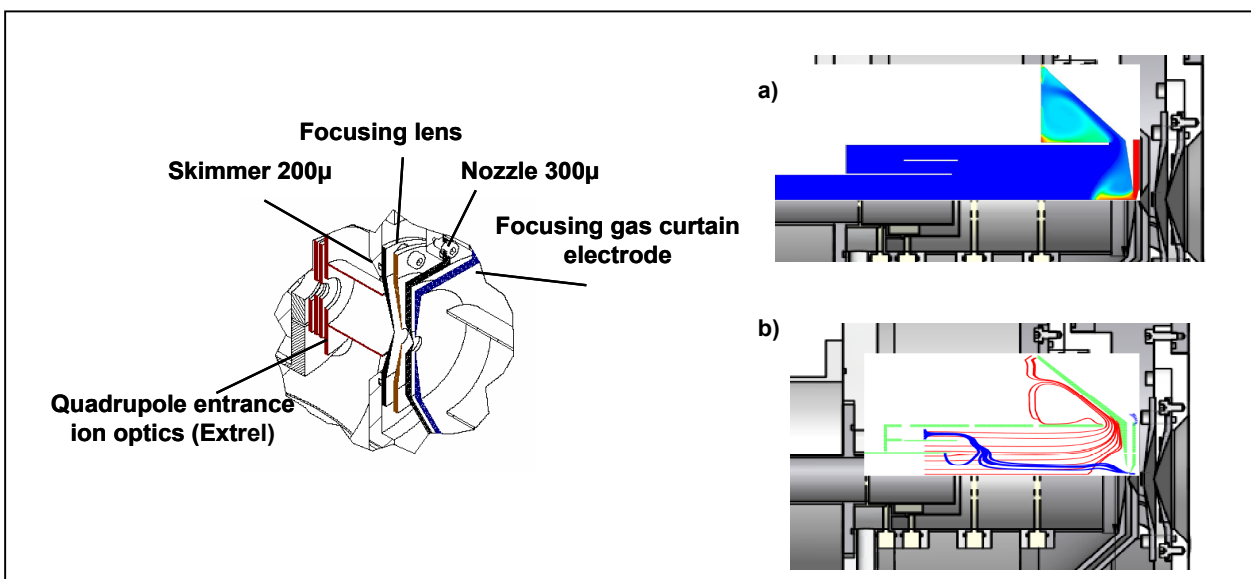


Fig .5 Caractérisation du réacteur ion-molécule et de l'interface (FLUENT).
a) Exemple de distribution de concentration de l'échantillon d'air (en bleu) et du gaz écran (en rouge);
b) Exemple de trajectoires simulées d'ions (en bleu) et de lignes de flux gazeux (en rouge)

zone entre les deux orifices de prélèvement (skimmer et nozzle) de telle manière que le disque de Mach soit positionné juste devant l'ouverture de la lentille focalisatrice. (voir Figure 5).

Piégés dans le jet d'expansion adiabatique les ions atteignent la lentille sans collisions avec le gaz résiduel, alors que la pression résiduelle est suffisante pour assurer une grande vitesse de pompage au moyen d'une pompe à palettes conventionnelle. Des différences de potentiel légèrement retardatrice (autour de 10V) et fortement accélératrice (50-100V) appliquées, respectivement à la lentille focalisatrice d'ions et au skimmer par rapport au nozzle, produisent une focalisation efficace des ions à l'entrée du skimmer. Par ailleurs, comme cela a été observé avec les ions $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_n (\text{H}_2\text{O})_m$, une « déclustérisation » complète (transformation de ces ions en ions NO_3^-) sans changement de sensibilité est facilement réalisable par simple changement des potentiels sur le nozzle et la lentille par rapport au skimmer avec les mêmes potentiels sur toutes les autres électrodes. La « déclustérisation » permet de détecter un ion particulier avec une intensité plus élevée et un spectre de masse plus simple. De plus, le simple changement du mode de mesure « avec déclustérisation » et avec préservation des clusters peut faciliter l'identification de l'ion.

Une augmentation de sensibilité supplémentaire (environ 10 fois) devrait pouvoir être obtenue en installant un étage de pompage supplémentaire équipé d'un guide d'ions quadripolaire à haute fréquence. Cette partie de l'instrument est en cours de réalisation. La partie « haute pression » de l'interface permet l'utilisation d'un écran de gaz (azote pur) comme moyen complémentaire de « déclustérisation » et évite la contamination de l'analyseur et de l'entrée du skimmer par l'air ambiant. Comme le montre la figure 5, les ions sont extraits de l'air ambiant au travers l'écran d'azote par la haute tension d'accélération, l'écran d'azote empêchant l'entrée d'air ambiant dans le spectromètre de masse. Dans la partie « basse pression » de l'interface, l'instrument peut être utilisé sans écran d'azote, du fait de la déclustérisation efficace. Dans ce cas, un potentiel plus bas est appliqué à l'électrode de focalisation pour augmenter l'efficacité de collection des ions sur l'ouverture du nozzle. L'optimisation des potentiels des électrodes de l'interface, aussi bien que ceux du réacteur ion-molécule, a été réalisée en mesurant, au moyen d'un électromètre, les intensités des signaux du spectromètre de masse et du courant ionique sur les différentes électrodes.

Réacteur ion-molécule

Le réacteur ion-molécule est composé de la source d'ions primaires et du réacteur de diamètre intérieur 4 cm, doté de plusieurs électrodes de guidage d'ions (figure 5). Les aspects suivants ont été considérés pendant la construction et les tests de cette composante de l'instrument :

1). *Temps des réactions ion molécule et taux de perte d'ions.* Le temps de réaction dépend de la distance entre la source d'ions et l'orifice de prélèvement, du diamètre

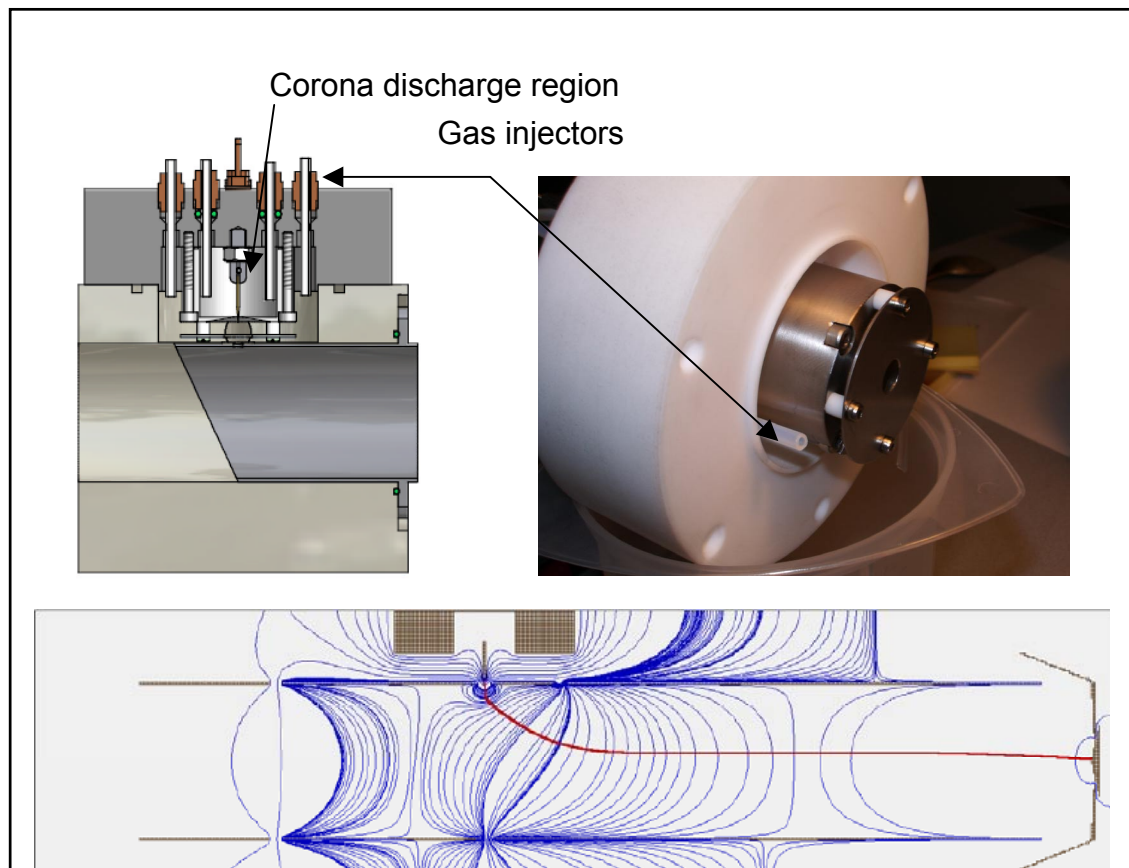


Figure 6: Construction de la source d'ions à décharge couronne et exemple de calculs de trajectoires d'ions dans le réacteur ion-molécule.

du réacteur et du débit volumique du gaz. Le temps de réaction le plus long correspond au taux de conversion des ions primaires en ions secondaires le plus élevé. Cependant, le temps de réaction optimal est un compromis entre un taux de conversion élevé et une minimisation des pertes d'ions par recombinaison en phase gazeuse et des pertes sur les parois du réacteur par répulsion d'ions et diffusion (ces

deux mécanismes de pertes d'ions sont dépendants de la pression et de la température). De plus, le temps de réaction peut dépendre des potentiels appliqués aux électrodes du réacteur. L'optimisation tant théorique qu'expérimentale des conditions de fonctionnement du réacteur a été réalisée. Pour les mesures des radicaux RO_x aux pressions atmosphériques les conditions optimales trouvées correspondent à un temps de réaction 0.2-0.3 s et une vitesse d'écoulement de 1 m s^{-1} .

2.) *Type de source d'ions.* Le choix du type de source d'ions est gouverné par plusieurs critères, tels que la nature des espèces neutres et chargées, la stabilité et l'efficacité de la production des ions, la compatibilité avec les conditions d'écoulement dans le réacteur, les exigences de consommation électrique. Selon ces critères et l'expérience acquise avec l'instrument de laboratoire développé au LCSR, le choix s'est porté initialement sur une source radioactive, comme source des ions NO_3^- utilisée pour la détection des radicaux RO_x . A présent, les deux ou trois instruments similaires appliqués aux mesures des radicaux RO_x utilisent ce type de source. Malheureusement, à cause de problèmes administratifs concernant l'acquisition et l'utilisation des matériels radioactifs, cette source n'est par encore disponible. Dans l'attente de l'obtention d'une telle source, le choix s'est porté sur une source à décharge de type couronne qui a été spécialement développée, et trouvée être appropriée aux mesures des radicaux RO_x .

Les problèmes concernant l'utilisation de la décharge couronne sont liés à la génération dans la source d'ions primaires d'espèces neutres et chargées qui produisent une interférence à la masse m/e 97 correspondant à HSO_4^- , ion utilisé pour la détection des RO_x . La source de cette interférence sont apparemment les radicaux OH et probablement les ions OH^- produits dans la décharge couronne. Pour réduire ces interférences une source couronne spéciale a été conçue, dans laquelle la région de décharge est séparée du réacteur ion-molécule de telle façon que la composante neutre de la décharge ne pénètre pas dans le réacteur (figure 6). Des débits égaux de gaz entrent et quittent la zone de décharge par des tubes en Teflon, tandis que les ions sont extraits de la zone de décharge en appliquant des potentiels appropriés à la lentille d'extraction et aux électrodes du réacteur. La forme des électrodes du réacteur permet de guider les ions extraits au centre du réacteur par l'effet combiné du flux du gaz et du champ électrique appliqué (Figure 6). L'utilisation

de cette configuration a permis de réduire de manière significative le signal d'interférence. Une réduction supplémentaire de l'interférence a été obtenue par addition de NO_2 au mélange des gaz de décharge (piégeage probable de OH^- par NO_2). Les premiers résultats (voir ci-dessous) obtenus avec ce type de décharge couronne montrent son applicabilité aux mesures des RO_x . Cependant, l'utilisation de la source radioactive semble être préférable à cause de sa plus grande pureté, sa meilleure stabilité et sa simplicité d'utilisation.

Réacteur à conversion chimique

Les radicaux RO_x sont détectés par conversion en H_2SO_4 dans une séquence de réactions avec SO_2 , NO (pour la détection de RO_2), H_2O et O_2 suivant le mécanisme présenté dans la figure 7. SO_2 et NO sont injectés dans le réacteur par des injecteurs en inox de diamètre externe 1,5 mm, disposés radialement dans le même axe, avec leurs extrémités situées à 1 cm de l'axe du réacteur. A environ 15 cm en aval du premier jeu d'injecteurs, des injecteurs similaires sont utilisés pour l'addition de NO_2 à forte concentration pour interrompre les réactions en chaîne des RO_x (piégeage de

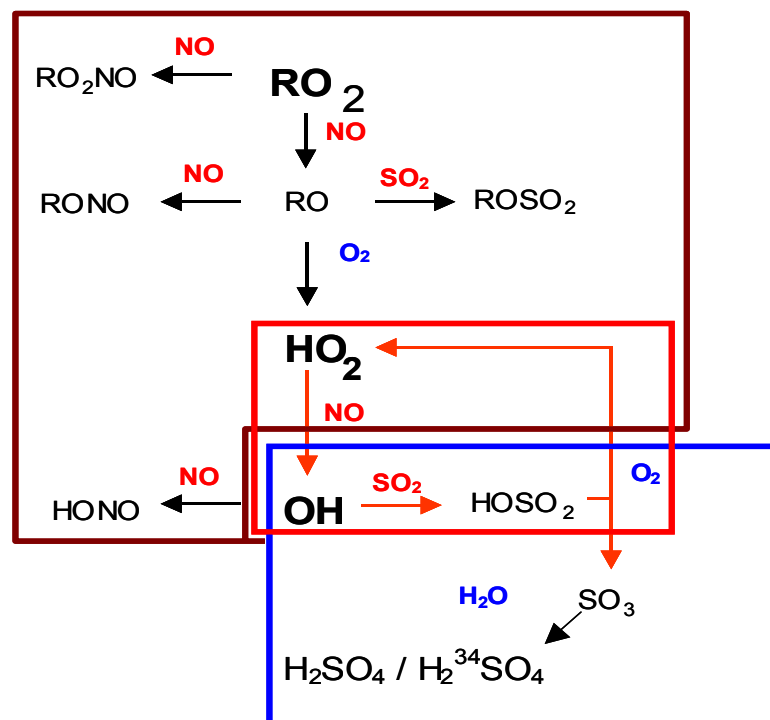


Figure 7 : Mécanisme de conversion chimique des radicaux RO_x en H_2SO_4

OH par NO_2). Le temps de réaction correspondant à la distance entre ces deux jeux d'injecteurs et les concentrations de SO_2 et NO utilisées sont tels, que pour la

détection de OH la conversion de OH en H₂SO₄ est complète. Pour les radicaux RO₂ la longueur de chaîne (ou facteur d'amplification, qui est le nombre de molécules de H₂SO₄ formées par radical RO₂) est d'environ 20. Un exemple de variation du facteur d'amplification en fonction du temps de réaction, pour des concentrations typiques de NO et SO₂, est présenté sur la figure 8

Comme le montre le mécanisme de la Figure 7, HO₂ ainsi que les radicaux RO₂ (CH₃O₂,...) sont convertis en H₂SO₄. La distinction entre HO₂ et les autres radicaux RO₂, très importante pour la compréhension de la chimie de l'atmosphère, est

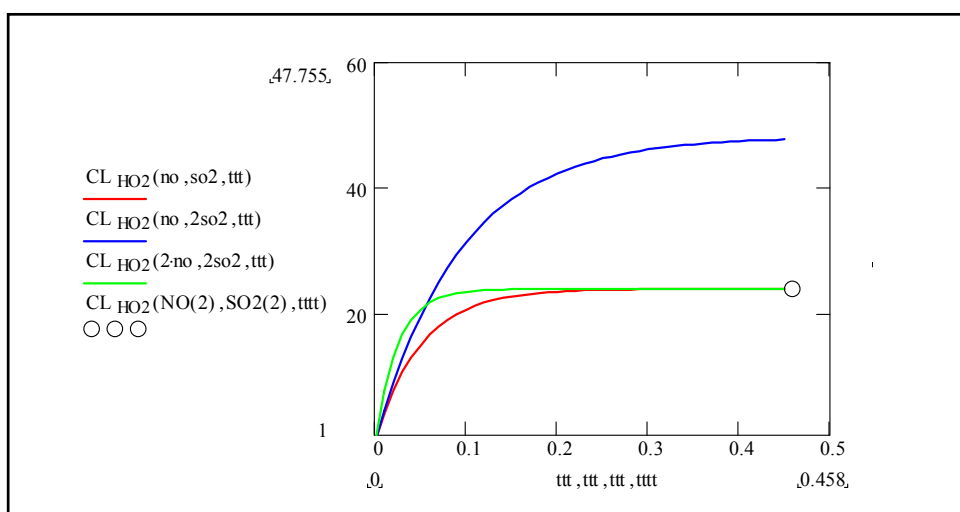


Figure 8: Variation du facteur d'amplification en fonction du temps de réaction

possible avec l'instrument SAMU. En effet deux méthodes distinctes de conversion sont employées. La première est basée sur le fait que l'efficacité de la conversion des radicaux RO₂ dépend des concentrations de SO₂ et NO. Comme le montre la figure 9, pour le radical CH₃O₂, l'efficacité de conversion baisse avec l'augmentation de la concentration de NO en raison de la perte des radicaux dans la réaction de terminaison de chaîne de CH₃O avec NO. Ainsi, pour distinguer HO₂ et les RO₂ deux modes de mesures sont utilisés: le mode « haute concentration » de NO et SO₂ pour la détection de HO₂ et le mode « basse concentration » pour la détection de la somme RO₂ + HO₂.

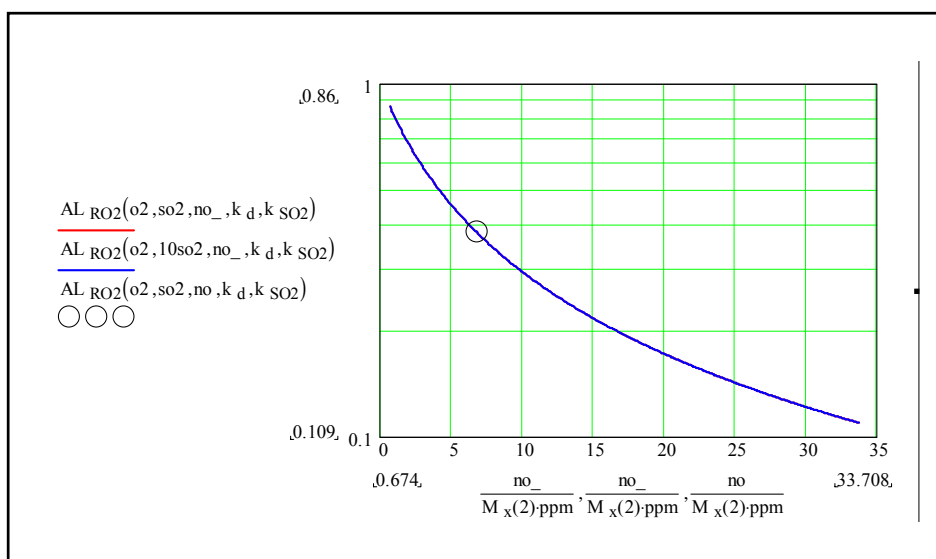


Figure 9: Variation de l'efficacité de conversion de CH_3O_2 en H_2SO_4 en fonction de la concentration de NO.

La deuxième méthode permettant de distinguer les radicaux HO_2 et RO_2 repose sur le fait que le facteur de conversion de RO_2 est fonction de la concentration d'oxygène dans le réacteur. Le mode « basse concentration » de O_2 est utilisé pour la détection de HO_2 et le mode « haute concentration » pour la détection de la somme $RO_2 + HO_2$.

Les paramètres de conversion chimique, aussi bien que les deux méthodes de différenciation des radicaux RO_2 sont en cours d'optimisation. L'automatisation de la procédure de détection est aussi en cours.

Calibrage et échantillonnage

Le système utilisé pour générer des concentrations connues de radicaux OH , HO_2 ou RO_2 est la photolyse de vapeur d'eau à 185 nm, produisant des atomes H et des radicaux OH , les atomes H étant convertis en HO_2 en présence d'oxygène. Deux dispositifs différents sont en cours de développement.

Dans le premier, destiné principalement au calibrage des radicaux HO_2/RO_2 , un flux d'air purifié contenant une concentration connue de H_2O est photolysé dans un tube

de suprasil, de diamètre interne 2 cm, en utilisant une lampe à mercure émettant à 184.9 nm. La concentration des radicaux HO₂ produits est calculée à partir du flux de photons mesuré avec un phototube (Hamamatsu), de la vitesse d'écoulement turbulent et de la concentration de vapeur d'eau mesurée avec un hygromètre capacitif. L'addition de CH₄ (ou un autre COV) dans le réacteur à photolyse est utilisée pour générer une concentration connue de CH₃O₂ (ou un autre radical RO₂) par réaction de OH avec CH₄ (ou un autre COV) en présence de O₂.

Dans le deuxième dispositif destinée au calibrage *in situ* des radicaux OH la photolyse de l'air échantillonné est effectuée près de l'entrée au réacteur. La lampe à mercure et le phototube sont placés autour de l'orifice de prélèvement du réacteur sur les côtés opposés au tube de verre de diamètre interne 10 cm et de longueur 20 cm. L'air est échantillonné en utilisant un aspirateur de 1000 m³/h.

Il est également envisagé d'utiliser un générateur universel de radicaux OH et HO₂ qui doit être disponible pour tous les groupes utilisant des méthodes similaires pour la détection des radicaux RO_x (initiative du réseau européen ACCENT).

Premiers résultats de mesures

Des exemples de mesures des radicaux OH et RO₂ sont présentées sur les figures 10 et 11.

Les mesures des radicaux RO₂ ont été réalisées en échantillonnant l'air du laboratoire de nuit. Dans ces conditions la concentration ambiante de RO₂ devrait être très basse, moins de 10⁶ cm⁻³, les radicaux RO_x étant vraisemblablement produits par réaction de l'ozone avec les alcènes présents dans la pièce. Les mesures « on » et « off » (Figure 10) correspondent, respectivement, au prélèvement de l'air dans le réacteur et à l'absence de prélèvement (en plaçant un écran de 0.1 mm de diamètre devant l'entrée du réacteur). Dans le mode « off », une fraction importante des radicaux RO₂ doit être perdue sur la surface de l'écran, pour que la différence des signaux « on » et « off » représente la somme des concentrations des radicaux OH et RO₂ présents dans l'air du laboratoire.

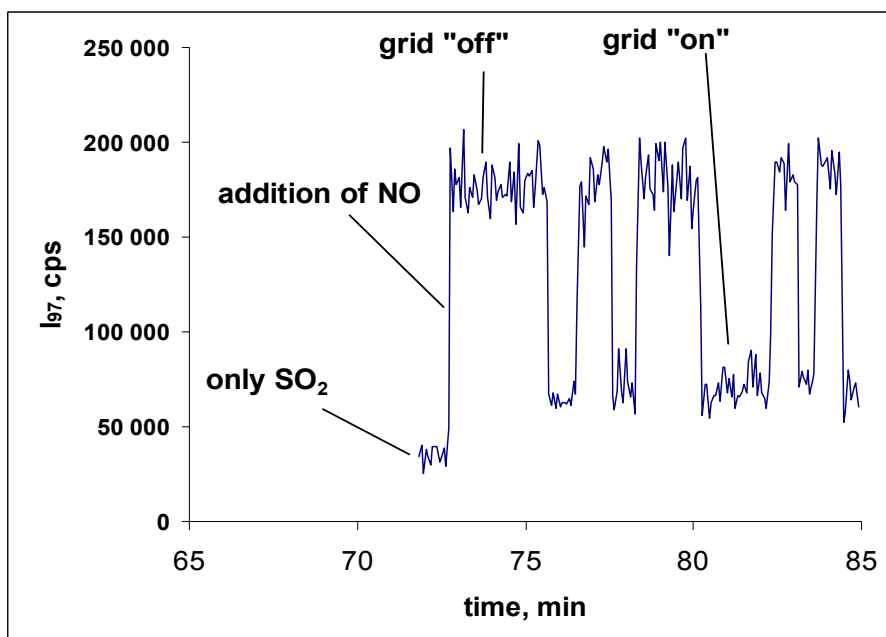


Figure 10 : Exemple de détection du RO₂ dans l'air du laboratoire. Mesures 'off' effectuées avec un écran devant l'entrée du réacteur

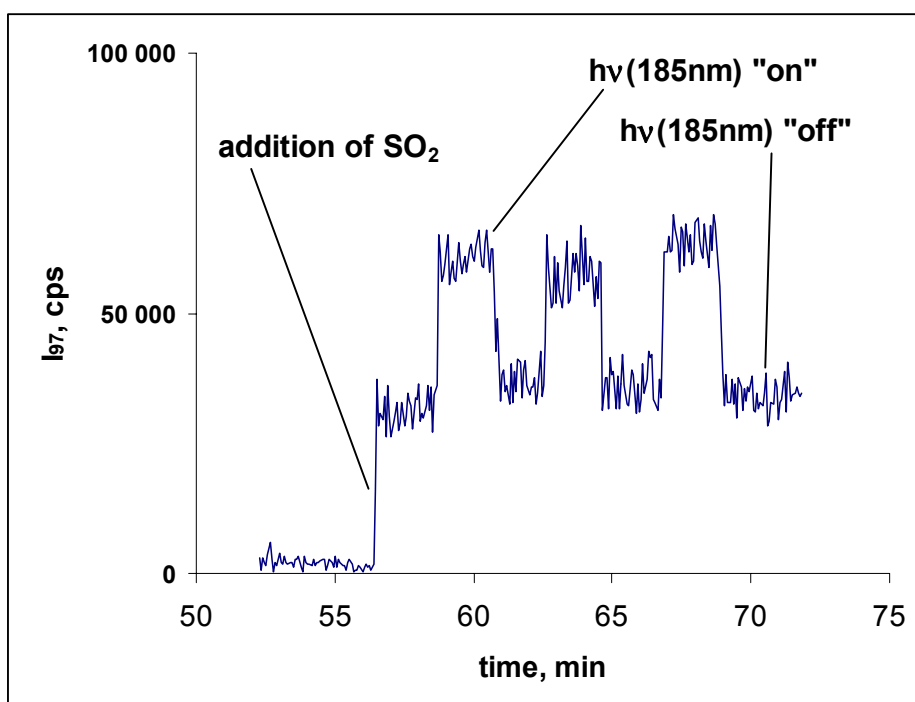


Figure 11: Détection des radicaux OH produits par photolyse de H₂O à 185 nm. Concentration estimée des radicaux OH : $\sim 10^7 \text{ cm}^{-3}$

Les radicaux OH produits dans le tube de photolyse de la vapeur de l'eau ambiante à 185 nm ont été mesurés (signal « on » de la figure 11). Le signal « off » a été mesuré avec la lampe éteinte. Il correspond au signal des radicaux OH ambiants et au signal du fond, bien que la concentration des OH ambiants soit probablement négligeable dans ce cas. La concentration estimée des radicaux OH produits par la lampe était d'environ 10^7 cm^{-3} , ce qui est légèrement supérieur aux concentrations typiques de OH le jour.

Ces premières mesures, bien qu'effectuées sans calibrage précis des RO_x , montrent néanmoins l'applicabilité de l'instrument SAMU aux mesures des radicaux RO_x , même aux faibles concentrations rencontrées la nuit.

Etudes complémentaires avec le dispositif du LCSR

Le dispositif précédemment développé au LCSR a été utilisé pour effectuer des mesures en support au développement de l'instrument SAMU. Le dispositif du LCSR est un réacteur à écoulement turbulent couplé à un réacteur ion-molécule et à un analyseur de masse de type quadripolaire (Kukui et al. J. Phys. Chem. A (2003) 107, 5732-5742). Le réacteur à écoulement turbulent permet de générer des mélanges réactifs et non réactifs d'espèces neutres de composition connue à des pressions de 100 à 760 Torr.

L'ionisation chimique d'espèces d'intérêt pour le projet SAMU a été étudiée. Ces espèces sont les radicaux OH et HO_2 , des COV oxygénés et des espèces oxy-azotées. Les COV oxygénés (H_2CO , CH_3OH , $(\text{HCO})_2$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO}$, HCOOH , CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3CHO , HOCH_2CHO), ont été analysés par réaction de transfert de proton (avec H_3O^+), avec une très bonne sensibilité. Les acides organiques HCOOH et CH_3COOH ont, en outre, été analysés par ionisation en mode négatif en utilisant SF_6^- . Ce mode d'ionisation a également été utilisé pour les espèces oxy-azotées, NO_2 , HONO et HNO_3 .

L'étude effectuée sur le mécanisme de la réaction $\text{NO} + \text{HO}_2$ trouve aussi des applications dans le fonctionnement du réacteur à conversion chimique de

l'instrument SAMU. En effet il a été trouvé que la réaction $\text{NO} + \text{HO}_2$ produit de faibles quantités d'acide nitrique, HNO_3 , en présence de vapeur d'eau (Butkovskaya, Kukui, Pouvesles, Le Bras, J. Phys. Chem. A, soumis). Ce résultat peut avoir un effet sur le facteur de conversion de HO_2 en H_2SO_4 dans les mesures SAMU puisque la réaction en chaîne qui fait intervenir la réaction $\text{NO} + \text{HO}_2$ se produit en présence de vapeur d'eau, qui est nécessaire pour convertir SO_3 en H_2SO_4 (voir Figure 7).

CONCLUSION

Un nouvel instrument transportable, un spectromètre de masse couplé à un réacteur ion-molécule avec source d'ions à décharge couronne, a été conçu et construit en vue d'applications à des mesures *in situ* de constituants traces atmosphériques. Les mesures préliminaires des radicaux RO_x montrent que l'instrument peut être utilisé pour la détection de ces radicaux aux concentrations atmosphériques. L'instrument sera utilisé au sol, dès septembre 2005, lors d'une campagne de mesures de chimie radicalaire rapide, en liaison avec la pollution photooxydante (projet PNCA).

Par ailleurs, des développements de l'instrument SAMU seront poursuivis, en particulier pour les mesures aéropartées. L'adaptation prévue pour la mesure des COV oxygénés pourra se faire aisément avec l'instrument dans sa configuration actuelle.

PUBLICATIONS, COMMUNICATIONS CONCERNANT LE PROJET

Communications :

1. A. Kukui, G. Ancellet, G. Le Bras, B. Bonsang, 'Spectromètre de masse aéroporté par réactions ion-molécule', Ateliers d'Expérimentation et d'Instrumentation 2002, Toulouse, 29-30 janvier 2002
2. A. Kukui, G. Ancellet, "Spectromètre de masse pour la mesure de composés atmosphériques", 19èmes Journées Françaises de Spectrométrie de Masse, Workshop: "Spectromètres de masse embarqués pour l'étude spatiale", Chaville, 18-20 septembre 2002

3. A. Kukui, B. Mège, G. Ancellet " Spectromètre de masse Aéroporté MUlti-espèces par réactions ion-molécule (SAMU)", Ateliers d'Expérimentation et d'Instrumentation 2005, Toulouse, 8-9 février, 2005.

4. A. Kukui, G. Ancellet, "Development of CIMS instrument for the in situ ROx measurements", ACCENT T&TP workshop: Free-radicals in the troposphere: Their measurement, interpretation of field-data, and future directions, Leeds, April 13-15, 2005.